



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

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MECÁNICA DE  
 $\text{BaFe}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  (BFZO)**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

JAVIER ALBERTO QUINTANA PIZARRO

PROFESOR GUÍA:  
ALI AKBARI FAKHRABADI

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
VIVIANA MERUANE NARANJO  
ROGER BUSTAMANTE PLAZA

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el proyecto FONDECYT No.1200141.

SANTIAGO DE CHILE

2022

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR  
AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO  
POR: JAVIER ALBERTO QUINTANA PIZARRO  
FECHA: 2022  
PROF. GUÍA: ALI AKBARI-FAKHRABADI

## FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MECÁNICA DE $\text{BaFe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BFZO)

Con el objetivo de desarrollar dispositivos eficientes y ecológicos de generación de energía es que en la actualidad existe la necesidad de fabricar e investigar materiales avanzados que posean las propiedades electroquímicas y mecánicas necesarias para ser empleados en tales aplicaciones. Uno de los materiales que ha llamado la atención son las perovskitas basadas en  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  (BFO), por su potencial aplicación en membranas de separación de oxígeno o celdas de combustible de óxido sólido (SOFC).

La perovskita BFO ha demostrado ser un material económico con interesantes propiedades electroquímicas, pero que sin embargo, debido a su inestabilidad estructural, ve afectada su concentración de vacancias de oxígeno y por lo tanto su capacidad de transporte de oxígeno. Una estrategia de dopaje propuesta es la perovskita  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BFZO), de la cual existen resultados favorables en cuanto a su estabilidad estructural y potencial uso como electrodo en SOFC.

A pesar de las diferentes publicaciones sobre el comportamiento conductivo de BFZO, no hay estudios dedicados a las propiedades mecánicas de este material. Es por esto que el presente trabajo tiene el objetivo de sintetizar muestras de BFZO para su caracterización estructural y mecánica.

La metodología propuesta consiste en fabricar polvos de BFZO mediante el método sol-gel, caracterizar su estructura con difracción de rayos X, medición de granos y poros a partir de imágenes obtenidas con microscopio electrónico de barrido (SEM), realizar ensayo de nanoindentación para la medición de nanodureza y módulo de elasticidad y ensayo de compresión cíclica, generando curvas de esfuerzo-deformación a partir de correlación digital de imágenes (DIC). Este trabajo es realizado en el Laboratorio de Materiales Avanzados de la Universidad de Chile.

Luego del sinterizado a 1300 [°C] por 10 horas se logra estabilizar la estructura cúbica en BFZO. Comparado con los resultados obtenidos para BFO, los granos son de menor tamaño en BFZO, relacionado a la presencia de fases de impurezas en los bordes de grano. Los resultados de nanoindentación muestran una mayor nanodureza y módulo elástico para BFO, mientras que el ensayo de compresión cíclica muestra un comportamiento elástico no lineal para BFO y lineal para BFZO, ya que el primero tiene una estructura cristalina hexagonal no simétrica y comportamiento ferroelástico, en cambio, la muestra de BFZO presenta una estructura cristalina cúbica simétrica.

*A mis padres, quienes me dieron todo.*

# Agradecimientos

Quiero agradecer a mi familia, por ser mi fuente de apoyo y alegría, por siempre creer en mis capacidades y desear lo mejor para mi, cada éxito se lo debo a ellos. A mi madre, quien siempre me ha dado su cariño, cuidado y amor. A mi padre, quien por mi bienestar ha llevado una vida de sacrificio desde que nací. A mis hermanas, quienes siempre serán un orgullo. A mis abuelos, por criarme cada uno a su manera.

Muchas gracias al profesor Ali, por darme la oportunidad de trabajar con él, ayudarme en cada duda y dificultad y por ser un ejemplo de dedicación y trabajo arduo. A todos aquellos profesores que me han entregado su conocimiento y formado como un profesional con criterio y ética.

A cada compañero con quien he compartido en distintos momentos de la carrera, quienes han prestado su ayuda y apoyo en cada momento de dificultad y siempre enfrentado la vida con alegría y risas. Mis mejores recuerdos de la universidad son con ustedes, estoy seguro de que serán grandes profesionales, colegas y amigos.

# Tabla de Contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivos	2
1.1.1. Objetivo general	2
1.1.2. Objetivos específicos	2
<b>2. Antecedentes</b>	<b>3</b>
2.1. Perovskitas	3
2.2. BaFeO <sub>3</sub>	4
2.3. Dopado de BaFeO <sub>3</sub> con Zr	5
2.4. Difracción de rayos X	7
2.5. Nanoindentación	9
2.6. Medición de deformación con sistema de correlación de imágenes digitales	11
<b>3. Metodología</b>	<b>13</b>
3.1. Síntesis de polvos de BFZO	14
3.2. Caracterización estructural	15
3.3. Fabricación de muestras y sinterizado	15
3.4. Caracterización microestructural	17
3.5. Caracterización mecánica	17
<b>4. Resultados</b>	<b>19</b>
4.1. Caracterización estructural	19
4.1.1. Difracción de rayos X	19
4.1.2. Factor de tolerancia	20
4.1.3. Fabricación de muestras	20
4.1.4. Microestructura	21
4.2. Caracterización mecánica	24
4.2.1. Nanoindentación	24
4.2.2. Compresión cíclica	29
<b>5. Discusión</b>	<b>34</b>
5.1. Caracterización estructural	34
5.2. Caracterización mecánica	35

**6. Conclusión**

**38**

**Bibliografía**

**39**

# Índice de Tablas

3.1.	Precusores para síntesis de BFZO. . . . .	14
4.1.	Carga, número de coordinación (NC) y radio iónico (RI) de iones. . . . .	20
4.2.	Propiedades medidas en barras de BFZO. . . . .	20
4.3.	Propiedades medidas en discos de BFO y BFZO. . . . .	20
4.4.	Datos de medición de granos y poros en muestras de BFO y BFZO. . . . .	24
4.5.	Datos y resultados de ensayo de nanoindentación en disco de BFO. . . . .	25
4.6.	Datos y resultados de ensayo de nanoindentación en disco de BFZO. . . . .	26

# Índice de Ilustraciones

2.1.	Estructura cúbica ideal de perovskita $ABO_3$ [4]. . . . .	3
2.2.	Difracción de rayos X en $BaFeO_{3-\delta}$ desde temperatura ambiente hasta 1000 [°C] [2].	5
2.3.	Curvas de voltaje y densidad de potencia en electrodos BFZO a distintas temperaturas [3]. . . . .	7
2.4.	Interacción a) destructiva y de b) refuerzo de los rayos X difractados en el material analizado [11]. . . . .	8
2.5.	Esquema del equipo utilizado en ensayo de nanoindentación [12]. . . . .	10
2.6.	Esquema de la curva carga-deformación para un ciclo de carga y descarga de nanoindentación [12]. . . . .	11
2.7.	Esquema de configuración típica del método DIC [16]. . . . .	12
3.1.	Diagrama de la metodología de trabajo. . . . .	13
3.2.	Horno de alta temperatura Nabertherm [17]. . . . .	15
3.3.	Matrices para compactación de polvos. . . . .	16
3.4.	Equipo de prensado isostático en frío. . . . .	16
4.1.	Difractograma de polvos BFZO calcinados a distintas temperaturas y muestra sinterizada a 1300 °C. . . . .	19
4.2.	Muestras de BFZO. . . . .	21
4.3.	Microestructura de muestras obtenidas por SEM. . . . .	22
4.4.	Distribución de tamaño de granos y poros en BFO y BFZO. . . . .	23
4.5.	Imágenes obtenidas por SEM con marcas de microindentación en muestras. . . . .	24
4.6.	Nanodureza y módulo elástico de muestras sinterizadas de BFO y BFZO. . . . .	27
4.7.	Coefficiente de Poisson en función de la deformación axial durante la carga. . . . .	28
4.8.	Muestra de BFZO sometida a ensayo de compresión cíclica con grilla de evaluación.	29
4.9.	Campos de desplazamiento a) axial y b) lateral. . . . .	30
4.10.	Curvas de esfuerzo-deformación lateral y axial a temperatura ambiente. . . . .	31
4.11.	Módulo elástico aparente obtenido a partir de carga para BFO y BFZO. . . . .	32
4.12.	Módulo elástico aparente obtenido a partir de descarga para BFO y BFZO. . . . .	33



# Capítulo 1

## Introducción

El continuo aumento de la demanda mundial de energía y los efectos adversos sobre nuestro planeta de las emisiones contaminantes debido a la utilización de combustibles fósiles, hacen necesario el desarrollo de nuevas formas de generación de energía. Las energías renovables son fuentes inagotables y limpias de energía, las cuales representan una solución a los problemas ocasionados por la utilización de energías convencionales.

Las celdas de combustible óxido sólido han llamado la atención debido a su eficiencia, baja emisión y flexibilidad en el uso de combustibles. Estos dispositivos convierten la energía química de un combustible en electricidad. Las SOFC se componen de un electrolito densificado y dos capas cerámicas porosas como cátodo y ánodo. Debido a la configuración de las SOFC, el material del electrodo debe tener estabilidad estructural y buena conductividad iónica y electrónica [1].

Entre los pocos materiales que cumplen con los requerimientos como electrodo de SOFC, se encuentran los óxidos conductores iónico-electrónicos mixtos con estructura de perovskita. La perovskita  $\text{BaFeO}_3$  posee buenas características de transporte, en especial cuando tiene una estructura cúbica con vacancias de oxígeno desordenadas, sin embargo esta estructura no es estable a temperatura ambiente [2]. Mientras que las perovskitas dopadas con circonio (Zr) han mostrado un buen rendimiento electroquímico y estabilidad estructural [3].

A pesar de una serie de publicaciones que reportan una mejora exitosa del rendimiento electroquímico y la estabilidad química por dopaje con iones de Zr, no se han publicado trabajos sobre las propiedades mecánicas de este material, las cuales son relevantes para el diseño eficiente de equipos avanzados que pueden utilizar materiales conductores iónicos y electrónicos. Es por esto que en este trabajo se sintetiza y caracteriza estructural y mecánicamente muestras de  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ .

En el presente estudio se contempla la síntesis de polvos de BFZO por método sol-gel, caracterización estructural por difracción de rayos X, fabricación de muestras para someter a ensayos de nanoindentación y compresión cíclica y comparar los resultados con los obtenidos para BFO.

## **1.1. Objetivos**

### **1.1.1. Objetivo general**

Fabricar y caracterizar estructural y mecánicamente la perovskita  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ .

### **1.1.2. Objetivos específicos**

- Sintetizar muestras de BFZO.
- Estudiar efectos estructurales en la perovskita  $\text{BaFeO}_3$  al doparla con Zr.
- Estudiar las propiedades mecánicas de la perovskita dopada BFZO.

# Capítulo 2

## Antecedentes

### 2.1. Perovskitas

Se denomina perovskita a aquellos óxidos cerámicos que comparten estructura cristalográfica con el mineral  $\text{CaTiO}_3$  y poseen una estructura común de la forma  $\text{ABO}_3$ , donde  $A$  y  $B$  son cationes y  $O$  es un anión de oxígeno unido a ambos cationes. Los átomos  $A$  son mayores que los  $B$  y sus locaciones pueden ser reemplazados por cualquier metal o semimetal.

Idealmente, la estructura de perovskita es cúbica, tal como se muestra en el esquema de la figura 2.1. Los cationes  $A$  se sitúan en las esquinas de la celda en la posición  $(0, 0, 0)$  mientras que los átomos de oxígeno están en el centro de la cara de la red cúbica en la posición  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  y los cationes  $B$  ocupan el centro de la celda en la posición  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

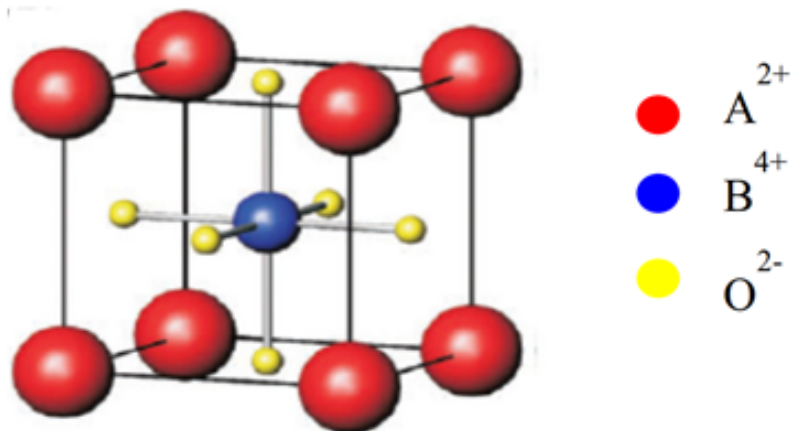


Figura 2.1: Estructura cúbica ideal de perovskita  $\text{ABO}_3$  [4].

Los materiales de perovskita exhiben múltiples propiedades interesantes debido a su naturaleza química característica tales como; propiedades dieléctricas, fotoluminiscencia, ferroelectricidad, ferroelasticidad, superconductividad y piezoelectricidad. Estas propiedades permiten a las perovskitas ser utilizadas en distintas aplicaciones, tales como biosensores, SOFC, catalizadores y celdas fotovoltaicas [4].

Los conductores mixtos iónicos y electrónicos son materiales que tienen un buen desempeño como electrodos en SOFC, debido a su capacidad conductiva tanto iónica como electrónica. Óxidos MIEC con estructura de perovskita se han utilizado como cátodos en SOFC, disponiendo en el catión  $A$  de su estructura metales raros o alcalino-térreos como lantano, estroncio, calcio o bario y metales de transición en la posición  $B$  como manganeso, hierro, cobalto o níquel [1].

La simetría octaédrica alrededor del metal de transición provoca una estructura semiconductor a altas temperaturas, permitiendo una alta conducción electrónica. Sin embargo, por lo general la mayoría de las perovskitas son malos conductores de oxígeno, lo que puede ser mejorado con una correcta selección de cationes  $A$  y  $B$ , aumentando el número de vacancias de iones de oxígeno y facilitando el transporte de este [5].

## 2.2. $\text{BaFeO}_3$

En los últimos años, los óxidos de tipo perovskita  $\text{ABO}_3$  han sido ampliamente investigados debido a su excelente estructura de defectos, actividad catalítica, estabilidad térmica y otras propiedades. La actividad de los óxidos de tipo  $\text{ABO}_3$  es atribuida a dos características principales. Una de ellas es que la red de octaedro compartido facilita la transferencia de electrones y la transferencia de oxígeno y la otra es que los átomos  $A$  contribuyen a la estabilización de la estructura de la perovskita. Por lo tanto, la estructura de los óxidos  $\text{ABO}_3$  puede volverse más activa y los electrones pueden ser excitados fácilmente por energías externas como la irradiación de luz [6].

La perovskita  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  es un material interesante debido a sus propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas únicas que son útiles en aplicaciones electrónicas tales como membrana de transporte de oxígeno, electro-catalizadores, actividad fotocatalítica, cátodos en celdas de combustible y sensores de oxígeno [7]. Una sola celda con  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  como cátodo alcanza una densidad de potencia máxima de  $870 \text{ [mW/cm}^2\text{]}$  a  $700 \text{ [}^\circ\text{C]}$ , lo que indica que  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  tiene una alta actividad catalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno. Sin embargo, bajo la condición de operación de un cátodo de SOFC (temperatura entre  $500 - 800 \text{ [}^\circ\text{C]}$  y aire atmosférico),  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  experimenta transiciones de fase que resultan en cambios de volumen notables [2].

Las estructuras cristalográficas presentes en la perovskita de  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  depende en gran medida de la atmósfera, temperatura, método de síntesis y tratamientos térmicos [8], la cual puede variar entre estructura cúbica, triclinica, ortorrómbica, romboidal, tetragonal o hexagonal [7], lo que afecta la concentración de vacantes de oxígeno  $\delta$  y la distribución de vacantes de oxígeno en la red cristalina. Como se muestra en la figura 2.2, presentada en el estudio de Liu et al. [2], la perovskita BFO tiene una composición estructural de fase romboédrica y ortorrómbica a los  $700 \text{ [}^\circ\text{C]}$ , la fase cúbica aparece a los  $800 \text{ [}^\circ\text{C]}$  y se convierte en la fase principal a los  $1000 \text{ [}^\circ\text{C]}$ .

En el caso de óxido de perovskita  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  cúbico existen vacancias de oxígeno más desordenadas que en otras formas, como hexagonal o monoclinica. El óxido de BFO con una estructura cúbica y vacancias de oxígeno desordenadas puede satisfacer la necesidad de varios procesos, como la permeación de oxígeno y las reacciones de reducción de oxígeno. Por lo tanto, es muy importante para la perovskita  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  mantener la estructura cúbica para evitar el deterioro de la potencia de salida cuando opera como un cátodo de SOFC [2].

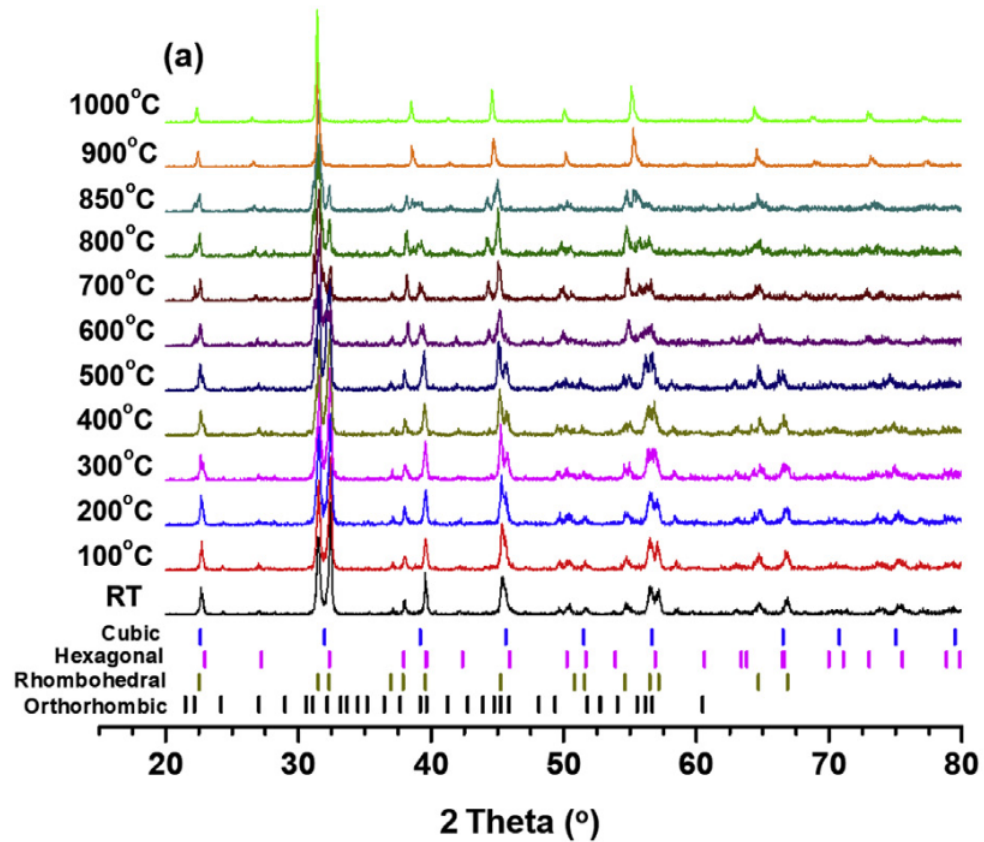


Figura 2.2: Difracción de rayos X en  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  desde temperatura ambiente hasta 1000 [°C] [2].

### 2.3. Dopado de $\text{BaFeO}_3$ con Zr

Debido a que la fase cúbica en la estructura de BFO solo es estable a altas temperaturas, se han desarrollado estrategias de dopaje que pueden estabilizar esta fase a temperaturas menores, manteniendo sus propiedades de transporte de oxígeno útiles en distintos procesos.

La estabilidad de la estructura cúbica se puede analizar cuantitativamente según el factor de tolerancia de Goldschmidt  $t$ , el cual se define como la siguiente ecuación:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.1)$$

Donde  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_O$  corresponden al radio del catión  $A$ , catión  $B$  y ion de oxígeno, respectivamente. El valor del factor de tolerancia en donde se considera estable a la estructura cubica es el rango  $0,75 < t < 1$ . Para la perovskita  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  el valor de  $t$  es de 1,066 [9], lo que es mayor que el valor recomendado, por lo que las estrategias de dopado buscan reemplazar parcialmente el catión de Ba con cationes de menor tamaño o el catión de Fe con cationes de mayor tamaño.

Para estabilizar la estructura de la red cúbica, la perovskita  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  ha sido dopada con algunos cationes como lantano, samario, circonio y niobio y aplicado con éxito como membrana de permeación de oxígeno o cátodo de SOFC [3].

En el trabajo de Wang et al. [10] se encontró que el dopado de BFO en el sitio  $A$  o  $B$  puede estabilizar la estructura cúbica a bajas temperaturas, sin diferencias significantes en la cantidad de vacancias de oxígeno formadas según el sitio de dopado. Mientras que el dopado en el sitio  $B$  muestra una menor conductividad eléctrica, también presenta una difusión de oxígeno mucho más rápida que el dopado en el sitio  $A$ . En concreto, la perovskita  $\text{BaFe}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  como cátodo de SOFC muestra una rápida difusión de iones debido a su alta concentración de vacancias de oxígeno, destacando sobre el dopado con lantano, samario, gadolinio y cerio.

He et al. (2019) [3] han sintetizado  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  y utilizado como cátodo y ánodo en SOFC simétricas. Como se muestra en la figura 2.3, el electrodo BFZO demostró una actividad catalítica favorable tanto en atmósferas oxidantes como reductoras y se obtuvo una densidad de potencia máxima de  $1097 \text{ [mW/cm}^2\text{]}$  a  $800 \text{ [}^\circ\text{C]}$ . Además, BFZO mostró una alta estabilidad de voltaje y luego de recocido en atmósfera humidificada a  $800 \text{ [}^\circ\text{C]}$  durante 10 horas, no se encuentra una fase distinta a la cúbica y la estructura se mantiene a temperatura ambiente. La actividad electroquímica y la estabilidad indican que una cantidad adecuada de Zr para dopado de  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  representa un potencial candidato como el electrodo en SOFC simétricas.

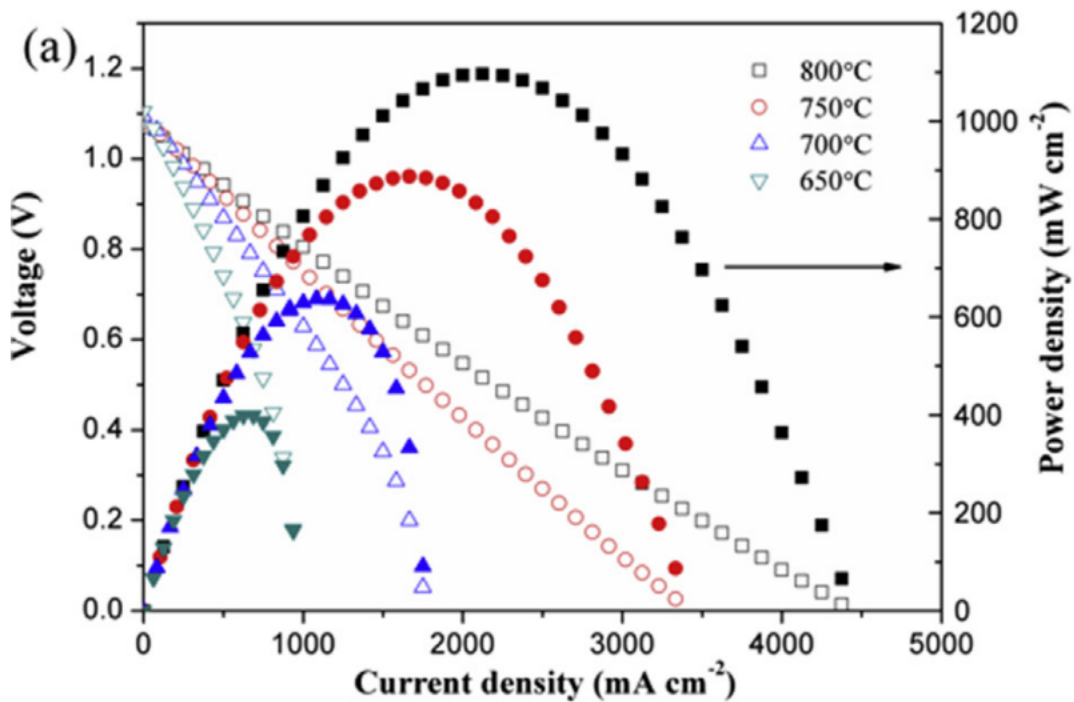


Figura 2.3: Curvas de voltaje y densidad de potencia en electrodos BFZO a distintas temperaturas [3].

## 2.4. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X o difracción de electrones es una técnica utilizada para analizar la estructura de materiales cristalinos. Esta técnica consiste en emitir un haz de rayos X sobre la muestra, difractando el haz en un ángulo  $2\theta$  respecto al haz entrante. El haz difractado es captado por un detector de rayos X, el cual registra los ángulos de difracción, para con dichos datos generar un difractograma con las intensidades de los rayos difractados en función del ángulo  $2\theta$ .

Cuando el haz de rayos X incide con una longitud de onda  $\lambda$  de magnitud similar al espaciado interplanar  $d$  del material a analizar, los rayos X se dispersan en todas las direcciones, cancelándose entre sí la mayor parte de los rayos difractados, pero cuando el ángulo de incidencia del haz sobre los planos cristalográficos de la muestra cumple con la ley de Bragg el haz es reforzado, mostrándose como un peak de intensidad en el patrón de difracción. Una esquematización del reforzamiento constructivo del haz de rayos X se muestra en la figura 2.4.

$$\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2.2)$$

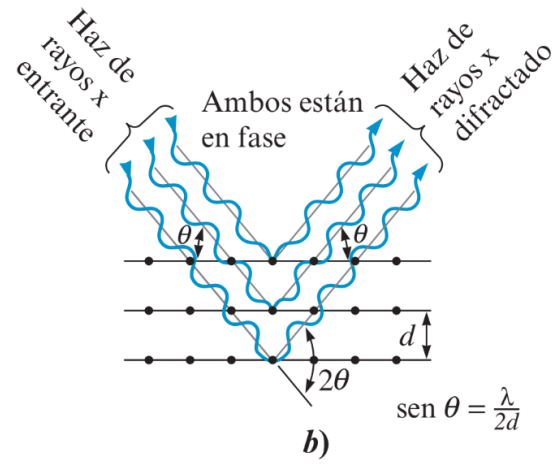
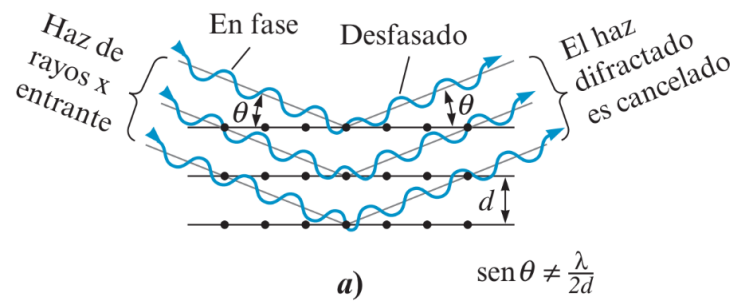


Figura 2.4: Interacci3n a) destructiva y de b) refuerzo de los rayos X difractados en el material analizado [11].



A partir del patrón de líneas de difracción y conociendo la longitud del haz de rayos X, es posible obtener la distancia interplanar, estructuras cristalinas, índices de plano y parámetros de red del material. Con un posterior refinamiento de los datos obtenidos es posible efectuar una comparación del patrón de difracción con un perfil teórico, del cual se desprende los parámetros de celda, estructuras cristalinas presentes y tamaño cristal con parámetros de fidelidad del ajuste realizado.

## 2.5. Nanoindentación

El ensayo de nanoindentación en la aplicación de una carga a través de un indentador de diamante sobre la muestra. Durante el ensayo es posible medir cargas pequeñas de 1 nanonewton y desplazamientos de 1 ángstrom. A partir de la carga impuesta, desplazamiento del indentador y marca en la muestra es posible obtener propiedades mecánicas como la nanodureza y módulo de elasticidad.

Un esquema del equipo de nanoindentación se muestra en la figura 2.5, el cual consta de un accionador para la aplicación de fuerza, un indentador piramidal de tres caras y un sensor de desplazamiento.

El cálculo de la nanodureza se obtiene según la ecuación 2.3, con  $P_{mx}$  la carga máxima aplicada y  $A$  el área de contacto proyectada en la dirección de la carga.

$$H = \frac{P_{mx}}{A} [GPa] \quad (2.3)$$

Con la ecuación 2.4 se obtiene el módulo de elasticidad reducido  $E_r$ , con  $\beta$  constante dependiente de la geometría del indentador y  $S$  la pendiente de la curva de descarga en el punto de mayor carga. El módulo de elasticidad reducido considera el desplazamiento elástico tanto de la muestra como del indentador, por lo que el módulo elástico de la muestra se obtiene al despejar  $E$  en la ecuación 2.5, con  $\nu$  y  $\nu_i$  coeficiente de Poisson de la muestra y el indentador respectivamente y  $E_i$  módulo elástico del indentador.

$$E_r = \frac{\pi}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}} [GPa] \quad (2.4)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} [GPa^{-1}] \quad (2.5)$$

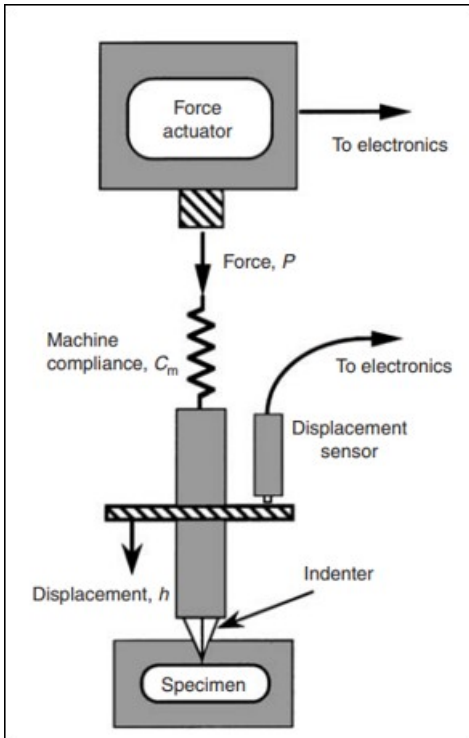


Figura 2.5: Esquema del equipo utilizado en ensayo de nanoindentación [12].

Una representación de la curva carga-desplazamiento generada luego de un ciclo de carga y descarga se muestra en la figura 2.6. De la curva carga-desplazamiento es posible distinguir la carga máxima  $P_{mx}$ , la profundidad máxima  $h_{mx}$ , la profundidad residual luego de la descarga  $h_f$  y la pendiente superior de descarga  $S$ .

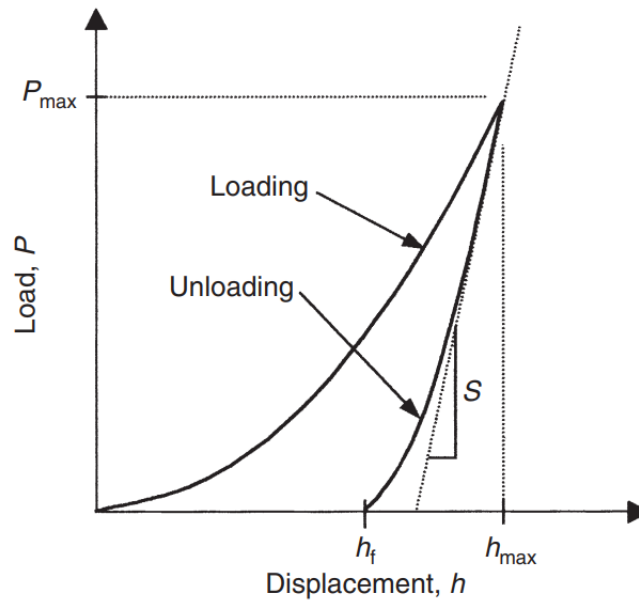


Figura 2.6: Esquema de la curva carga-deformación para un ciclo de carga y descarga de nanoindentación [12].

## 2.6. Medición de deformación con sistema de correlación de imágenes digitales

La correlación de imágenes digitales es una técnica para la medición de la distribución de deformación de una muestra sometida a ensayos mecánicos, generando un mapa bidimensional de la deformación a partir de la adquisición de imágenes digitales de la superficie de la muestra. Gracias a la disponibilidad de equipos de filmación de alta velocidad y resolución, los mapas de deformación se pueden generar a una alta tasa de adquisición durante ensayos de carga continuos [13].

El principio de funcionamiento del método DIC consiste en realizar una comparación del patrón de motas en la muestra antes y después de la deformación. Las imágenes digitales con el patrón de motas en la superficie de la muestra, generalmente dispuestas artificialmente con pintura contrastante, son adquiridas por una cámara de carga acoplada (CCD) y sometidas a análisis por software. Distintos subconjuntos de píxeles seleccionados se utilizan para medir su posición antes y después de la deformación, con los cuales el software utiliza una función de correlación para luego determinar los valores de desplazamiento a partir de los centros de los subconjuntos [14], generando un campo completo de deformación [15]. Un esquema de la configuración del sistema DIC se muestra en la figura 2.7.

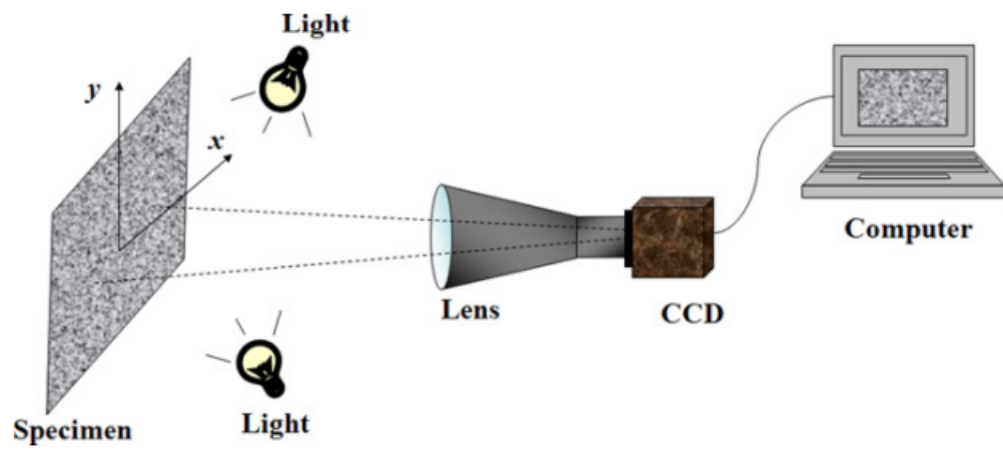


Figura 2.7: Esquema de configuración típica del método DIC [16].

# Capítulo 3

## Metodología

En el presente capítulo se muestra la metodología para lograr los objetivos propuestos en este trabajo, la cual incluye la síntesis de polvos por método sol-gel, fabricación de discos y barras, realización de ensayos para la caracterización estructural y mecánica de BFZO y análisis de resultados. En el diagrama de la figura 3.1 se muestra proceso metodológico a realizar.

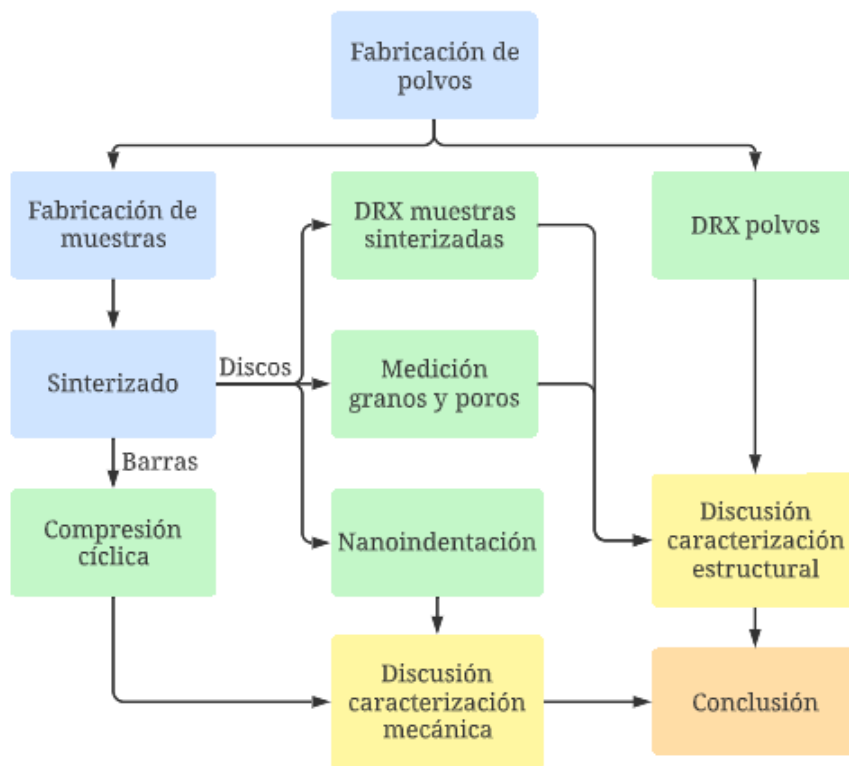


Figura 3.1: Diagrama de la metodología de trabajo.

### 3.1. Síntesis de polvos de BFZO

Para la síntesis de polvos de BFZO mediante el método sol-gel se comienza con la disolución en agua destilada de los nitratos metálicos en distintos recipientes con agitador magnético. Una vez disueltos los nitratos metálicos se mezclan en un solo recipiente con agitador magnético, añadiendo ácido cítrico disuelto como quelante y etilenglicol como gelatinizante mediante goteo con una jeringa con una razón en peso de 2:1. La cantidad de nitratos y ácido cítrico se calcula según se masa molar, respetando la razón molar deseada, como se muestra en la tabla 3.1. La solución se mantiene a 90 [°C] en el agitador magnético durante 12 horas hasta la formación de gel seco.

El gel es molido y puesto en el horno a 250°C por 10 horas. El polvo obtenido es molido y dividido en cuatro muestras, las que son sometidas a calcinación en el horno de alta temperatura (figura 3.2). Las etapas del proceso de calcinación consisten en aumentar la temperatura a 300°C a una tasa de 300°C/hora, mantener 300 °C durante 1 hora, aumentar la temperatura de las muestras a 700 [°C], 800 [°C], 900 [°C] y 1000 [°C] respectivamente, mantener dicha temperatura durante 5 horas y enfriar a una tasa de 200 [°C]/hora.

Tabla 3.1: Precursores para síntesis de BFZO.

<b>Precursor</b>	<b>Razón molar</b>	<b>Masa molar (g/mol)</b>
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,00	261,33
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	0,90	404,00
ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O	0,10	231,23
Ácido cítrico	1,46	192,12
Etilenglicol	-	62,07

Para lograr la cohesión de polvos al ser compactados se agrega una solución de alcohol polivinílico (PVA) al 2 % en agua destilada como aglomerante. La solución de PVA es mezclada en una proporción del 5 % en peso de polvo de BFZO a preparar.



Figura 3.2: Horno de alta temperatura Nabertherm [17].

## 3.2. Caracterización estructural

La caracterización estructural con difracción de rayos X es realizada en los polvos de BFO para cada temperatura de calcinación y luego del sinterizado.

En este estudio se registran los ángulos  $2\theta$  en el rango  $20^\circ - 80^\circ$ . Para la caracterización estructural de las muestras, los datos obtenidos por DRX se contrastan con una base de datos en el software X'Pert HighScore Plus. Este ensayo es realizado en el Laboratorio de Cristalografía y Difracción de Rayos-X del Departamento de Física de la Universidad de Chile.

## 3.3. Fabricación de muestras y sinterizado

Para la caracterización mecánica, se fabrican muestras en forma de barras de  $6 \times 6 \times 35$  [mm] y discos de 8 [mm] de diámetro y 3 [mm] de espesor. Estas muestras son formadas por la compactación de los polvos en matrices (figura 3.3 bajo una presión uniaxial de 90 [MPa], para luego ser consolidadas en la prensa isostática en frío (CIP) (figura 3.4).

Las muestras obtenidas se colocan en el horno para ser sinterizadas a  $1300$  [°C] durante 10 horas, con una tasa de calentamiento de  $60$  [°C]/hora y enfriamiento de  $30$  [°C]/hora.

Cada barra es cortada en la cierra circular diamantada, obteniéndose tres barras de  $5 \times 5 \times 10$  [mm]. Estas barras son pulidas con lija para eliminar rebabas y conseguir caras paralelas.



(a) Matriz para disco.



(b) Matriz para barra.

Figura 3.3: Matrices para compactación de polvos.

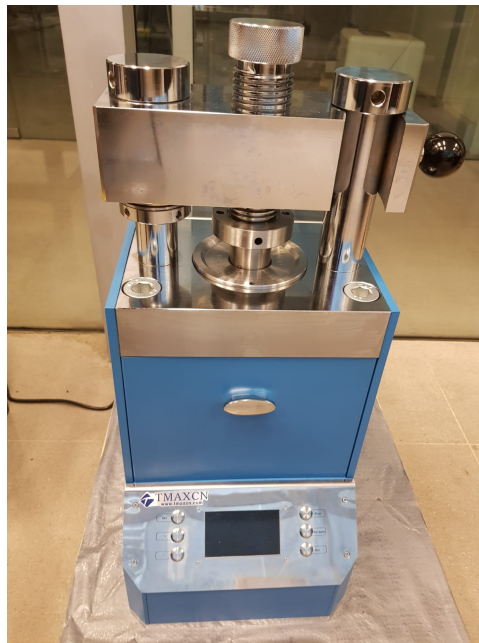


Figura 3.4: Equipo de prensado isostático en frío.

Con las barras fabricadas se mide la densidad real de las muestras, utilizando la siguiente ecuación:

$$\rho_R = \frac{m}{V} [g/cm^3] \quad (3.1)$$

con  $m$  [g] masa de la muestra y  $V$  [cm<sup>3</sup>] volumen de la muestra.



### **3.4. Caracterización microestructural**

El estudio microestructural de BFZO comprende la medición de granos y poros, para lo cual se pule una de las caras de las muestras de discos con pasta diamantada de 10 [ $\mu\text{m}$ ] y sometidas a grabado térmico a 1250 [ $^{\circ}\text{C}$ ] durante 30 minutos.

Utilizando un set de imágenes obtenidas por microscopio electrónico de barrido (SEM), se miden los granos y poros de las muestras de BFO y BFZO mediante el software Matlab.

### **3.5. Caracterización mecánica**

La caracterización mecánica incluye ensayos de nanoindentación y compresión cíclica. Del ensayo de nanoindentación se obtiene la nanodureza y módulo elástico del material, mientras que del ensayo de compresión se consigue el módulo elástico aparente y coeficiente de Poisson en carga y descarga.

El ensayo de nanoindentación se realiza en las caras pulidas y tratadas térmicamente de los discos. Los discos son sometidos a ciclos de nanoindentación con cargas de 3,5 [mN], 7 [mN] y 10,5 [mN].

El ensayo de compresión se realiza en la máquina de ensayos ZwickRoell Z100 a temperatura ambiente. La muestra se ubica entre barras de alúmina de 25 [mm] con una semiesfera de circonio en la parte superior para una distribución uniforme de la carga. Utilizando una celda de carga Xforce HP de 5 [kN] la muestra se somete a 3 ciclos de cargas hasta alcanzar compresiones máximas de 12,3 [MPa], 21,6 [MPa] y 35,0 [MPa] con un incremento de carga 2 [N/s].

Para la medición de la deformación de la muestra se utiliza el método de correlación de imágenes digitales, capturado por un sistema de cámaras. El método DIC se utiliza con el objetivo de medir la deformación y desplazamiento de la muestra mediante un sistema que no necesite estar en contacto con esta, además de tener ventajas en cuanto precisión de medición y bajos requerimientos de aislación de vibraciones que puedan alterar el ensayo, especialmente en pruebas de larga duración.

Para facilitar la identificación de puntos en el método DIC, se pinta una de las caras laterales de la barra con motas de pintura blanca. La pintura utilizada es Pyro-Paint<sup>TM</sup> 634-AL, la cual es base a alúmina y capaz de soportar altas temperaturas. La pintura es preparada mezclando polvo con líquido en una relación 3:1 en peso, luego esta mezcla es aplicada como un patrón de motas sobre las muestras, dejando secar a temperatura ambiente durante 2 horas y posteriormente sometida a curado a 93 [ $^{\circ}\text{C}$ ] por 2 horas.

Para el proceso adquisición de imágenes y análisis de deformación por el método de correlación de imágenes digitales se ubica frente a la máquina de ensayos un foco de luz blanca en dirección a la muestra y la cámara Phantom de Dantec Dynamics para DIC. La cámara es calibrada con un objetivo y luego enfocada en la muestra hasta distinguir con nitidez el patrón de puntos. El proceso de adquisición de la cámara es configurado con el software ISTR4 4D, seleccionando una tasa de captura de 5 imágenes por segundo hasta obtener 9460 imágenes, suficiente para capturar completamente los 3 ciclos de carga. Seleccionada el área de interés de la muestra, la imagen es dividida en 144 subconjuntos de 17 píxeles y se inicia la captura de imágenes y la compresión de la muestra.

Los datos obtenidos son exportados desde el software ISTR4 4D, como matrices de desplazamiento de los subconjuntos, y procesados y analizados en el software Matlab. A partir del procesamiento de datos realizado en Matlab se obtienen vectores de puntos, los que son graficados como carga [MPa] versus desplazamiento [%].

# Capítulo 4

## Resultados

### 4.1. Caracterización estructural

#### 4.1.1. Difracción de rayos X

Para la caracterización de las estructuras cristalinas e identificación de las fases presentes en la perovskita BFZO sintetizada a distintas temperaturas de calcinación y posteriormente sinterizada, se realiza la difracción de rayos X tanto en los polvos como en las muestras sinterizadas. En la figura 4.1 se muestra el resultado de la difracción de rayos en X en polvos de BFZO calcinados a 700 [°C], 800 [°C], 900 [°C] y 1000 [°C] y de una muestra luego del sinterizado a 1300 [°C] durante 10 horas.

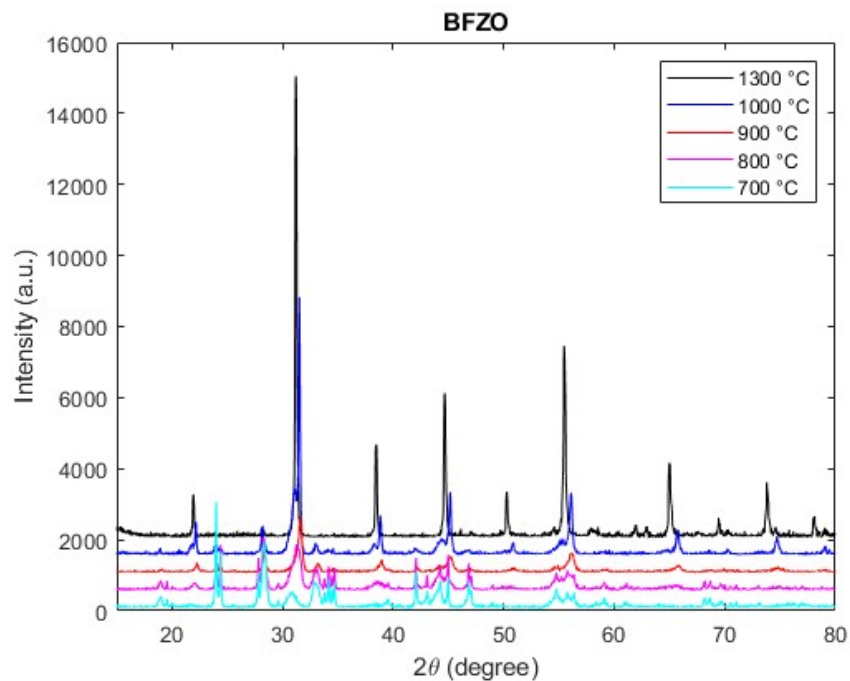


Figura 4.1: Difractograma de polvos BFZO calcinados a distintas temperaturas y muestra sinterizada a 1300 °C.

### 4.1.2. Factor de tolerancia

Utilizando la ecuación 2.1 se calcula el factor de tolerancia, obteniendo  $t=1,066$  para BFO y  $t=1,060$  para BFZO. En la tabla 4.1 se muestran los radios iónicos utilizados en el cálculo del factor de tolerancia.

Tabla 4.1: Carga, número de coordinación (NC) y radio iónico (RI) de iones.

Ion	Carga	NC	RI [Å] [18]
Ba	+2	XII	1,61
Fe	+4	VI	0,59
Zr	+4	VI	0,72
O	-2	VIII	1,42

### 4.1.3. Fabricación de muestras

Con los polvos de BFZO calcinados a 700 [°C] se fabrica un disco 8 [mm] de diámetro y 3 [mm] de alto y 3 barras de 35 x 6 x 6 [mm], las cuales son sinterizadas a 1300 [°C]. Las barras son cortadas y se logra obtener 8 barras de menor tamaño. En la tabla 4.2 se muestra las dimensiones, masa y densidad de las barras y en la tabla las propiedades de los discos de BFZO y BFO fabricado con polvos sintetizados en un trabajo anterior [19]. La densidad medida en las muestras de BFO en un trabajo anterior de  $3,77 \pm 0,16$  [g/cm<sup>3</sup>], mientras que para las barras fabricadas de BFZO es de  $3,96 \pm 0,04$  [g/cm<sup>3</sup>]. En la figura 4.2 se muestra un disco y una barra con moteado blanco.

Tabla 4.2: Propiedades medidas en barras de BFZO.

Muestra	Dimensiones (largo x ancho x alto) [mm]	Masa [g]	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]
<b>Barra 1</b>	5,15 x 5,17 x 9,66	1,02	3,96
<b>Barra 2</b>	5,22 x 5,20 x 9,47	1,03	3,99
<b>Barra 3</b>	5,14 x 5,09 x 9,40	0,99	4,03
<b>Barra 4</b>	5,17 x 5,18 x 9,17	0,96	3,91
<b>Barra 5</b>	5,16 x 5,16 x 9,65	1,02	3,99
<b>Barra 6</b>	4,50 x 4,54 x 9,60	0,77	3,92
<b>Barra 7</b>	4,62 x 4,61 x 9,15	0,78	3,99
<b>Barra 8</b>	4,63 x 4,61 x 8,93	0,75	3,91

Tabla 4.3: Propiedades medidas en discos de BFO y BFZO.

Muestra	Dimensiones (diámetro x alto) [mm]	Peso [g]	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]
<b>Disco BFO</b>	7,83 x 2,74	0,57	4,33
<b>Disco BFZO</b>	7,28 x 2,59	0,40	3,72



(a) Disco

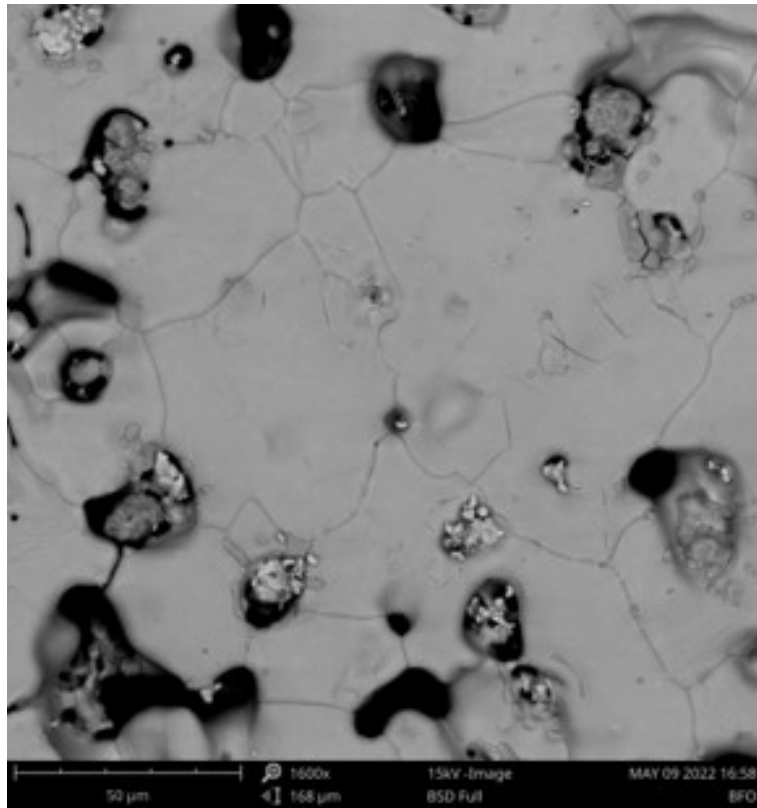


(b) Barra

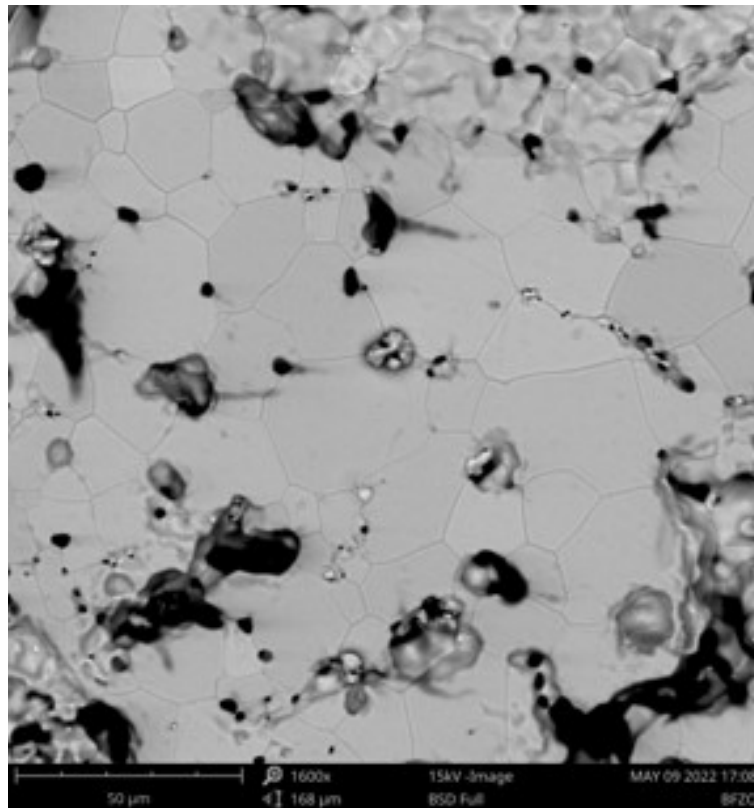
Figura 4.2: Muestras de BFZO.

#### 4.1.4. Microestructura

En la imagen 4.3 se muestra la superficie pulida y sometida a gravado térmico de los discos de a) BFO y b) BFZO, en cual se puede identificar los bordes de grano y poros presentes en las muestras.



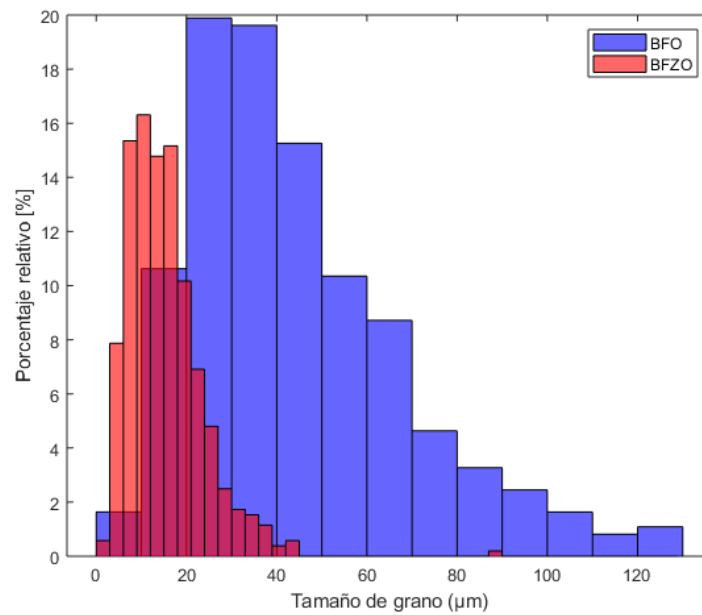
(a) BFO



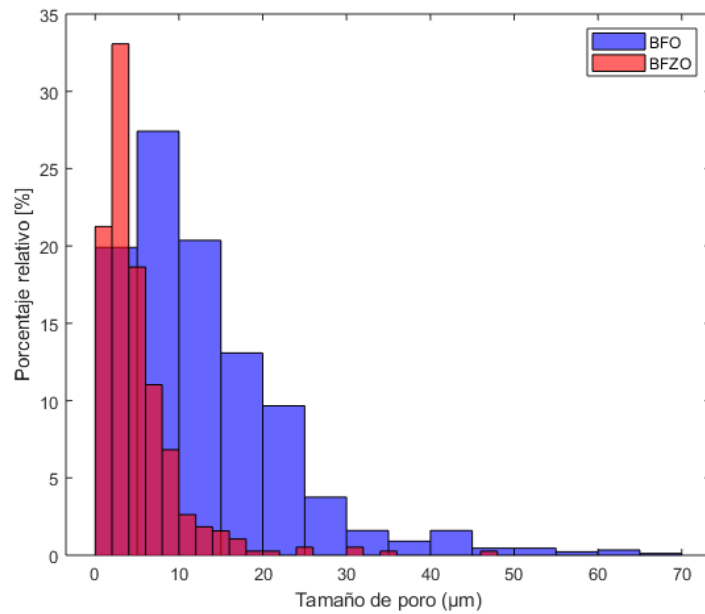
(b) BFZO

Figura 4.3: Microestructura de muestras obtenidas por SEM.

En la figura 4.4 se muestran los histogramas de distribución de tamaños de granos y poros en las muestras sinterizadas de BFO y BFZO, mientras que en la tabla 4.4 se muestran los datos obtenidos.



(a) Tamaño de grano



(b) Tamaño de poro

Figura 4.4: Distribución de tamaño de granos y poros en BFO y BFZO.

Tabla 4.4: Datos de medición de granos y poros en muestras de BFO y BFZO.

Muestra	BFO	BFZO	BFO	BFZO
	Granos		Poros	
Nº de mediciones	367	521	880	381
Promedio [ $\mu\text{m}$ ]	44	15	13	5
Desviación estándar [ $\mu\text{m}$ ]	24	8	10	5

## 4.2. Caracterización mecánica

### 4.2.1. Nanoindentación

Los ensayos de nanoindentación son realizados en las caras pulidas y tratadas térmicamente de los discos de BFO y BFZO, realizando 10 test en cada muestra. Estos test constan de 3 ciclos con cargas de 3,5 [mN], 7,0 [mN] y 10,5 [mN]. En la figura 4.5 se muestran imágenes obtenidas por SEM con marcas de indentación.

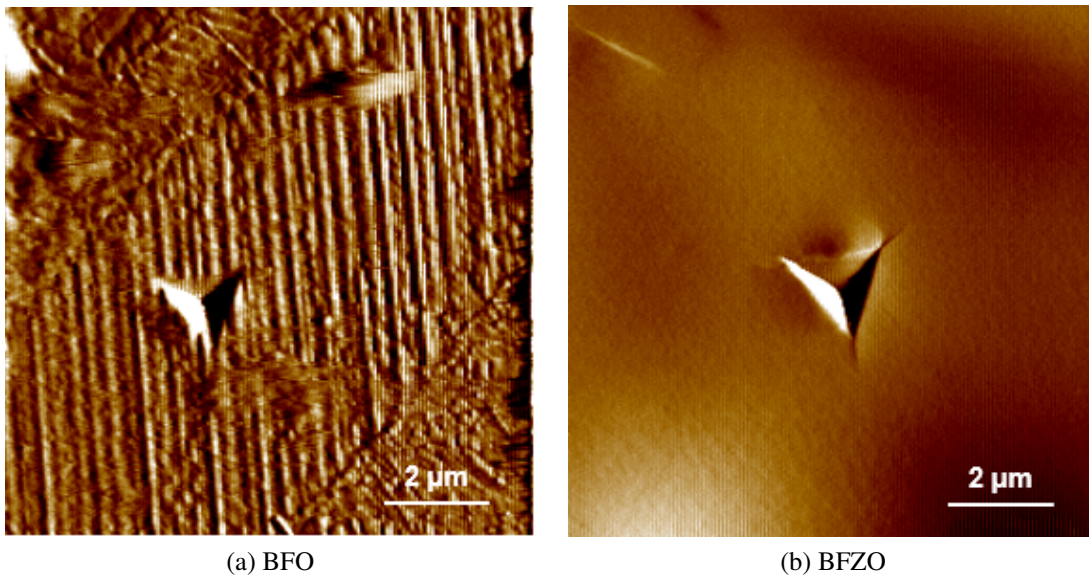


Figura 4.5: Imágenes obtenidas por SEM con marcas de microindentación en muestras.

En las tablas 4.5 y 4.6 se muestran los datos y resultados de ensayo de nanoindentación para BFO y BFZO respectivamente. Para la obtención de la nanodureza  $H$  se utiliza la ecuación 2.3, mientras que para el módulo de elasticidad  $E_r$  reducido se utiliza la ecuación 2.4.



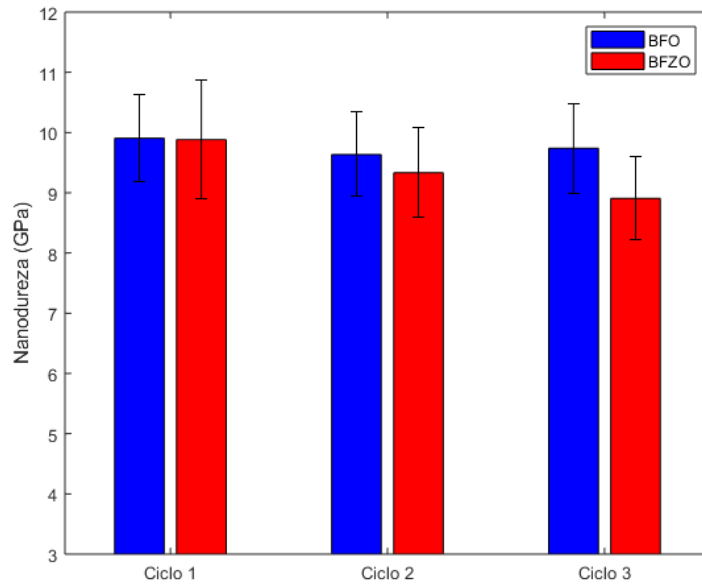
Tabla 4.5: Datos y resultados de ensayo de nanoindentación en disco de BFO.

<b>Test</b>	<b>Ciclo</b>	<b>Carga Máxima</b> [ $\mu N$ ]	<b>Área de la marca</b> [ $nm^2$ ]	<b>S</b> [ $N/nm$ ]	<b>Er</b> [ $GPa$ ]	<b>H</b> [ $GPa$ ]
1	1	3496	350079	97	145.53	9.99
	2	6997	692164	128	135.90	10.11
	3	10498	1010017	153	134.79	10.39
2	1	3496	324521	85	132.55	10.77
	2	6997	652226	116	127.64	10.73
	3	10498	951943	140	127.45	11.03
3	1	3496	381444	95	136.29	9.17
	2	6997	758557	132	133.96	9.22
	3	10498	1143111	171	141.60	9.18
4	1	3496	323033	102	158.69	10.82
	2	6997	667366	141	152.90	10.49
	3	10498	1016742	183	161.09	10.33
5	1	3496	353899	97	143.79	9.88
	2	6997	740834	127	130.77	9.45
	3	10498	1096732	162	136.66	9.57
6	1	3496	407029	121	168.48	8.59
	2	6998	840010	171	164.93	8.33
	3	10498	1255188	197	155.71	8.36
7	1	3496	327216	103	159.69	10.69
	2	6997	701319	150	159.21	9.98
	3	10498	1052158	181	156.33	9.98
8	1	3496	365694	108	158.49	9.56
	2	6998	751050	152	155.83	9.32
	3	10499	1086449	178	151.04	9.66
9	1	3496	363581	104	153.18	9.62
	2	6997	741847	141	144.71	9.43
	3	10498	1144144	176	146.05	9.18
10	1	3496	350444	101	151.10	9.98
	2	6998	751558	138	141.46	9.31
	3	10498	1082596	166	141.73	9.70

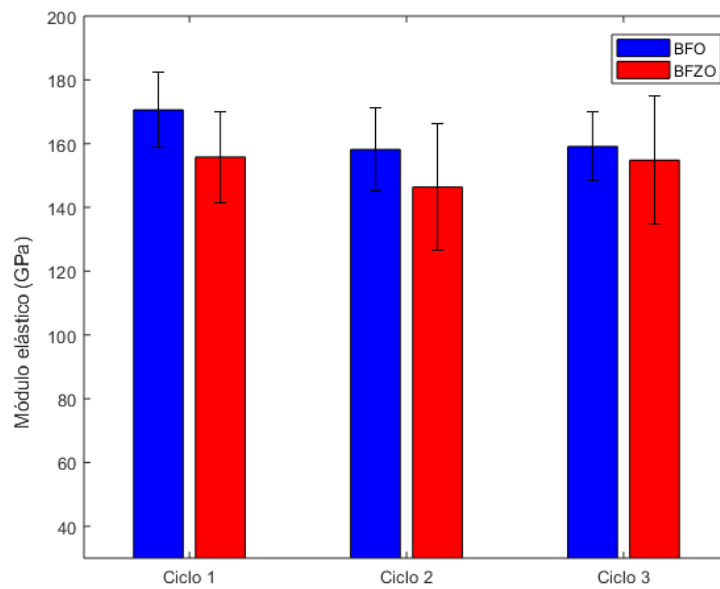
Tabla 4.6: Datos y resultados de ensayo de nanoindentación en disco de BFZO.

<b>Test</b>	<b>Ciclo</b>	<b>Carga Máxima</b> [ $\mu N$ ]	<b>Área de la marca</b> [ $nm^2$ ]	<b>S</b> [ $N/nm$ ]	<b>Er</b> [ $GPa$ ]	<b>H</b> [ $GPa$ ]
1	1	3496	578309	99	115.92	6.05
	2	6998	1120878	137	114.90	6.24
	3	10499	1596596	147	103.28	6.58
2	1	3496	425249	117	158.65	8.22
	2	6997	875120	162	153.21	8.00
	3	10499	1302664	179	138.70	8.06
3	1	3496	1190270	144	117.17	2.94
	2	6997	1892145	177	114.29	3.70
	3	10498	2582833	181	99.52	4.06
4	1	3497	178480351	3	0.22	0.02
	2	6996	470866827	4	0.17	0.01
	3	9493	631558324	4	0.12	0.02
5	1	3496	377921	120	172.86	9.25
	2	6998	771144	169	170.38	9.07
	3	10499	1191196	191	155.19	8.81
6	1	3496	317858	117	183.47	11.00
	2	6998	688374	165	175.85	10.17
	3	10499	1034033	192	167.53	10.15
7	1	3496	321420	111	174.16	10.88
	2	6998	706063	168	177.03	9.91
	3	10499	1177394	223	181.94	8.92
8	1	3496	339421	98	148.92	10.30
	2	6998	703457	119	125.83	9.95
	3	10498	1142171	147	121.97	9.19
9	1	3496	371722	102	147.77	9.41
	2	6998	765399	139	141.08	9.14
	3	10498	1278388	195	152.98	8.21
10	1	3496	345407	100	150.65	10.12
	2	6998	768920	142	143.32	9.10
	3	10498	1166819	168	137.70	9.00

En la figura 4.6 se muestra en gráficos de barra los resultados de a) Nanodureza y b) Módulo elástico. Para cada ciclo se registra la nanodureza y módulo elástico como promedio de los test y el error como la desviación estándar. Para el cálculo del módulo elástico se utiliza la ecuación 2.5, sin embargo, no se consideran los test 1, 3 y 4 para BFZO debido a error sistemático.



(a) Nanodureza



(b) Módulo elástico

Figura 4.6: Nanodureza y módulo elástico de muestras sinterizadas de BFO y BFZO.

Para el cálculo del módulo elástico de las muestras a partir del módulo elástico reducido obtenido se utiliza el módulo elástico y coeficiente de Poisson del indentador, cuyos valores son  $E_i = 1140$  [GPa] y  $\nu_i = 0,07$  respectivamente. Los coeficientes de Poisson de las muestras se obtienen de los ensayos de compresión cíclica, cuyos resultados se muestran en la figura 4.7. Para BFO se tiene  $\nu_{BFO} = 0,21$  y para BFZO  $\nu_{BFZO} = 0,33$ .

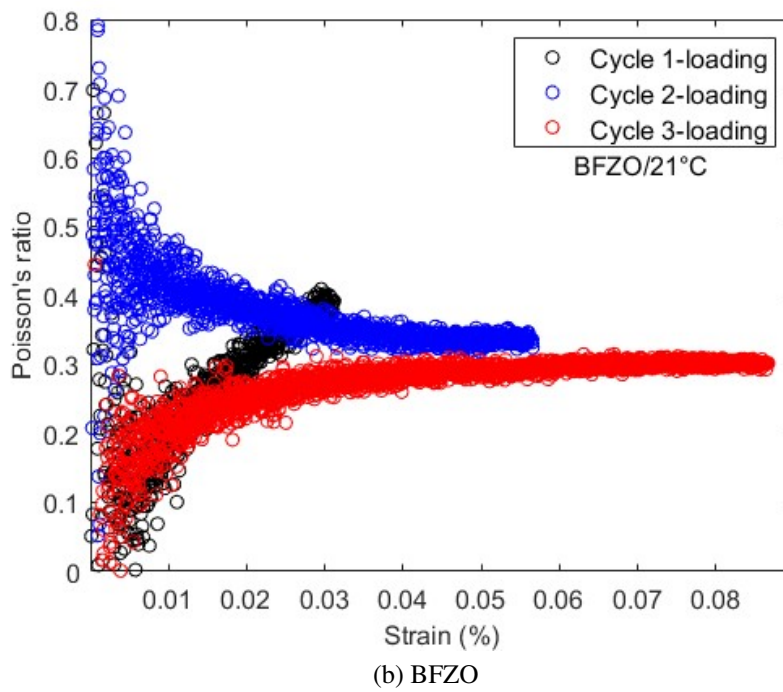
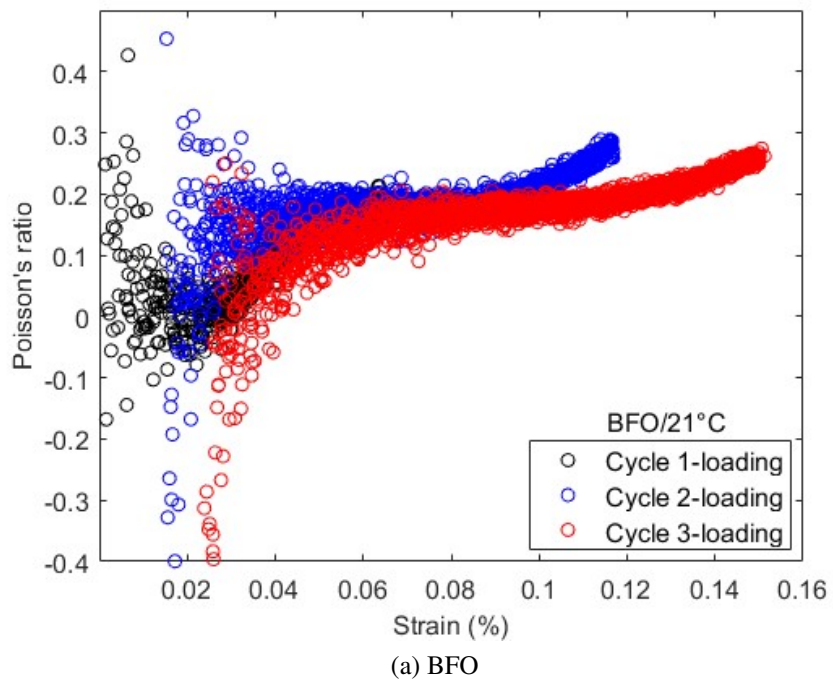


Figura 4.7: Coeficiente de Poisson en función de la deformación axial durante la carga.

### 4.2.2. Compresión cíclica

El ensayo de compresión cíclica es realizado en barras de BFO y BFZO en la máquina de ensayos ZwickRoell Z100 a temperatura ambiente del laboratorio registrada en 21 [°C]. Para la medición de la deformación de muestras por método DIC, las imágenes captadas por la cámara son adquiridas a una frecuencia de 5 capturas por segundo utilizando el software ISTRÁ 4D. Los resultados son procesados y analizados en el software Matlab.

En la figura 4.8 se muestra la superficie evaluada de BFZO con la grilla de 144 subconjuntos de píxeles. Cada subconjunto es de 17 píxeles, con lo que se alcanza una resolución de 34 píxeles por milímetro.

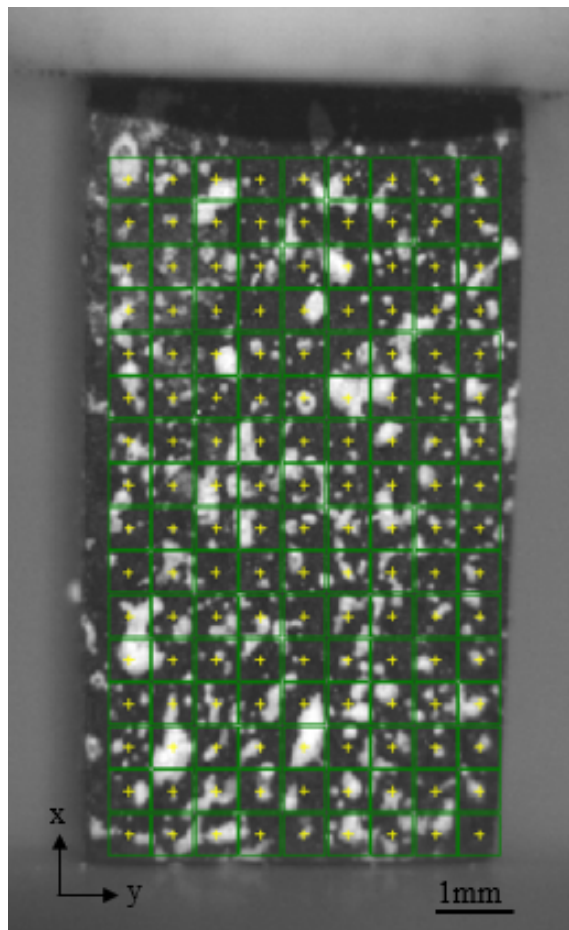


Figura 4.8: Muestra de BFZO sometida a ensayo de compresión cíclica con grilla de evaluación.

En la figura 4.9 se muestra el campo de desplazamiento axial y lateral evaluado en carga máxima.

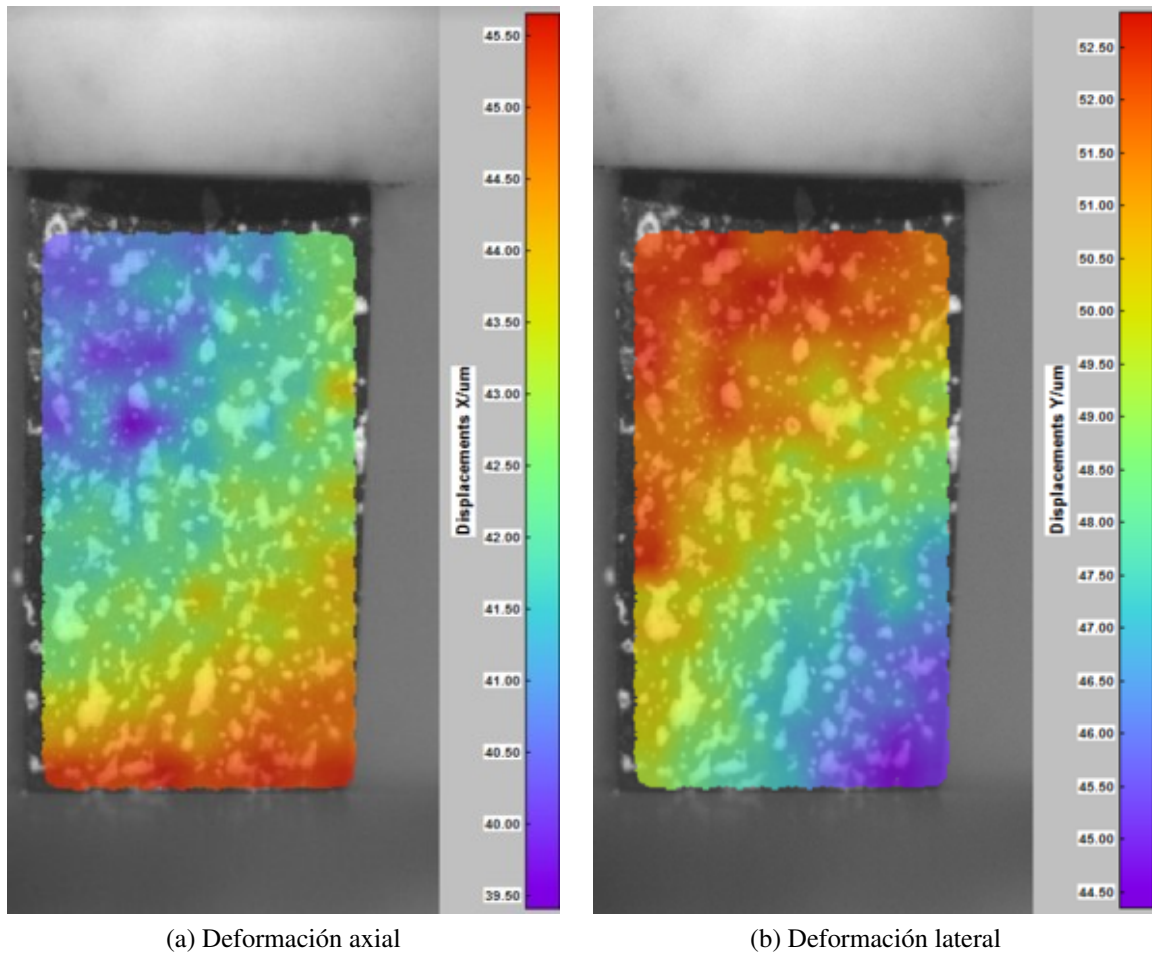
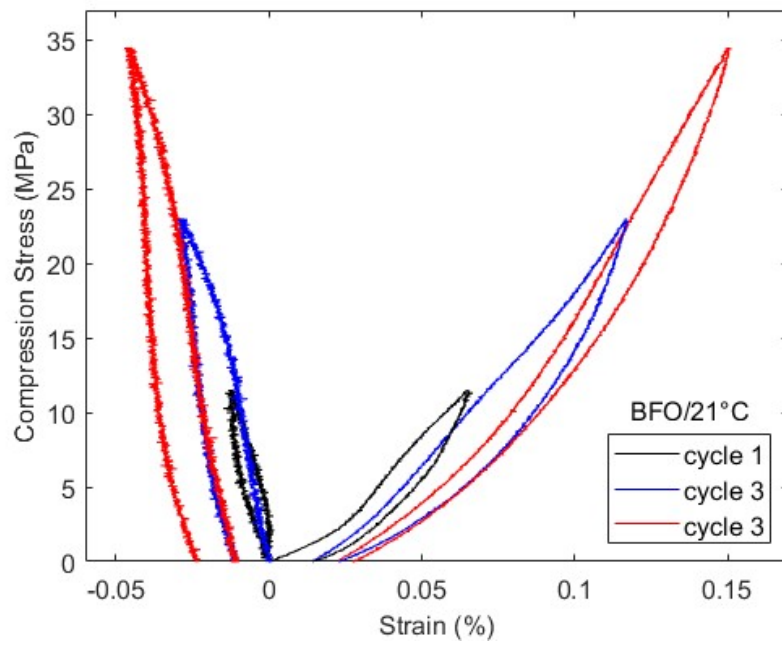
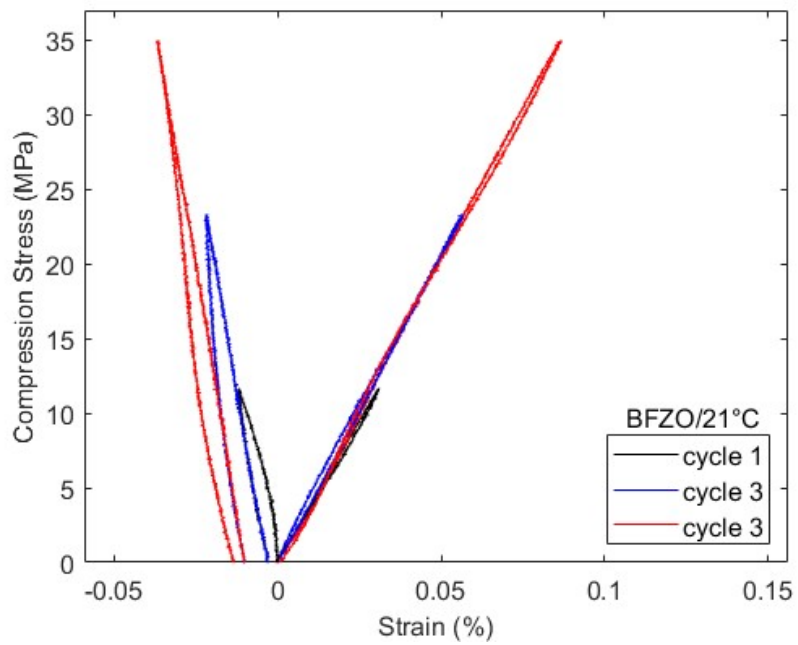


Figura 4.9: Campos de desplazamiento a) axial y b) lateral.

Para la deformación axial se mide el desplazamiento entre los subconjuntos de la fila superior e inferior, mientras que la deformación lateral se mide entre las columnas al extremo izquierdo y derecho. Las curvas de esfuerzo-deformación resultantes se muestran en la figura 4.10.



(a) BFO



(b) BFZO

Figura 4.10: Curvas de esfuerzo-deformación lateral y axial a temperatura ambiente.

A partir de las curvas esfuerzo-deformación se calcula el módulo elástico aparente en BFO y BFZO para carga y descarga (figuras 4.11 y 4.12).

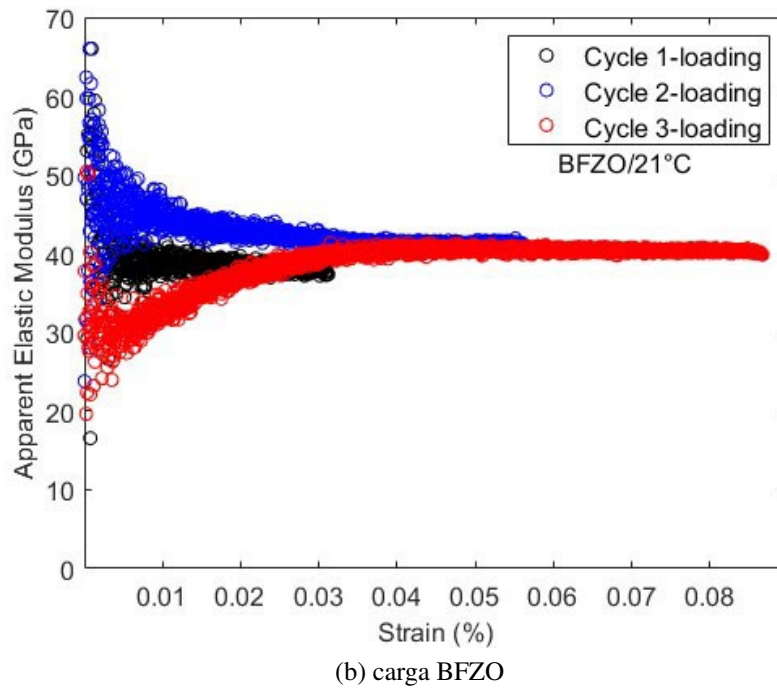
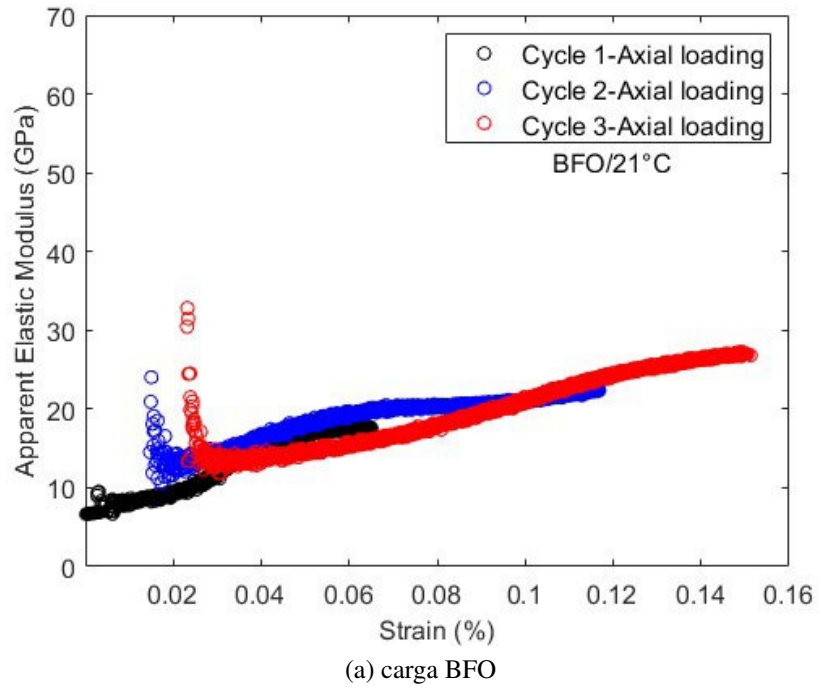
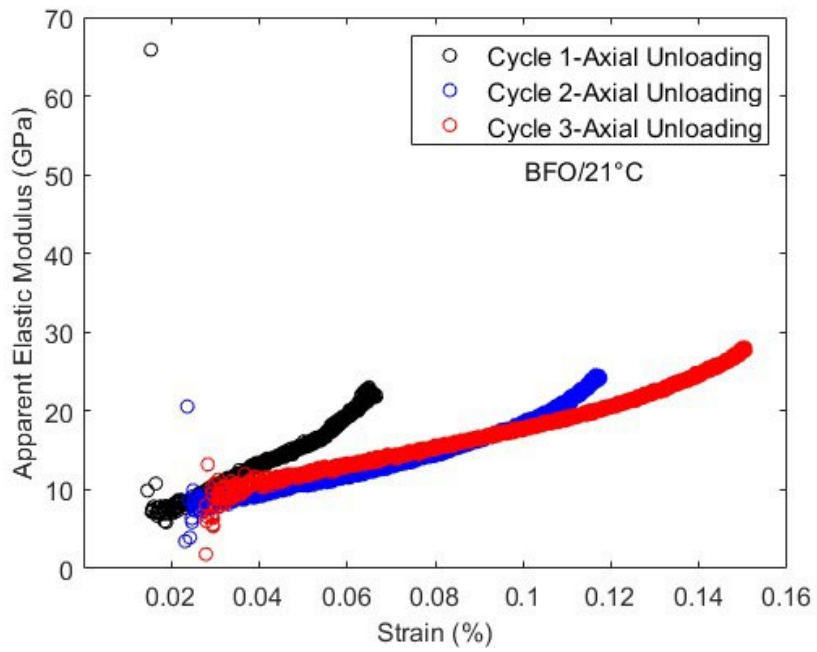
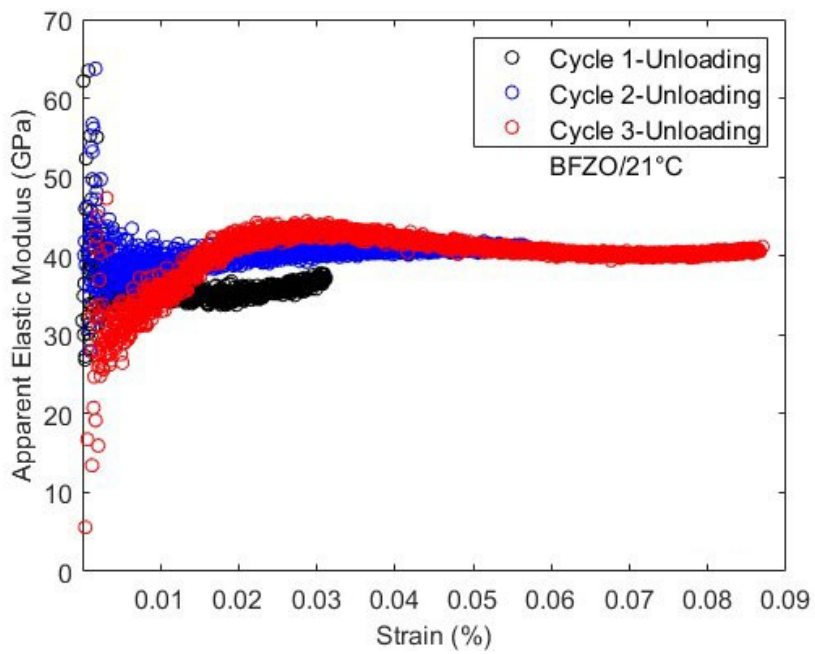


Figura 4.11: Módulo elástico aparente obtenido a partir de carga para BFO y BFZO.





(a) descarga BFO



(b) descarga BFZO

Figura 4.12: Módulo elástico aparente obtenido a partir de descarga para BFO y BFZO.

# Capítulo 5

## Discusión

### 5.1. Caracterización estructural

A partir del análisis realizado a los resultados de difracción de rayos X en polvos de BFZO calcinados a temperaturas entre 700 [°C] y 1000 [°C] mostrados en la figura 4.1 se obtiene que la estructura cúbica no es estable para ninguna de las temperaturas de calcinación realizadas. Este resultado también es obtenido en el trabajo de Zhu et al. [20], en donde la sustitución en un 10% en masa de Fe con Zr en el catión *B* no logra estabilizar la estructura cúbica a temperatura ambiente, incluso para temperaturas de calcinación de hasta 1200 [°C]. Este resultado muestra que se induce una transformación de fase parcial durante la etapa de enfriamiento, a pesar de que la inclusión de cationes de  $Zr^{4+}$  con mayor radio iónico que el catión  $Fe^{4+}$  debiese estabilizar la estructura cúbica en perovskitas al reducir el factor de tolerancia de Goldschmidt en comparación a BFO.

Los patrones de difracción de la muestra de BFZO sinterizada a 1300 [°C] durante 10 horas y enfriado lento muestran estabilización de la estructura cúbica como efecto del mayor radio iónico del  $Zr^{4+}$  sobre el de  $Fe^{4+}$ , lo que se expresa en el valor del factor de tolerancia obtenido para BFZO de 1,060, siendo más cercano al rango estable ( $0,75 < t < 1$ ) que el estimado para BFO ( $t=1,066$ ). En el trabajo de He et al. [3] se reporta que luego de un recocido a 800 [°C] durante 10 horas, la estructura cúbica de BFZO es retenida al enfriar hasta temperatura ambiente, sugiriendo estabilidad estructural, sin embargo, la sustitución de un 10% en peso de Fe con Zr no garantiza mantener la estructura cúbica a temperatura ambiente. Un tratamiento térmico similar se realizó en muestras de BFO en el trabajo de Mori [8], en el cual, luego de calentar BFO hasta un estado de estructura cúbica, se enfrió la muestra lentamente en oxígeno, registrándose la transformación de la fase cúbica a hexagonal a partir de los 915 [°C], lo que demuestra la imposibilidad de retener la estructura cúbica al alcanzar la temperatura ambiente.

Los resultados expuestos demuestran una mejora en la estabilización de la estructura cúbica en la perovskita de BFO dopada con Zr luego del sinterizado y enfriado lento, no obstante estos resultados se deben verificar con tratamiento de datos, como refinamiento Rietveld, para determinar parámetros estructurales y microestructurales. Se sugiere la utilización de distintas cantidades de

$Zr^{4+}$  en el estudio de sus efectos en la estructura de BFZO para su utilización como estrategia de dopaje que garantice la estabilidad estructural cúbica.

A partir de la observación con equipo SEM de la superficie de muestras de discos sinterizados se obtiene que al dopar BFO con Zr el tamaño de granos y poros resultante es menor que en la perovskita BFO sin dopar. Como se muestra en la tabla 4.4, el tamaño promedio de granos como de poros es aproximadamente tres veces menor en muestras de BFZO que de BFO, mientras que la desviación estándar de los tamaños medidos es mayor en la muestra de BFO, lo que se observa en los histogramas de la figura 4.4 con una mayor distribución de tamaño de granos y poros en muestras de BFO. De la densidad medida de BFZO se tiene que esta es aproximadamente un 5% mayor que la medida en BFO, por lo que la reducción en el tamaño de grano al dopar BFO con  $Zr^{4+}$  incrementa levemente su densidad.

El efecto del dopado en el tamaño de grano de  $BaFe_{1-x}Zr_xO_{3-\delta}$  es estudiado en el trabajo de Watanabe et al. [21], en el cual se obtiene el mayor tamaño de grano para  $x = 0,02$  y una disminución el tamaño de grano para cantidades mayores de Zr, lo cual se puede deber a la inhibición del crecimiento de cristales durante el sinterizado por la presencia de fases de impurezas en los bordes de grano. El tamaño de grano alcanzado en membranas MIEC es un factor microestructural relevante en características necesarias en ciertas aplicaciones como la permeación de oxígeno. Algunos artículos mencionan que la permeación de oxígeno aumenta a mayor tamaño de grano debido a la reducción de bordes de grano [22] mientras que en otros se reporta el efecto contrario [23].

## 5.2. Caracterización mecánica

En la figura 4.6 (a) se muestra la nanodureza de muestras sinterizadas obtenida del ensayo de nanoindentación, en la cual se observa que para el primer ciclo la nanodureza de BFO es de 9,91 [GPa] manteniendo el mismo orden de valor para los siguientes ciclos de mayor carga. En el caso de BFZO se tiene una nanodureza de 9,88 [GPa] para el primer ciclo y esta decrece en los siguientes ciclos con mayor carga, alcanzando un valor de 8,91 [GPa]. Para cada ciclo se tiene que la muestra con mayor dureza es la de BFO, siendo más notable la diferencia en los ciclos de mayor carga. Estos valores de dureza obtenidos son un indicador de la resistencia del material ante una carga aplicada, sin embargo, la determinación experimental de la dureza es compleja debido a su dependencia de la orientación cristalográfica de la muestra, la magnitud de la carga aplicada y el tamaño del indentador [24].

Para el cálculo del módulo elástico de las muestras a partir del ensayo de nanoindentación es necesario la obtención del coeficiente de Poisson de estas. El coeficiente de Poisson obtenido para las muestras es de 0,21 para BFO y 0,33 para BFZO. Este resultado difiere del obtenido en el trabajo de Rached et al. [25], en el que se utilizó cálculos de primeros principios de energía total, reportando un coeficiente de Poisson de 0,32 para BFO, del cual se esperan un valor menor de 0,33 para materiales frágiles. El módulo elástico calculado para BFO decrece a mayor carga de indenta-

ción aplicada, siendo este mayor en todos los ciclos al calculado para BFZO, como se muestra en la figura 4.6 (b). Un menor módulo de elasticidad de BFZO en comparación a BFO es esperable debido a la mayor dureza de este último. Para un análisis más profundo del comportamiento mecánico del material es necesario estudiar el efecto de la temperatura sobre la dureza y el módulo elástico, ya que estos dependen de la posible distorsión de la estructura cristalina, sin cambio de fase, en función de la temperatura, como se ha reportado en perovskitas de tipo  $ABO_3$  [26].

En la figura 4.10 se muestran las curvas de esfuerzo-deformación generadas a partir del procesamiento de datos obtenidos por método DIC en los ensayos de compresión cíclica de las muestras. El método DIC permite obtener tanto la deformación lateral como axial de las barras ensayadas, las cuales se expresan como deformaciones negativas y positivas respectivamente. En la muestra de BFO se observa un comportamiento elástico no lineal, teniendo una pendiente variable en función del esfuerzo y demostrando histéresis al poseer deformación remanente luego de cada ciclo de carga. Para la muestra de BFZO se observa un comportamiento elástico lineal y sin deformación remanente en los ciclos de carga.

A partir de la pendiente de la curva esfuerzo-deformación de cada muestra se obtiene el módulo elástico aparente para puntos discretos en función de la deformación. El módulo elástico aparente para la etapa de carga se muestra en la figura 4.11 para las muestras de BFO y BFZO (a y b) y en la figura 4.12 para la descarga. Se observa que para el caso de BFZO el módulo elástico aparente converge a un valor constante al aumentar la deformación, mientras que para BFO el módulo elástico aparente es variable en todo el rango de deformación para cada ciclo de carga y descarga, lo que demuestra el comportamiento elástico no lineal de la muestra de BFO.

El comportamiento elástico no lineal de BFO es atribuible a su estructura cristalina asimétrica hexagonal como se muestra en los resultados de DRX y un comportamiento ferroelástico, con la presencia de más de una orientación estable en su estructura como se observa en la imagen obtenida por SEM (figura 4.5 a), cambiando sus dominios ferroelásticos bajo los esfuerzos de compresión ejercidos en el material [27]. Mientras que el comportamiento elástico lineal de la muestra de BFZO comprueba el carácter simétrico de la estructura cristalina cúbica obtenida luego del sinterizado, como se tiene en la caracterización estructural por DRX.

Por otra parte, el módulo elástico obtenido del ensayo de compresión cíclica es menor que el obtenido por nanoindentación, lo que muestra el efecto de la microestructural y la porosidad sobre el comportamiento elástico a macroescala de las muestras en el ensayo de compresión. El efecto de la porosidad no es percibido en el ensayo de indentación de escala nanométrica, ya que la marca se realiza enteramente dentro de un grano.

Para una caracterización estructural y mecánica más avanzada acerca de los efectos del dopaje  $BaFeO_{3-\delta}$  con iones de Zr que complementen los resultados expuestos en este trabajo, se debe estudiar la estructura cristalina de la perovskita  $BaFe_{1-x}Zr_xO_{3-\delta}$  para distintas cantidades de  $x$

distintas de 0,1 y los efectos de la temperatura en las propiedades mecánicas y comportamiento elástico del material.

# Capítulo 6

## Conclusión

Se logra cumplir con el objetivo general planteado para el presente trabajo, en donde se fabrican muestras de  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  a partir del método sol-gel, caracterizando su estructura mediante la técnica DRX y propiedades mecánicas con ensayos de nanoindentación y compresión cíclica. Los resultados obtenidos son comparados con los de la perovskita  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  sin dopar.

Luego de la sinterización de las muestras a 1300 [°C] durante 10 horas se logra estabilizar la estructura cristalina cúbica en BFZO a temperatura ambiente, a diferencia de los resultados reportados para BFO, la cual posee estructura hexagonal y cúbica luego del sinterizado.

Los granos observados por SEM en BFZO son de menor tamaño que en BFO, lo cual sugiere la inhibición del crecimiento de grano durante el sinterizado debido a la presencia de impurezas en los bordes de grano, mientras que la densidad aumenta levemente para muestras dopadas.

Se someten las muestras a ensayos de nanoindentación de tres ciclos, obteniendo una menor nanodureza y módulo de elasticidad en BFZO que en BFO.

Con la utilización del método de correlación de imágenes digitales se obtienen las curvas de esfuerzo-deformación a partir del ensayo de compresión cíclica en las muestras. El comportamiento de BFO es ferroelástico y con histéresis, mientras que para BFZO es lineal. El comportamiento elástico lineal de BFZO se debe a la estabilización de su estructura cúbica simétrica sin la presencia de dominios ferroelásticos, los que si se observan en la superficie de de BFO.

El módulo elástico aparente a partir del ensayo de compresión es menor que el calculado por nanoindentación, tanto en BFO como en BFZO, lo que evidencia el efecto de la porosidad de las muestras sobre su comportamiento elástico a macroescala.

Para complementar los resultados obtenidos en este trabajo de caracterización estructural y mecánica de  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  se sugiere el estudio de los efectos de la variación en la cantidad de dopado y temperatura en la estructura y propiedades mecánicas de la perovskita BFZO.

# Bibliografía

- [1] I. Belenkaya, O. Bragina, A. Nemudry. Mixed Ionic-Electronic Conducting Perovskites as Nanostructured Ferroelastics. *Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy*. (2019) 515-555. DOI:10.1016/B978-0-12-814807-5.00013-9
- [2] H. Liu, K. Zhu, Y. Liu, W. Li, L. Cai, X. Zhu, M. Cheng, W. Yang. Structure and electrochemical properties of cobaltfree perovskite cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*. 279 (2018) 224–230. DOI:10.1016/j.electacta.2018.05.086
- [3] W. He, J. Fan, H. Zhang, M. Chen, Z. Sun, M. Ni, Zr doped  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  as a robust electrode for symmetrical solid oxide fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*. 44 (60) (2019) 32164–32169. DOI:10.1016/j.ijhydene.2019.10.091
- [4] E. Assirey. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. *Saudi Pharmaceutical Journal*. 27 (6) (2019) 817–829. DOI:10.1016/j.jsps.2019.05.003
- [5] K. Fung. *Advanced materials for high temperature solid oxide fuel cells (SOFCs)*, de: P. Shen, C. Wang, S. Jiang, X. Sun, J. Zhang. *Electrochemical Energy: Advanced Materials and Technologies*. CRC Press. (2015) 296–305.
- [6] H. Fodil, M. Omari. Structural and physicochemical characterization of barium ferrite nano oxide. *International Journal of Advances in Science Engineering and Technology*. 5 (2) (2017) 50-53.
- [7] E. Abdel-Khalek, A. Askar, M. Motawea, M. Aboelnasr, H. El-Bahnasawya. Study of the influence of synthesis method in  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  perovskite on structural, optical, magnetic and antibacterial properties. *Physica B: Condensed Matter*. 628 (2022). DOI: 10.1016/j.physb.2021.413573
- [8] S. Mori. Phase Transformation in Barium Orthoferrate,  $\text{BaFeO}_{3-x}$ . *Journal of The American Ceramic Society*. 49 (11) (1966) 600–605.
- [9] T. Kida, T. Daisuke, W. Ken, Y. Masayoshi, S. Kengo, T. Yasutake, Y. Noboru. Oxygen permeation properties of A-Site substituted  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  perovskite. *Journal of The Electrochemical Society*. 156 (2009) 187–191. DOI:10.1149/1.3231690
- [10] J. Wang, M. Saccoccio, D. Chen, Y. Gao, C. Chen, F. Ciucci. The effect of A-site and B-site substitution on  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ : An investigation as a cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 297 (2015) 511–518. DOI:10.1016/j.jpowsour.2015.08.016
- [11] D. Askeland, W. Wright. (2016). *Ciencia e ingeniería de materiales*. Cengage Learning.

- [12] J. Hay, G. Pharr. Instrumented Indentation Testing. ASM International. 8 (2000).
- [13] B. Grant, H. Stone, P. Withers, M. Preuss. High-temperature strain field measurement using digital image correlation. *The Journal of Strain Analysis for Engineering Design*. 44 (4), (2009) 263–271. DOI:10.1243/03093247jsa478
- [14] B. Arnauda, A. Akbari-Fakhrabadi, N. Orlovskaya, V. Meruane, W. Araki. Room temperature ferroelastic creep behavior of porous  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.95}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ . *Processes*. 8 (11) (2020). DOI: 10.3390/pr8111346
- [15] V. Villarroel, A. Akbari-Fakhrabadi, V. Meruane, R. Espinoza. Medición de deformación de materiales a altas temperaturas mediante correlación digital de imágenes. Universidad de Chile. (2021).
- [16] T. Hua, H. Xie, S. Wang, Z. Hu, P. Chen, Q. Zhang. Evaluation of the quality of a speckle pattern in the digital image correlation method by mean subset fluctuation. *Optics Laser Technology*. 43 (1) (2011) 9–13. DOI:10.1016/j.optlastec.2010.04.010
- [17] Facilities – Advanced Materials Laboratory. AmLab. <https://amlab.cl/facilities-2/>
- [18] D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*. 32 (5) (1976) 751–767. DOI:10.1107/s0567739476001551
- [19] S. Zalavadiya, A. Akbari-Fakhrabadi, V. Meruane, R. Espinoza. Fabrication and mechanical characterization of  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq X \text{ e } Y \leq 0.1$ ) MIEC perovskites. Universidad de Chile. (2022).
- [20] K. Zhu, H. Liu, X. Li, Q. Li, J. Wang, X. Zhu, W. Yang. Oxygen evolution reaction over fe site of  $\text{BaZr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite oxides. *Electrochimica Acta*. 241 (2017) 433–439. DOI:10.1016/j.electacta.2017.04.167
- [21] K. Watanabe, D. Takauchi, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimano, Y. Teraoka, N. Yamazoe. Oxygen Permeation Properties of Co-Free Perovskite-Type Oxide Membranes Based on  $\text{BaFe}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_{3-\delta}$ . *Journal of The Electrochemical Society*. 156 (5) (2009).
- [22] M. Arnold, J. Martynzuk, K. Efimov, H. Wang, A. Feldhoff. *J. Membr. Sci.* 316 137 (2008).
- [23] S. Diethelm, J. Van herle, J. Sfeir, P. Buffat. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 2191 (2005).
- [24] X. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics*. 19 (2011) 1275-1281. DOI:10.1016/j.intermet.2011.03.026
- [25] H. Rached, D. Rached, M. Rabah, R. Khenata, A. Reshak. Full-potential calculation of the structural, elastic, electronic and magnetic properties of  $\text{XFeO}_3$  (X=Sr and Ba) perovskite. *Physica B: Condensed Matter*. 405 (17) (2010) 3515–3519. DOI:10.1016/j.physb.2010.05.060
- [26] A. Chanda, B. Huang, J. Malzbender, R. Steinbrech. Micro- and macro-indentation behaviour of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$  perovskite. *Journal of the European Ceramic Society*. 31 (2011) 401–408. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.022



- [27] A. Akbari-Fakhrabadi, O. Rodríguez, R. Rojas, V. Meruane, M. H. Pishahang. Ferroelastic behavior of  $\text{LaCoO}_3$ : A comparison of impression and compression techniques. *Journal of the European Ceramic Society*. 39 (4) (2019) 1569–1576. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.008.