



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

**EFFECTO DE TEMPERATURA EN COMPORTAMIENTO FERROELÁSTICO  
DE  $\text{LaAlO}_3$**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

NICOLÁS JESÚS MARCHANT ARAVENA

PROFESOR GUÍA:  
ALI AKBARIFAKHRABADI

PROFESORA CO-GUÍA:  
VIVIANA MERUANE NARANJO

COMISIÓN:  
ROGER BUSTAMANTE PLAZA

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

SANTIAGO DE CHILE  
2023

## **EFFECTO DE TEMPERATURA EN COMPORTAMIENTO FERROELÁSTICO DE $\text{LaAlO}_3$**

En los tiempos actuales, tecnologías de generación energética limpia tienen cada vez más relevancia en la investigación y desarrollo, tal es el caso de las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de reacción directamente en energía eléctrica. Tecnologías como esta, no están exentas de desafíos técnicos y de diseño, como por ejemplo elevadas temperaturas de operación. Ante estos desafíos, surgen con gran interés de aplicación los materiales cerámicos con estructura de perovskita, que presentan propiedades mecánicas y térmicas adaptables a las exigencias de la tecnología. En dichos materiales se presenta el fenómeno de la ferroelasticidad que implica que las relaciones de esfuerzo-deformación presenten un comportamiento no lineal. El creep ferroelástico en perovskitas ocurre cuando estas son sometidas a un cierto esfuerzo crítico, produciéndose creep incluso a temperatura ambiente.

El objetivo general del presente trabajo es medir, caracterizar y analizar los efectos de la temperatura en el comportamiento ferroelástico de  $\text{LaAlO}_3$ . Para cumplir este objetivo general, se definen objetivos específicos, los cuales consisten en fabricar muestras de  $\text{LaAlO}_3$  capaces de ser sometidas a ensayos de compresión con la intención de obtener curvas de esfuerzo - deformación del  $\text{LaAlO}_3$  a diferentes temperaturas, desde los 20 °C hasta 600 °C, y a una carga máxima de 50 [MPa].

La metodología por seguir para lograr los objetivos propuestos corresponde a la fabricación de muestras, la realización de ensayos de compresión de larga duración bajo las condiciones de esfuerzo y temperatura mencionadas, experiencia en la cual se utiliza un sistema de correlación de imágenes digitales (DIC) para la medición de la deformación de las muestras, además de un modelo matemático desarrollado en el programa Matlab.

Se logra obtener curvas de expansión térmica, creep y esfuerzo - deformación de alrededor de 10 ensayos, los cuales son comparados entre sí, tomando en cuenta fuentes de error asociados al proceso de medición, como a la calidad y estructura de las muestras fabricadas. A partir del análisis realizado se concluye que, al aumentar la temperatura del material, disminuye la deformación del mismo al ser sometido a un mismo esfuerzo de carga máxima. Se comprueban además comportamientos mecánicos propios de los materiales ferroelásticos tales como la presencia de deformación remanente o coeficientes de expansión térmica, validando resultados de acuerdo a la múltiple bibliografía consultada.

Los recursos utilizados en este trabajo corresponden principalmente a las dependencias de los laboratorios del DIMEC. El suministro de materiales y equipos es financiado por el proyecto FONDECYT No. 1200141.

# 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. Materiales cerámicos y aplicaciones . . . . .	3
2.2. Perovskitas . . . . .	5
2.3. Ferroelasticidad . . . . .	7
2.4. Creep ferro elástico . . . . .	8
2.4.1. Termofluencia / Creep . . . . .	8
2.4.2. Creep Ferroelástico . . . . .	9
2.5. LaAlO <sub>3</sub> . . . . .	11
2.5.1. Ensayo de compresión en materiales ferro elásticos . . . . .	11
2.6. Difracción de rayos X de polvos . . . . .	12
<b>3. Metodología</b>	<b>14</b>
3.1. Fabricación de muestras LaAlO <sub>3</sub> . . . . .	14
3.1.1. Síntesis Sol-Gel . . . . .	14
3.1.2. Caracterización de estructura cristalina mediante DRXP . . . . .	15
3.1.3. Adición de PVA a polvos de LaAlO <sub>3</sub> . . . . .	15
3.1.4. Fabricación barras LaAlO <sub>3</sub> . . . . .	16
3.1.5. Obtención de propiedades físicas . . . . .	17
3.1.6. Pintado de muestras . . . . .	18
3.2. Ensayos de expansión térmica y de creep . . . . .	20
3.2.1. Medición de deformación mediante DIC . . . . .	22
3.2.2. Caracterización comportamiento y creep ferro elástico debido a temperatura . . . . .	23
<b>4. Resultados</b>	<b>24</b>
4.1. Fabricación de muestras . . . . .	24
4.2. Ensayos de Creep . . . . .	25
4.2.1. Ensayo de Creep: 50 [MPa], 20[°C] . . . . .	26
4.2.2. Ensayo de Creep: 50 [MPa], 45[°C] . . . . .	27
4.2.3. Ensayo de Creep: 50 [MPa], 63[°C] . . . . .	28
4.2.4. Ensayo de Creep: 50 [MPa], 66[°C] . . . . .	29
4.2.5. Ensayo de Creep: 50 [MPa], 66[°C] . . . . .	30
4.2.6. Ensayo de Creep: 50 [MPa], 69[°C] . . . . .	31

4.2.7.	Ensayo de Creep: 50 [MPa], 77[°C]	32
4.2.8.	Ensayo de Creep: 50 [MPa], 595[°C]	33
4.2.9.	Muestras fracturadas y ensayos descartados	34
4.3.	Ensayos de Expansión Térmica	35
4.3.1.	Medición de expansión térmica 32[°C]	35
4.3.2.	Medición de expansión térmica 45[°C]	35
4.3.3.	Medición de expansión térmica 63[°C]	36
4.3.4.	Medición de expansión térmica 65[°C]	36
4.3.5.	Medición de expansión térmica 69[°C]	37
4.3.6.	Medición de expansión térmica 77[°C]	37
4.3.7.	Medición de expansión térmica 81[°C]	38
4.3.8.	Medición de expansión térmica 554[°C]	38
4.3.9.	Medición de expansión térmica 571[°C]	39
4.3.10.	Medición de expansión térmica 595[°C]	39
4.3.11.	Medición de expansión térmica 634[°C]	40
4.3.12.	Coeficiente de expansión térmica	40
4.4.	Difracción de rayos X de polvos	41
<b>5.</b>	<b>Análisis y Discusiones</b>	<b>42</b>
5.1.	Fabricación de muestras	42
5.2.	Ensayos	44
5.2.1.	Ensayos de Expansión Térmica	44
5.2.2.	Ensayos de Creep	45
<b>6.</b>	<b>Conclusiones y Recomendaciones</b>	<b>48</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>50</b>
	<b>Anexos</b>	<b>52</b>
A.		52
B.		57
C.		59

# Índice de Tablas

3.1.	Precursores para síntesis de $LaAlO_3$ . . . . .	14
4.1.	Medidas y propiedades físicas de la primera ronda de muestras fabricadas. . .	24
4.2.	Medidas y propiedades físicas de la segunda ronda de muestras fabricadas. . .	25
4.3.	Coefficientes de expansión térmica a diferentes temperaturas. . . . .	41

# Índice de Ilustraciones

2.1.	Funcionamiento genérico de una celda de combustible (Gómez González , 2008)[2]	4
2.2.	Celda unitaria cúbica de perovskita. En azul los cationes A, en amarillo los cationes B y en rojo los aniones de oxígeno representando una estructura octaédrica. (Levy, 2005) [4]	5
2.3.	Pnma, Celda unitaria ortorrómbica de perovskita. En azul los cationes A, en amarillo los cationes B y en rojo los iones de oxígeno representando la estructura ortorrómbica. (Levy, 2005)[4]	6
2.4.	Celda unitaria romboédrica de perovskita, $R\bar{3}c$ . En azul los cationes A, en amarillo los cationes B y en rojo los iones de oxígeno representando la estructura romboédrica distorsionada (Levy, 2005).[4]	6
2.5.	Curva típica de Esfuerzo-deformación de un material ferroelástico. El símbolo $\sigma_c$ , E y $\varepsilon$ representan el esfuerzo crítico, el módulo de Young aparente y deformación respectivamente. (Araki & Malzbender , 2013).[6]	8
2.6.	Curva de Creep en aceros a alta temperatura. (Lugovy, Slyunyayev, Orlovskaya, Verbylo, & Reece, 2008)[8]	9
2.7.	Comportamiento de creep en materiales ferroelásticos. (Lugovy, Slyunyayev, Orlovskaya, Verbylo, & Reece, 2008)[8]	10
2.8.	Comportamiento de deformación en descarga en materiales ferroelásticos. (Lugovy, Slyunyayev, Orlovskaya, Verbylo, & Reece, 2008)[8]	11
2.9.	Curva de Esfuerzo - Deformación para LaAlO <sub>3</sub> (Islam, Araki, & Arai, 2017)	12
2.10.	Patrones de difracción de distintas perovskitas basadas en lantano, entre ellas LaAlO <sub>3</sub> representado por las siglas LAO (Araki, Takeda & Arai, 2016) [7]	13
3.1.	Muestras después de el proceso de sinterizado	16
3.2.	Corte en sierra	17
3.3.	Comparación de muestra sin pulir vs muestra pulida	17
3.4.	Primera producción de muestras cortadas y pulidas de $LaAlO_3$	17
3.5.	Pyro-Paint <sup>TM</sup> 634-SIC [11]	18
3.6.	Pintado de patrón de moteado mediante salpicadura sobre muestras.	19
3.7.	Muestras de primera ronda pintadas y listas para ensayar.	19
3.8.	Disposición de máquina de ensayos ZWICK/ROEL Z100 con barras de alúmina y horno cilíndrico de alta temperatura abierto para apreciar disposición de la muestra en su interior.	20
3.9.	Disposición de muestra entre barras de alúmina.	21
4.1.	Gráficos de (a) Creep y (b) Esfuerzo - Deformación con carga máxima de $\sigma$ : 50 [MPa] a T: 20[°C], de muestra LAO2.	26
4.2.	Gráficos de (a) Creep y (b) Esfuerzo - Deformación con carga máxima de $\sigma$ : 50 [MPa] a T: 45[°C], de muestra LAO3.	27

4.3.	Gráficos de (a) Creep y (b) Esfuerzo - Deformación con carga máxima de $\sigma$ : 50 [MPa] a T: 63[°C], de muestra LAO11. . . . .	28
4.4.	Gráficos de (a) Creep y (b) Esfuerzo - Deformación con carga máxima de $\sigma$ : 50 [MPa] a T: 66[°C], de muestra LAO4. . . . .	29
4.5.	Gráficos de (a) Creep y (b) Esfuerzo - Deformación con carga máxima de $\sigma$ : 50 [MPa] a T: 66[°C], de muestra LAO7. . . . .	30
4.6.	Gráficos de (a) Creep y (b) Esfuerzo - Deformación con carga máxima de $\sigma$ : 50 [MPa] a T: 69[°C], de muestra LAO12. . . . .	31
4.7.	Gráficos de (a) Creep y (b) Esfuerzo - Deformación con carga máxima de $\sigma$ : 50 [MPa] a T: 77[°C], de muestra LAO15. . . . .	32
4.8.	Gráficos de (a) Creep y (b) Esfuerzo - Deformación con carga máxima de $\sigma$ : 50 [MPa] a T: 595[°C], de muestra LAO10. . . . .	33
4.9.	Fractura de LAO8 durante fase de carga. Porcentaje de porosidad: 37% . . . .	34
4.10.	Gráficos de Expansión térmica LAO5 a T: 32[°C] . . . . .	35
4.11.	Gráficos de Expansión térmica LAO3 a T: 45[°C] . . . . .	35
4.12.	Gráficos de Expansión térmica LAO11 a T: 63[°C] . . . . .	36
4.13.	Gráficos de Expansión térmica LAO7 a T: 65[°C] . . . . .	36
4.14.	Gráficos de Expansión térmica LAO12 a T: 69[°C] . . . . .	37
4.15.	Gráficos de Expansión térmica LAO15 a T: 77[°C] . . . . .	37
4.16.	Gráficos de Expansión térmica LAO4 a T: 81[°C] . . . . .	38
4.17.	Gráficos de Expansión térmica LAO1 a T: 554[°C] . . . . .	38
4.18.	Gráficos de Expansión térmica LAO6 a T: 571[°C] . . . . .	39
4.19.	Gráficos de Expansión térmica LAO10 a T: 595[°C] . . . . .	39
4.20.	Gráficos de Expansión térmica LAO13 a T: 634[°C] . . . . .	40
4.21.	Curva para la obtención del coeficiente de expansión térmica de LaAlO <sub>3</sub> , T <sub>máx</sub> : 554°C. . . . .	40
4.22.	Difractograma de polvos LaAlO <sub>3</sub> calcinados a 900 [°C]. . . . .	41
5.1.	Desplazamiento lateral en superposición de cuadro inicial vs cuadro número 500 en fase de carga, ensayo de compresión de LAO10 . . . . .	43
5.2.	Desplazamiento lateral en superposición de cuadro inicial vs cuadro número 530 en fase de carga, ensayo de compresión de LAO11 a 63 [°C] . . . . .	46
5.3.	Efecto de temperatura en creep ferroelástico de LaAlO <sub>3</sub> . . . . .	47

# Capítulo 1

## Introducción

En los últimos años se han investigado materiales cerámicos con estructura de perovskita debido a sus propiedades únicas, las cuales permiten que sean utilizados como electrodos en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) y otras tecnologías avanzadas de conversión de energía. Una de las propiedades de estos materiales es la ferroelasticidad, un fenómeno que muestra comportamientos de esfuerzo-deformación no lineal distintivos y que se encuentra en perovskitas basadas en  $\text{LaCoO}_3$ , tal como es el aluminato de lantano  $\text{LaAlO}_3$ .

La cantidad de estudios realizados en este tipo de perovskitas es hasta el momento limitada y se reduce a un pequeño número de papers publicados, en los cuales se ha investigado su comportamiento ferroelástico y curvas de esfuerzo-deformación para creep a temperatura ambiente.

La propiedad de ferroelasticidad presente en materiales como las perovskitas se basa en la existencia de dos o más simetrías cristalinas estables que se puedan manifestar en el material. Estos materiales presentan una cantidad de dominios cristalinos de dos o más fases, de manera que al someter al material ferroelástico a un esfuerzo superior a cierto esfuerzo crítico, ocurre una transición de fases en los dominios, lo cual produce un cambio de orientación de las estructuras presentes en el material.

Estos cambios de orientación provocan a su vez, cambios en los esfuerzos experimentados dentro del material, redistribuyendo las cargas y esfuerzos produciendo un comportamiento no lineal de las curvas de esfuerzo-deformación. La forma en que se caracteriza el creep ferroelástico en  $\text{LaAlO}_3$  corresponde a la realización de ensayos de compresión durante ciertos periodos de tiempo para obtener curvas de esfuerzo de formación de las cuales obtener parámetros de interés. En el presente estudio tiene por objetivo general se busca medir, caracterizar y analizar el creep ferroelástico en  $\text{LaAlO}_3$  cuando es sometido a diferentes temperaturas.

Para conseguir determinar los efectos de la temperatura en el creep ferroelástico de  $\text{LaAlO}_3$ , en el presente trabajo se tienen por objetivos específicos fabricar muestras del material capaces de ser sometidas a ensayos de compresión, obteniendo así curvas de esfuerzo-deformación mediante el uso de modelos matemáticos, además de medir la deformación de las muestras con un sistema de correlación de imágenes digitales (DIC) para obtener resultados más precisos, con menores requerimientos de aislación ante vibraciones y con ausencia de contacto directo con las muestras.



## **1.1. Objetivos**

### **1.1.1. Objetivo General**

Caracterizar el comportamiento ferroelástico exhibido por la perovskita  $\text{LaAlO}_3$  bajo el efecto de la temperatura.

### **1.1.2. Objetivos Específicos**

- Fabricar muestras de  $\text{LaAlO}_3$ .
- Obtener curvas de esfuerzo-deformación y creep del material mediante ensayos de compresión a diferentes cargas y temperaturas.
- Analizar el creep ferroelástico exhibido por la perovskita  $\text{LaAlO}_3$ .

# Capítulo 2

## Antecedentes

### 2.1. Materiales cerámicos y aplicaciones

Los materiales cerámicos son aquellos que pueden ser una combinación entre un elemento metálico y un material no metálico inorgánico (por ejemplo, los óxidos, carburos, nitritos, sulfuros, fluoruros, etc.). Los materiales cerámicos pueden formarse como monocristales en películas delgadas (por ejemplo, el nitruro de galio en los láseres) o nanotubos (como el nitruro de boro o carbono). Se pueden fabricar componentes por medio de la sinterización de polvos para herramientas de corte, como el carburo de tungsteno, o pueden ser soplados para conferirles formas por medio de calor y herramientas de modelado, como los vidrios.

Estos materiales definidos como sólidos inorgánicos no metálicos poseen diversas aplicaciones en el mundo de la ciencia e ingeniería, así como también en las aplicaciones más cotidianas, desde la construcción y mecánica estructural con el concreto, el vidrio y loza de muebles de baño, hasta aplicaciones químicas y eléctricas, destacando funciones dieléctricas, aislantes, magnetismo, catalizadores, etc. (Askeland, 2015)[1]

Dentro de todas estas aplicaciones surge con gran interés el uso de materiales cerámicos en celdas de combustible de óxido sólido. Una pila o celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de reacción directamente en energía eléctrica. Para ello, es necesario el suministro de combustible y oxidante en sus electrodos. El resultado de la reacción es la producción de agua y energía eléctrica. El agua abandona la célula a través de los electrodos y la corriente eléctrica lo hace mediante un circuito externo.

En la figura 2.1 se puede observar de forma esquemática las reacciones que se producen en una pila de combustible genérica cuando el combustible es hidrógeno y el oxidante es oxígeno puro:

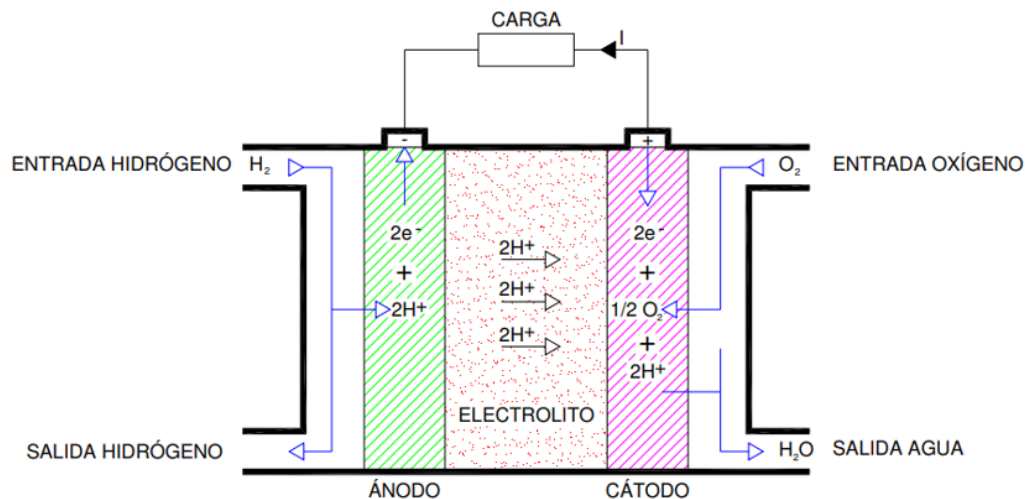


Figura 2.1: Funcionamiento genérico de una celda de combustible (Gómez González , 2008)[2]

En el ánodo se produce el proceso de oxidación del combustible, y en el cátodo el oxidante consume los iones positivos del electrolito y los electrones generados en el ánodo (proceso de reducción).

La celda de combustible se compone de distintos elementos como lo son el electrolito, el cual se encarga de transportar los iones producidos en las reacciones de oxidación y reducción, desde un electrodo a otro, de manera que se cierre el circuito eléctrico. También están los electrodos, compuestos por el cátodo (polo positivo) y el ánodo (polo negativo), los cuales proporcionan una superficie donde pueda tener lugar la ionización o des ionización de los gases y líquidos que intervienen en las reacciones electroquímicas. Estos electrodos poseen una función catalítica que juega un rol importante en la pila de combustible cuanto más baja sea la temperatura de funcionamiento, puesto que la velocidad de las reacciones de ionización aumenta con la temperatura.

Los materiales empleados en la fabricación de las pilas de combustible deben de cumplir los siguientes requisitos:

- Capacidad para el transporte de cargas eléctricas (electrones en los electrodos y iones en el electrolito). Estabilidad química a largo plazo en ambientes oxidantes y/o reductores.
- Resistencia mecánica estructural. Si el electrodo sirve de soporte al conjunto, no es necesaria una estructura resistente adicional.
- Compatibilidad con las dilataciones térmicas de las capas de material que están en contacto (al menos tres: electrolito, ánodo y cátodo).
- La interconexión entre celdas debe tener alta conductividad eléctrica, estabilidad química y un comportamiento ante deformaciones de origen térmico similar al de los electrodos y el electrolito. Los materiales más empleados son los compuestos basados en lantano, como por ejemplo la cromita de lantano, LaCrO<sub>3</sub>.

En las pilas de combustible de óxido sólido, SOFC, el electrolito está formado por un óxido metálico. La temperatura de operación de las celdas oscila entre 600 y 1.000 °C, condiciones

en las cuales la conducción iónica por el oxígeno toma lugar, transportando las cargas del cátodo al ánodo. (EG&G Technical Services, Inc., 2004)[3]

Teniendo en cuenta lo señalado anteriormente es que cobra especial relevancia el estudio de los materiales cerámicos de los cuales se puede conformar la celda de combustible, que presenten comportamientos mecánicos adecuados en el rango de temperatura en el cual se opera.

## 2.2. Perovskitas

Un tipo de material cerámico que ha cobrado especial relevancia en los estudios para su aplicación en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) en los últimos años, son los que poseen estructura de perovskita. Dicha estructura posee la estequiometría general  $ABX_3$  en donde A es un catión de gran tamaño, B es un catión de tamaño medio y X es un anión presente generalmente como oxígeno, unido a ambos cationes.

La estructura cristalina cúbica ideal de perovskita se muestra a continuación, donde los cationes A están en la esquina del cubo y el catión B en el centro, con iones de oxígeno en las posiciones centradas en las caras.

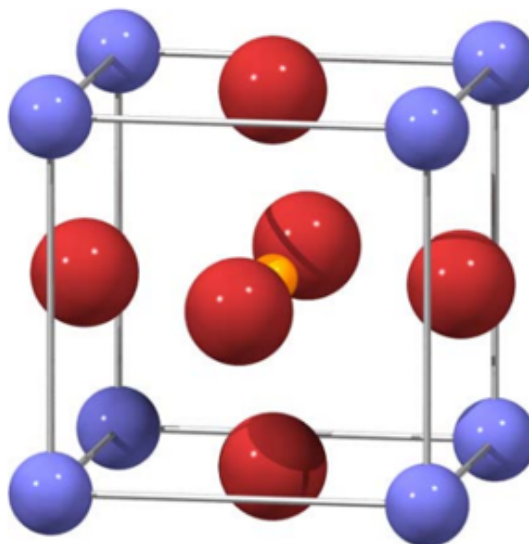


Figura 2.2: Celda unitaria cúbica de perovskita. En azul los cationes A, en amarillo los cationes B y en rojo los aniones de oxígeno representando una estructura octaédrica. (Levy, 2005) [4]

Esta familia estructural es nombrada así debido al mismo nombre de perovskita con el que es conocido el trióxido de calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), que exhibe una estructura cristalina distorsionada ortorrómbica con el grupo espacial  $\text{Pnma}$ , tal como se muestra en la siguiente figura:

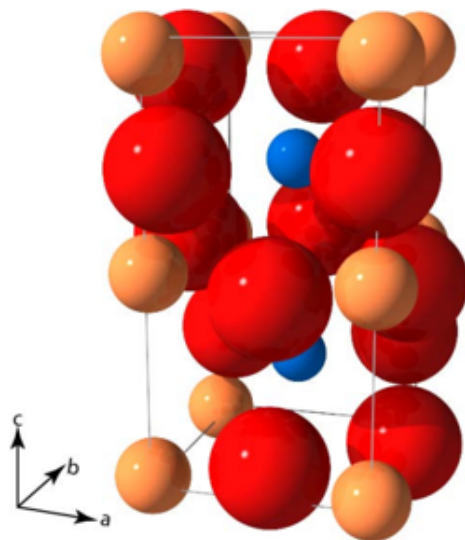


Figura 2.3: Pnma, Celda unitaria ortorrómbica de perovskita. En azul los cationes A, en amarillo los cationes B y en rojo los iones de oxígeno representando la estructura ortorrómbica. (Levy, 2005)[4]

Para las perovskitas  $A+3B+3O_3$  en general la estructura simétrica más observada corresponde a la romboédrica  $R\bar{3}c$  (como es el caso del aluminato de lantano  $LaAlO_3$ ), estructura que involucra la rotación del octaedro  $BO_6$  representado en la figura 2.2 con respecto a la propia estructura cúbica ideal. En la figura siguiente se muestra dicha representación romboédrica:

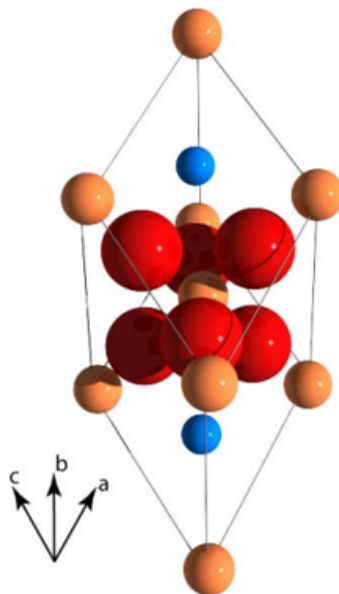


Figura 2.4: Celda unitaria romboédrica de perovskita,  $R\bar{3}c$ . En azul los cationes A, en amarillo los cationes B y en rojo los iones de oxígeno representando la estructura romboédrica distorsionada (Levy, 2005).[4]

Las configuraciones presentadas anteriormente se dan principalmente por el tamaño de los cationes escogidos en la estructura química. En el caso de  $LaAlO_3$ , al hacer un estudio

de su energía de latencia, se observa que al poseer un catión A (átomo La) es muy grande en comparación al catión B (átomo Al), la estructura que arroja la energía de estabilización más baja corresponde justamente la romboédrica distorsionada  $R\bar{3}c$ .

Los materiales con estructura de Perovskita presentan una amplia gama de propiedades y aplicaciones interesantes, las cuales varían dependiendo de los átomos utilizados en su estructura química. Algunas de estas propiedades corresponden a la ferroelectricidad, ferroelasticidad, magnetorresistencia, superconductividad y alto poder térmico. Entre sus aplicaciones se encuentran láseres, diodos emisores de luz, celdas fotovoltaicas y cátodos de celdas sólidas de combustión.

## 2.3. Ferroelasticidad

Los materiales poseen simetría en su estructura, la cual puede cambiar cuando las condiciones ambientales cambian espontáneamente. Cuando un cristal cambia su simetría, se habla de un proceso de cambio de fase. Un material o cristal ferroico, es aquel que presenta al menos un cambio de fase que modifica la simetría direccional del cristal. Los materiales ferroicos presentan diversos fenómenos entre los que destacan el ferromagnetismo, la ferroelasticidad, la ferroelectricidad, entre otros.

Un material ferroelástico, se define por la existencia de 2 o más dominios con posibles orientaciones estables en su estructura, y por la posibilidad de cambiar de una de estas orientaciones a la otra sin difusión, mediante la aplicación de un esfuerzo externo.

Una fase ferroelástica usualmente se forma mediante una fase de transición que reduce la simetría de una fase inicial. Esta fase ferroelástica está sometida a varios esfuerzos espontáneos producidos por la distorsión de la celda unitaria con respecto a la fase inicial. La diferencia en los distintos esfuerzos espontáneos entre las distintas alternativas permite que el esfuerzo externo se acople energéticamente con el estado de esfuerzos del sistema y conduzca un cambio de orientación.

En un cristal ferroelástico, los dominios de diferentes orientaciones pueden coexistir y formar límites gemelos. Al activarse por un esfuerzo externo, esos bordes gemelos se pueden desplazar, resultando en el crecimiento de un estado de orientación a expensas de otro, así como una respuesta de esfuerzo-deformación. (Wadhawan, 2000)[5]

La ferroelasticidad en particular es un fenómeno en el que un material exhibe un comportamiento no lineal e histéresis en la curva de esfuerzo-deformación; y creep a temperatura ambiente. (Araki & Malzbender, 2013)[6]

Los óxidos metálicos de lantano con una estructura de perovskita  $\text{LaMO}_3$  (M: Co, Fe, Al y Ga) y sus óxidos mezclados y dopados como LSCF presentan comportamiento ferroelástico. Estos materiales de perovskita tienen una simetría cúbica a temperaturas elevadas, que cambia a una simetría más baja (romboédrica u ortorrómbica) a temperaturas intermedias y bajas. Para minimizar la energía de deformación, estas transiciones forman diferentes orientaciones de cristal que están separadas por paredes de dominio y restringidas por límites

de grano. La aplicación de tensión externa provoca cambios de orientación y movimiento de las paredes del dominio, lo que da como resultado una deformación del cristal y se refleja de forma macroscópica en un comportamiento no lineal en su respuesta mecánica. (Araki, Takeda, & Arai, 2016)[7]

A continuación, en la Figura 2.5 se presenta la curva típica de esfuerzo deformación asociada a un material ferroelástico:

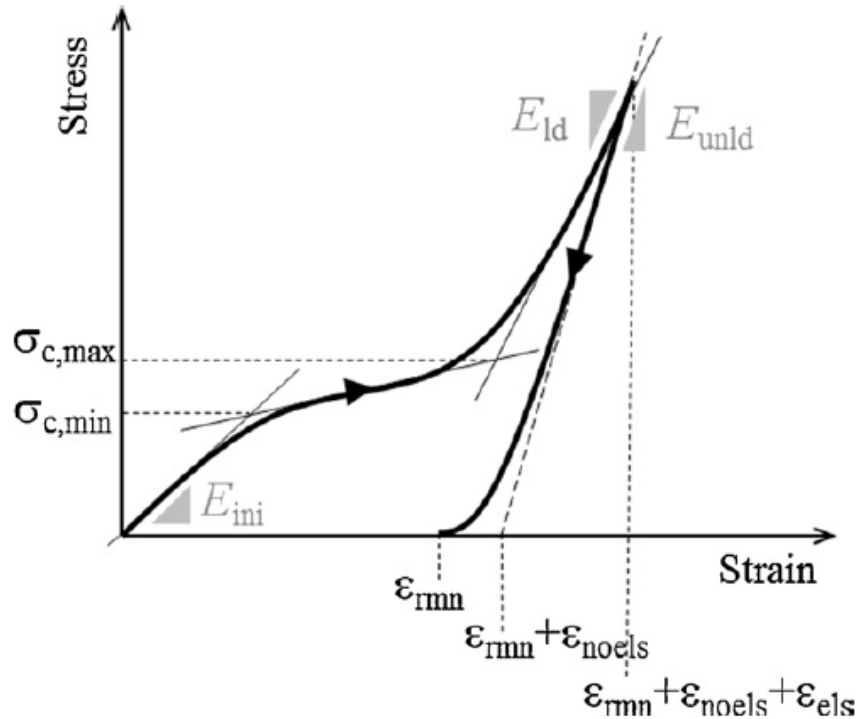


Figura 2.5: Curva típica de Esfuerzo-deformación de un material ferroelástico. El símbolo  $\sigma_c$ ,  $E$  y  $\epsilon$  representan el esfuerzo crítico, el módulo de Young aparente y deformación respectivamente. (Araki & Malzbender, 2013).[6]

En la figura anterior se aprecia que, al comienzo de la carga, se espera que el desplazamiento aumente de forma casi lineal con la tensión. Luego, sobre una tensión crítica  $\sigma_c$ , la deformación tiende a mostrar un aumento progresivo con la tensión aplicada, en este rango algunos dominios ferroelásticos cambian debido al esfuerzo o tensión aplicada.

## 2.4. Creep ferro elástico

### 2.4.1. Termofluencia / Creep

La termofluencia o creep se define como la deformación continua de un sólido en el tiempo, sometido a una carga constante, fenómeno que ocurre a temperaturas altas mayores a  $0.5 T_m$ , siendo  $T_m$  la temperatura de fusión del material.

La deformación por Creep está en función del esfuerzo, la temperatura, el tamaño de grano y su forma, la microestructura y otros parámetros del material. El diagrama de Creep para

aceros en alta temperatura puede dividirse en tres fases diferentes: creep primario, secundario y terciario, en donde se presenta en cada una distintos comportamientos de deformación vs tiempo. En la siguiente figura se ilustran dichas fases.

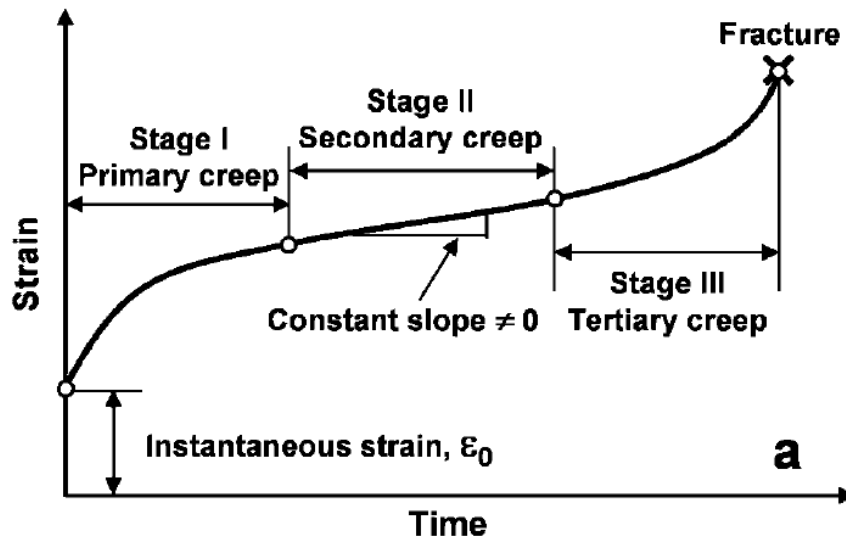


Figura 2.6: Curva de Creep en aceros a alta temperatura. (Lugovy, Slyunyayev, Orlovskaya, Verbylo, & Reece, 2008)[8]

- Fase I: En la primera fase (o creep primario) ocurre una deformación instantánea al principio debido al esfuerzo, a partir de este punto la velocidad de deformación es alta inicialmente, pero disminuye conforme avanza el tiempo, para el mismo esfuerzo constante a alta temperatura. Esto tiene su explicación en el aumento en la densidad de dislocaciones debido a la deformación, en muchos materiales la dislocación entre granos se forma y reduce el tamaño de granos.
- Fase II: En segunda fase la velocidad de deformación eventualmente alcanza un mínimo y se vuelve constante, la microestructura no varía durante esta etapa, es decir que los efectos de recuperación son concurrentes con la deformación. Esta fase se conoce como fase de creep constante.
- Fase III: En la fase terciaria de creep, la velocidad de deformación nuevamente aumenta, pero esta vez de manera exponencial hasta llegar eventualmente a la fractura de el material. Esto es debido a un fenómeno de unión de grietas internas o vacíos decreciendo el área efectiva del espécimen. Se pierde fuerza rápidamente en esta etapa y se modifica la forma del material permanentemente. (Lugovy, Slyunyayev, Orlovskaya, Verbylo, & Reece, 2008)[8]

#### 2.4.2. Creep Ferroelástico

Como se ha visto anteriormente, un material ferroelástico exhibe comportamientos de deformación no lineal frente a esfuerzos externos, en particular dichos materiales pueden experimentar Creep al ser sometidos a esfuerzos mayores al esfuerzo crítico  $\sigma_c$  descrito en la



figura 2.5 de esfuerzo – deformación. No obstante, el carácter ferroelástico permite que este fenómeno de creep pueda ocurrir incluso a temperatura ambiente si son sometidos a cargas constantes mayores al esfuerzo de cambio de fase.

El comportamiento especial del creep ferroelástico ocurrido en materiales cerámicos ferroelásticos, específicamente en perovskitas, se describe en el estudio de (Lugovy, Slyunyayev, Orlovskaya, Verbylo, & Reece, 2008)[8], donde se muestra que este fenómeno presenta un decrecimiento exponencial en el tiempo, alcanzando un máximo de deformación y llegando a un equilibrio de saturación. Lo anterior se explica debido a la ocurrencia de una saturación en el cambio de fases de los dominios cristalinos cuando el material es sometido a un esfuerzo constante, con lo cual el material deja de deformarse por Creep. Como se muestra en la siguiente figura.

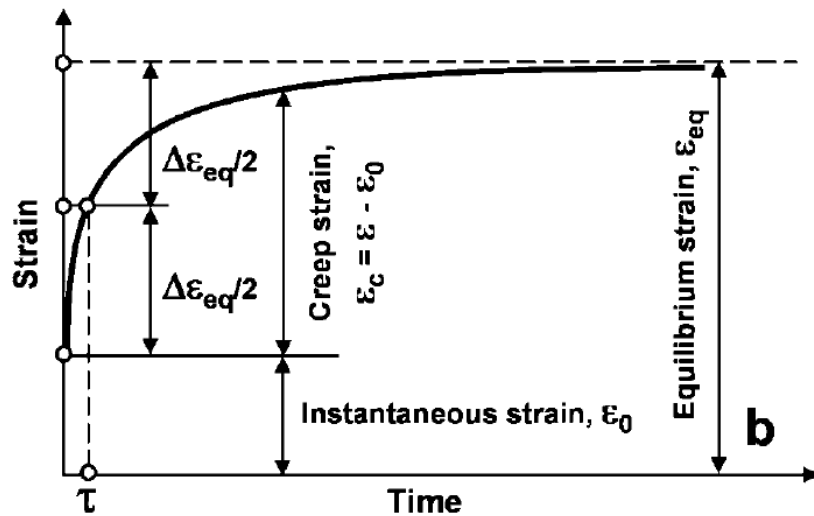


Figura 2.7: Comportamiento de creep en materiales ferroelásticos. (Lugovy, Slyunyayev, Orlovskaya, Verbylo, & Reece, 2008)[8]

Por otro lado, de forma similar al descargar el material en un ensayo de compresión se observa una curva de recuperación de la deformación del material que también presenta un comportamiento amortiguado hasta alcanzar una deformación remanente de equilibrio. Dicha deformación de recuperación es la diferencia entre la deformación instantánea al comienzo de la etapa de tensión constante durante la descarga y la deformación real en cualquier momento.

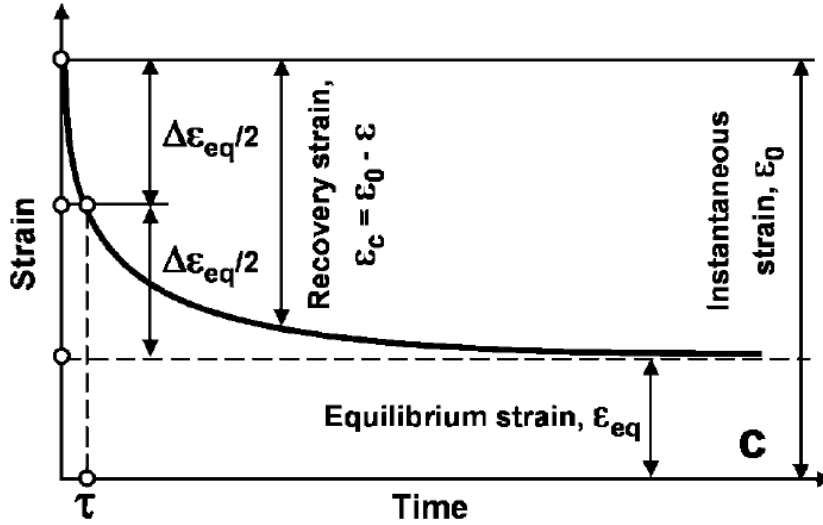


Figura 2.8: Comportamiento de deformación en descarga en materiales ferroelásticos. (Lugovy, Slyunyayev, Orlovskaya, Verbylo, & Reece, 2008)[8]

## 2.5. $LaAlO_3$

Como se ha señalado en capítulos anteriores, el Aluminato de Lantano  $LaAlO_3$  es una perovskita de estructura romboédrica  $R\bar{3}c$  (Fig. 2.4), con ángulo romboédrico  $60.03^{circ}$ , de especial interés de investigación debido a sus posibles aplicaciones tecnológicas en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). Según investigaciones recientes [7], las perovskitas basadas en lantano poseen una buena caracterización electroquímica junto a alta conductividad iónica, posicionándolas como posibles candidatos de uso en materiales de cátodos y electrolitos para SOFCs.

Los pocos estudios que se han realizado sobre el comportamiento mecánico de los óxidos metálicos a base de lantano han informado un comportamiento mecánico atípico, el cual puede ser explicado por el comportamiento ferroelástico reportado en dichas perovskitas como el  $LaAlO_3$ . En particular, el aluminato de lantano ha sido recientemente investigado por su comportamiento no lineal de esfuerzo-deformación a temperatura ambiente (creep ferroelástico), atribuido a su carácter ferroelástico. [9]

### 2.5.1. Ensayo de compresión en materiales ferro elásticos

En este ensayo, un espécimen es sometido a una carga de compresión axial que se incrementa, tanto la carga como la deformación son monitoreadas de forma continua o en incrementos finitos determinando así las propiedades mecánicas. Las propiedades mecánicas que se obtienen con este ensayo incluyen: Límite elástico, límite de elasticidad, módulo de Young y curva esfuerzo/deformación.

El montaje para este ensayo incluye la máquina de compresión, y los distintos soportes que permiten fijar la probeta para que esta no se mueva durante el ensayo, que evite deformaciones sobre dichos soportes ensuciando así las deformaciones medidas, y que pueda controlar el pandeo en la probeta de ser necesario para solo medir la compresión axial.

Medir la respuesta a la deformación durante la aplicación de una carga a alta temperatura es una capacidad clave para determinar las propiedades mecánicas y termo físicas de materiales que se utilizarán a temperaturas elevadas. Para este cometido se opta por la utilización de un sistema de correlación digital de imágenes (DIC) que será explicado más adelante en la sección de metodología.

Por ejemplo, en la figura 2.9 se muestran resultados de distintas compresiones de un una muestra de  $\text{LaAlO}_3$  donde se aplica un ratio de carga entre 0,81 y 1,11 MPa/s a distintas temperaturas (93 K a 553 K), obteniendo una curva de esfuerzo – deformación, demostrando el comportamiento ferroelástico del material.

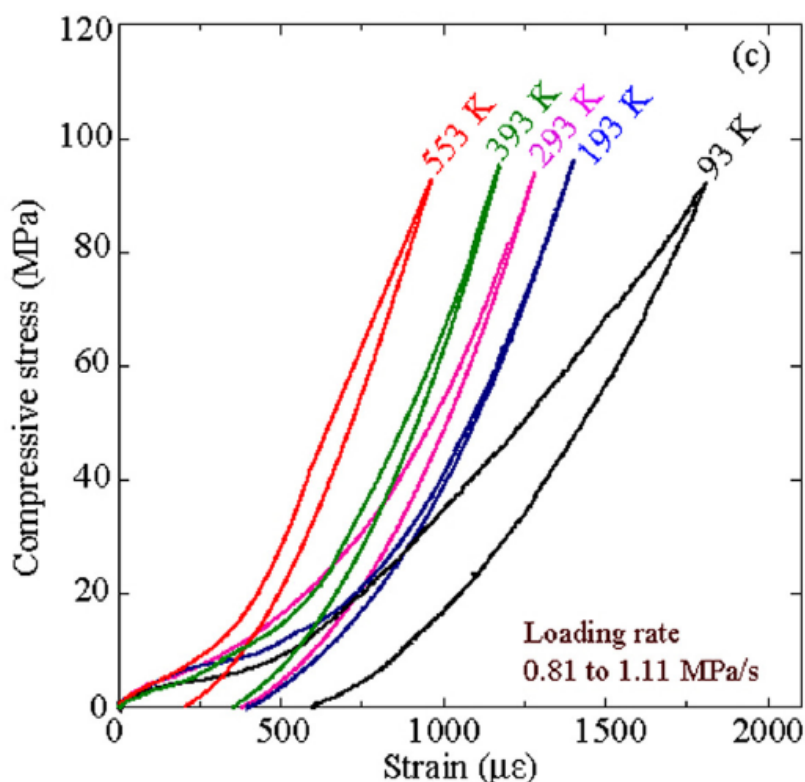


Figura 2.9: Curva de Esfuerzo - Deformación para  $\text{LaAlO}_3$  (Islam, Araki, & Arai, 2017)

## 2.6. Difracción de rayos X de polvos

La difracción de rayos X es una técnica utilizada para analizar la estructura de materiales cristalinos. La 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. (Askeland, 2015)[1]

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(2\theta) \quad (2.1)$$

A partir un patrón de líneas de difracción obtenido mediante este método, y conociendo la longitud del haz de rayos X, es posible obtener parámetros de del material como la distancia interplanar, estructuras cristalinas e índices de plano. Con un posterior refinamiento de los datos obtenidos, mediante un software como *X'Pert HighScore Plus*, es posible efectuar una comparación del patrón de difracción obtenido mediante la difracción, con un perfil teórico, y así comprobar que el material fabricado corresponde al material deseado.

Para el caso de las perovskitas basadas en lantano (entre ellas  $\text{LaAlO}_3$ ), Araki et al, 2016 [7] nos presenta la forma de perfiles teóricos, los cuales están en la base de datos del software previamente señalado, con los cual se podrá hacer la comparativa con lo medido.

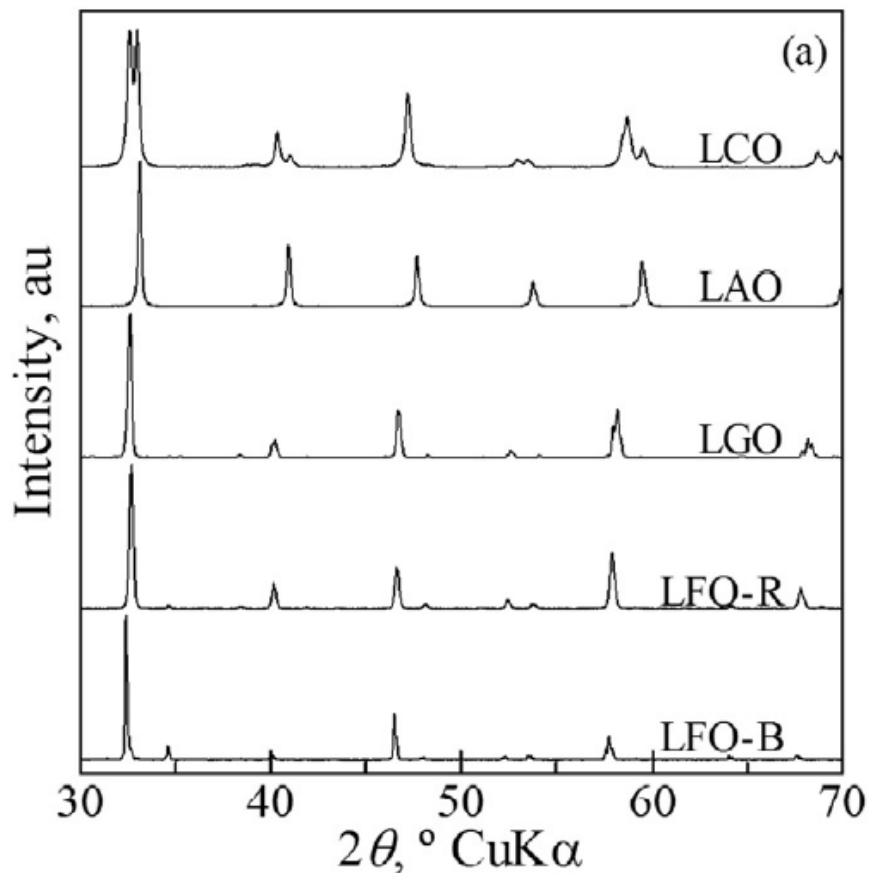


Figura 2.10: Patrones de difracción de distintas perovskitas basadas en lantano, entre ellas  $\text{LaAlO}_3$  representado por las siglas *LAO* (Araki, Takeda & Arai, 2016) [7]

# Capítulo 3

## Metodología

En el presente estudio se realizan ensayos de compresión en barras de  $LaAlO_3$ , en los cuales se mide su deformación durante un periodo de tiempo, mientras son sometidas a esfuerzos y temperaturas constantes, con el objetivo de analizar y caracterizar el efecto de las temperaturas utilizadas en el creep ferroelástico del material.

A continuación, se presenta de manera detallada y ordenada la metodología a seguir para lograr los objetivos del estudio.

### 3.1. Fabricación de muestras $LaAlO_3$

#### 3.1.1. Síntesis Sol-Gel

Para la creación de polvos de  $LaAlO_3$  se utiliza el método de síntesis Sol-Gel, el cual consiste en disolver pesos específicos de nitratos metálicos hidratados ( $La(NO_3)_3 \cdot 6(H_2O)$  y  $Al(NO_3)_3 \cdot 6(H_2O)$ ) en agua destilada, todo esto depositado en un vaso de precipitado con un agitador magnético en su interior. Los nitratos metálicos disueltos se trasladan a otro vaso de precipitado con agitador magnético de mayor volumen, donde se les añade ácido cítrico y etilenglicol, los cuales son ligantes orgánicos. A continuación se presenta la receta con las cantidades necesarias de cada elemento para formar el compuesto  $LaAlO_3$ .

Tabla 3.1: Precursores para síntesis de  $LaAlO_3$

Precursor	Relación Molar	Mw (gr/mol)	Cantidad usada (gr)
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	1	375,13	12,5043
$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	1	433,01	14,4337
Citric Acid ( $C_6H_8O_7$ )	1,67	192,12	6,4
Ethylene Glycole ( $C_2H_6O_2$ )		62,1	3,2

Una vez preparada la mezcla, se calienta a 90 °C hasta formar gel (proceso llamado gelificación). El gel obtenido se muele y se mete a un horno a 300°C durante 10 horas. El polvo obtenido se muele y se coloca en un crisol para ser calcinado a 900°C durante 5 horas. Una vez enfriado el polvo a temperatura ambiente, se guarda en cápsulas para su almacenamiento y posterior derivación hacia el análisis de rayos X.

### 3.1.2. Caracterización de estructura cristalina mediante DRXP

Para la caracterización estructural de los polvos de  $\text{LaAlO}_3$  obtenidos se utiliza el método de difracción de rayos X (DRX). Este método consiste en arrojar un haz de luz sobre la muestra, registrando los ángulos en que el haz de luz es difractado. Mediante la Ley de Bragg es posible obtener el espacio inter planar “d” de los planos cristalinos de la muestra a partir la longitud de onda  $\lambda$  y el ángulo de difracción  $\theta$ . La Ley de Bragg se describe con la siguiente ecuación:

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (3.1)$$

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.

### 3.1.3. Adición de PVA a polvos de $\text{LaAlO}_3$

Este paso intermedio en la metodología se decide aplicar en la segunda producción de muestras de  $\text{LaAlO}_3$ , ya que como se muestra más adelante en la sección de resultados, las muestras fabricadas en la primera tanda presentan fracturas durante los ensayos de compresión, con una porosidad promedio elevada del 40 %. Para disminuir la posibilidad de falla por fractura en los ensayos, se decide aplicar alcohol de polivinilo (PVA) en solución acuosa a los polvos de  $\text{LaAlO}_3$ , actuando como aglutinante o pegamento para consolidar la mezcla de mejor manera al momento de compactar.

Los pasos para aplicar este pegamento a los polvos en bruto son los siguientes:

1. Medir cierta cantidad de masa de agua destilada y depositarla en un vaso de precipitado (10 o 20 gramos puede ser suficiente).
2. Agregar PVA equivalente a un 2 % de la masa de agua previamente medida para hacer una solución dentro del vaso de precipitado.
3. Agregar un agitador magnético al recipiente y poner a mezclar a una temperatura de entre 90 y 93 °C.
4. Esperar hasta que el PVA se disuelva y quede una solución clara.
5. Medir con una jeringa una masa de la solución equivalente al 5 % de la masa de polvos que se va a utilizar para la compactación de barras.
6. En un mortero mezclar los polvos con la solución de la jeringa, depositando gota a gota, hasta obtener una textura homogénea.
7. Proceder a la preparación de las barras explicado en la siguiente sección. Respecto al proceso de sinterización, es importante intentar ponerlas en el horno lo antes posible, ya que las muestras se pueden secar y desaglomerar.

### 3.1.4. Fabricación barras $\text{LaAlO}_3$

Para la fabricación de muestras, se comienza con  $\text{LaAlO}_3$  en forma de polvo, el cual debe ser compactado en un molde con la forma deseada, inicialmente se busca obtener barras rectangulares de dimensiones cercanas a  $10 \times 5 \times 5$  [mm], cuya masa es calculada de forma previa a la compactación.

Para la compactación, las muestras deben ser colocadas en una matriz de acero de dimensiones  $35 \times 5 \times 5$ , de la cual debido al largo, se podrán obtener posteriormente 3 muestras por compresión.

Dicha matriz es sometida a una carga de compresión uniaxial de 1000 [psi] durante un periodo de 30 segundos, de esta compresión sale la muestra en bloque de las dimensiones señaladas, la cual es sometida posteriormente a una compresión isostática fría de 274 [MPa] por un periodo de 1 minuto. Para este último proceso se utiliza un pedazo de guante de látex para recubrir la muestra, que se sumerge en un contenedor con aceite en la prensa de presión isostática que permite aplicar compresión en todas las direcciones.

Posteriormente, la muestra grande ya compactada pasa a un último proceso llamado sinterización donde es sometida a temperaturas entre 1500 a 1550 °C, durante 10 horas con una tasa de calentamiento de 200 °C/hora y una tasa de enfriamiento de 30 °C/hora.



Figura 3.1: Muestras después de el proceso de sinterizado

Con las muestras largas obtenidas, se procede a realizar el proceso de corte con sierra borde de diamante a baja velocidad, dado que se buscan muestras con dimensiones de largo aproximadamente 10 [mm], de cada muestra de barra larga se obtienen 3 muestras pequeñas para ensayos.

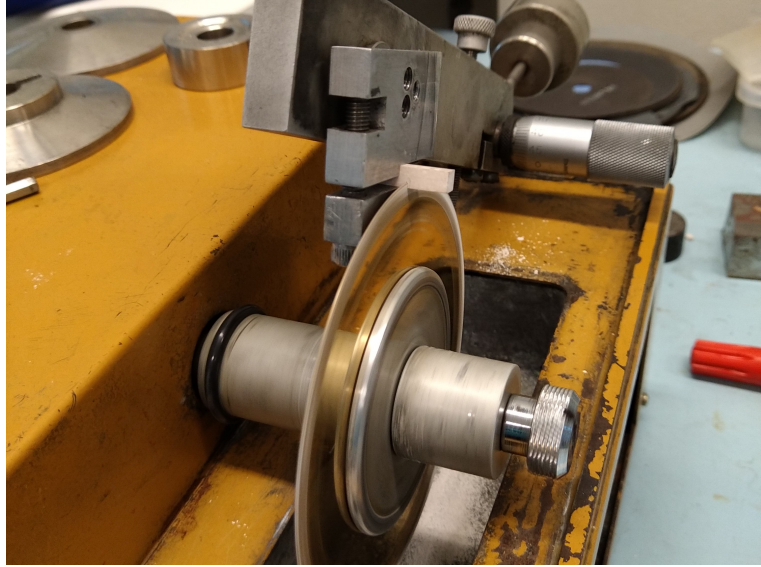


Figura 3.2: Corte en sierra

Para finalizar el proceso de rectificación se deben regularizar las superficies de la muestra que estarán en contacto con la máquina de ensayos. Para esto, se pulen las superficies de contacto, con lijas de número de grano 1000, 1200, 1500 y 2000. De ser necesario un mejor acabado se pueden utilizar lijas con número de grano mayor, hasta lograr una superficie plana y paralela, sin pendientes que puedan afectar al ensayo de compresión.

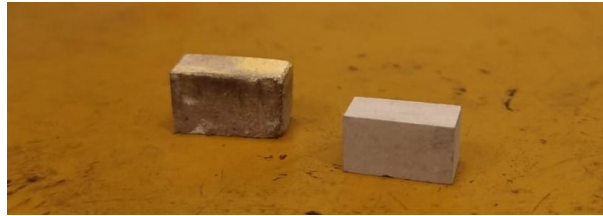


Figura 3.3: Comparación de muestra sin pulir vs muestra pulida



Figura 3.4: Primera producción de muestras cortadas y pulidas de  $LaAlO_3$

### 3.1.5. Obtención de propiedades físicas

Un aspecto de interés a determinar de las muestras construidas es la porosidad, propiedad que muestra incidencia en el comportamiento mecánico de los materiales ferro elásticos [7]. El porcentaje de porosidad depende de la densidad, por lo cual es necesario medir la masa y el volumen de las muestras. Es entonces que la densidad real se calcula como sigue:

$$\rho_R = \frac{m}{V} \quad (3.2)$$



En donde:

- $m$ : Masa medida de la muestra [gr]
- $V$ : Volumen medido de la muestra [ $cm^3$ ]

Con esto, el porcentaje de porosidad se calcula de la siguiente manera:

$$P_R = 1 - \frac{\rho_R}{\rho_T} \quad (3.3)$$

Donde:

- $\rho_R$ : Densidad real (medida) de la muestra [ $\frac{gr}{cm^3}$ ]
- $\rho_T$ : Densidad teórica de  $LaAlO_3 = 6,37$  [ $\frac{gr}{cm^3}$ ] [10]

### 3.1.6. Pintado de muestras

Para la medición de deformaciones en las muestras que son sometidas a esfuerzos durante un periodo de tiempo, es necesario contar con marcas de referencia en la superficie de cada una, en forma de un patrón de moteado, dichas marcas serán capturadas en su desplazamiento en el tiempo mediante imágenes digitales, metodología que se explica en detalle en la sección siguiente.

Tomando en cuenta que los ensayos se realizan a temperaturas altas, llegando a 600 °C, se necesita pintura con resistencia térmica capaz de soportar las condiciones de temperatura de los ensayos. Dada la coloración resultante de las muestras de un color blanquecino (Figura 3.4), se decide utilizar una pintura de coloración oscura para realizar el patrón de moteado buscado, la pintura seleccionada es la Pyro-Paint<sup>TM</sup> 634-SIC, a base de fosfato de aluminio y carburo de silicio. La pintura se muestra en la siguiente figura, dicho material es proporcionado por el Advanced Materials Laboratory (AmLab) del Departamento de Ingeniería Civil Mecánica de la Universidad de Chile.



Figura 3.5: Pyro-Paint<sup>TM</sup> 634-SIC [11]

El método de aplicación de la pintura sobre las muestras es de salpicadura directa, para lo cual se embuten las cerdas de un cepillo de dientes en la pintura, y se realizan movimientos con el dedo posicionado en presión sobre las cerdas y luego liberando el movimiento de las mismas para obtener una salpicadura de pintura.

En este proceso se busca dejar un patrón de moteado uniforme sobre una de las caras laterales de las muestras, con motas lo más pequeñas y uniformes posibles. Para lograr este objetivo es importante practicar primero la salpicadura de pintura sobre otra superficie, con el fin de retirar el exceso de pintura del cepillo y no salpicar con gotas muy grandes de pintura la muestra.

A continuación se muestra cómo debe quedar el resultado del salpicado de pintura de las muestras:



Figura 3.6: Pintado de patrón de moteado mediante salpicadura sobre muestras.

La pintura Pyro-Paint™ 634-SIC necesita de un proceso de secado y curado detallado a continuación:

- Secado a temperatura ambiente por 1 hora.
- Curado a 93 °C por 2 horas.
- Curado a 426 °C por 1 hora



Figura 3.7: Muestras de primera ronda pintadas y listas para ensayar.

## 3.2. Ensayos de expansión térmica y de creep

Con las muestras ya preparadas se prosigue a realizar los ensayos de *creep* a diferentes temperaturas, en un principio desde la temperatura ambiente (20°C aproximadamente) hasta los 600 °C, junto con este ensayo también es posible medir la expansión térmica conforme llega al objetivo en cada caso.

Un ensayo de compresión uniaxial es el seleccionado en esta experiencia para lograr que las muestras de  $\text{LaAlO}_3$  experimenten el fenómeno de *creep*. El equipo que se utiliza para este propósito es la máquina de ensayos ZWICK/ROEL Z100 equipada con una celda de carga Xforce HP de 5 [kN].

Debido a que se desea realizar un ensayo de compresión mientras simultáneamente se aplican temperaturas elevadas, y además debido tamaño pequeño de las muestras con respecto al equipo, estas son situadas entre barras de alúmina ubicadas de manera axial a la dirección de la compresión y ancladas al equipo. En disposición envolvente de dicho sistema compuesto por las barras, se tiene un horno cilíndrico de alta temperatura, que permite calentar y mantener la temperatura exclusivamente alrededor de la muestra sin comprometer otras partes del la máquina de ensayos. De esta manera es posible realizar el ensayo de compresión con distintos valores de temperatura a elección y de manera simultánea.

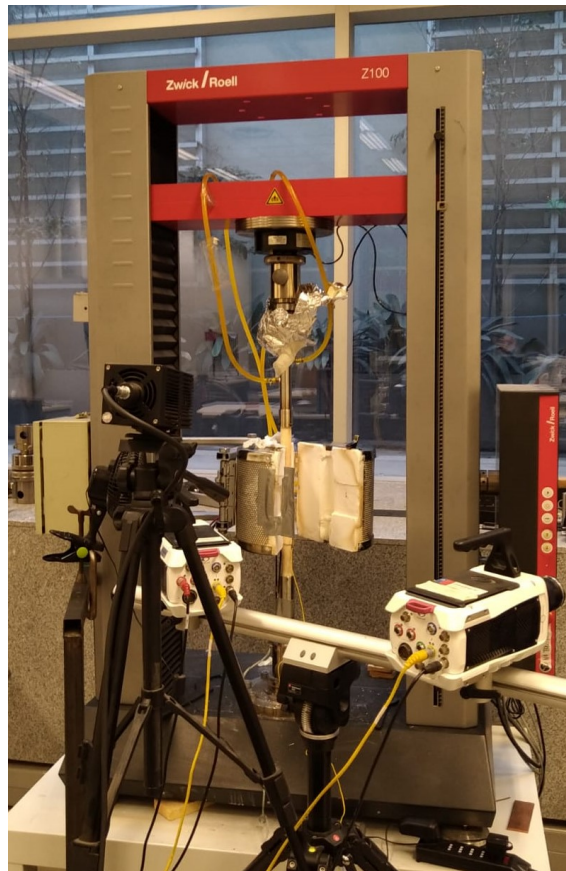


Figura 3.8: Disposición de máquina de ensayos ZWICK/ROEL Z100 con barras de alúmina y horno cilíndrico de alta temperatura abierto para apreciar disposición de la muestra en su interior.

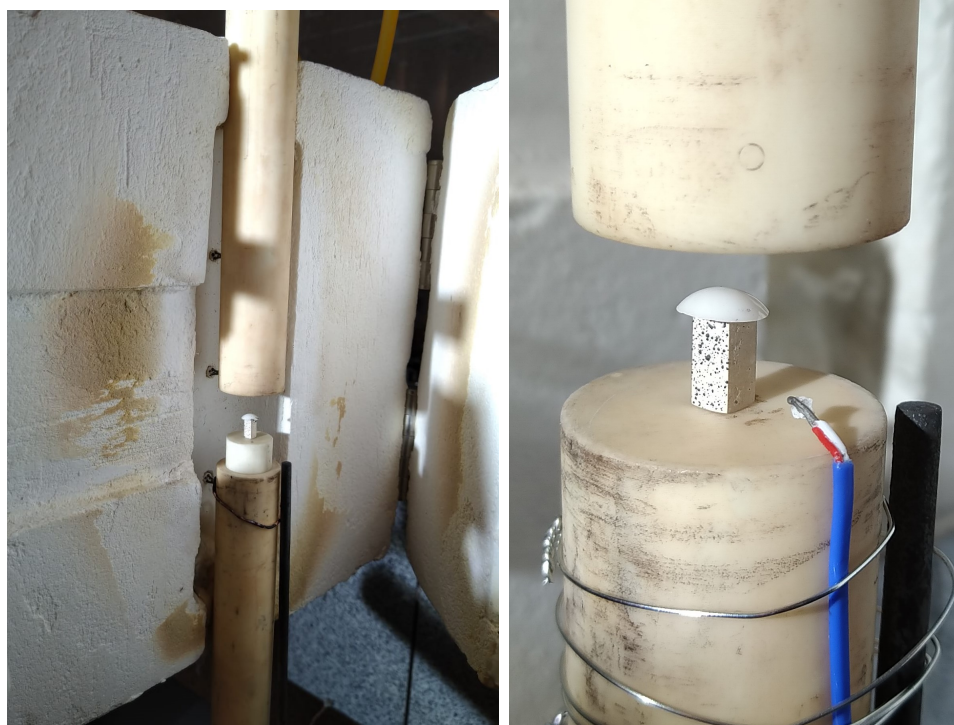


Figura 3.9: Disposición de muestra entre barras de alúmina.

En la figura 3.9, en la imagen de la derecha se aprecia una semiesfera de zirconio dispuesta en la parte superior de la muestra. Este elemento se añade para asegurar que la carga impuesta por la barra superior al bajar, se distribuya de manera uniforme a la muestra, debido a que las barras y sus superficies de contacto paralelas pueden no estar correctamente alineadas, por posibles errores pequeños en la manufactura de los elementos involucrados.

Otros elementos presentes en la imagen derecha de la figura 3.9 son las termocuplas, la de color azul tipo T para bajas temperaturas, la de color plomo tipo K para altas temperaturas, conectadas a un registrador de temperatura de 4 canales para recopilar de manera precisa datos de temperatura en un archivo digital que pueda ser leído para su posterior procesamiento.

Implementos complementarios a mencionar para facilitar el proceso de medición y mejorar los resultados a obtener, corresponden a un ventilador de 5W para atenuar la nube de calor que se forma delante del horno y una mica cerámica delgada y transparente, colocada en la apertura del horno que permite visibilizar la muestra, con el objetivo de aislar la temperatura al interior del horno y cubrir del calor a la cámara del sistema de correlación de imágenes.

Para la adquisición de imágenes, como se ha mencionado anteriormente, se utiliza un sistema de correlación digital de imágenes, compuesto por equipos de adquisición e iluminación, este último ítem debido a la necesidad de una fuente de luz artificial independiente, para evitar cualquier cambio en la intensidad de la luz que puedan afectar los resultados obtenidos. Los equipos corresponden a cámaras Phantom 450 de Dantec Dynamics acompañadas de focos LED Constellation 120, elementos mostrados en la Figura 3.8.

La mica cerámica mencionada anteriormente ayuda a atenuar la nube de calor frente al

lente de la cámara, evitando que se generen distorsiones en el aire que separa la muestra de la cámara, que pueden afectar los resultados induciendo ruido en los datos capturados. Otra función preventiva de la mica cerámica corresponde a la utilización de un filtro pasa banda que disminuye el efecto de radiación de cuerpo negro, emitida por el horno y que pueda afectar la calidad de las imágenes recopiladas.

Los ensayos de creep se realizan a diferentes temperaturas desde una temperatura ambiente de 20°C a una temperatura de 600°C. La carga aplicada a las muestras es de 50 [MPa], con una velocidad de carga y descarga de 120 [N/min], la carga máxima es mantenida por un periodo de 3 horas en un principio, considerando una carga mínima de 5 [N], siguiendo la metodología expuesta por Akbari et al. [12]

Por otro lado, los ensayos de expansión térmica se realizan antes de los ensayos de creep, aprovechando que se debe transitar desde la temperatura ambiental hasta la temperatura objetivo. Para este propósito, se programa el horno de manera que se eleve hasta la temperatura objetivo en un periodo de 1 a 2 horas, luego se mantiene durante 1 hora hasta que se estabilice alrededor de un valor en específico. Durante todo este tiempo se realiza la medición de expansión mediante la adquisición de imágenes.

### **3.2.1. Medición de deformación mediante DIC**

El procedimiento para medir la expansión térmica consta principalmente de monitorear la temperatura sobre las muestras de LaAlO<sub>3</sub> mientras se utiliza un sistema de correlación digital de imágenes (DIC) en el cual se toman fotos de alta resolución en una determinada cantidad de tiempo, con el fin de medir las distribuciones de deformaciones durante el proceso de elevar la temperatura desde las condiciones ambiente hasta el objetivo seteado para cada ensayo (se realizan ensayos a distintas temperaturas de forma ascendente hasta llegar a un ensayo a 600 °C). Con este método, se pueden determinar mapas de deformación bidimensionales (2D) a partir de imágenes digitales registradas de la superficie de una muestra.

El principio básico del método DIC es hacer coincidir patrones de moteado en la muestra antes y después de la deformación. Una cámara de alta velocidad se utiliza para adquirir imágenes de la muestra con patrones de moteado que cubren la superficie. Los patrones de motas se pueden hacer rociando pinturas o derivarse de la textura natural de la superficie de la muestra. Los patrones de moteado posteriormente se registran para su posterior análisis. Normalmente, se elige un subconjunto de píxeles de la imagen no deformada para encontrar su ubicación en la imagen deformada.

En el subconjunto de píxeles escogidos se comprueban las posiciones de estos, tanto de la imagen referencia como la deformada y se calcula una puntuación de similitud (función de correlación) para clasificarlas posteriormente. Luego, el software determina los valores de desplazamiento de los centros de los subconjuntos, lo que produce un campo de desplazamiento completo.

El software ISTRa calcula el desplazamiento de cuadros de píxeles en base a una imagen referencial, este desplazamiento imagen por imagen es el resultado final exportable en formato hdf5, a través del software Matlab es posible llevar esa información a formato .mat y analizar el resultado en este mismo ambiente. Cuando el software ISTRa 4D no puede

calcular el desplazamiento de un cuadro de píxeles (principalmente debido a problemas de desenfoque) guarda los resultados como valores indefinidos, estos resultados se traducen en 'NoN' (Not a Number) en Matlab. Relacionando los datos de temperatura en el tiempo y los datos de deformación, se puede obtener el coeficiente de expansión térmica para el LaAlO<sub>3</sub>.

A continuación, se detalla el procedimiento efectuado para realizar un ensayo de compresión a alta temperatura analizado por medio de correlación digital de imágenes, este ensayo se debe realizar sobre una muestra de LaAlO<sub>3</sub> una carga de 50 [MPa] y a distintas temperaturas hasta llegar a 600 [°C].

1. Se prepara la máquina de ensayos instalando las barras de alúmina verticales.
2. Se ingresa la muestra al interior del horno tubular.
3. Se inicia el software ISTR4 4D y las cámaras Phantom DIC.
4. Se cierra y aísla el horno, y se instala el vidrio de alta temperatura.
5. Se instala el filtro pasa banda, la luz LED y se enciende el ventilador de 5W.
6. Se enfoca la cámara en la pieza al interior del horno y se realiza una calibración con un target predeterminado (accesorio de las cámaras).
7. Se enciende el horno para alcanzar la temperatura objetivo.
8. Alcanzada la temperatura objetivo, se espera aproximadamente una hora para que la muestra alcance uniformidad en su temperatura.
9. Se configura el software ISTR4 4D con una frecuencia de adquisición de 1 [Hz] para la muestra de LaAlO<sub>3</sub>. Se inicia el software TestXpert II para configurar la carga a aplicar por el equipo Zwick/Roell Z100. Se espera que las velocidades de carga y descarga sean de 120 [N/min], las cuales son mantenidas en carga máxima por un periodo de 3 horas, considerando una carga mínima de 5 [N].
10. Se registra el ciclo de carga y descarga por medio del software ISTR4 4D
11. Se guardan los resultados obtenidos, se realiza un análisis por medio del software ISTR4 4D y se exportan los resultados en formato hdf5.
12. Se procesan y analizan los datos por medio del software Matlab

### **3.2.2. Caracterización comportamiento y creep ferro elástico debido a temperatura**

Para las distintas temperaturas y cargas a las cuales se someten las muestras, se caracteriza tanto el comportamiento ferroelástico, como también el creep ferroelástico del material.

Mediante ensayos de compresión se obtienen curvas de esfuerzo-deformación a temperatura y esfuerzo constante durante un periodo de 3 horas. La caracterización es obtenida mediante el método de correlación digital de imágenes visto en la metodología de este estudio, utilizando un modelo matemático programado en Matlab cuyo uso es evaluado para pruebas a temperaturas mayores a las realizadas en estudios previos. El creep ferroelástico es evaluado para la carga máxima aplicada, que corresponde a 50 [MPa], con el objetivo de comparar los comportamientos existentes en el material y sus variaciones.

# Capítulo 4

## Resultados

A continuación, en este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante el trabajo experimental, considerando los siguientes tópicos a tratar: muestras fabricadas y sus propiedades físicas, coeficientes de expansión térmica, curvas de expansión térmica, esfuerzo-deformación, y curvas de creep. Gráficas obtenidas mediante la aplicación del método de correlación digital de imágenes, pudiendo medir la deformación y desplazamiento de las muestras, y posteriormente procesando dichos datos con Matlab.

### 4.1. Fabricación de muestras

Siguiendo los pasos de la metodología, se fabrica una primera tanda de muestras para realizar ensayos, nueve en total, las cuales presentan un porcentaje de porosidad promedio cercano al 40 %, este parámetro se obtiene a partir de la densidad real y la teórica, utilizando la ecuación (3.3). La densidad real se obtiene a partir de las dimensiones medidas de cada muestra (a, b, h), calculando el volumen, y midiendo la masa de cada muestra, para poder relacionar dichos parámetros con la ecuación (3.2). La densidad teórica del  $\text{LaAlO}_3$  por otro lado, corresponde a  $\rho_T = 6,37 \left[ \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \right]$  [10].

Tabla 4.1: Medidas y propiedades físicas de la primera ronda de muestras fabricadas.

Nombre Muestra	a (mm)	b (mm)	h (mm)	Volumen (cm <sup>3</sup> )	Masa (gr)	Densidad Real (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)
LAO1	4,3	4,29	8,32	0,1535	0,6016	3,92	38,5
LAO2	4,39	4,38	8,6	0,1654	0,6694	4,05	36,5
LAO3	4,13	4,11	8,65	0,1468	0,5705	3,89	39,0
LAO4	4,13	4,16	8,33	0,1431	0,5539	3,87	39,2
LAO5	4,29	4,24	8,41	0,1530	0,5817	3,80	40,3
LAO6	3,99	4,03	8,44	0,1357	0,5123	3,77	40,7
LAO7	4,32	4,29	8,56	0,1586	0,622	3,92	38,4
LAO8	4,38	4,37	8,56	0,1638	0,6574	4,01	37,0
LAO9	4,24	4,26	8,46	0,1528	0,6034	3,95	38,0

En la realización de los ensayos de compresión, se producen fracturas en 3 de las muestras fabricadas: LAO1, LAO5 y LAO8; provocando la pérdida de la instancia al no poder obtener datos concluyentes sobre el creep producido. Es por esta razón que, sin ensayar la última muestra LAO9, se decide fabricar una segunda tanda de muestras aplicando el método de adición de PVA descrito en la metodología, con el fin de disminuir la porosidad promedio resultante y poder comprobar si las fracturas anteriores se deben a la alta porosidad inicial.

Tabla 4.2: Medidas y propiedades físicas de la segunda ronda de muestras fabricadas.

Nombre Muestra	a (mm)	b (mm)	h (mm)	Volumen (cm <sup>3</sup> )	Masa (gr)	Densidad Real (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)
LAO10	4,61	4,57	9,14	0,1926	0,8369	4,35	<b>31,8</b>
LAO11	4,46	4,88	8,53	0,1857	0,8232	4,43	<b>30,4</b>
LAO12	4,98	4,68	8,8	0,2051	0,924	4,51	<b>29,3</b>
LAO13	4,67	5,02	7,32	0,1716	0,7819	4,56	<b>28,5</b>
LAO14	4,72	4,5	8,62	0,1831	0,8058	4,40	<b>30,9</b>
LAO15	4,56	5,07	8,01	0,1852	0,8487	4,58	<b>28,1</b>

La segunda tanda de muestras fabricadas presenta porcentajes de porosidades cercanas al 30 % en promedio, bajando de esta forma unos diez puntos porcentuales con respecto a la primera producción.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de los ensayos realizados, correspondientes al monitoreo de expansión térmica y ensayos de compresión uniaxial. El procesamiento en Matlab de la data obtenida desde el programa de adquisición de imágenes ISTR4 4D, comprende la generación de curvas de creep ferroelástico, de esfuerzo deformación y de expansión térmica.

## 4.2. Ensayos de Creep

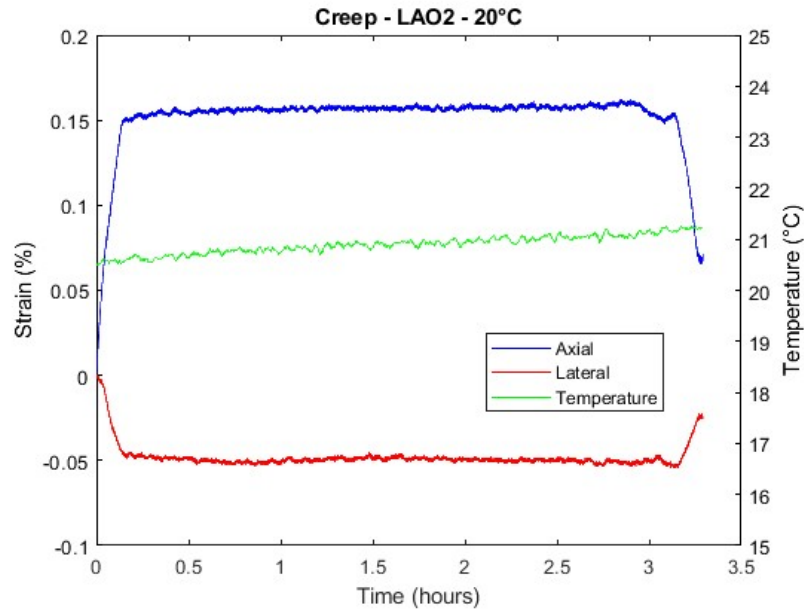
En la experiencia, como se explica en la subsección anterior de fabricación de muestras, se contabiliza la realización de un total de 14 ensayos de creep, de los 15 posibles. Lo anterior debido a que en la primera tanda se fracturan 3 muestras llegando a LAO8, por lo cual se decide no ensayar LAO9 y dar paso a la fabricación de la segunda tanda de muestras. De los 11 ensayos restantes sin fracturas, 5 se descartan por presentar errores en la medición debido a desplazamientos laterales y otros factores. En la sección posterior de análisis, se abordan en más detalle las causas y razones de estos errores en la ejecución de los ensayos.

Es por lo anterior, que a continuación se presentan 6 ensayos que permiten mayor análisis cualitativo y cuantitativo, en orden creciente de temperatura máxima alcanzada. Todos los ensayos de creep constan de una carga constante aplicada de 50 [MPa], junto a un proceso de carga (hasta la carga máxima) y descarga de 120 [N/min] ambos.

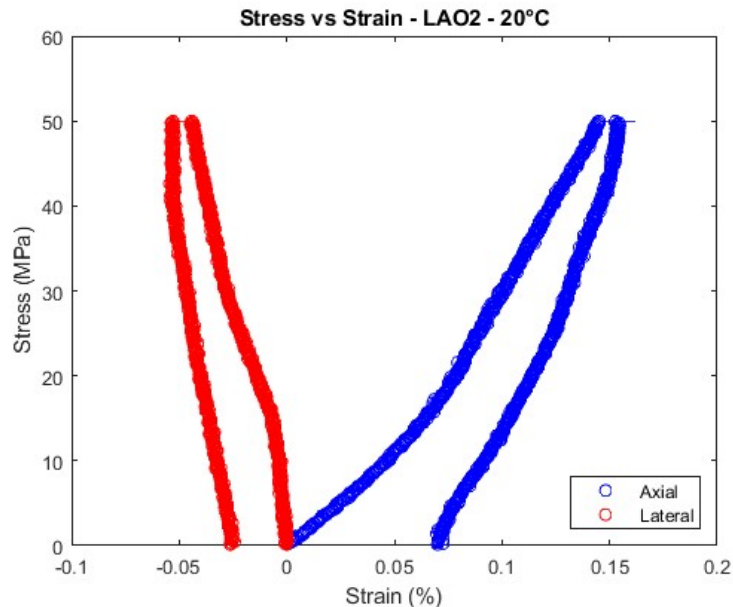


### 4.2.1. Ensayo de Creep: 50 [MPa], 20[°C]

En la siguiente Figura 4.1, se presentan las curvas de creep y esfuerzo-deformación obtenidas en el ensayo de compresión de la muestra LAO2, la cual se somete a un proceso de carga de 120 [N/min] hasta alcanzar un esfuerzo de 50 [MPa], el cual se mantiene constante durante 3 horas, para finalmente someterse a un proceso de descarga de 120 [N/min]. La temperatura a la cual se realiza el ensayo permanece constante en 20 [°C]. No se realiza ensayo de expansión térmica al corresponder a un ensayo a temperatura ambiente.



(a) Gráfico de Creep

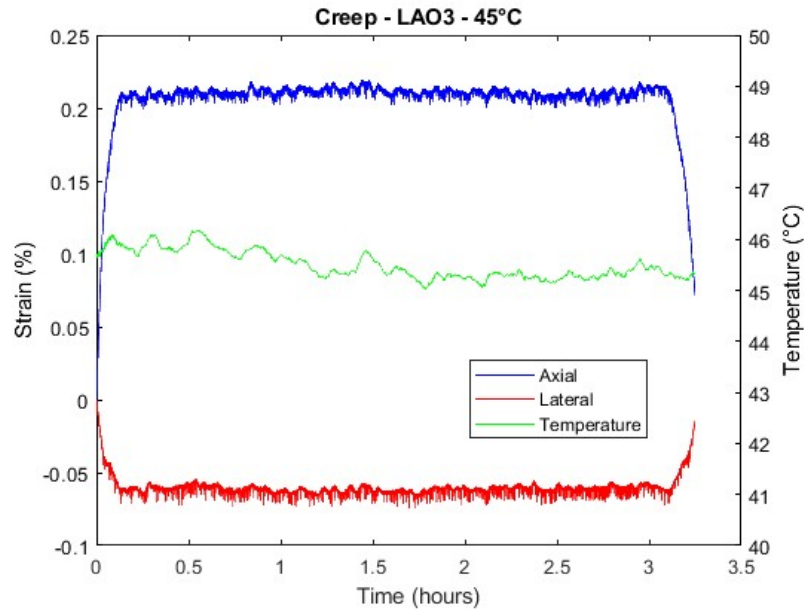


(b) Gráfico de Esfuerzo - Deformación

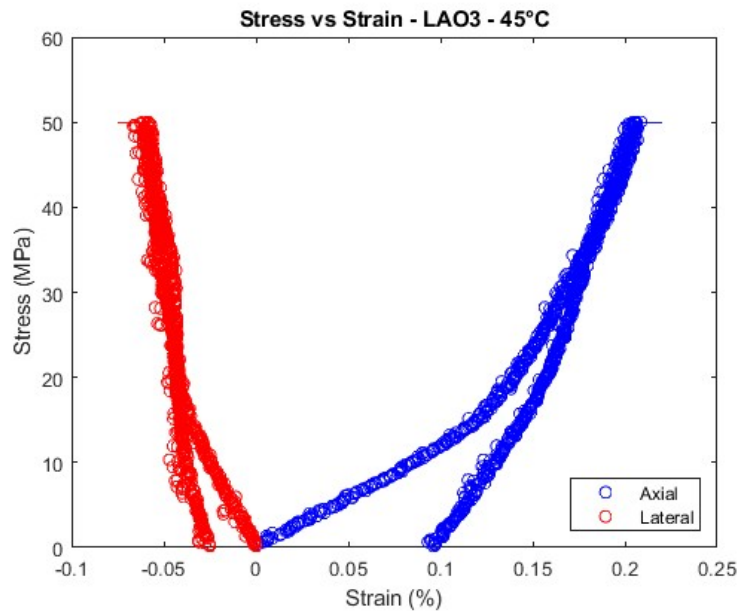
Figura 4.1: Gráficos de (a) Creep y (b) Esfuerzo - Deformación con carga máxima de  $\sigma$ : 50 [MPa] a  $T$ : 20[°C], de muestra LAO2.

#### 4.2.2. Ensayo de Creep: 50 [MPa], 45[°C]

En la siguiente Figura 4.2, se presentan las curvas de creep y esfuerzo-deformación obtenidas en el ensayo de compresión de la muestra LAO3, la cual se somete a un proceso de carga de 120 [N/min] hasta alcanzar un esfuerzo de 50 [MPa], el cual se mantiene constante durante 3 horas, para finalmente someterse a un proceso de descarga de 120 [N/min]. La temperatura a la cual se realiza el ensayo permanece constante en 45 [°C].



(a) Gráfico de Creep

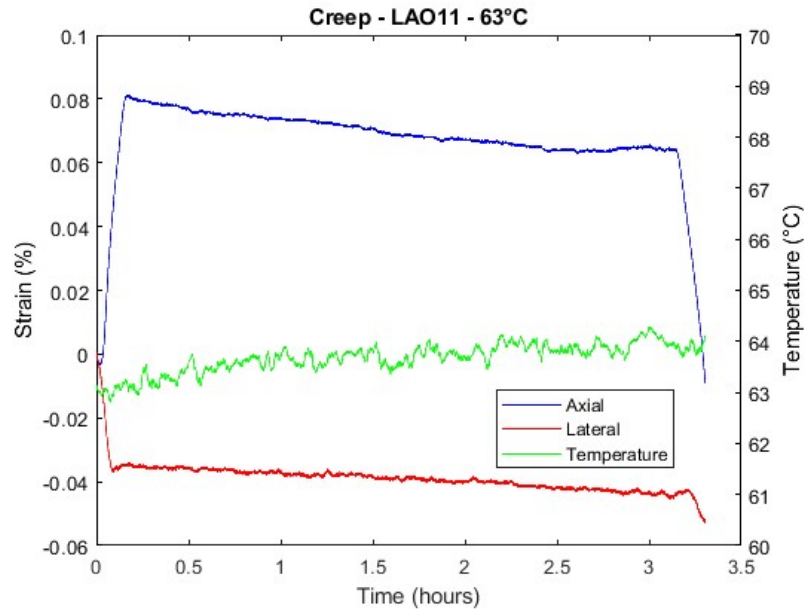


(b) Gráfico de Esfuerzo - Deformación

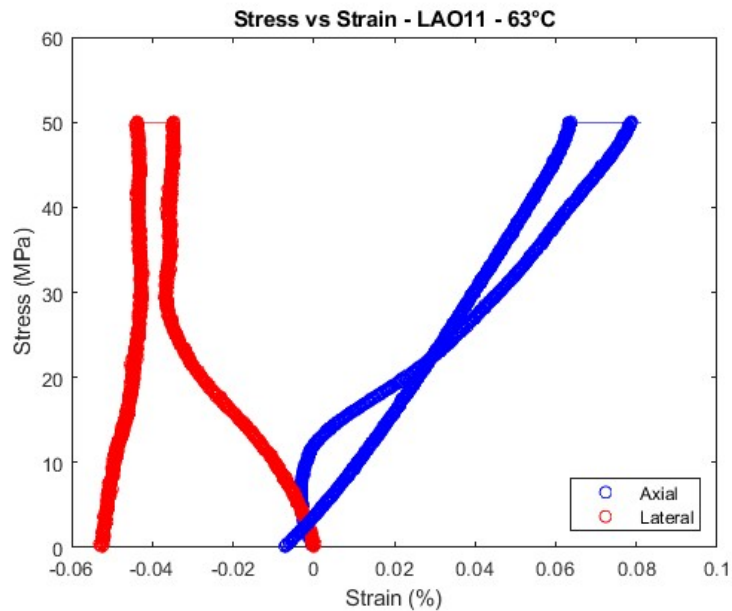
Figura 4.2: Gráficos de (a) Creep y (b) Esfuerzo - Deformación con carga máxima de  $\sigma$ : 50 [MPa] a T: 45[°C], de muestra LAO3.

### 4.2.3. Ensayo de Creep: 50 [MPa], 63[°C]

En la siguiente Figura 4.3, se presentan las curvas de creep y esfuerzo-deformación obtenidas en el ensayo de compresión de la muestra LAO11, la cual se somete a un proceso de carga de 120 [N/min] hasta alcanzar un esfuerzo de 50 [MPa], el cual se mantiene constante durante 3 horas, para finalmente someterse a un proceso de descarga de 120 [N/min]. La temperatura a la cual se realiza el ensayo permanece constante cercana a 63 [°C].



(a) Gráfico de Creep

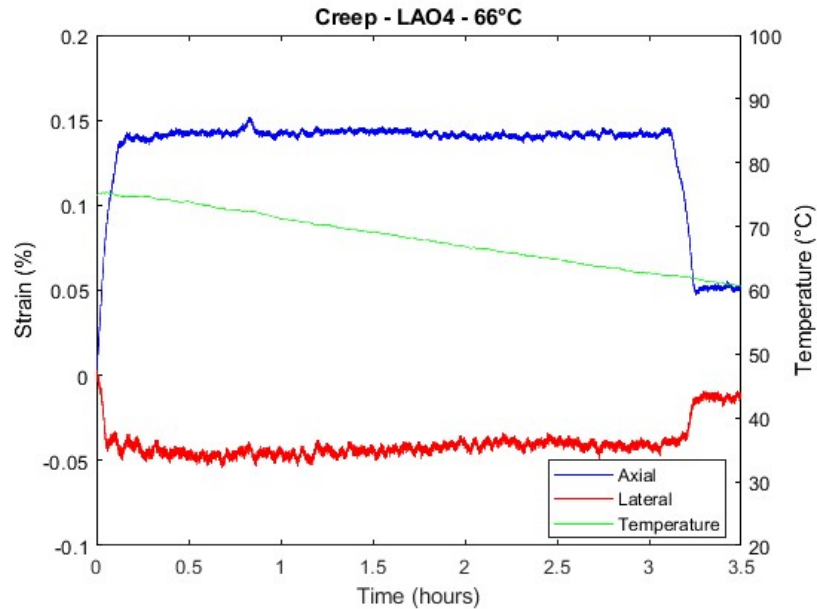


(b) Gráfico de Esfuerzo - Deformación

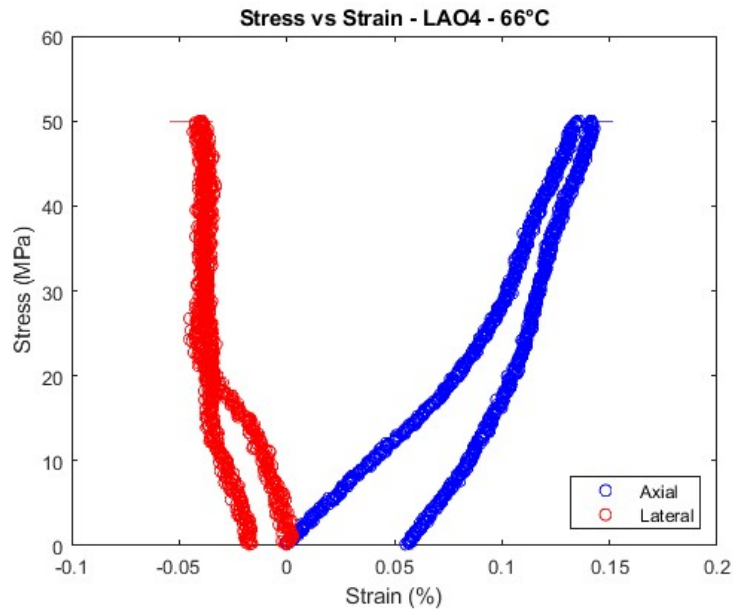
Figura 4.3: Gráficos de (a) Creep y (b) Esfuerzo - Deformación con carga máxima de  $\sigma$ : 50 [MPa] a T: 63[°C], de muestra LAO11.

#### 4.2.4. Ensayo de Creep: 50 [MPa], 66[°C]

En la siguiente Figura 4.4, se presentan las curvas de creep y esfuerzo-deformación obtenidas en el ensayo de compresión de la muestra LAO4, la cual se somete a un proceso de carga de 120 [N/min] hasta alcanzar un esfuerzo de 50 [MPa], el cual se mantiene constante durante 3 horas, para finalmente someterse a un proceso de descarga de 120 [N/min]. La temperatura a la cual se realiza el ensayo permanece constante cercana a 66 [°C]. Se registra además un periodo breve de 15 minutos para medir la recuperación de deformación sin carga.



(a) Gráfico de Creep

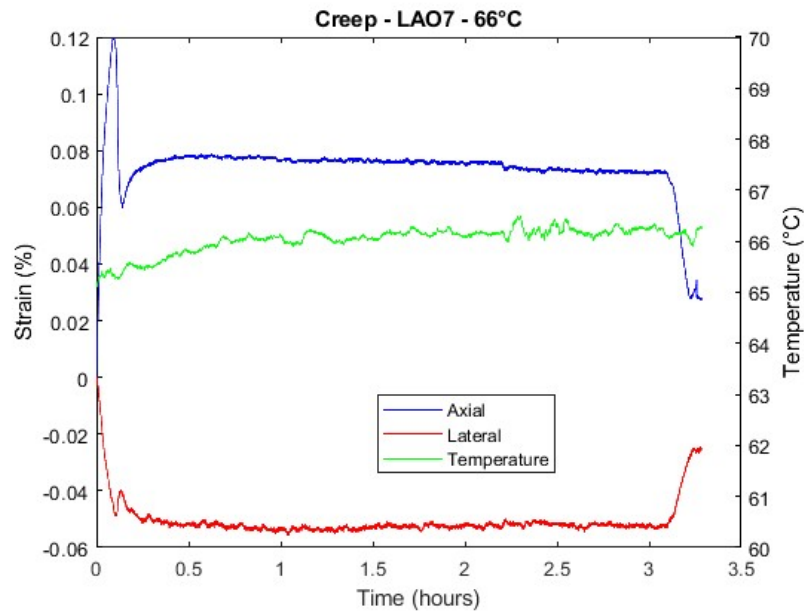


(b) Gráfico de Esfuerzo - Deformación

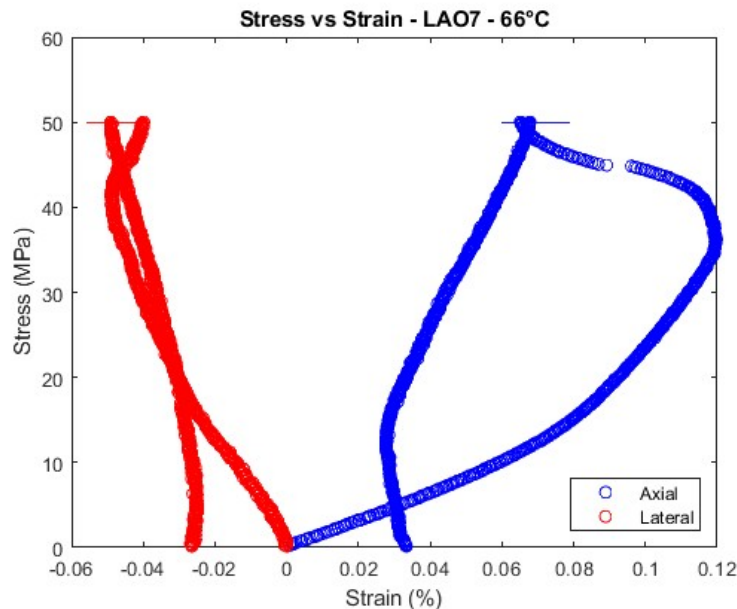
Figura 4.4: Gráficos de (a) Creep y (b) Esfuerzo - Deformación con carga máxima de  $\sigma$ : 50 [MPa] a  $T$ : 66[°C], de muestra LAO4.

#### 4.2.5. Ensayo de Creep: 50 [MPa], 66[°C]

En la siguiente Figura 4.5, se presentan las curvas de creep y esfuerzo-deformación obtenidas en el ensayo de compresión de la muestra LAO7, la cual se somete a un proceso de carga de 120 [N/min] hasta alcanzar un esfuerzo de 50 [MPa], el cual se mantiene constante durante 3 horas, para finalmente someterse a un proceso de descarga de 120 [N/min]. La temperatura a la cual se realiza el ensayo permanece constante cercana a 66 [°C].



(a) Gráfico de Creep

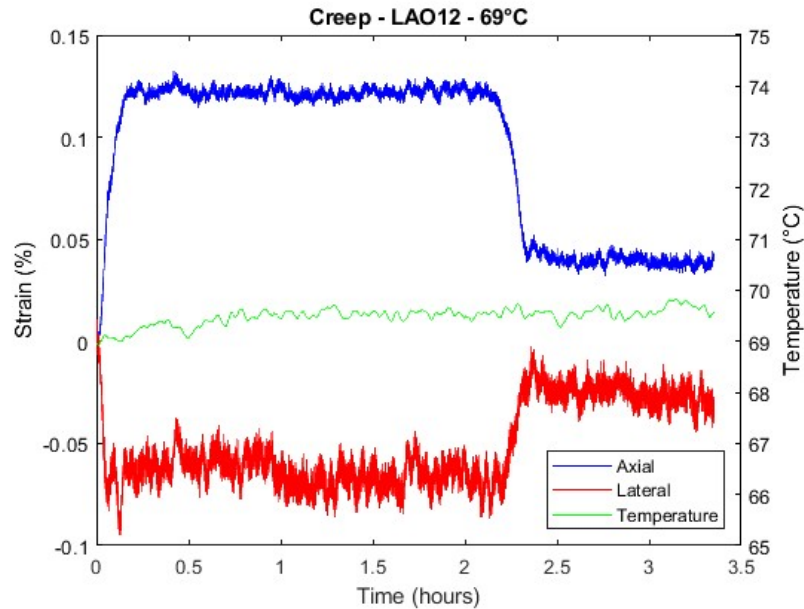


(b) Gráfico de Esfuerzo - Deformación

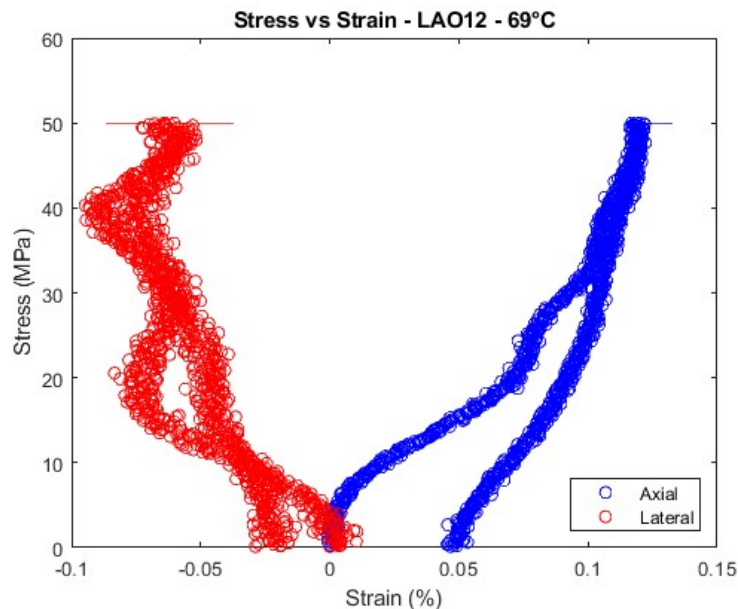
Figura 4.5: Gráficos de (a) Creep y (b) Esfuerzo - Deformación con carga máxima de  $\sigma$ : 50 [MPa] a T: 66[°C], de muestra LAO7.

#### 4.2.6. Ensayo de Creep: 50 [MPa], 69[°C]

En la siguiente Figura 4.6, se presentan las curvas de creep y esfuerzo-deformación obtenidas en el ensayo de compresión de la muestra LAO12, la cual se somete a un proceso de carga de 120 [N/min] hasta alcanzar un esfuerzo de 50 [MPa], el cual se mantiene constante durante 2 horas, para finalmente someterse a un proceso de descarga de 120 [N/min]. La temperatura a la cual se realiza el ensayo permanece cercana a 69 [°C]. Se registra además un periodo de 1 hora para medir la recuperación de deformación sin carga.



(a) Gráfico de Creep

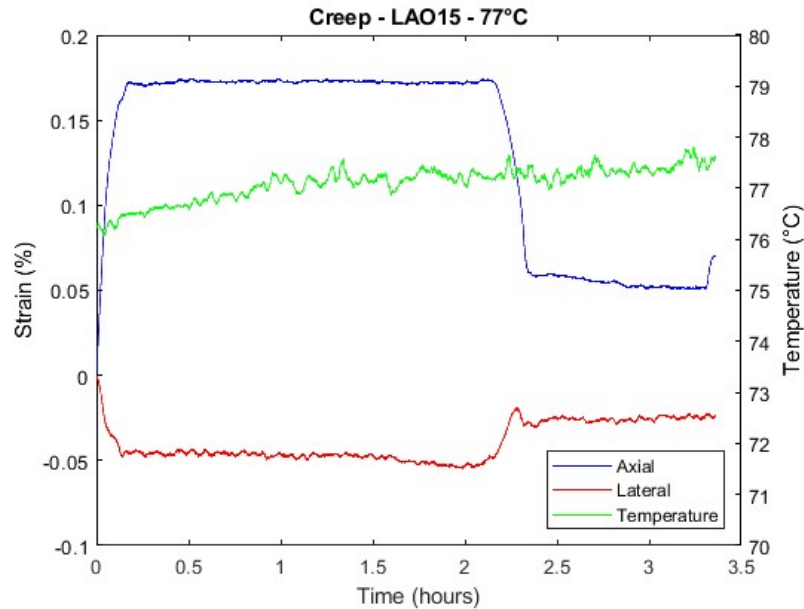


(b) Gráfico de Esfuerzo - Deformación

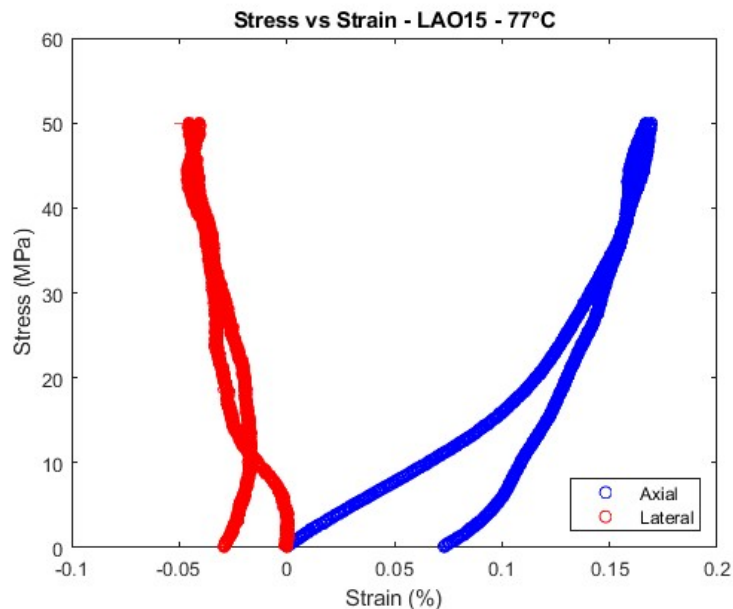
Figura 4.6: Gráficos de (a) Creep y (b) Esfuerzo - Deformación con carga máxima de  $\sigma$ : 50 [MPa] a  $T$ : 69[°C], de muestra LAO12.

#### 4.2.7. Ensayo de Creep: 50 [MPa], 77[°C]

En la siguiente Figura 4.7, se presentan las curvas de creep y esfuerzo-deformación obtenidas en el ensayo de compresión de la muestra LAO15, la cual se somete a un proceso de carga de 120 [N/min] hasta alcanzar un esfuerzo de 50 [MPa], el cual se mantiene constante durante 2 horas, para finalmente someterse a un proceso de descarga de 120 [N/min]. La temperatura a la cual se realiza el ensayo permanece cercana a 77 [°C]. Se registra además un periodo de 1 hora para medir la recuperación de deformación sin carga.



(a) Gráfico de Creep

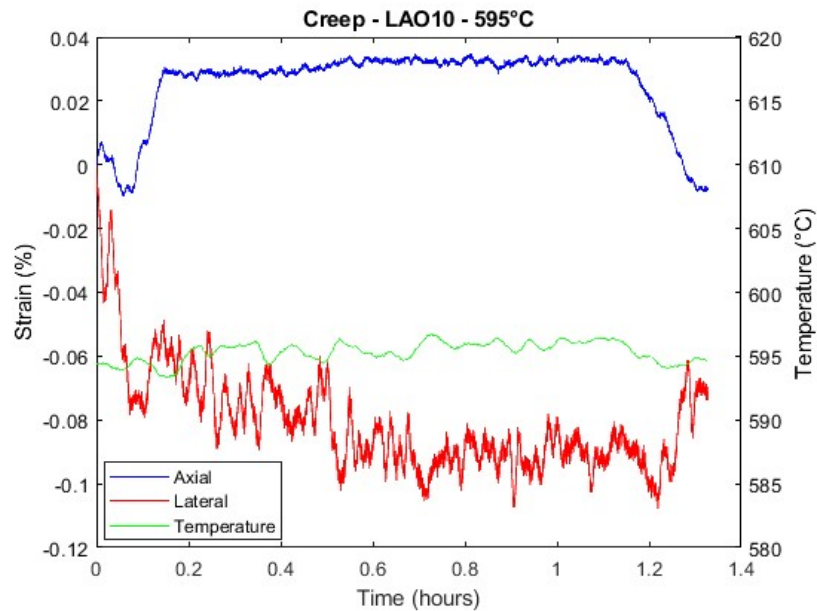


(b) Gráfico de Esfuerzo - Deformación

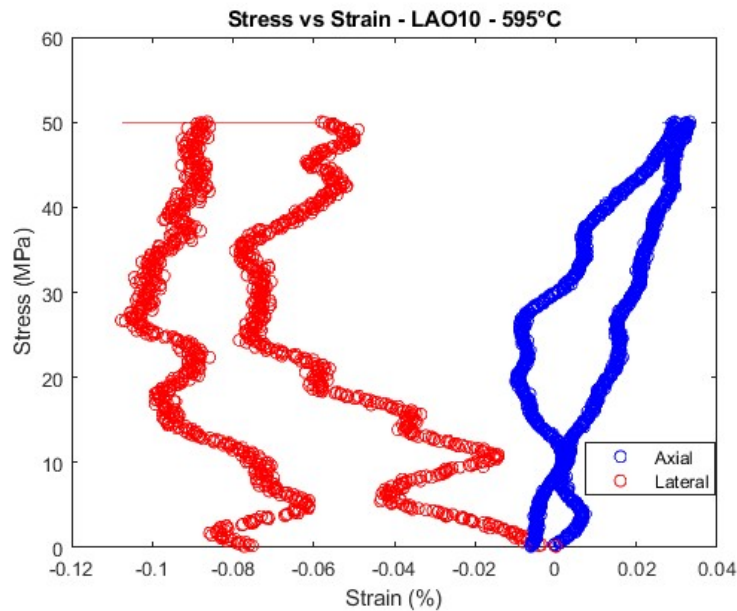
Figura 4.7: Gráficos de (a) Creep y (b) Esfuerzo - Deformación con carga máxima de  $\sigma$ : 50 [MPa] a  $T$ : 77[°C], de muestra LAO15.

#### 4.2.8. Ensayo de Creep: 50 [MPa], 595[°C]

En la siguiente Figura 4.8, se presentan las curvas de creep y esfuerzo-deformación obtenidas en el ensayo de compresión de la muestra LAO10, la cual se somete a un proceso de carga de 120 [N/min] hasta alcanzar un esfuerzo de 50 [MPa], el cual se mantiene constante durante 1 hora, para finalmente someterse a un proceso de descarga de 120 [N/min]. La temperatura a la cual se realiza el ensayo permanece cercana a 595 [°C].



(a) Gráfico de Creep



(b) Gráfico de Esfuerzo - Deformación

Figura 4.8: Gráficos de (a) Creep y (b) Esfuerzo - Deformación con carga máxima de  $\sigma$ : 50 [MPa] a T: 595[°C], de muestra LAO10.



#### 4.2.9. Muestras fracturadas y ensayos descartados

A continuación, se presenta el detalle de el resto de muestras ensayadas que no se pueden considerar para el análisis:

- **LAO1:** Ensayo a T: 600[°C], durante el proceso de carga se fractura, no obstante, se registra la expansión térmica.
- **LAO5:** Ensayo a T: 30[°C], durante el proceso de carga se fractura, no obstante, se registra la expansión térmica.
- **LAO6:** Ensayo a T: 600[°C], muestra se desplaza notoriamente hacia la izquierda durante proceso de carga, por lo que la medición de deformación a partir de imágenes resulta no factible. No obstante, se registra la expansión térmica.
- **LAO8:** Ensayo a T: 600[°C], durante el proceso de carga se fractura, no se registra expansión térmica.
- **LAO9:** Se decide no ensayar esta muestra debido a la probabilidad de fractura que se observa en los ensayos anteriores, presumiblemente por la porosidad elevada de esta primera tanda de muestras. Se decide pasar directamente a la fabricación de una segunda tanda de muestras.
- **LAO13:** Ensayo a T: 600[°C], muestra se desplaza notoriamente hacia la izquierda durante proceso de carga, por lo que la medición de deformación a partir de imágenes resulta no factible. No obstante, se registra la expansión térmica.
- **LAO14:** Ensayo a T: 600[°C], muestra se desplaza notoriamente hacia la derecha durante proceso de carga, por lo que la medición de deformación a partir de imágenes resulta no factible. No se registra la expansión térmica.

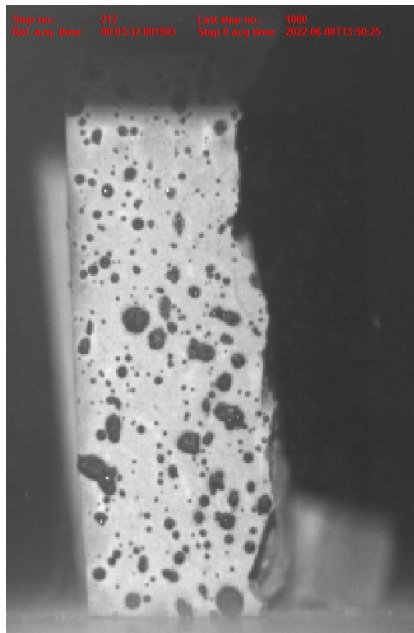
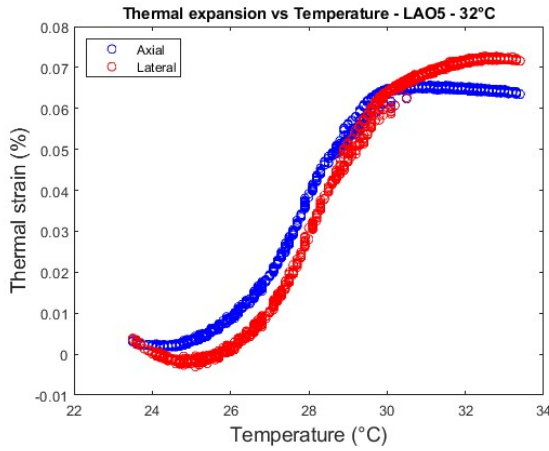


Figura 4.9: Fractura de LAO8 durante fase de carga.  
Porcentaje de porosidad: 37 %

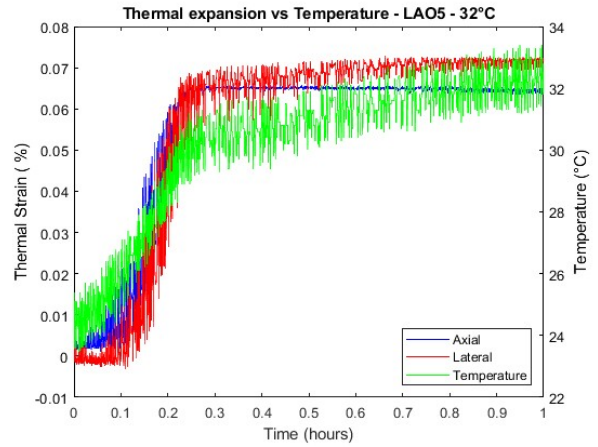
### 4.3. Ensayos de Expansión Térmica

A continuación, se presentan las curvas obtenidas para la deformación por expansión termal en función del tiempo y del aumento de temperatura, para cada una de las muestras señaladas antes, incluyendo las que no cuentan con ensayo de creep válido.

#### 4.3.1. Medición de expansión térmica 32[°C]



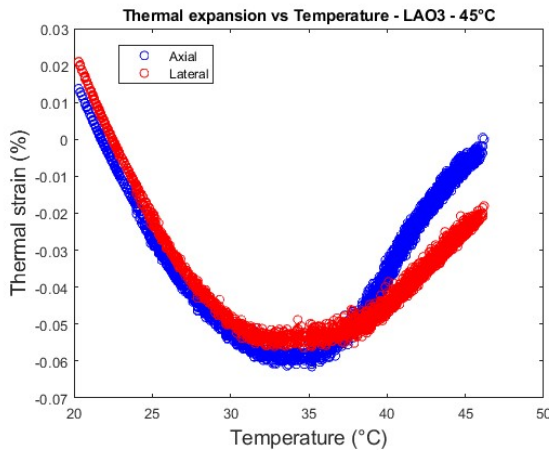
(a) Expansión térmica vs Temperatura



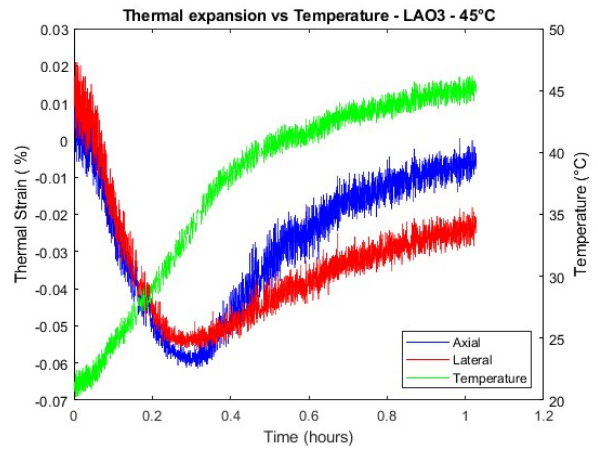
(b) Expansión térmica vs Tiempo

Figura 4.10: Gráficos de Expansión térmica LAO5 a T: 32[°C]

#### 4.3.2. Medición de expansión térmica 45[°C]



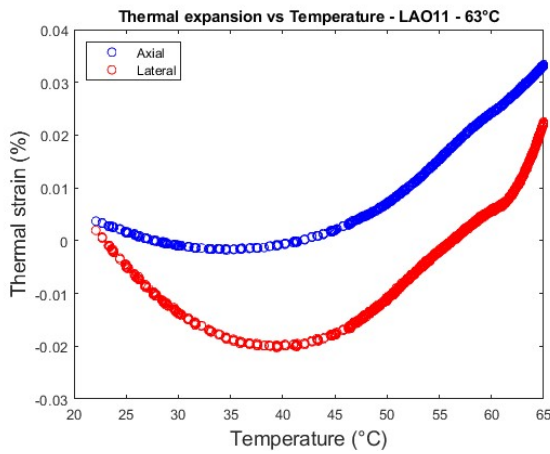
(a) Expansión térmica vs Temperatura



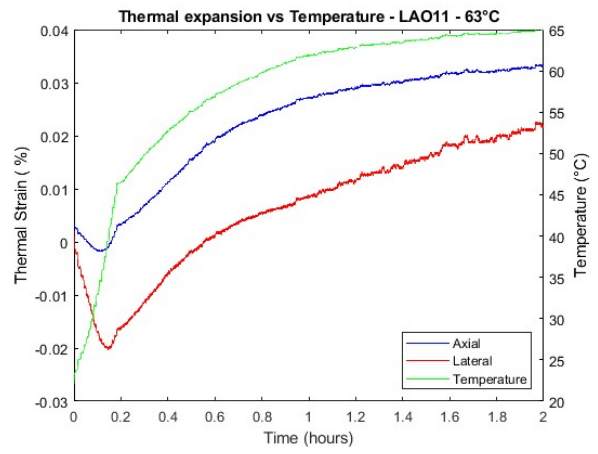
(b) Expansión térmica vs Tiempo

Figura 4.11: Gráficos de Expansión térmica LAO3 a T: 45[°C]

### 4.3.3. Medición de expansión térmica 63[°C]



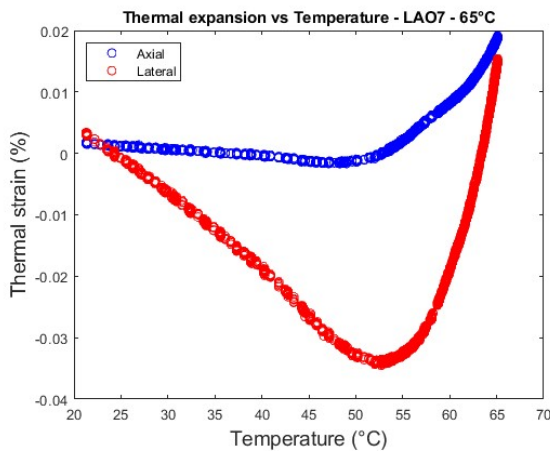
(a) Expansión térmica vs Temperatura



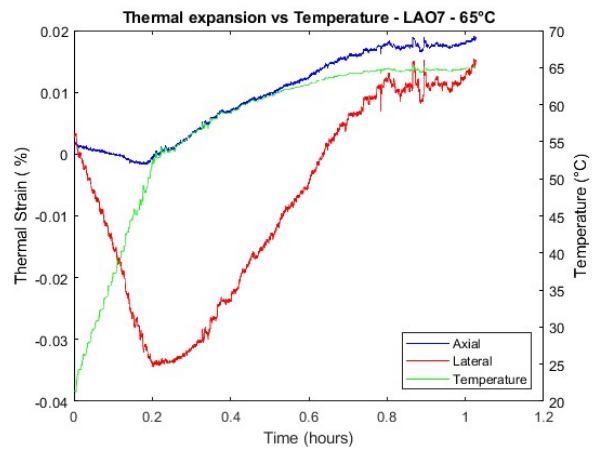
(b) Expansión térmica vs Tiempo

Figura 4.12: Gráficos de Expansión térmica LAO11 a T: 63[°C]

### 4.3.4. Medición de expansión térmica 65[°C]



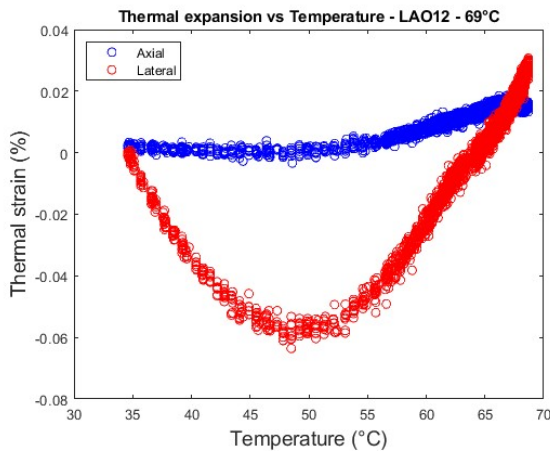
(a) Expansión térmica vs Temperatura



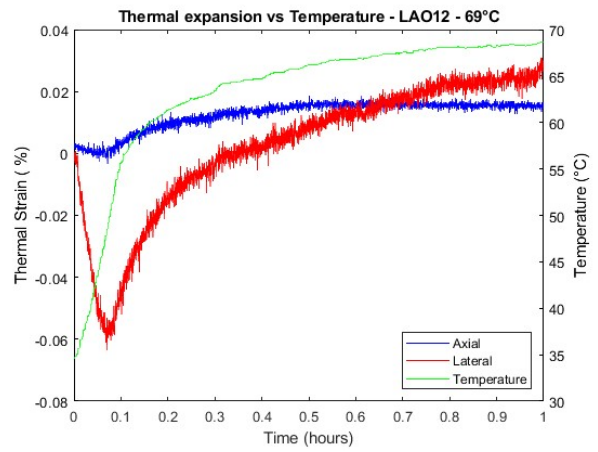
(b) Expansión térmica vs Tiempo

Figura 4.13: Gráficos de Expansión térmica LAO7 a T: 65[°C]

### 4.3.5. Medición de expansión térmica 69[°C]



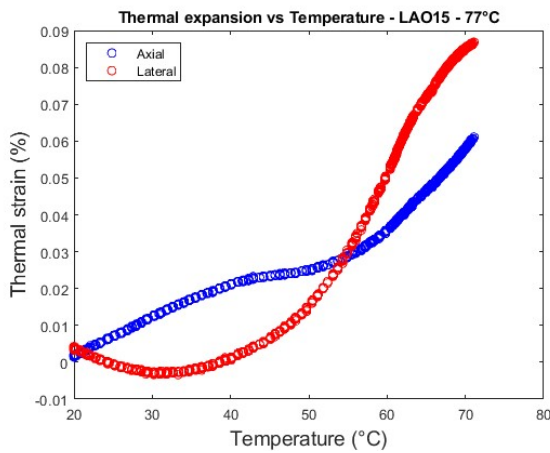
(a) Expansión térmica vs Temperatura



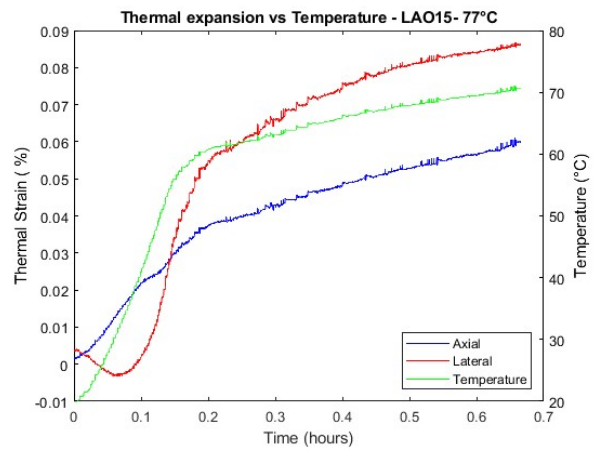
(b) Expansión térmica vs Tiempo

Figura 4.14: Gráficos de Expansión térmica LAO12 a T: 69[°C]

### 4.3.6. Medición de expansión térmica 77[°C]



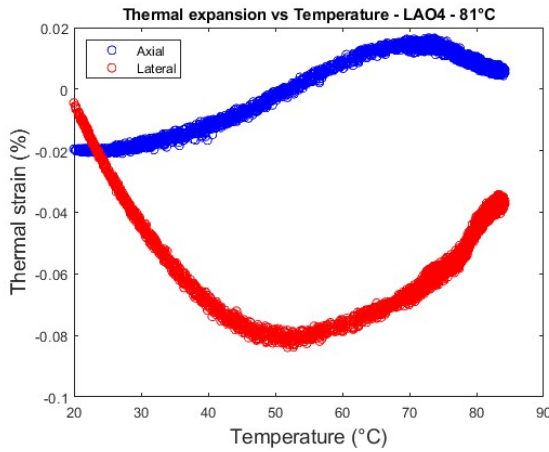
(a) Expansión térmica vs Temperatura



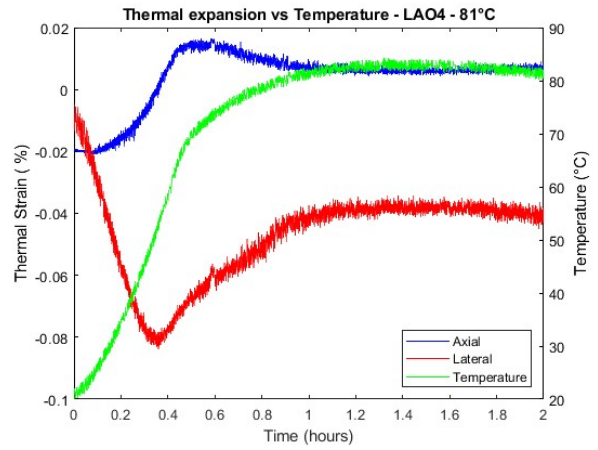
(b) Expansión térmica vs Tiempo

Figura 4.15: Gráficos de Expansión térmica LAO15 a T: 77[°C]

### 4.3.7. Medición de expansión térmica 81[°C]



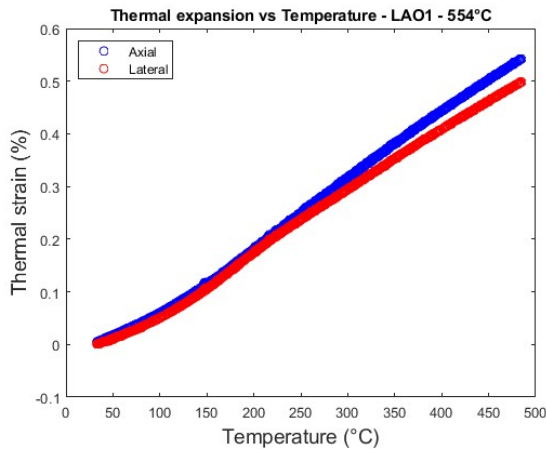
(a) Expansión térmica vs Temperatura



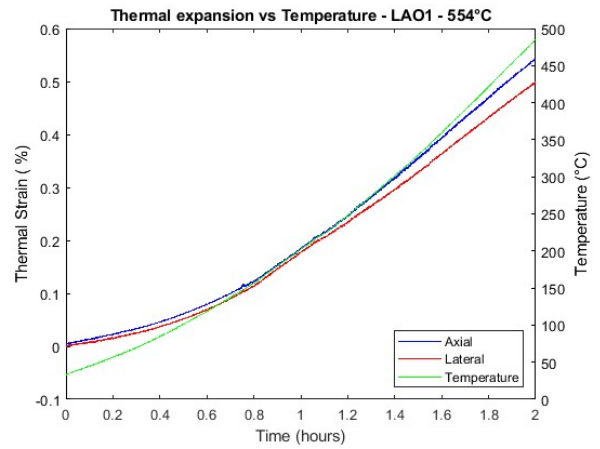
(b) Expansión térmica vs Tiempo

Figura 4.16: Gráficos de Expansión térmica LAO4 a T: 81[°C]

### 4.3.8. Medición de expansión térmica 554[°C]



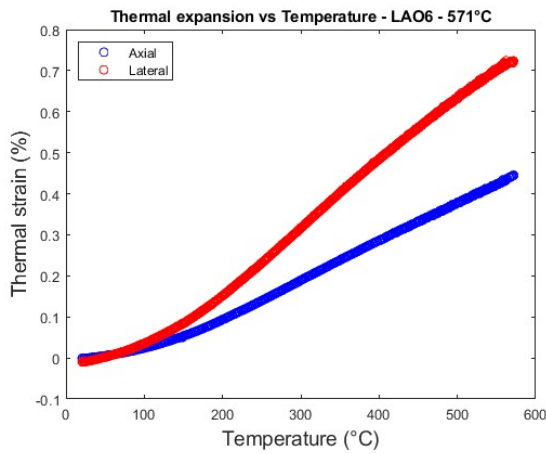
(a) Expansión térmica vs Temperatura



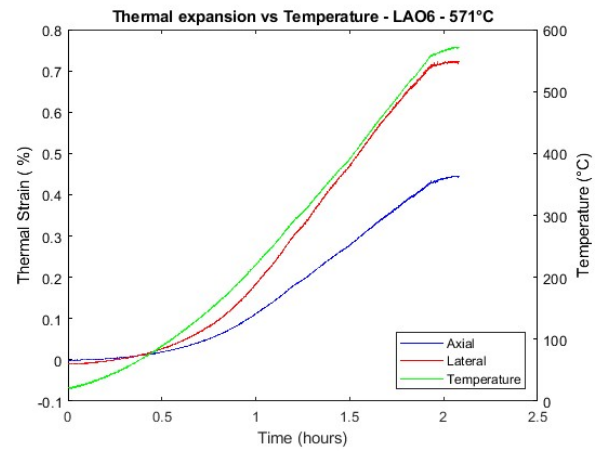
(b) Expansión térmica vs Tiempo

Figura 4.17: Gráficos de Expansión térmica LAO1 a T: 554[°C]

### 4.3.9. Medición de expansión térmica 571[°C]



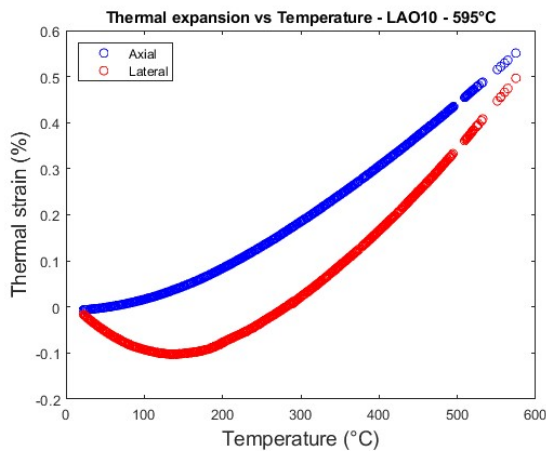
(a) Expansión térmica vs Temperatura



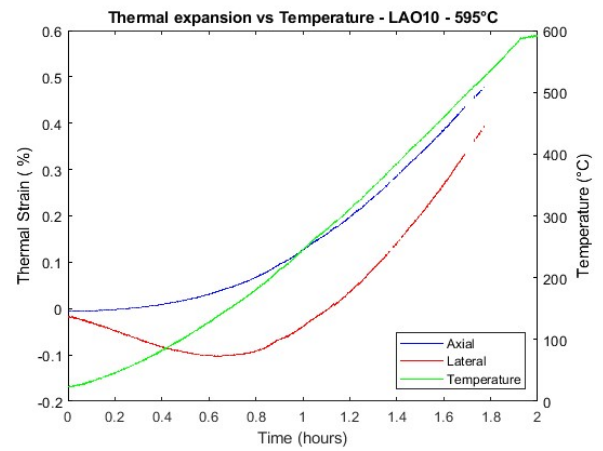
(b) Expansión térmica vs Tiempo

Figura 4.18: Gráficos de Expansión térmica LAO6 a T: 571[°C]

### 4.3.10. Medición de expansión térmica 595[°C]



(a) Expansión térmica vs Temperatura



(b) Expansión térmica vs Tiempo

Figura 4.19: Gráficos de Expansión térmica LAO10 a T: 595[°C]

### 4.3.11. Medición de expansión térmica 634[°C]

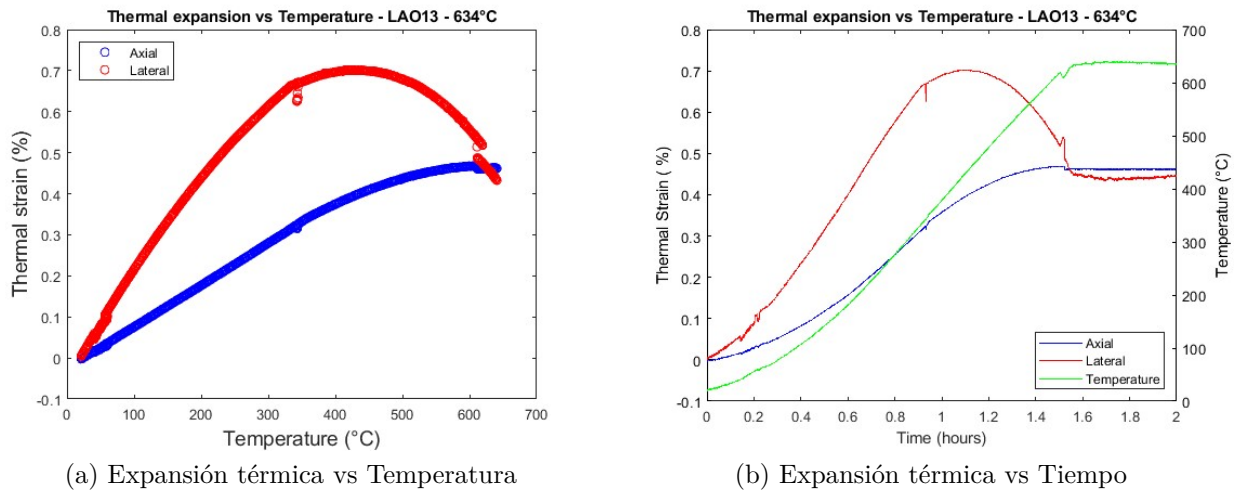


Figura 4.20: Gráficos de Expansión térmica LAO13 a T: 634[°C]

### 4.3.12. Coeficiente de expansión térmica

Tomando el caso de expansión térmica a T : 554 [°C] (Figura 4.17), podemos obtener el coeficiente de expansión térmica del material. Para esto, se debe graficar la deformación térmica de la muestra de  $\text{LaAlO}_3$  en función de la temperatura (Figura 4.17.a) y realizar un ajuste lineal a la curva, donde la pendiente obtenida corresponderá al coeficiente de expansión térmica  $\alpha$ , tal como se muestra en la siguiente figura.

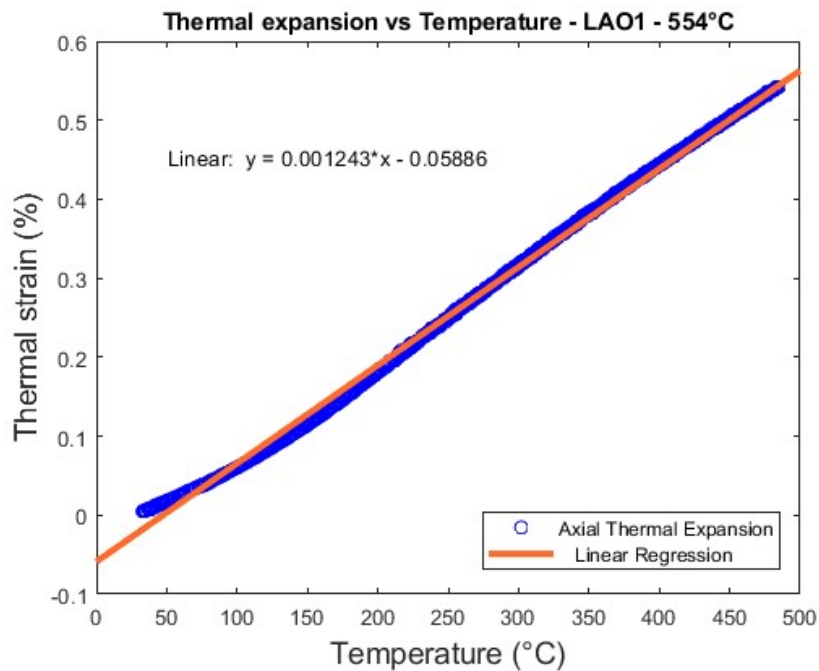


Figura 4.21: Curva para la obtención del coeficiente de expansión térmica de  $\text{LaAlO}_3$ ,  $T_{\text{máx}}$ : 554°C.

Con los datos de expansión térmica a distintas temperaturas se pueden obtener coeficientes de expansión térmica en un rango más amplio:

Tabla 4.3: Coeficientes de expansión térmica a diferentes temperaturas.

Muestra	T <sub>máx</sub> [°C]	$\alpha \cdot 10^{-6}$ [1/°C]
LAO11	63	10,53
LAO15	77	10,85
LAO1	554	12,43
LAO10	595	9,33

#### 4.4. Difracción de rayos X de polvos

Para la caracterización de las estructuras cristalinas e identificación de las fases presentes en la perovskita  $\text{LaAlO}_3$ , se realiza la difracción de rayos X en los polvos de las muestras. En la siguiente figura, se muestra el resultado de la difracción de rayos en X en polvos de  $\text{LaAlO}_3$  calcinados a 900 [°C].

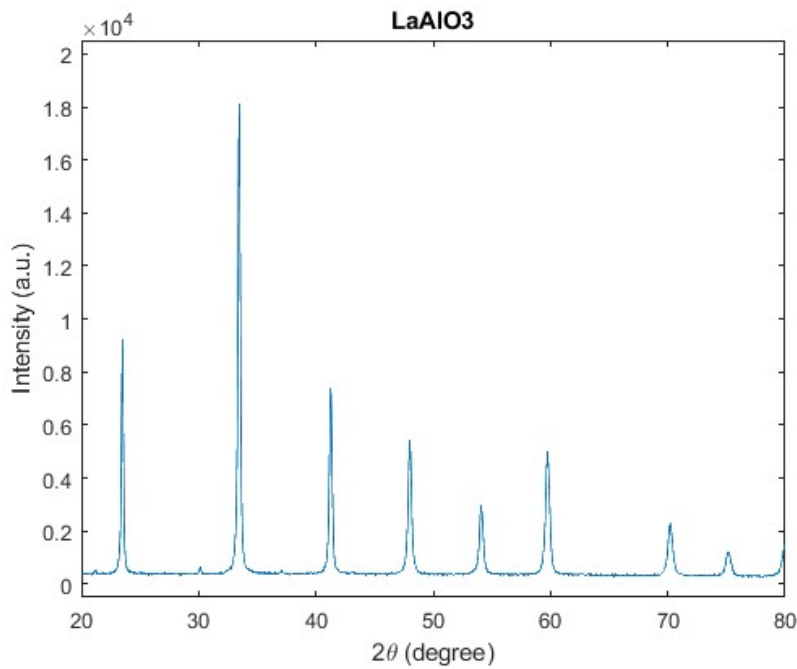


Figura 4.22: Difractograma de polvos  $\text{LaAlO}_3$  calcinados a 900 [°C].

Como se mencionó en la sección de antecedentes, mediante el software *X'Pert HighScore Plus* se realiza la comparativa con la base de datos del programa, para determinar que el material cumple con las características específicas de el  $\text{LaAlO}_3$ . Dicha validación se obtiene al comprobar que los valores y posiciones de los picos de intensidad corresponden a la data teórica del material buscado.



# Capítulo 5

## Análisis y Discusiones

### 5.1. Fabricación de muestras

Sobre la fabricación de muestras, un aspecto para determinar la consistencia del proceso de fabricación, es revisar y comparar la densidad y el porcentaje de porosidad obtenido, y como se puede relacionar a su performance.

Como bien se ha señalado en la sección anterior de resultados, la primera tanda de muestras de  $\text{LaAlO}_3$  manifiesta problemas en los ensayos de compresión, presentando fracturas durante las fases de carga. Esto obliga a intentar mejorar el método de fabricación en una segunda tanda de muestras, con el fin de comprobar si existe una mejora en la performance.

En una primera instancia se observa en la Tabla 4.1 que los valores de porcentaje de porosidad alcanzados por las primeras 9 muestras se encuentran cercanos al 40 %. Este es un valor elevado al comparar con porosidades de otras muestras de perovskitas fabricadas, con métodos similares, utilizadas en el trabajo de Akbari et al, 2020 [12] y también en comparación perovskitas del mismo tipo,  $\text{LaAlO}_3$ , utilizadas en el trabajo de Araki et al, 2017 [9] con porosidades máximas cercanas al 30 %.

Esta elevada porosidad, relacionada directamente con las densidades bajas obtenidas, se presenta como principal causante de la fragilidad de las muestras, por lo cual se opta por realizar un segundo proceso de fabricación buscando justamente disminuir este parámetro. Para dicho objetivo se opta por la adición de un pegamento consolidador de la mezcla (PVA), cuyo proceso se describe en la sección de metodología. Es así como se llega a la segunda producción de muestras de  $\text{LaAlO}_3$  presentadas en la Tabla 4.2. En esta tabla se puede apreciar como las densidades aumentan a un promedio de  $4,47 \text{ [gr/cm}^3\text{]}$  versus los  $3,91 \text{ [gr/cm}^3\text{]}$  de densidad promedio de la primera tanda, esto propicia que las muestras de la segunda tanda posean un valor cercano de porosidad de un 30 %, bajando en un promedio de 10 puntos porcentuales gracias a la adición de PVA.

Como se reporta en la sección de resultados, las muestras de la segunda tanda no presentan las fracturas reportadas en la primera tanda de ensayos (Ejemplo en Figura 4.9), por lo cual se puede comprobar la relación con respecto al comportamiento mecánico del material y su porcentaje de porosidad.

Otro aspecto a considerar en la fabricación de las muestras son los métodos de compactación utilizados. Se observa por experiencia en trabajos anteriores de otros memoristas, junto con la propia experiencia personal, que utilizar solamente el método de compactación de polvos por carga uniaxial, puede generar una distribución poco uniforme de la densidad en la estructura interna del material, debido principalmente a la concentración de esfuerzos generada por la geometría de las muestras (barra recta) y a fricciones experimentadas durante el proceso de carga. Esta distribución no uniforme de la densidad puede conllevar a una deformación interna también poco uniforme y caracterizarse por contener de manera simultánea zonas de expansión y contracción.

Para solucionar este problema en la fabricación, se puede complementar la compresión uniaxial de las muestras con una compresión isostática en frío o CIP (por sus siglas en inglés), en la cual la muestra puede ser comprimida en todas sus direcciones, según muestra el estudio de C.C. Melo et al. [13], en el cual se compara la mejoría en las distribuciones de densidad por el proceso de compactación mencionado. Cabe destacar que este procedimiento se utiliza en la fabricación de las muestras de  $\text{LaAlO}_3$ , señalado en más detalle en la sección de metodología.

Al observar las dimensiones físicas de las muestras presentadas en las Tablas 4.1 y 4.2, se observa un promedio de anchura de 4,43 [mm] y un promedio de altura de 8,45 [mm], mostrando cierta consistencia con respecto a la relación 2:1 de altura y anchura, respectivamente, esperada para asemejar comportamientos de una viga.

Por último, en cuanto al pulido de las caras, se observa una deficiencia importante en la técnica de rectificación de algunas muestras, de las caras paralelas que entran en contacto con las superficies en los ensayos de compresión. Esto se comprueba en el deslizamiento horizontal de las muestras en las fases de carga en ciertos ensayos, como el ejemplo a continuación:

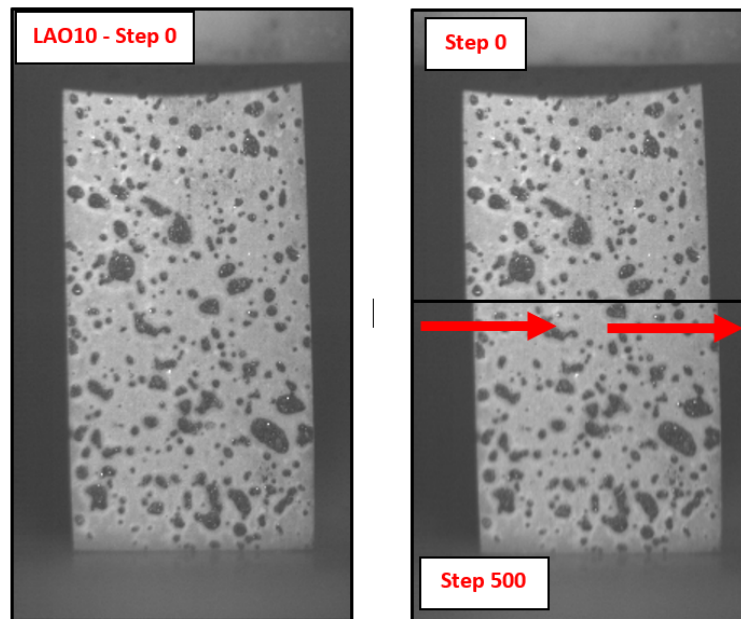


Figura 5.1: Desplazamiento lateral en superposición de cuadro inicial vs cuadro número 500 en fase de carga, ensayo de compresión de LAO10

En la Figura 5.1 se observa como la muestra LAO10 en un inicio, sin carga (step 0), no se presenta completamente alineada de manera vertical con el cuadro de adquisición de la imagen, lo que puede indicar que las caras superior e inferior no sean completamente paralelas. Es importante también considerar la posibilidad de que las mismas superficies de contacto superior e inferior, que corresponden a barras de alúmina, no estén completamente alineadas, debido a errores propios en el mecanizado de estas durante su fabricación.

Barajando ambas situaciones como posibles (caras de la muestra y superficies de contacto que no sean completamente paralelas), se llega a la situación mostrada en la Figura 5.1, en la que la inclinación puede ser la causante del desplazamiento lateral hacia la izquierda, durante la fase de carga de compresión uniaxial. Es importante mencionar como fuente de error también, la posibilidad de que la muestra no se haya encontrado correctamente centrada en el sistema de compresión, propiciando un aumento en la influencia de las fallas mencionadas, para el desplazamiento lateral.

Para disminuir esta cantidad de errores en la rectificación de las muestras, como se ha explicado en la metodología, se utilizan distintas lijas e implementos que se encuentran a disposición del laboratorio. No obstante, se reconoce la importancia de mejorar el método de rectificación, abordándolo como un hito importante dentro de la fabricación de muestras, quizá incluyendo la adquisición de nuevas y mejores herramientas de pulido que permitan dejar las superficies paralelas de una muestra cerámica de manera más precisa.

## 5.2. Ensayos

Según los errores percibidos en el análisis de la fabricación de muestras, como se menciona anteriormente, se observan comportamientos indeseados en algunos ensayos, principalmente desplazamientos laterales que alteran la correcta adquisición de datos considerando los parámetros del método de adquisición de imágenes. Teniendo en cuenta esto, es que se puede dar explicación a ciertos resultados de ensayos de expansión térmica y de creep, que pueden manifestar comportamientos no esperables para el material de estudio.

### 5.2.1. Ensayos de Expansión Térmica

Para los ensayos de expansión térmica, a bajas temperaturas (Figuras 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 y 4.16) se muestra una tendencia de deformación lateral negativa y deformación axial positiva en función del incremento de la temperatura. La deformación axial es esperable puesto que el material naturalmente se expande, pero la deformación lateral debería seguir el mismo patrón de deformación, dado que no hay cargas externas en estos ensayos sobre las muestras. Este comportamiento no esperable de la deformación lateral se puede considerar en principio un error de medición, no obstante, sería necesario repetir los ensayos para descartar el patrón de tendencia que se observa con los 6 ensayos expuestos.

Por otro lado, para los ensayos de expansión térmica a alta temperatura (Figuras 4.17, 4.18, 4.19 y 4.20), tanto la deformación axial como lateral muestran un aumento similar y coordinado en función del aumento de la temperatura, lo que es esperable dado que las muestras no se encuentran sometidas bajo ningún régimen de carga durante los ensayos.

Además, como se muestra en la Figura 4.21, es posible obtener los coeficientes de expansión térmica mediante el análisis lineal de las curvas de deformación axial en función de la temperatura. De esta forma, en la Tabla 4.3, se presentan valores de coeficientes de expansión térmica cercanos a  $\alpha = 10 \cdot 10^{-6} [1/^\circ C]$  para distintas temperaturas, los cuales se condicen con valores presentes en la literatura previa, como se muestra en el trabajo de H. M. O'Bryan et al. (1989) [14], los cuales corresponden a coeficientes de expansión térmica  $\alpha$ , entre  $9,1 \cdot 10^{-6}$  y  $12,5 \cdot 10^{-6} [1/^\circ C]$ , validando los valores obtenidos en los ensayos analizados.

## 5.2.2. Ensayos de Creep

Como se ha visto en la sección de antecedentes, el comportamiento esperado para el creep en materiales ferroelástico corresponde a una curva de deformación no lineal que crece de manera exponencial y amortiguada, a medida que se va sometiendo a cargas ascendentes (fase de carga), llegando a una carga máxima la cual, para esta experiencia, corresponde a 50 [MPa]. Una vez sometida a carga máxima la muestra, lo esperable es que la deformación se detenga y se mantenga constante dado que se alcanza un punto de saturación en los dominios ferroelásticos. Finalmente, al producirse la descarga, se debe esperar que la deformación disminuya de manera no lineal y amortiguada, hasta un valor de deformación remanente de equilibrio, presentando histéresis [8]. La curva típica de creep ferrolástico se muestra representada en la Figura 2.7

Por otra parte, el comportamiento esperable de la curva de esfuerzo-deformación conste de una subida no lineal durante el proceso de carga, como se ha mencionado antes, debido a cambios de dominios hasta alcanzar un máximo para después ser descargada, mostrando nuevamente el comportamiento no lineal debido a que algunos dominios vuelven a sus orientaciones previas. La curva típica se muestra en Figura 2.5 [6].

En el ensayo de creep a  $20^\circ[C]$  (Figura 4.1) se puede observar consistencia a lo esperable en cuanto a comportamiento ferrolástico, tanto en el creep exhibido en el tiempo (4.1.a), como en la curva de esfuerzo - deformación (4.1.b).

En el ensayo de creep a  $45^\circ[C]$  (Figura 4.2) también se puede observar consistencia a lo esperable en cuanto a comportamiento ferrolástico, tanto en el creep exhibido en el tiempo (4.2.a), como en la curva de esfuerzo - deformación (4.2.b).

En el ensayo de creep a  $63^\circ[C]$  (Figura 4.3) se observa un comportamiento de creep negativo, deformación que disminuye en el tiempo (4.3.a), lo cual no es algo esperable por parte del comportamiento ferroelástico, es por esta razón que se deciden repetir ensayos a temperaturas similares para comprobar si efectivamente el material  $LaAlO_3$  presenta creep negativo en ese rango de temperatura.

La comprobación llega al analizar el siguiente ensayo de creep a  $66^\circ[C]$  (Figura 4.4) que presenta un comportamiento de creep ferrolástico esperado según la teoría y además un gráfico de esfuerzo - deformación consistente con lo esperado (4.4.b) en comparación al gráfico del caso anterior (Figura 4.3.b).

Esto nos lleva a analizar directamente para el caso del ensayo anterior a  $63 [^\circ C]$ , que sucede durante el ensayo de compresión, observando las imágenes tomadas. Con esto se detecta, al

igual que el caso comentado anteriormente en esta sección de análisis (Figura 5.1), un caso de desplazamiento leve hacia la derecha durante la fase de carga:

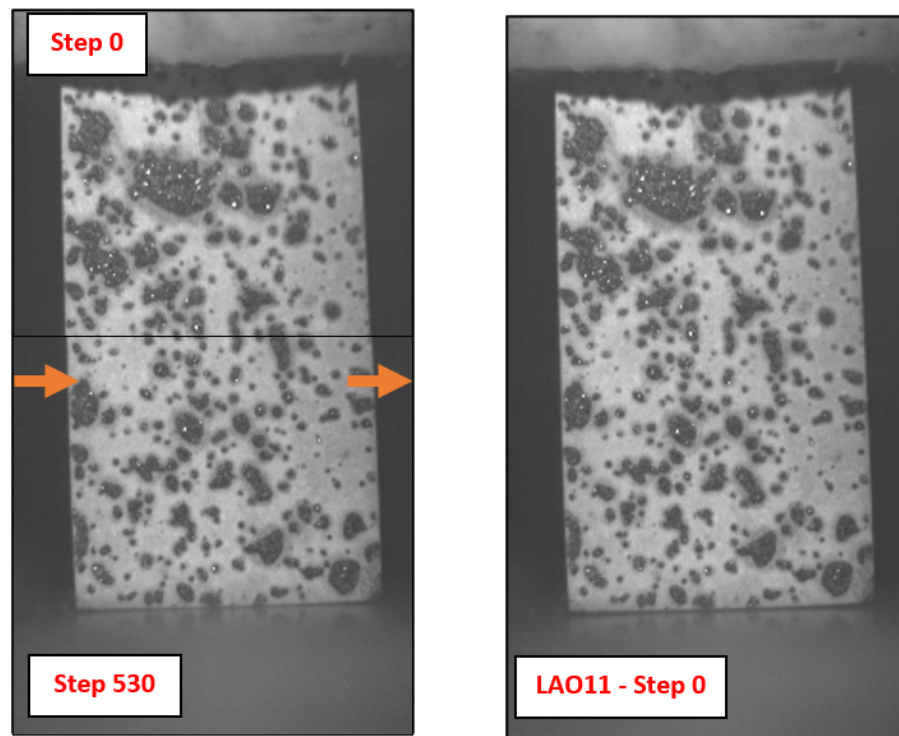


Figura 5.2: Desplazamiento lateral en superposición de cuadro inicial vs cuadro número 530 en fase de carga, ensayo de compresión de LAO11 a 63 [°C]

Este desplazamiento en la fase de carga puede afectar significativamente la medición de datos, provocando resultados no esperables como los analizados para el caso de 63 [°C].

Es así como en un nuevo ensayo a 66[°C] (Figura 4.5) se obtiene un comportamiento también erróneo, nuevamente explicado por un desplazamiento lateral de la muestra.

Siguiendo con ensayos en el mismo rango de temperatura se encuentran los de LAO12 Y LAO15 a 69 y 77 [°C] respectivamente, ambos realizados con una fase de compresión a carga máxima durante 2 horas y luego registrando un periodo de 1 hora sin carga para medir la recuperación de deformación. En ambos ensayos se puede observar un comportamiento consistente con lo esperado, tanto en el gráfico de creep como en el gráfico de esfuerzo - deformación, destacando además como la fase de recuperación no alcanza a dejar la deformación en 0, dando cuenta de la presencia de histéresis propia de este fenómeno ferroelástico [8].

Finalmente, el ensayo a 595 [°C] para LAO10 (Figura 4.8) termina siendo el único ensayo con datos rescatables de este rango de temperatura. Al respecto, se ha mencionado en esta misma sección de análisis en la figura 5.1, que durante la fase de carga presentó un notorio desplazamiento hacia la derecha, razón por lo cual en la gráfica de creep (4.8.a) se observa primero una caída en la deformación axial, comprendiendo el periodo de ruido provocado por el desplazamiento, para luego fijarse en una posición y terminar exhibiendo un comportamiento

esperado de deformación por creep. Por otro lado, evidencia del propio desplazamiento es la curva de deformación lateral que presenta mucho ruido, esto debido a que la imagen inicial de referencia que toma el programa no puede coincidir con la muestra desplazada.

Aunque este último ensayo no presenta resultados muy exactos y por lo cual es poco lo que se puede analizar de él, se pueden comentar comportamientos esperados a estas temperaturas cercanas a los 600 [°C]. A dicha temperatura, la perovskita  $\text{LaAlO}_3$  ha experimentado la fase de transición romboédrica - cúbica (817 [°K] o 554 [°C] [7]), se saturan los dominios ferroelásticos y se esperaría así una disminución de el esfuerzo crítico en base a la experiencia de estudio de Araki et al (2015) [15]. Debido a esta disminución de esfuerzo crítico, se podría esperar la ocurrencia de creep convencional a altas temperaturas, presentando un ligero aumento en la deformación para una misma carga aplicada, o dicho de otro modo, un comportamiento casi lineal del esfuerzo deformación durante la fase de transición [6].

Por otro lado, como se expresa en Akbari et al. [12], además de el esfuerzo, la porosidad del material también tiene un impacto en la deformación del mismo. Debido a la porosidad en el material, los límites de los dominios no se pueden mantener en posiciones de equilibrio, por lo que sus deformaciones oscilan generando creep positivo y negativo. Además, la porosidad permite la nucleación de los dominios, debido a que permite zonas libres en la superficie de los poros. Es por lo anterior que al aumentar la porosidad, una consecuencia es que el esfuerzo critico disminuye.

Finalmente, al comparar los ensayos a distintas temperaturas para la misma carga de 50 [MPa], se puede observar que, al aumentar la temperatura, la deformación máxima disminuye. Este resultado que se presenta a continuación coincide con el comportamiento esperado descrito con numerosos estudios apuntados previamente, en especial con el resultado presentado por Araki et al. (2017) [9] presentado en la Figura 2.9 en la sección de antecedentes.

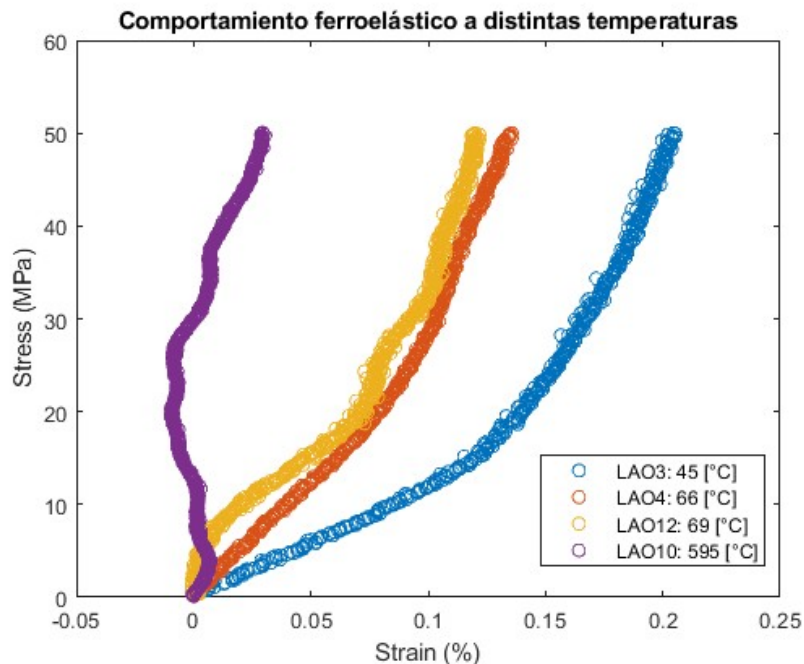


Figura 5.3: Efecto de temperatura en creep ferroelástico de  $\text{LaAlO}_3$ .

# Capítulo 6

## Conclusiones y Recomendaciones

El presente trabajo logra cumplir el objetivo general planteado, se logra medir y analizar los efectos de la temperatura en el creep ferroelástico de la perovskita  $\text{LaAlO}_3$ .

Se logran fabricar con éxito muestras de  $\text{LaAlO}_3$ , pasando por un proceso de mejoramiento del método de fabricación al añadir PVA, y pudiendo disminuir la elevada porosidad inicial, evitando así fracturas notorias en la segunda tanda de muestras y ensayos.

Sobre la misma fabricación se destaca la debilidad e imprecisión del método actual de rectificación de las muestras. Al depender del pulso manual de una persona, se induce a no dejar las caras de la muestra a ensayar perfectamente paralelas para los ensayos de compresión, provocando deslizamientos horizontales presumiblemente por una distribución no uniforme de la carga (Figura 5.1). Es por lo mismo que se recomienda desarrollar un método que permita pulir las superficies de las muestras de manera precisa, con herramientas que disminuyan el error humano. Con el fin de evitar perder ensayos por fractura de muestras sobrecargadas en esquinas o desplazamientos que imposibiliten la correcta toma de datos.

Además de lo anterior es importante considerar otras fuentes de error como que las mismas superficies que entran en contacto con las muestras en los ensayos de compresión (barras de alúmina) no estén perfectamente alineadas y de manera paralela, debido a errores en la manufactura de ellas.

Con respecto a los ensayos, por las fallas anteriormente mencionadas, no todos se pudieron considerar para el análisis, no obstante, los ensayos válidos pudieron entregar resultados esperados en cuanto a expansión térmica y creep ferroelástico.

En particular con la expansión térmica, se pudieron medir los coeficientes de expansión térmica a partir de las curvas de deformación obtenidas, los cuales se validan en la comparación con la literatura existente.

Por otro lado en la medición de creep, para bajas temperaturas se logran identificar comportamientos esperables de las curvas de esfuerzo - deformación (Figura 2.5) al comparar con los resultados obtenidos, dando cuenta de la presencia de comportamientos no lineales y deformaciones remanentes.

Además se logran identificar las causas de resultados erróneos o no esperados en las curvas de creep, analizando los desplazamientos laterales en la superposición de imágenes medidas durante las fases de carga.

En altas temperaturas cercanas a los 600 [°C], debido a las fallas obtenidas durante este trabajo, sólo se logra disponer de un ensayo de creep para su análisis, que de igual forma se vió afectado por los desplazamientos laterales, por lo que las conclusiones y análisis que se pueden hacer en estos tramos de temperatura son pocas.

No obstante lo anterior, se logra obtener una comparativa de ensayos a distinta temperatura, comprobando que con el aumento de esta, la deformación máxima disminuye (Figura 5.3). Este último resultado es consistente con resultados de estudios previos mencionados en la bibliografía.



# Bibliografía

- [1] Askeland, D. R. y Wright, W. J., Ciencia e Ingeniería de los Materiales. CENGAGE Learning, 2015.
- [2] González, M. G., “Sistema de generación eléctrica con pila de combustible de óxido sólido alimentado con residuos forestales y su optimización.” 2008.
- [3] National Technical Information Service, U., Fuel Cell Handbook. U.S. Department of Energy., 2004.
- [4] Levy, M. R., “Crystal structure and defect property predictions in ceramic materials.” 2005.
- [5] Wadhawan, V. K., Introduction to Ferroic Materials. CRC Press, Taylor Francis Group., 2000.
- [6] Araki, W. y Malzbender, J., “Ferroelastic deformation of  $La_{0.5}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  under uniaxial compressive loading,” Journal of the European Ceramic Society, no. 33, p. 805–812, 2013.
- [7] Araki, W., Takeda, K., y Arai, Y., “Mechanical behaviour of ferroelastic lanthanum metal oxides  $LaMO_3$  (M = Co, Al, Ga, Fe),” Journal of the European Ceramic Society, no. 36, pp. 4089–4094, 2016.
- [8] Lugovy, M., Slyunyayev, V., Orlovskaya, N., Verbylo, D., y Reece, M. J., “Room-temperature creep of  $LaCoO_3$ -based perovskites: Equilibrium strain under compression,” PHYSICAL REVIEW, no. B 78, p. 024107, 2008, doi:10.1103/PhysRevB.78.024107.
- [9] Islam, M., Araki, W., y Arai, Y., “Mechanical behavior of ferroelastic  $LaAlO_3$ ,” Journal of the European Ceramic Society, no. 37, pp. 1665–1671, 2017.
- [10] Persson, K., “Materials Data on  $LaAlO_3$  (SG:167) by Materials Project,” 2014, doi:10.17188/1203574.
- [11] Aremco, “High temperature refractory coatings.”, <https://www.aremco.com/high-tem-p-refractory-coatings/>. Consulta: Septiembre, 2022.
- [12] Arnauda, B., Akbari-Fakhrabadi, A., Orlovskaya, N., Meruane, V., y Araki, W., “Room Temperature Ferroelastic Creep Behavior of Porous  $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.95}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ ,” Processes, MDPI, no. 8, p. 1346, 2020, doi:10.3390/pr8111346.
- [13] Melo, C. C., Moraes, A., Rocco, F., Montilha, F., y Canto, R., “A validation procedure for numerical models of ceramic powder pressing.” Journal of the European Ceramic Society, no. 38(8), pp. 2928–2936, 2018, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.009.
- [14] O’Byryan, H. M., Gallagher, P. K., Berkstresser, G., y Brandle, C. D., “Thermal analysis of rare earth gallates and aluminates,” Materials Research Society, no. Vol. 5, No. 1,

pp. 183–189, 1990, [doi:10.1557/JMR.1990.0183](https://doi.org/10.1557/JMR.1990.0183).

- [15] Araki, W., Abe, T., y Arai, Y., “Anomalous variation of the mechanical behaviour of ferroelastic  $La_{0.5}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  during the ferro-to-paramagnetic transition,” *Scripta Mater*, no. 99, pp. 9–12, 2015.

# Anexos

## Anexo A.

Código A.1: Código en Matlab para obtención de gráficos de creep y esfuerzo deformación.

```
1 clear
2 clc
3 close all
4
5 % Data from Thermometer .....
6 [ Ch0, Ch1, Ch2, Ch3, timeT ] = tempread();
7
8 % Data from Camera, sample and testing -----
9 load ('processed_DIC_LAO10_CreepT600_ev3');
10
11 % excel test info -----
12 tinfo = xlsread('LAO10CreepT600', 'testinfo', 'c1:c9');
13
14 a = tinfo (1);           % sample dimension: a(mm)
15 b = tinfo (2);           % b(mm)
16 h = tinfo (3);           % h(mm)
17 Fmax = tinfo (4);        % Maximum applied load(N)
18 creepTime = tinfo (5);   % Holding time at maximum load (seconds)
19 LR = tinfo (6);          % Loading rate (N/S)
20 Fs = tinfo (7);          % Shut frequency
21 CN = tinfo (8);          % Number of Cycles
22 Fmas = tinfo (9);        % Increases load per cycle
23
24 %%
25 %Graficar puntos.....
26 figure
27 subplot(1,2,1);
28 set(gcf,'Position',[100 100 500 700]) % gcf: graphical current figure
29 for i=1:length(cx)
30 plot(cx(i),cy(i),'.')
31 hold on
32 text(cx(i),cy(i),[num2str(i)], 'FontSize',7, 'FontWeight', 'bold');
33 end
34 axis equal
35 set(gca, 'Xtick', []);
36 set(gca, 'Ytick', []);
```

```

37 box off
38 axis off
39 NaNf = isnan(Y);
40 NaN_sum = sum(NaNf, 2);
41 Nanx = (1:i);
42 Nanx = Nanx';
43 subplot(1,2,2);
44 plot (Nanx, NaN_sum);
45
46
47 shutsize =size(t);
48 shutsize=shutsize(2);
49
50 gridinfo = struct ();
51 sizeX = size(X);
52
53 gridinfo.gridsize = size (Cx);           % grid size (axial , lateral)
54 gridinfo.shutnum = sizeX (2);           % the number of total shuts
55 gridinfo.gleft = 1:gridinfo.gridsize(1); % points at left side
56 gridinfo.gright = (1:gridinfo.gridsize(1))+ ...
57 gridinfo.gridsize(1)*(gridinfo.gridsize(2)-1); % points at right side
58
59 gridinfo.gtop = ones(1,gridinfo.gridsize(2)-1); % points at top side
60 for g = 1: gridinfo.gridsize(2)-1;
61   gridinfo.gtop (g+1) = g*gridinfo.gridsize(1)+1;
62 end
63
64 gridinfo.gbottom = gridinfo.gtop + gridinfo.gridsize(1)-1; % points at bottom side
65
66 gridinfo.gmatrix=reshape(Nanx,gridinfo.gridsize(1),gridinfo.gridsize(2)); % points distributed
67   ↪ in the matrix
68
69 shuti = 1; % test start
70 shutf = gridinfo.shutnum; % test finished
71 shutiL = shuti; % initiation of Loading
72 shutfL = (Fmax/LR)*Fs; % final of Loading
73
74 shutiC = shutfL+1; % initiation of Holding
75 shutfC = shutiC + creepTime*Fs; % final of Holding
76 shutiU = shutfC; % initiation of Unloading
77 shutfU = shutiU + (Fmax/LR)*Fs; % final of Unloading
78
79 stressL = ((t(1:(Fs*Fmax/LR))*LR)+3)/(a*b); % MPa
80 stressU = ((t(1:(Fs*Fmax/LR))*LR)+3)/(a*b) ; % MPa
81 stressU = fiplr(stressU); % MPa
82 stressC = (ones (shutfC- shutiC , 1)*(Fmax/(a*b)))'; % MPa
83 %%
84
85 % Strain axial .....
86 strainA = zeros(gridinfo.gridsize(2), gridinfo.shutnum);
87

```

```

88 for k = 1:gridinfo.gridsize(2)
89     strainA(k, :) = -(Y(gridinfo.gtop(k),shuti:shutf)-Y(gridinfo.gbottom(k),...
90     shuti:shutf))/(cy(gridinfo.gtop(k))-cy(gridinfo.gbottom(k)))*100;
91 end
92
93 strainAxiAv = (mean(strainA(:,:)));
94 MA = mean(strainAxiAv (1:20));
95 strainAxiAv = strainAxiAv - MA;
96
97 % Strain lateral .....
98 strainLat = zeros(gridinfo.gridsize(1), gridinfo.shutnum);
99
100 for p = 1:gridinfo.gridsize(1)
101     strainLat(p, :) = -(X(gridinfo.gright(p),shuti:shutf)-X(gridinfo.gleft(p),...
102     shuti:shutf))/(cx(gridinfo.gright(p))-cx(gridinfo.gleft(p)))*100;
103 end
104
105 strainLatAv = (mean(strainLat(:,:)));
106 ML = mean(strainLatAv (1:20));
107 strainLatAv = strainLatAv - ML;
108 %%
109 %times ....
110 tL = t (shutiL:shutFL); %Loading time
111 tC = t (shutiC:end); %creep time
112 tU = t (shutiU:end); % Unloading time
113
114 % Temp ....
115 Temp = Ch0;
116 [s1,s2] = size (strainAxiAv);
117 T = Temp(1:s2);
118 Tc = Temp(shutiC:s2);
119 T_s = smoothdata (T, 'movmean', 100);
120
121 % Thermal expansion calculation ...
122 CTE = 50 *10^-6;
123 TE = -(CTE * (Tc-Tc(1))*100);
124 %%
125 % Smoothing .....
126
127 % Axial
128 strainAxiAv_s = smooth(strainAxiAv,0.02,'rloess');
129 strainAxiAv_s = strainAxiAv_s';
130
131 noise = strainAxiAv - strainAxiAv_s;
132 StrainAxialS = strainAxiAv_s+ noise*0.1;
133 zA = StrainAxialS (1);
134 StrainAxialS = StrainAxialS - zA;
135 strainAxiAv = strainAxiAv - zA;
136
137 %Lateral
138 strainLatAv_s = smooth(strainLatAv,0.02,'rloess');
139 strainLatAv_s = strainLatAv_s';

```

```

140
141 noiseL = strainLatAv - strainLatAv_s;
142 StrainLateralS = strainLatAv_s + noiseL*0.1;
143 zL = StrainLateralS (1);
144 StrainLateralS = StrainLateralS - zL;
145 strainLatAv = strainLatAv - zL;
146
147 strainAxiL = strainAxiAv (shutiL:shutfL);
148 strainLatL = strainLatAv (shutiL:shutfL);
149
150 strainAxiC = strainAxiAv (shutiC:shutfC-1);
151 strainLatC = strainLatAv (shutiC:shutfC-1);
152
153 strainAxiU = strainAxiAv (shutiU:shutfU-1);
154 strainLatU = strainLatAv (shutiU:shutfU-1);
155
156 strainAxiLs = StrainAxialS (shutiL:shutfL);
157 strainLatLs = StrainLateralS (shutiL:shutfL);
158
159 strainAxiCs = StrainAxialS (shutiC:shutfC-1);
160 strainLatCs = StrainLateralS (shutiC:shutfC-1);
161
162 strainAxiUs = StrainAxialS (shutiU:shutfU-1);
163 strainLatUs = StrainLateralS (shutiU:shutfU-1);
164
165 %%
166 % Graphs ....
167 figure
168 plot (t, strainAxiAv, 'b');
169 hold on
170 plot (t, strainLatAv, 'r');
171 hold on
172 plot (t, StrainAxialS, 'g');
173 hold on
174 plot (t, StrainLateralS, 'g');
175 ylabel('Strain (%)');
176 hold on;
177 xlabel('Time (hours)');
178 legend('Axial','Lateral', 'Smoothing','Location','SE')
179 box on;
180
181 figure;
182 plot (strainAxiL, stressL, 'b', ...
183       strainLatL, stressL, 'r', ...
184       strainAxiC, stressC, 'b', ...
185       strainAxiU, stressU, 'b', ...
186       strainLatC, stressC, 'r', ...
187       strainLatU, stressU, 'r');
188
189 hold on
190 plot (strainAxiLs, stressL, 'g', ...
191       strainLatLs, stressL, 'g', ...

```

```

192     strainAxiCs, stressC, 'g',...
193     strainAxiUs, stressU,'g', ...
194     strainLatCs, stressC, 'g', ...
195     strainLatUs, stressU,'g');
196
197 ylabel('Stress (MPa)');
198 xlabel('Strain (%)');
199 legend('Axial', 'Lateral', 'Location','SE');
200 title ('Stress vs Strain - LAO10 - 600°C');
201 box on;
202
203 left_color = [0 0 0];
204 right_color = [0 0 0];
205 set(figure,'defaultAxesColorOrder',[left_color; right_color]);
206 plot (t/3600, StrainAxialS, 'b');
207 hold on
208 plot (t/3600, StrainLateralS, 'r');
209 %xlim([0, 3])
210
211 ylabel('Strain (%)');
212 hold on;
213 yyaxis right
214 plot(t/3600,T_s, 'g');
215 fontsize = 18;
216 ylabel('Temperature (°C)');
217 ylim([580,620])
218 xlabel('Time (hours)');
219 legend('Axial','Lateral', 'Temperature','Location','SE')
220 title ('Creep - LAO10 - 600°C');
221 box on;
222
223
224 figure
225 scatter (strainAxiLs,stressL, 'b')
226 hold on
227 scatter (strainLatLs,stressL, 'r')
228 hold on
229 plot (strainAxiCs, stressC, 'b')
230 hold on
231 scatter (strainAxiUs, stressU,'b')
232 hold on
233 plot (strainLatCs, stressC, 'r')
234 hold on
235 scatter (strainLatUs, stressU,'r');
236
237 ylabel('Stress (MPa)');
238 xlabel('Strain (%)');
239 legend('Axial', 'Lateral', 'Location','SE');
240 title ('Stress vs Strain - LAO10 - 600°C');
241 box on;

```

## Anexo B.

Código B.1: Código en Matlab para obtención de gráficos de expansión térmica.

```
1 % Se crea gráfico
2 clear all;
3 clc;
4 close all;
5
6 % Data from Thermometer .....
7 [ Ch1, Ch2, Ch3, Ch4, timeT ] = tempread();
8
9 % Data from Camera -----
10 load ('processed_DIC_LAO10_ExpT600');
11
12 %%
13 %Graficar puntos.....
14 figure
15 subplot(1,2,1);
16 set(gcf,'Position',[100 100 500 700]) % gcf: graphical current figure
17 for i=1:length(cx)
18     plot(cx(i),cy(i),'.')
19     hold on
20     text(cx(i),cy(i),[num2str(i)],'FontSize',7,'FontWeight','bold');
21 end
22 axis equal
23 set(gca,'Xtick',[]);
24 set(gca,'Ytick',[]);
25 box off
26 axis off
27 NaNf = isnan(Y);
28 NaN_sum = sum(NaNf, 2);
29 Nanx = (1:i);
30 Nanx = Nanx';
31 subplot(1,2,2);
32 plot (Nanx, NaN_sum);
33
34 shutsize =size(t);
35 shutsize=shutsize(2);
36
37 %%
38 gridinfo = struct ();
39 sizeX = size(X);
40
41 gridinfo.gridsize = size (Cx); % grid size (axial , lateral)
42 gridinfo.shutnum = sizeX (2); % the number of total shuts
43 gridinfo.gleft = 1:gridinfo.gridsize(1); % points at left side
44 gridinfo.gright = (1:gridinfo.gridsize(1))+ ...
45 gridinfo.gridsize(1)*(gridinfo.gridsize(2)-1); % points at right side
46
```



```

47
48 gridinfo.gtop = ones(1,gridinfo.gridsize(2)-1); % points at top side
49 for g = 1: gridinfo.gridsize(2)-1;
50     gridinfo.gtop (g+1) = g*gridinfo.gridsize(1)+1;
51 end
52
53 gridinfo.gbottom = gridinfo.gtop + gridinfo.gridsize(1)-1; % points at bottom side
54
55 shuti = 1; % test start
56 shutf = gridinfo.shutnum; % test finished
57 %%
58 % strain axial .....
59 strainA = zeros(gridinfo.gridsize(2), gridinfo.shutnum);
60 for k = 1:gridinfo.gridsize(2)
61     strainA(k, :) = (Y(gridinfo.gtop(k),shuti:shutf)-Y(gridinfo.gbottom(k),...
62     shuti:shutf))/(cy(gridinfo.gtop(k))-cy(gridinfo.gbottom(k)))*100;
63 end
64
65 strainAxiAv = (mean(strainA(:,:)));
66
67 % strain lateral .....
68 strainLat = zeros(gridinfo.gridsize(1), gridinfo.shutnum);
69 for p = 1:gridinfo.gridsize(1)
70     strainLat(p, :) = (X(gridinfo.gright(p),shuti:shutf)-X(gridinfo.gleft(p),shuti:shutf))/(cx(
71     ↪ gridinfo.gright(p))-cx(gridinfo.gleft(p)))*100;
72 end
73
74 strainLatAv = (mean(strainLat(:,:)));
75 %%
76 % Data from Thermometer
77 size= size (strainAxiAv);
78 [ Ch1, Ch2, Ch3, Ch4, timeT ] = tempread();
79 T = Ch1(1:size(2));
80 dT1= (T-T(1));
81 tTermo = timeT (1:size(2));
82 %%
83 strainAxiAv_s = smooth(T,strainAxiAv,0.7,'rloess');
84 strainAxiAv_s = strainAxiAv_s';
85
86 noise = strainAxiAv - strainAxiAv_s;
87 ExpansionA = strainAxiAv_s+ noise*0.05;
88
89 strainLatAv_s = smooth(T,strainLatAv,0.7,'rloess');
90 strainLatAv_s = strainLatAv_s';
91
92 noiseL = strainLatAv - strainLatAv_s;
93 ExpansionL = strainLatAv_s+ noiseL*0.05;
94 %%
95 % Graph.....
96 figure;
97 scatter (T, ExpansionA, 'b');
98 %hold on

```

```

98 %scatter (T, ExpansionL, 'r');
99
100 xlabel('Temperature (°C)','FontSize',14);
101 ylabel('Thermal strain (%)','FontSize',14);
102 legend ('Axial', 'Lateral', 'Location','NW');
103 title ('Thermal expansion vs Temperature - LAO10 - 600°C')
104 box on;
105
106 left_color = [0 0 0];
107 right_color = [0 0 0];
108 set(figure,'defaultAxesColorOrder',[left_color; right_color]);
109 plot (tTermo/3600, ExpansionA, 'b');
110 hold on
111 plot (tTermo/3600, ExpansionL, 'r');
112
113 ylabel('Thermal Strain ( %)');
114 hold on;
115 yyaxis right
116 plot(tTermo/3600,T, 'g');
117 fontsize = 18;
118 ylabel('Temperature (°C)');
119 xlabel('Time (hours)');
120 legend('Axial','Lateral', 'Temperature','Location','SE')
121 title ('Thermal expansion vs Temperature - LAO10 - 600°C')

```

## Anexo C.

Código C.1: Código en Matlab para obtención de gráficos de creep y esfuerzo deformación. Análisis específico por zonas de puntos en el grid.

```

1 clear
2 clc
3 close all
4
5 % Data from Thermometer .....
6 [ Ch0, Ch1, Ch2, Ch3, timeT ] = tempread();
7
8 % Data from Camera, sample and testing -----
9 load ('processed_DIC_LAO10_CreepT600_ev3');
10
11 % excel test info -----
12 tinfo = xlsread('LAO10CreepT600', 'testinfo', 'c1:c9');
13
14 a = tinfo (1);           % sample dimension: a(mm)
15 b = tinfo (2);           % b(mm)
16 h = tinfo (3);           % h(mm)
17 Fmax = tinfo (4);        % Maximum applied load(N)
18 creepTime = tinfo (5);   % Holding time at maximum load (seconds)
19 LR = tinfo (6);          % Loading rate (N/S)
20 Fs = tinfo (7);          % Shut frequency

```

```

21 CN = tinfo (8);           % Number of Cycles
22 Fmas = tinfo (9);       % Increases load per cycle
23
24 %%
25 %Graficar puntos.....
26 figure
27 subplot(1,2,1);
28 set(gcf,'Position',[100 100 500 700]) %(gcf: graphical current figure
29 for i=1:length(cx)
30 plot(cx(i),cy(i),'.')
31 hold on
32 text(cx(i),cy(i),[num2str(i)],'FontSize',7,'FontWeight','bold');
33 end
34 axis equal
35 set(gca,'Xtick',[]);
36 set(gca,'Ytick',[]);
37 box off
38 axis off
39 NaNf = isnan(Y);
40 NaN_sum = sum(NaNf, 2);
41 Nanx = (1:i);
42 Nanx = Nanx';
43 subplot(1,2,2);
44 plot(Nanx, NaN_sum);
45
46
47 shutsize = size(t);
48 shutsize = shutsize(2);
49
50 gridinfo = struct ();
51 sizeX = size(X);
52
53 gridinfo.gridsize = size (Cx);           % grid size (axial , lateral)
54 gridinfo.shutnum = sizeX (2);           % the number of total shuts
55 gridinfo.gleft = 1:gridinfo.gridsize(1); % points at left side
56 gridinfo.gright = (1:gridinfo.gridsize(1))+ ...
57 gridinfo.gridsize(1)*(gridinfo.gridsize(2)-1); % points at right side
58
59 gridinfo.gtop = ones(1,gridinfo.gridsize(2)-1);
60 for g = 1: gridinfo.gridsize(2)-1;
61 gridinfo.gtop (g+1) = g*gridinfo.gridsize(1)+1;
62 end                                     % points at top side
63
64 gridinfo.gbottom = gridinfo.gtop + gridinfo.gridsize(1)-1; % points at bottom side
65
66 gridinfo.gmatrix=reshape(Nanx,gridinfo.gridsize(1),gridinfo.gridsize(2)); % points distributed
67     ↪ in the matrix
68
69 shuti = 1;                             % test start
70 shutf = gridinfo.shutnum;               % test finished
71 shutiL = shuti;                         % initiation of Loading

```

```

72 shutfL = (Fmax/LR)*Fs;           % final of Loading
73
74 shutiC = shutfL+1;             % initiation of Holding
75 shutfC = shutiC + creepTime*Fs; % final of Holding
76 shutiU = shutfC;              % initiation of Unloading
77 shutfU = shutiU + (Fmax/LR)*Fs; % final of Unloading
78
79 stressL = ((t(1:(Fs*Fmax/LR))*LR)+3)/(a*b); % MPa
80 stressU = ((t(1:(Fs*Fmax/LR))*LR)+3)/(a*b); % MPa
81 stressU = fliplr(stressU);
82 stressC = (ones (shutfC- shutiC , 1)*(Fmax/(a*b)))';
83
84 %%
85 % Análisis específico por zonas de puntos
86
87 % Strain axial .....
88
89
90 %Definir puntos en zona específica de cuadrilla mediante coordenadas cardinales:
91
92 %iniax y finax: posición inicial y final respectivamente, de puntos a
93 %evaluar axialmente (de izquierda a derecha)
94 %inilat y finlat: posición inicial y final respectivamente, de puntos a
95 %evaluar lateralmente (de arriba a abajo)
96
97 %Valores dependen de cantidad de filas y columnas de cuadrilla
98
99 iniax=1;
100 finax=6;
101 inilat=1;
102 finlat=12;
103
104 for k = iniax:finax % en ancho, recorrer pixeles desde la posición iniatx a finax (de
    ↪ izquierda a derecha)
105     strainA(k, :) = -(Y(gridinfo.gmatrix(inilat,k),shuti:shutf)-Y(gridinfo.gmatrix(finlat,k),...
106     shuti:shutf))/(cy(gridinfo.gmatrix(inilat,k))-cy(gridinfo.gmatrix(finlat,k)))*100; % en
    ↪ altura recorrer pixeles desde la posición inilat a finilat (arriba a abajo)
107 end
108
109
110 strainAxiAv = mean(strainA(ini:ax:end,:));
111 MA = mean(strainAxiAv (1:20));
112 strainAxiAv = strainAxiAv - MA;
113 %Si A es una matriz, mean(A) devuelve un vector fila que contiene la media de cada
    ↪ columna.
114
115 % strain lateral .....
116
117 for p = inilat:finlat %gridinfo.gridsize(1)
118     strainLat(p, :) = -(X(gridinfo.gmatrix(p,ini:ax),shuti:shutf)-X(gridinfo.gmatrix(p,fin:ax),...
119     shuti:shutf))/(cx(gridinfo.gmatrix(p,ini:ax))-cx(gridinfo.gmatrix(p,fin:ax)))*100;
120 end

```

```

121
122 strainLatAv = (mean(strainLat(inilat:end,:)));
123 ML = mean(strainLatAv (1:20));
124 strainLatAv = strainLatAv - ML;
125 %%
126 %times ....
127 tL = t (shutiL:shutfL); %Loading time
128 tC = t (shutiC:end); %creep time
129 tU = t (shutiU:end); % Unloading time
130
131 % Temp ....
132 Temp = Ch0;
133 [s1,s2] = size (strainAxiAv);
134 T = Temp(1:s2);
135 Tc = Temp(shutiC:s2);
136
137 T_s = smoothdata (T, 'movmean', 100);
138
139 % Thermal expansion calculation ...
140 CTE = 50 *10^-6;
141 TE = -(CTE * (Tc-Tc(1))*100);
142 %%
143 % smoothing .....
144 % Axial
145 strainAxiAv_s = smooth(strainAxiAv,0.02,'rloess');
146 strainAxiAv_s = strainAxiAv_s';
147
148 noise = strainAxiAv - strainAxiAv_s;
149 StrainAxialS = strainAxiAv_s+ noise*0.1;
150 zA = StrainAxialS (1);
151 StrainAxialS = StrainAxialS - zA;
152 strainAxiAv = strainAxiAv - zA;
153 %Lateral
154 strainLatAv_s = smooth(strainLatAv,0.02,'rloess');
155 strainLatAv_s = strainLatAv_s';
156
157 noiseL = strainLatAv - strainLatAv_s;
158 StrainLateralS = strainLatAv_s+ noiseL*0.1;
159 zL = StrainLateralS (1);
160 StrainLateralS = StrainLateralS - zL;
161 strainLatAv = strainLatAv - zL;
162
163 strainAxiL = strainAxiAv (shutiL:shutfL);
164 strainLatL = strainLatAv (shutiL:shutfL);
165
166 strainAxiC = strainAxiAv (shutiC:shutfC-1);
167 strainLatC = strainLatAv (shutiC:shutfC-1);
168
169 strainAxiU = strainAxiAv (shutiU:shutfU-1);
170 strainLatU = strainLatAv (shutiU:shutfU-1);
171
172 strainAxiLs = StrainAxialS (shutiL:shutfL);

```

```

173 strainLatLs = StrainLateralS (shutiL:shutfL);
174
175 strainAxiCs = StrainAxialS (shutiC:shutfC-1);
176 strainLatCs = StrainLateralS (shutiC:shutfC-1);
177
178 strainAxiUs = StrainAxialS (shutiU:shutfU-1);
179 strainLatUs = StrainLateralS (shutiU:shutfU-1);
180
181 %%
182 % graphs ....
183 figure
184 plot (t, strainAxiAv, 'b');
185 hold on
186 plot (t, strainLatAv, 'r');
187 hold on
188 plot (t, StrainAxialS, 'g');
189 hold on
190 plot (t, StrainLateralS, 'g');
191 ylabel('Strain (%)');
192 hold on;
193 xlabel('Time (hours)');
194 legend('Axial','Lateral', 'Smoothing','Location','SE')
195 box on;
196
197 figure;
198 plot (strainAxiL, stressL, 'b', ...
199     strainLatL, stressL, 'r', ...
200     strainAxiC, stressC, 'b', ...
201     strainAxiU, stressU, 'b', ...
202     strainLatC, stressC, 'r', ...
203     strainLatU, stressU, 'r');
204
205 hold on
206 plot (strainAxiLs, stressL, 'g', ...
207     strainLatLs, stressL, 'g', ...
208     strainAxiCs, stressC, 'g', ...
209     strainAxiUs, stressU, 'g', ...
210     strainLatCs, stressC, 'g', ...
211     strainLatUs, stressU, 'g');
212
213 ylabel('Stress (MPa)');
214 xlabel('Strain (%)');
215 legend('Axial', 'Lateral', 'Location','SE');
216 title ('Stress vs Strain - LAO10 - 600°C');
217 box on;
218
219 left_color = [0 0 0];
220 right_color = [0 0 0];
221 set (figure, 'defaultAxesColorOrder', [left_color; right_color]);
222 plot (t/3600, StrainAxialS, 'b');
223 hold on
224 plot (t/3600, StrainLateralS, 'r');

```

```

225 %xlim([0, 3])
226
227 ylabel('Strain (%)');
228 hold on;
229 yyaxis right
230 plot(t/3600,T_s, 'g');
231 fontsize = 18;
232 ylabel('Temperature (°C)');
233 xlabel('Time (hours)');
234 legend('Axial','Lateral', 'Temperature','Location','SE')
235 title ('Creep - LAO10 - 600°C');
236 box on;
237
238
239 figure
240 scatter (strainAxiLs,stressL, 'b')
241 hold on
242 scatter (strainLatLs,stressL, 'r')
243 hold on
244 plot (strainAxiCs, stressC, 'b')
245 hold on
246 scatter (strainAxiUs, stressU,'b')
247 hold on
248 plot (strainLatCs, stressC, 'r')
249 hold on
250 scatter (strainLatUs, stressU,'r');
251
252 ylabel('Stress (MPa)');
253 xlabel('Strain (%)');
254 legend('Axial', 'Lateral', 'Location','SE');
255 title ('Stress vs Strain - LAO10 - 600°C');
256 box on;

```