



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

EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE
Ba_{0,95}La_{0,05}Fe_{0,9}Nb_{0,1}O_{3-δ} (BLFNO)

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

MATÍAS ALONSO SAN MARTÍN IBACACHE

PROFESOR GUÍA:
ALI AKBARIFAKHRABADI

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
AQUILES SEPULVEDA OSSES
VIVIANA MERUANE NARANJO

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por el Proyecto FONDECYT No.1200141
SANTIAGO DE CHILE

2023

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO
POR: MATÍAS ALONSO SAN MARTÍN IBACACHE
FECHA: 2023
PROF. GUÍA: ALI AKBARIFAKHRABADI

EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE $Ba_{0.95}La_{0.05}Fe_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BLFNO)

El continuo aumento del consumo de energía a nivel global y la dependencia de combustibles fósiles están empeorando la situación medioambiental actual. Esto destaca la imperiosa necesidad de desarrollar tecnologías innovadoras para reducir el consumo de energía, sustituyendo los combustibles fósiles y mitigando las emisiones de los sistemas de generación energética.

Una propuesta prometedora es la implementación de conductores iónico-eléctricos mixtos basados en perovskitas (MIEC). Estos tienen aplicaciones potenciales en sistemas de purificación de aire para reducir emisiones en procesos de combustión y en la fabricación de cátodos y ánodos en celdas de combustible de óxido sólido, generando electricidad sin recurrir a la combustión.

Dentro de estas opciones, destaca el uso de BLFNO debido a su eficiencia costo-beneficio y la ausencia de cobalto en su composición, un mineral asociado a altas emisiones durante su extracción. Sin embargo, la literatura existente sobre este compuesto es limitada, lo que dificulta su implementación práctica.

El objetivo de este informe es analizar el efecto de la temperatura en las propiedades mecánicas del BLFNO en un rango de 25 a 800°C. Se busca ampliar la bibliografía de este material para facilitar su implementación y reducir las emisiones de gases de invernadero por el uso de combustibles fósiles. Se sintetizan polvos de BLFNO mediante el método sol-gel y se utilizan para fabricar barras rectangulares mediante prensado y sinterización a 1300°C durante 10 horas. Posteriormente, se realizan ensayos de compresiones cíclicas en un rango de 100 a 800 °C en estas barras. Se emplea la técnica DIC para obtener curvas de esfuerzo-deformación y determinar el módulo de elasticidad aparente a cada temperatura.

Se logra determinar el módulo elástico aparente en el rango deseado, salvo a 800°C. Un ensayo fue excluido debido a un malfuncionamiento en la máquina de pruebas, lo que generó resultados alterados. Los resultados obtenidos muestran coherencia parcial con la investigación de Akbari et al. [9], donde se observa linealidad en las curvas esfuerzo-deformación, aunque los valores a temperatura ambiente presentan discrepancias.

*Para mis padres,
por su apoyo y amor incondicional*

Agradecimientos

Agradezco a mi papá, quien no está aquí para presenciar este momento. Tengo la certeza de que sin él no hubiera llegado hasta aquí. A mi mamá, por echarse la familia al hombro y darlo todo para que no me faltara nada. También agradezco a mis hermanos, hermana y abuela por soportar mis cambios de humor durante este proceso. Les doy las gracias a Fefa y a Mara por existir.

También quiero agradecer a todos mis amigos y amigas que me acompañaron en este viaje; crecimos, reímos y lloramos juntos en las notables aventuras que tuvimos, anhelo ver las nuevas que tendremos. También agradezco a los compañeros y compañeras con los que crucé caminos, les deseo la mejor de las suertes en sus trayectos.

Finalmente le doy las gracias al profesor Ali por guiarme en este proceso y por la gran paciencia que tuvo con mis no pocos errores.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Objetivo general	2
1.2. Objetivos específicos	2
2. Antecedentes	3
2.1. Perovskitas	3
2.2. $BaFeO_{3-\delta}$	4
2.3. $BaFeO_{3-\delta}$ dopado con Nb y La	4
2.4. Sistema de correlación de correlación de imágenes digitales (DIC) para medición de deformaciones	6
2.5. Módulo elástico aparente	7
3. Metodología	8
3.1. Síntesis de polvos de BLFNO	8
3.2. Fabricación y sinterizado de muestras	9
3.3. Caracterización mecánica	10
3.3.1. Cálculo de módulo Elástico aparente	13
4. Resultados	14
4.1. Fabricación de muestras	14
4.2. Compresiones cíclicas	15
4.2.1. Curvas esfuerzo-deformación	15
4.2.1.1. Comparación de curvas esfuerzo-deformación	15
4.2.2. Módulo elástico aparente	16
4.2.2.1. Resultados de muestra M2	17
4.2.2.2. Resultados de muestra M5	18
4.2.2.3. Resultados de muestra M8	20
4.2.2.4. Comparación de Módulos elásticos aparentes	21
5. Discusión	22
5.1. Compresiones Cíclicas	22
5.1.1. Temperatura ambiente	22
5.1.2. 100[°C]	23
5.1.3. 200[°C]	23
5.1.4. 300[°C]	23
5.1.5. 400, 500, 600 y 700[°C]	24
5.1.6. 800[°C]	24
5.1.7. Análisis	25

6. Conclusión	26
Bibliografía	27
Anexos	29
Anexo A. Código para análisis de datos esfuerzo-deformación	29
Anexo B. Código para ajustes de curvas de Esfuerzo-Deformación	34
Anexo C. Código para comparación de curvas Esfuerzo-Deformación	40
Anexo D. Comparación curvas de esfuerzo-deformación post-fitting M2	43
Anexo E. Curvas de esfuerzo-deformación post-fitting M2	44
Anexo F. Curvas de esfuerzo-deformación de M5 pre-fitting	46
Anexo G. Curvas de esfuerzo-deformación de M5 post-fitting	48
Anexo H. Curvas de esfuerzo-deformación de M8 pre-fitting	50
Anexo I. Curvas de esfuerzo-deformación de M8 post-fitting	51

Índice de Tablas

3.1.	Precusores para síntesis de BLFNO	8
4.1.	Información muestras finales	14
4.2.	Módulos elásticos aparentes en carga 1, descarga 1, carga 2 y descarga 2 para M2	17
4.3.	Módulos elásticos aparentes en carga 1, descarga 1, carga 2 y descarga 2 para M5	18
4.4.	Módulos elásticos aparentes en carga 1, descarga 1, carga 2 y descarga 2 para M8	20

Índice de Ilustraciones

2.1.	Estructura cúbica de perovskita ideal [3]	3
2.2.	Imagen referencial de la técnica DIC [11]	7
3.1.	Matriz destinada a la geometría de barra	9
3.2.	(a) Conjunto muestra/esfera/base, (b) Posicionamiento de conjunto	10
3.3.	Posicionamiento de cámara	12
4.1.	Muestras luego de ser pintadas	14
4.2.	Comparación de curvas de M5 y M8 para ambos ciclos	16
4.3.	Comparación de curvas de M5 y M8 para segundo ciclo	16
4.4.	Módulo elástico aparente de cargas y descargas de M2 GPa en función de la temperatura [°C]	17
4.5.	Módulo elástico de cargas y descargas de M2 GPa en función de la temperatura °C	18
4.6.	Módulo elástico de cargas y descargas de M5 GPa en función de la temperatura °C	19
4.7.	Módulo elástico de cargas y descargas de M5 GPa en función de la temperatura °C	19
4.8.	Módulo elástico de cargas y descargas de M8 GPa en función de la temperatura °C	20
4.9.	Módulo elástico de cargas y descargas de M8 GPa en función de la temperatura °C	21
4.10.	Comparación de módulo elástico aparente GPa de M2, M5 y M8 en función de la temperatura °C	21
D.1.	Comparación curvas de esfuerzo-deformación para ambos ciclos	43
D.2.	Comparación curvas de esfuerzo-deformación para segundo ciclo	43
E.1.	Curvas de esfuerzo [MPa]-deformación [%]	44
E.2.	Curvas de esfuerzo [MPa]-deformación [%]	45
F.1.	Curvas de esfuerzo [MPa]-deformación [%]	46
F.2.	Curva de esfuerzo deformación 700[°C]	47
G.1.	Curvas de Esfuerzo [MPa]-Deformación [%]	48
G.2.	Curva de esfuerzo-deformación 700[°C]	49
H.1.	Curvas de Esfuerzo [MPa]-Deformación [%]	50
I.1.	Curvas de Esfuerzo [MPa]-Deformación [%]	51

Capítulo 1

Introducción

Los actuales niveles de emisiones contaminantes están causando graves daños al ecosistema y, por ende, a la salud de las personas. Gran parte de estas emisiones proviene del sector energético, el cual está principalmente basado en el uso de combustibles fósiles [1]. El dominio de los combustibles fósiles en la matriz energética, tanto en términos de distribución mundial como en la tasa de producción, plantea una dificultad económica que hace que sea poco factible sustituir su utilización a corto plazo. Dada la urgencia de la crisis climática actual y futura, resulta imperativo desarrollar e implementar nuevas tecnologías que permitan reducir las emisiones derivadas de la combustión de combustibles fósiles, así como también reemplazar su uso por alternativas menos contaminantes. Esto es crucial para alcanzar un nivel de sustentabilidad ecológica adecuado.

Para lo expuesto se han estado desarrollando nuevas tecnologías que permitan solucionar tales problemáticas. Una alternativa es el uso de celdas de oxido solido (SOFC), las cuales permiten transformar la energía química contenida en los combustibles; estas últimas pueden ser convencionales o de carácter verde y renovable, como la biomasa, directamente en electricidad sin pasar por el proceso de combustión. Estas particularidades dan como resultado una fuente de energía de alta flexibilidad, alta eficiencia y bajas emisiones. El funcionamiento de estas celdas se basa en un proceso de oxido reducción continuo donde un electrolito densificado que trabaja a grandes temperaturas juega un rol vital para el transporte de iones.

Un tipo de material de particular interés para estos equipos son los óxidos conductores iónico-electrónicos mixtos (MIEC) con base de perovskita, ya que cumplen tanto la función de cátodo y/o ánodo en las SOFC. Este tipo de material es una parte integral de las soluciones que ayudarían a reducir parte de las emisiones que perjudican las condiciones medioambientales tanto presentes como futuras. Sin embargo, gran parte de este tipo de material actualmente en investigación tienen cobalto en su composición, el cual tiene grandes índices de emisión [2] de CO_2 asociados a su extracción y procesamiento, reduciendo así su carácter ecológico efectivo.

Por lo antes mencionado se reconoce una necesidad de fomentar el uso de nuevos MIEC's libres de cobalto, como lo es el BFO dopado con niobio y lantano (BLFNO) para atender a las necesidades climáticas actuales y futuras. Para la correcta implementación de este último compuesto en equipos reales, en este informe se tiene como objetivo general determinar el efecto de la temperatura en las propiedades de el referido compuesto en los rangos de

operación de las SOFC.

1.1. Objetivo general

Estudiar el efecto de la temperatura en las propiedades mecánicas de $Ba_{0.95}La_{0.05}Fe_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BLFNO)

1.2. Objetivos específicos

- Estudiar antecedentes del uso de perovskitas libres de cobalto para el transporte de iones
- Sintetizar muestras BLFNO a utilizar
- Caracterizar el efecto de temperatura en el rango 100 °C a 800 °C sobre el módulo elástico aparente del BLFNO.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Perovskitas

Las perovskitas corresponden a aquellos óxidos cerámicos que poseen una estructura cristalográfica particular y comparten una fórmula química básica de la forma ABX_3 , donde A es un catión de mayor tamaño, B es un catión de tamaño medio, y X representa un anión de oxígeno al cual están unidos. Es importante resaltar que las posiciones de los cationes pueden ser sustituidas por otros metales o metaloides.

La estructura cristalográfica mencionada corresponde a una estructura pseudocúbica, donde los cationes A se alojan en las esquinas en la posición $(0, 0, 0)$. Por otro lado, los cationes B se ubican en el centro de la celda en la posición $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, mientras que los átomos de oxígeno se sitúan en el centro de las caras de la celda, o equivalentemente, en la posición $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. La estructura descrita se representa en la figura 2.1

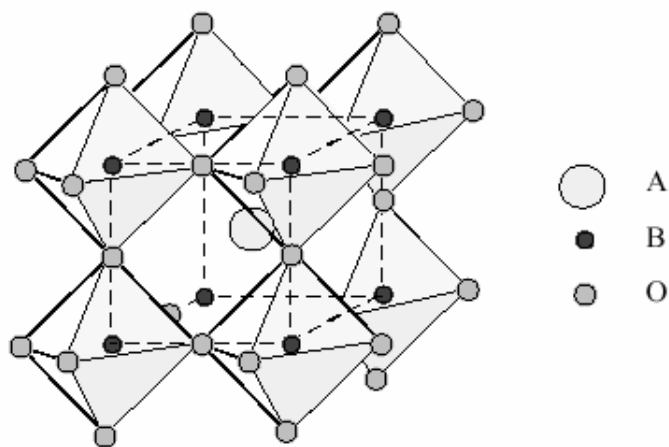


Figura 2.1: Estructura cúbica de perovskita ideal [3]

Estos materiales presentan numerosas propiedades particulares relacionadas con su naturaleza química, tales como la piezoelectricidad, ferroelectricidad, ferroelasticidad, fotoluminiscencia, propiedades dieléctricas y superconductividad. Dichas propiedades resultan favorables para su utilización como Conductores Iónicos Mixtos Electrónicos (MIEC) en el contexto de

las Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC, por sus siglas en inglés).

Finalmente, es importante destacar la alta estabilidad térmica a altas temperaturas de estos materiales, una propiedad necesaria debido a las elevadas temperaturas de operación típicas de las Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC). La razón de esta propiedad se relaciona con la presencia de átomos A en la estructura cristalina de las perovskitas.

2.2. $BaFeO_{3-\delta}$

Un caso particular de estudio corresponde a la perovskita $BaFeO_3$ o BFO, ya que cumple una amplia gama de funciones, como actuar como membrana de transporte de oxígeno, cátodo en las celdas de combustible, y sensor de oxígeno, entre otros. Esta perovskita presenta una alta actividad catalítica hacia la reducción de oxígeno, debido a su elevada densidad de potencia máxima ($870 \left[\frac{mW}{cm^2} \right]$ a 700°C por celda). El BFO también presenta una alta estabilidad estructural a altas temperaturas. Sin embargo, sufre degradación estructural en este rango de temperaturas ($500\text{-}800^\circ\text{C}$) que coincide con el rango de operación de las SOFC y las membranas de transporte de oxígeno. [4].

El BFO puede adoptar diversas estructuras cristalográficas, como la cúbica, triclinica, tetragonal, hexagonal u ortorrómbica. La estructura resultante varía en función del método de síntesis empleado, los tratamientos térmicos aplicados, la temperatura y la atmósfera en la que se desarrolla. El tipo de estructura del BFO tendrá un impacto directo en la distribución de las vacantes de oxígeno en su red cristalina, así como en la concentración de estas vacantes de oxígeno (δ). Esto, a su vez, influirá en la capacidad de permeación de oxígeno y en las reacciones de reducción de oxígeno que ocurren en el material.

2.3. $BaFeO_{3-\delta}$ dopado con Nb y La

El óxido de BFO en su forma cúbica, que se estabiliza a 800°C , exhibe los mejores resultados en comparación con otras estructuras en términos de permeación de oxígeno y reacciones de reducción de oxígeno, especialmente para su implementación en cátodos de SOFC y membranas de transporte de oxígeno [4]. Debido a esta favorable propiedad, existe un interés en mantener la estructura cúbica de este óxido en un rango de temperatura más amplio. Esto se busca con el objetivo de prevenir la degradación de la potencia de salida al funcionar como cátodo en aplicaciones de SOFC y membranas de transporte de oxígeno.

Para abordar esta problemática, varios estudios [4] han intentado resolverla a través del dopaje de $BaFeO_{3-\delta}$ con otros elementos. Este enfoque tiene como objetivo incrementar el factor de tolerancia, aumentando así la estabilidad estructural en el rango de temperatura de 25 a 800°C . Basándose en la ecuación del factor de tolerancia τ (ecuación 2.1), investigaciones previas [6][7] lograron aumentar dicho factor mediante la sustitución parcial del catión Ba^{2+} (A) con La^{3+} (A') en una proporción de 0.05 (x). Esta sustitución se realizó con un elemento que tiene una diferencia de radios atómicos menor en comparación con el $Fe^{3+/4+}$. Además, se determinó que este dopaje exhibe una alta permeabilidad al oxígeno y una notable estabilidad en condiciones de reducción a altas temperaturas.

Nuevo factor de tolerancia para dopaje en el sitio A [5]:

$$\tau = \frac{(1-x)r_A + x \cdot r_{A'} + r_X}{\sqrt{2}[r_B + r_X]} \quad (2.1)$$

donde:

- r_A : Radio iónico del catión de sitio A
- $r_{A'}$: Radio iónico del catión de sitio A'
- r_B : Radio iónico del catión de sitio B
- r_X : Radio iónico del anión X

Estudios posteriores [8] demostraron que la sustitución de Fe^{3+} con Nb^{5+} en una proporción de 0.1 (y) da lugar a la formación de $Ba_{0.95}La_{0.05}Nb_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$ (BLFNO). Este compuesto presenta una particularidad interesante: mantiene su estructura cúbica incluso en condiciones de reducción en presencia de hidrógeno húmedo. Esto se debe a que los enlaces Nb-O tienen una energía de enlace superior a la de los enlaces Fe-O. Sin embargo, el dopaje con este material falla en estabilizar la fase cubica de este material a temperaturas inferiores, lo que resulta en una no-linealidad e histéresis (valores distintos para carga y descarga) en las curvas de esfuerzo y deformación.

Adicionalmente, al investigación de Akbari et al. [9] determino que el proceso de dopaje del BFO con La tiene la capacidad de estabilizar su estructura cúbica simétrica a altas temperaturas, lo que resulta en un comportamiento paraelástico a temperatura ambiente con un módulo elástico superior. Además, se precisó que el dopaje de este mismo compuesto con niobio Nb interfiere con el crecimiento de los granos durante el proceso de sinterización. Sin embargo, este dopaje resulta menos efectivo en términos de estabilizar la estructura cúbica y se observa un comportamiento ferroelástico no lineal a temperatura ambiente. El mismo estudio concluyó que el dopaje del BFO con La y Nb puede incrementar la resistencia al fenómeno de creep a altas temperaturas.

Las características presentadas por el BLFNO implica que este tiene el potencial de desempeñar roles tanto de cátodo como de ánodo en una misma SOFC. A este tipo de celdas se les conoce como Celdas de Combustible de Óxido Sólido Simétricas (S-SOFC). Las S-SOFC presentan notables ventajas en comparación con las SOFC convencionales. Las dos ventajas principales son la simplificación en la línea de producción, lo cual conlleva a ahorros en tiempo y costos de producción, y la capacidad de prevenir el envenenamiento por azufre mediante la inversión de la dirección en la que los gases son alimentados al sistema. El envenenamiento por azufre reduce la eficiencia del sistema de manera significativa.

Nuevo factor de tolerancia para dopeajes en el sitio A y B [10]:

$$\tau = \frac{[(1-x)r_A + x \cdot r_{A'}] + r_X}{\sqrt{2}[(1-y)r_B + y \cdot r_{B'}]r_X} \quad (2.2)$$

- r_A : Radio iónico del catión de sitio A
- $r_{A'}$: Radio iónico del catión de sitio A'
- r_B : Radio iónico del catión de sitio B
- $r_{B'}$: Radio iónico del catión de sitio B'
- r_X : Radio iónico del anión X

2.4. Sistema de correlación de correlación de imágenes digitales (DIC) para medición de deformaciones

Se trata de una técnica óptica que emplea métodos de registro y seguimiento de imágenes con el propósito de medir con precisión cambios en dos y tres dimensiones en una imagen. Este enfoque se aplica a la representación visual de un material sometido a pruebas mecánicas. Con base en esta técnica, es posible determinar un campo tridimensional completo de desplazamientos, deformaciones y amplitudes de vibraciones.

A diferencia de las técnicas de medición convencionales, la Técnica de Correlación Digital de Imágenes (DIC, por sus siglas en inglés) no requiere la colocación de sensores directamente sobre el material. Debido a esto, no se encuentra limitada por la rugosidad superficial ni por las dimensiones de la muestra. Esto simplifica su aplicación y expande el rango de deformaciones que puede medir de manera efectiva

La técnica DIC se fundamenta en la comparación de patrones de motas o marcas en la superficie de un material, tanto antes como después de su deformación. Inicialmente, se capturan los patrones de motas presentes en la superficie, las cuales suelen ser resaltadas con pintura de contraste. Estas capturas se realizan mediante una cámara de carga acoplada (CCD). Posteriormente, se lleva a cabo una serie de capturas con la misma cámara para registrar las nuevas posiciones de las motas, que han sido alteradas debido a la deformación del material.

Luego de las capturas, se analizan utilizando software especializado que emplea subconjuntos de píxeles en las imágenes para medir las variaciones en sus posiciones pre y post deformación. Utilizando estas alteraciones de posición, el software calcula los valores de desplazamiento de los píxeles desde los centros de los subconjuntos. Este proceso proporciona un campo completo de deformación del material.

Este campo de deformaciones obtenido mediante DIC puede ser posteriormente utilizado para calcular un campo de esfuerzos del material. Para esto es necesario proporcionar información detallada sobre cómo el material responde a las fuerzas aplicadas y a las deformaciones experimentadas. De esta forma, conociendo la carga aplicada y el comportamiento del material frente la aplicación de esta carga, se puede establecer un campo de esfuerzos.

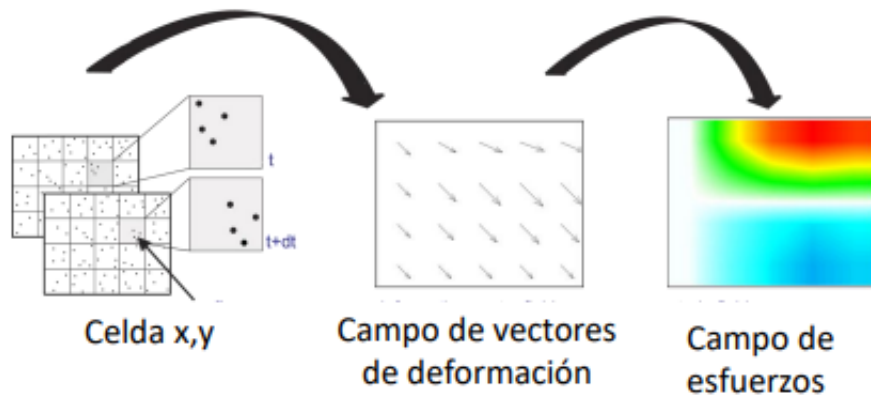


Figura 2.2: Imagen referencial de la técnica DIC [11]

En la figura 2.2 se observa una representación de la medición de un campo de deformaciones en base a la captura de imágenes antes y después de un ensayo de deformación mecánica

2.5. Módulo elástico aparente

Cuando las curvas de esfuerzo-deformación de los materiales presentan comportamientos lineales, la rigidez puede determinarse a partir de la pendiente de estas curvas, también conocida como módulo elástico. Sin embargo, en presencia de no-linealidades y/o histéresis en estas curvas, las pendientes pueden experimentar variaciones, tanto dentro de las mismas curvas como en función de la fase del ciclo en la que se encuentren. Por esta razón, resulta útil recurrir al módulo elástico aparente, el cual representa una medida de la rigidez global del material y se obtiene como un valor intermedio de las pendientes obtenidas, lo que facilita su aplicación con un nivel de seguridad adecuado.

Capítulo 3

Metodología

En esta sección se detallará la metodología necesaria para lograr los objetivos propuestos en el presente informe.

3.1. Síntesis de polvos de BLFNO

A través del método sol-gel se produce BLFNO. El proceso comienza con la disolución en agua destilada de cantidades específicas de nitratos metálicos, como se muestra en la Tabla 3.1, utilizando un agitador magnético. Luego de disolver un nitrato, se procede a diluir el ácido cítrico asociado a dicho nitrato (ubicado inmediatamente debajo de los nitratos en la tabla 3.1). Una vez que todos los nitratos han sido disueltos, se combinan en un mismo recipiente y se continúa con el proceso.

En el caso del BLFNO, de manera análoga al paso anterior, se diluye la cantidad específica de $C_4H_4NNb_9xH_2O$ y su respectivo ácido cítrico. A continuación, se añade etilenglicol tanto en el recipiente de nitratos como en el de $C_4H_4NNb_9xH_2O$, a una velocidad de pocas gotas por segundo mediante una jeringa. Es importante en este punto alternar periódicamente entre los recipientes a los que se está aplicando etilenglicol para evitar la formación de precipitados. Una vez completado este proceso, los contenidos de ambos recipientes se combinan en uno solo y se mantienen a una temperatura de 90°C durante 10 h.

Tabla 3.1: Precursores para síntesis de BLFNO

Precurzor	Razon molar	Cantidad [gr]
$Ba(NO_3)_2$	0.95	12.4132
Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$)	0.95	9.1259
$Fe(NO_3)_{3.9}H_2O$	0.9	18.1799
Ácido cítrico($C_6H_8O_7$)	0.9	8.6456
$La(NO_3)_{3.6}H_2O$	0.05	1.0825
Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$)	0.05	0.4803
$C_4H_4NNb_9xH_2O$	0.1	1.5149
Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$)	0.1000	0.9606
Etilenglicol		24.8

Los productos resultantes son sometidos a un proceso de horneado en un horno de alta temperatura a 250°C durante 10 h. Después de esta etapa, se procede a moler el material en un mortero, con el objetivo de obtener un polvo de partículas lo más finas posible. Luego de la molienda, se procede a la calcinación de la cantidad de polvo necesaria para muestras o ensayos, dependiendo de los requerimientos específicos.

Este último proceso involucra los siguientes pasos: en primer lugar, se incrementa la temperatura a una tasa de $200 \left[\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{h}} \right]$ hasta alcanzar los 350°C, y luego se mantiene constante a esta temperatura durante 1 hora. Transcurrido este período, se aumenta nuevamente la temperatura a una tasa de $100 \left[\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{h}} \right]$ hasta llegar a 700°C, donde se mantiene durante 5 horas. Finalmente, se inicia el proceso de reducción de la temperatura a una tasa de $200 \left[\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{h}} \right]$ hasta alcanzar la temperatura ambiente, obteniendo así el polvo calcinado.

3.2. Fabricación y sinterizado de muestras

Se preparan muestras de BLFNO destinadas a los ensayos de caracterización mecánica. Esto se logra mediante la compactación de los polvos en una matriz rectangular (figura 3.1) utilizando la maquina de ensayos ZwickRoell Z100. Este proceso permite obtener barras con dimensiones de 6x6x35 [mm].



Figura 3.1: Matriz destinada a la geometría de barra

Una vez que las muestras han sido compactadas, se colocan en un horno de alta temperatura para someterlas a un proceso de sinterización a una temperatura de 1300°C durante 10 horas. Durante este proceso, la tasa de calentamiento es de $60 \left[\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{h}} \right]$, y posteriormente las muestras se enfrían a una tasa de $30 \left[\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{h}} \right]$.

Luego de finalizar la etapa de sinterización, las muestras son sometidas a un post-tratamiento con el objetivo de eliminar rebabas u otros defectos que puedan influir en los ensayos subsiguientes. Cada barra compactada es reducida a tres barras con dimensiones de 5x5x10 [mm]. Estas barras también pasan por un proceso de pulido en la cual se busca rectificar las caras de esta de manera de que sean los más paralelas posible. En esta última etapa, es necesario calcular la densidad aparente de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\rho_a = \frac{m}{V} \left[\frac{g}{cm^3} \right] \quad (3.1)$$

- m : Masa de la muestra [g]
- V : Volumen de la muestra [cm^3]

3.3. Caracterización mecánica

El cálculo del módulo elástico aparente se basa en los resultados de un ensayo de compresión cíclica realizado en muestras con geometría de barra. El procedimiento implica situar una muestra de BLFNO, a la cual se adhiere una semiesfera de circonio en la parte superior para lograr una distribución uniforme de cargas, encima de una base cilíndrica de caras lisas y paralelas. Este conjunto posteriormente se coloca en una máquina de ensayos de compresión.

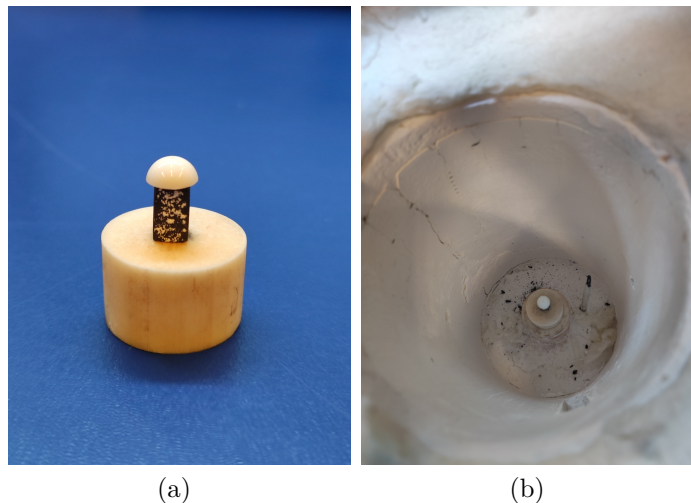


Figura 3.2: (a) Conjunto muestra/esfera/base, (b) Posicionamiento de conjunto

En el ensayo, la muestra se posiciona entre dos barras de alúmina, las cuales se encuentran contenidas en un horno eléctrico. El diseño del horno permite el libre desplazamiento de las barras y proporciona una abertura para la captura de imágenes. Utilizando una celda de carga Xforce HP de 5 kN, la muestra se somete a dos ciclos de cargas. El primer ciclo alcanza una carga máxima de 15 MPa. Luego de completar este ciclo, se lleva a cabo un segundo ciclo, en el cual la carga máxima alcanza los 30 MPa (C_{max}), para posteriormente retornar a la posición inicial. Todo este proceso se realiza con un incremento de carga de $2 \left[\frac{N}{s} \right]$.

Para la realización de estos ensayos se ocupan distintas configuraciones los cuales se conforman mediante la combinación de una de dos maquinas de ensayos (ZwickRoell Z100 y ZwickRoell Z5) y dos hornos eléctricos, donde la única diferencia de estos es su nivel de hermetismo.

Las mediciones de las deformaciones resultantes del ensayo de compresiones cíclicas se llevan a cabo mediante la técnica de Correlación Digital de Imágenes (DIC) detallada en la sección 2.4. Para facilitar la identificación de puntos en la superficie de la barra, se aplica pintura blanca de alta resistencia a la temperatura, Pyro-PaintTM 634-AL, en una de las caras laterales de la barra. La preparación de la pintura implica mezclar polvo y líquido en una proporción de 3:1 en peso. Posteriormente, esta mezcla se aplica en forma de patrón de motas sobre las muestras. Una vez aplicada, se deja secar a temperatura ambiente durante 2 horas, seguido de un proceso de curado a 93°C durante 2 horas. Este enfoque permite crear un patrón de referencia para el seguimiento de deformaciones durante el ensayo.

Para llevar a cabo la medición de deformaciones utilizando la técnica DIC, se establece un montaje específico. Este montaje incluye la disposición de un foco de luz blanca que se dirige hacia la muestra. Además, se utiliza una cámara Phantom de Dantec Dynamics con el software ISTR4 4D configurado para capturar imágenes a una velocidad de 5 imágenes por segundo (f). La cantidad total de imágenes capturadas está determinada por la siguiente ecuación:

$$n_s = f \cdot C_{max} \cdot A_c \cdot 1.5 + 100 \quad (3.2)$$

donde:

- f = Tasa de captura de imágenes = 5 fps
- C_{max} = Carga máxima aplicada sobre la muestra = 30 MPa
- A_c = Área de cara de la muestra [mm^2]

Luego, se procede a calibrar y enfocar la cámara para obtener una visualización nítida del patrón de puntos en el área de interés de la muestra. Esta visualización se logra a través de la abertura del horno eléctrico, como se ilustra en la figura 3.3. Una vez obtenida la visualización adecuada, se capturan las imágenes que documentan el desarrollo del ensayo.

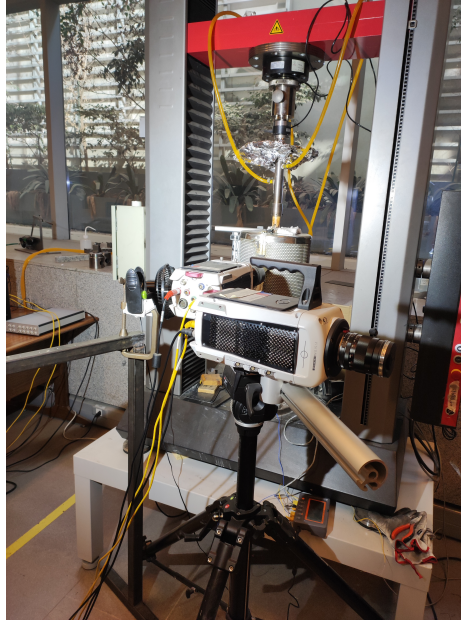


Figura 3.3: Posicionamiento de cámara

Posteriormente, las imágenes capturadas son sometidas a un proceso de evaluación. A cada imagen se le aplica una máscara que delimita la zona de estudio. Esta máscara se divide en subconjuntos, cada uno compuesto por un número determinado de píxeles. Se toma precaución de que cada subconjunto abarque tanto una sección oscura (correspondiente a la superficie de la muestra) como una sección clara (correspondiente a la pintura Pyro-PaintTM). Una vez completada esta etapa, los datos obtenidos en forma de matrices de desplazamientos de los subconjuntos se exportan desde el software ISTR4 4D hacia Matlab, donde se realiza el procesamiento de los datos.

Los ensayos previamente mencionados se llevan a cabo para cada muestra en un rango de temperaturas que incluye aproximadamente 25, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 y 800°C. La realización de los ensayos está sujeta tanto a la disponibilidad de la muestra como de la disponibilidad del equipo. El proceso comienza a temperatura ambiente, y después de cada ensayo, la temperatura interior del horno se aumenta al valor más cercano dentro del rango especificado.

Este aumento de temperatura se realiza a una tasa aproximada de 3 a 8 $\left[\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}\right]$ con el propósito de prevenir fracturas debidas a la expansión térmica del material. Una vez alcanzada la temperatura objetivo, el material se deja reposar a esa temperatura con el fin de permitir que finalice su proceso de expansión térmica antes de realizar los ensayos correspondientes. Este enfoque garantiza condiciones controladas y estables para la realización de los ensayos a diferentes temperaturas.

3.3.1. Cálculo de módulo Elástico aparente

Para calcular el módulo elástico aparente, se sigue un proceso que involucra varias etapas. En primer lugar, se realiza un ajuste ("fitting") mediante el software MATLAB, donde se busca un polinomio de grado 1 que mejor represente los datos obtenidos de los gráficos curvas de esfuerzo-deformación para cada ciclo de carga y descarga.

Luego, se registra la pendiente de los polinomios para cada ciclo (carga 1, descarga 1, carga 2 y descarga 2) a lo largo de las diferentes temperaturas. Finalmente, se realiza un promedio simple de los módulos o pendientes obtenidos en los cuatro ciclos según la siguiente ecuación:

$$E_{ap} = \frac{E_{l1} + E_{u1} + E_{l2} + E_{u2}}{4} \quad (3.3)$$

donde E_{l1} , E_{u1} , E_{l2} y E_{u2} representan los módulos elásticos correspondientes a cada uno de los cuatro ciclos mencionados. Este enfoque permite obtener un módulo elástico aparente representativo de las propiedades del material a diferentes temperaturas.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Fabricación de muestras

A continuación, la tabla detalla las dimensiones, masa y densidad aparente de cada una de las 8 muestras finales denominadas con la letra M y su número.

Tabla 4.1: Información muestras finales

Muestra	Ancho x Alto x Largo [mm]	masa [g]	Densidad aparente	$\frac{g}{cm^3}$	%
M1	4.872 x 5.294 x 10.189	1.096	4,170		
M2	4.86 x 4.920 x 0.899	0.8946	4,162		
M5	4.880 x 4.820 x 8.993	0.8502	4,151		
M7	5.200 x 4.830 x 8.201	0.8536	4,144		
M8	4.930 x 4.870 x 7.330	0.7308	4,153		
M9	4.882 x 5.095 x 8.234	0.8463	4,132		
M10	5.096 x 5.000 x 8.207	0.8651	4,137		
M12	4.733 x 4.470 x 8.482	0.7499	4,179		



Figura 4.1: Muestras luego de ser pintadas

4.2. Compresiones cíclicas

4.2.1. Curvas esfuerzo-deformación

El ensayo de compresiones cíclicas se llevó a cabo en tres muestras distintas utilizando dos configuraciones diferentes de máquinas y hornos. El objetivo era registrar la deformación de las muestras a lo largo de dos ciclos de cargas máximas, uno de 15 MPa y otro de 30 MPa, para temperaturas aproximadas de 25, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 y 800 °C. Los resultados se presentan en forma de curvas de correlación entre el esfuerzo de compresión y la deformación porcentual observada en la barra.

Las curvas de M5 se presentan de manera individual antes y después de ser ajustadas en las secciones de anexos F y G respectivamente, mientras que las curvas de M8 antes y después de su ajustes se encuentran en las secciones H e I.

La muestra M8 tenía el propósito específico de complementar las temperaturas que no fueron registradas por la muestra M5. Esto condujo a la omisión intencional de ciertas temperaturas en los ensayos en donde las temperaturas de 21, 200, 300, 500 y 700[°C] fueron omitidas. Por otro lado, para la temperatura de 800[°C], la muestra presentó un desprendimiento de la semiesfera de circonio que estaba destinada a proporcionar una distribución uniforme de las cargas donde no se contaba con el tiempo necesario para reposicionar adecuadamente esta semiesfera.

Por otro lado, los resultados de M2 se muestran, pero no se consideran debido a que la máquina de ensayos utilizada para llevar a cabo los ensayos de M2 (ZwickRoell Z5) experimentó fallos en su funcionamiento y, por consiguiente, en la obtención de resultados precisos. Específicamente, el soporte del equipo, que alberga el mecanismo de distribución de fuerzas y sostiene el cabezal superior de la máquina, presentaba una inclinación con respecto a su base. Esto resultó en una aplicación de carga ineficiente, considerando que el programa Istra 4D presupone una aplicación de carga a una tasa constante (en este caso, $2 \left[\frac{N}{s}\right]$), lo que implicó que los valores del módulo elástico de M2 fueran excesivos para temperaturas superiores. Es importante recalcar que ensayos realizados por otras personas presentaron alteraciones similares en sus resultados.

4.2.1.1. Comparación de curvas esfuerzo-deformación

En las figuras 4.2 y 4.3 se presentan comparaciones entre las curvas de esfuerzo-deformación de M5 y M8. Los resultados de las muestras M5 y M8 se agruparon en los mismos gráficos debido a que, en conjunto, abarcan el rango de temperatura objetivo. Por otro lado, la muestra M2 se presenta comparaciones separadas en la sección de anexos D. Para cada grupo de datos, se proporciona una versión que incluye ambos ciclos de carga y otra que únicamente contempla el segundo ciclo de carga, donde los ciclos de carga se muestran en azul y los de descarga en rojo.

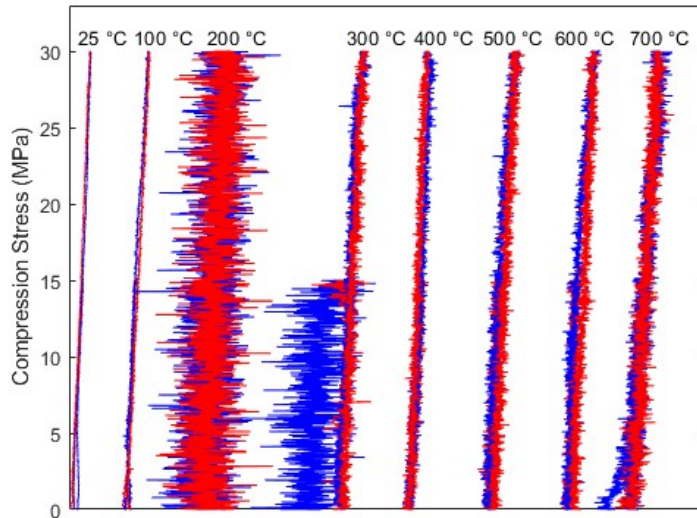


Figura 4.2: Comparación de curvas de M5 y M8 para ambos ciclos

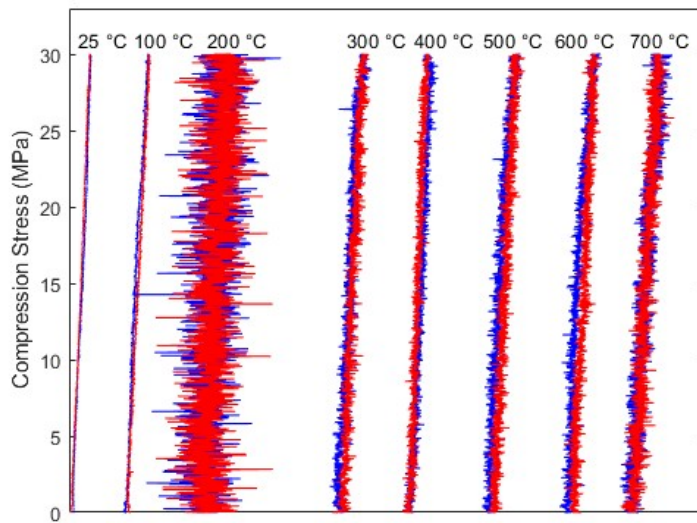


Figura 4.3: Comparación de curvas de M5 y M8 para segundo ciclo

4.2.2. Módulo elástico aparente

De acuerdo a lo expuesto en la sección 3.3.1 se obtuvieron los siguientes resultados.

4.2.2.1. Resultados de muestra M2

Tabla 4.2: Módulos elásticos aparentes en carga 1, descarga 1, carga 2 y descarga 2 para M2

T[°]	E GPa					Desviación estandar
	Carga 1	Descarga 1	Carga 2	Descarga 2	Promedio	
21	36,11714	37,93181	36,07347	38,76876	37,222795	1
100	-	-	-	-	-	-
200	66,93862	58,83224	65,26614	55,51323	61,6375575	5
300	61,6927	69,36663	65,55132	60,04043	64,16277	4
400	59,21469	67,79677	57,45433	56,08666	61,941715	5
500	48,10228	68,17796	46,36078	59,22632	55,466835	9
600	48,41374	49,91519	45,42855	55,33168	49,77229	4
700	24,52254	47,37524	40,92449	54,08181	47,4605133	11
800	44,43346	56,66875	49,09141	50,75492	50,237135	4

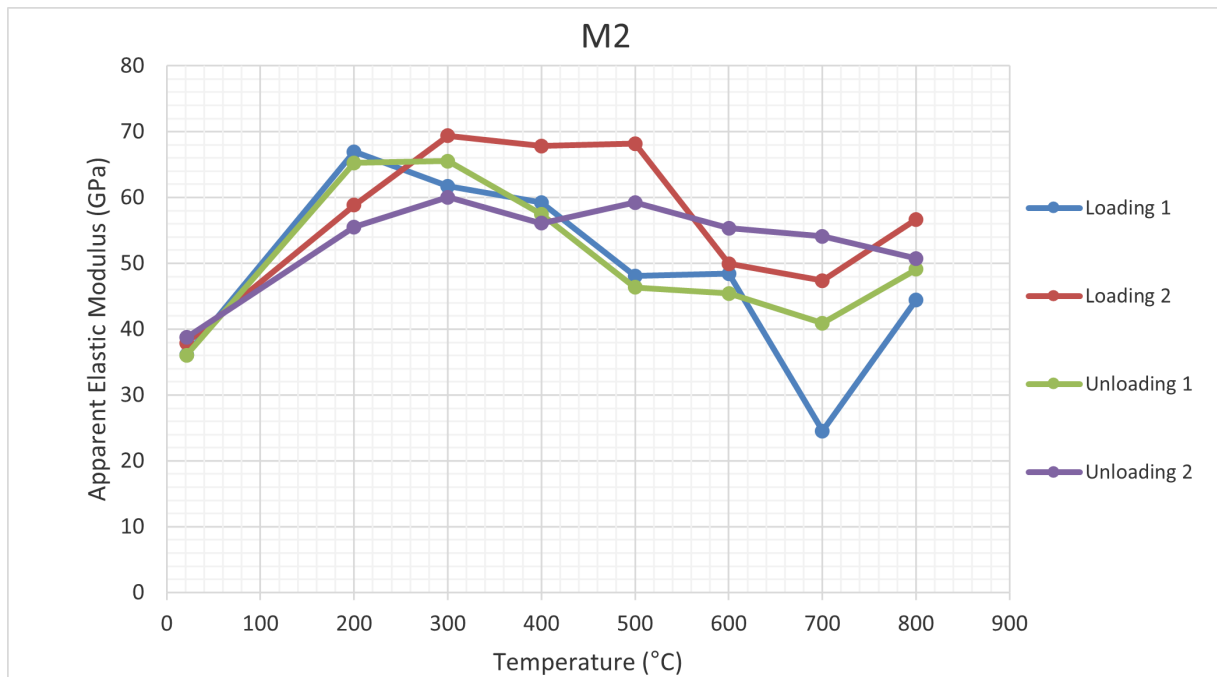


Figura 4.4: Módulo elástico aparente de cargas y descargas de M2 GPa en función de la temperatura [°C]

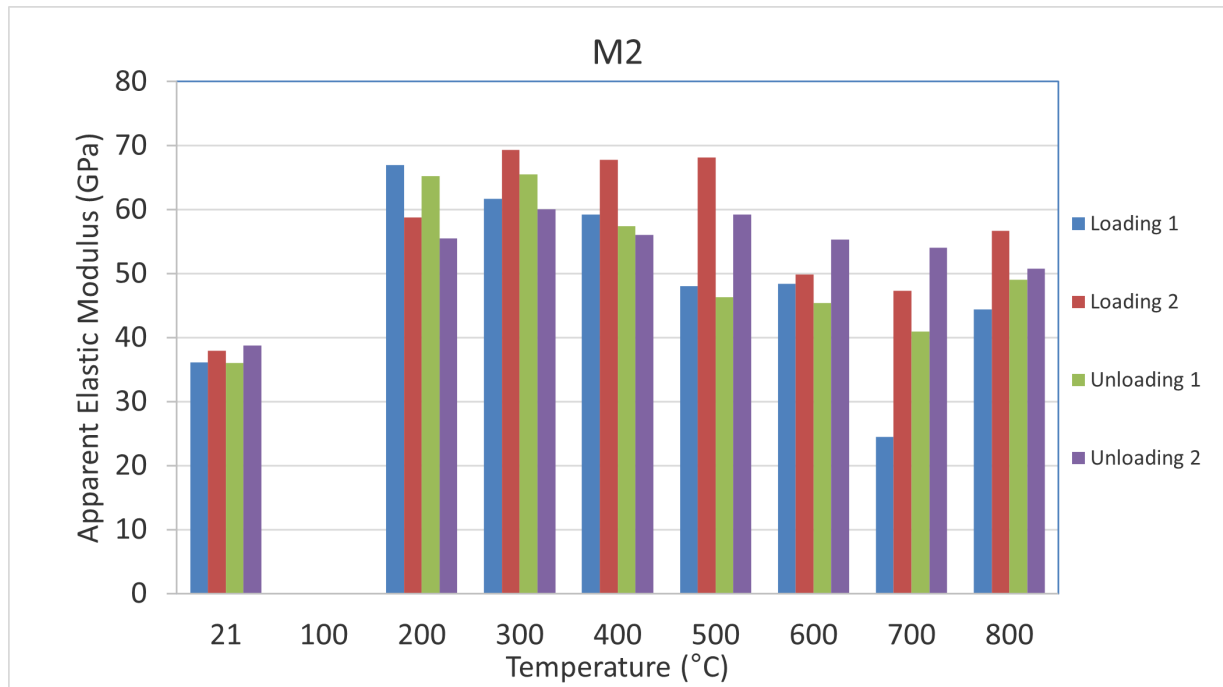


Figura 4.5: Módulo elástico de cargas y descargas de M2 GPa en función de la temperatura °C

4.2.2.2. Resultados de muestra M5

Tabla 4.3: Módulos elásticos aparentes en carga 1, descarga 1, carga 2 y descarga 2 para M5

T[°]	E GPa				Promedio	Desviación estandar
	Carga 1	Descarga 1	Carga 2	Descarga 2		
21	69,73854	66,43002	66,28551	68,96941	67,85587	2
100	-	-	-	-	-	-
200	20,48486	34,00584	14,7587	31,3181	25,141875	8
300	15,01386	46,70012	46,11712	49,57067	47,4626367	15
400	-	-	-	-	-	-
500	30,64988	41,74055	32,24302	46,47133	37,776195	7
600	-	-	-	-	-	-
700	17,51526	32,32663	25,34316	35,19897	27,596005	7
800	-	-	-	-	-	-

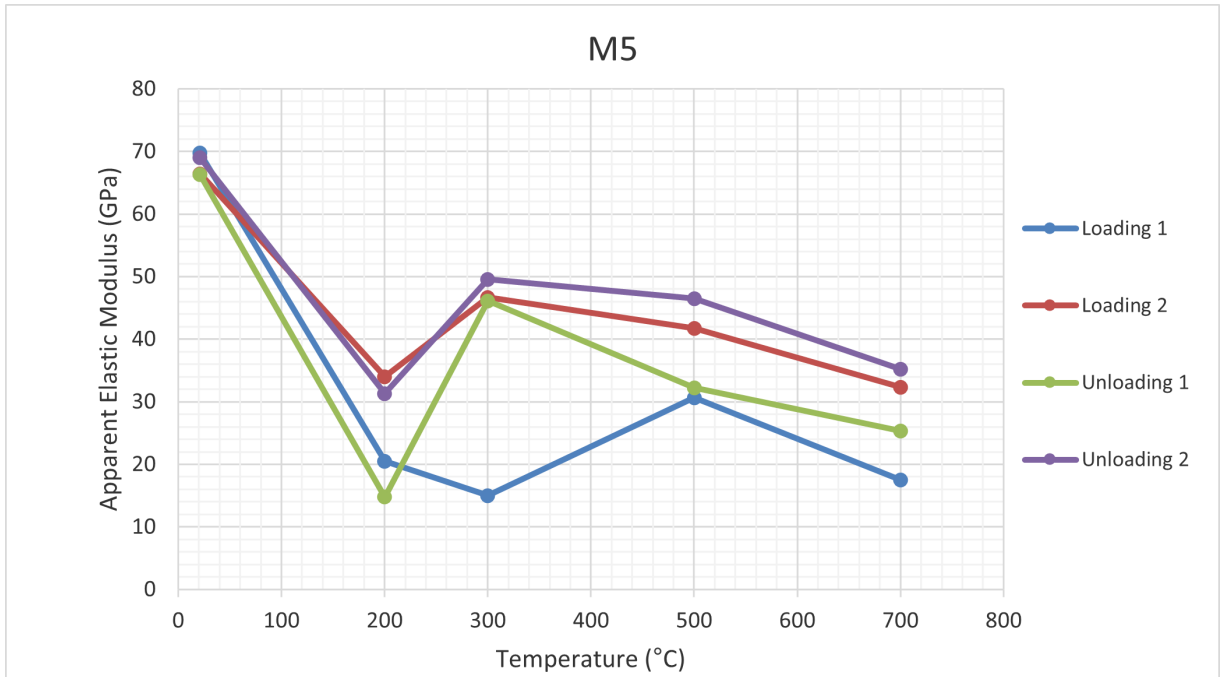


Figura 4.6: Módulo elástico de cargas y descargas de M5 GPa en función de la temperatura °C

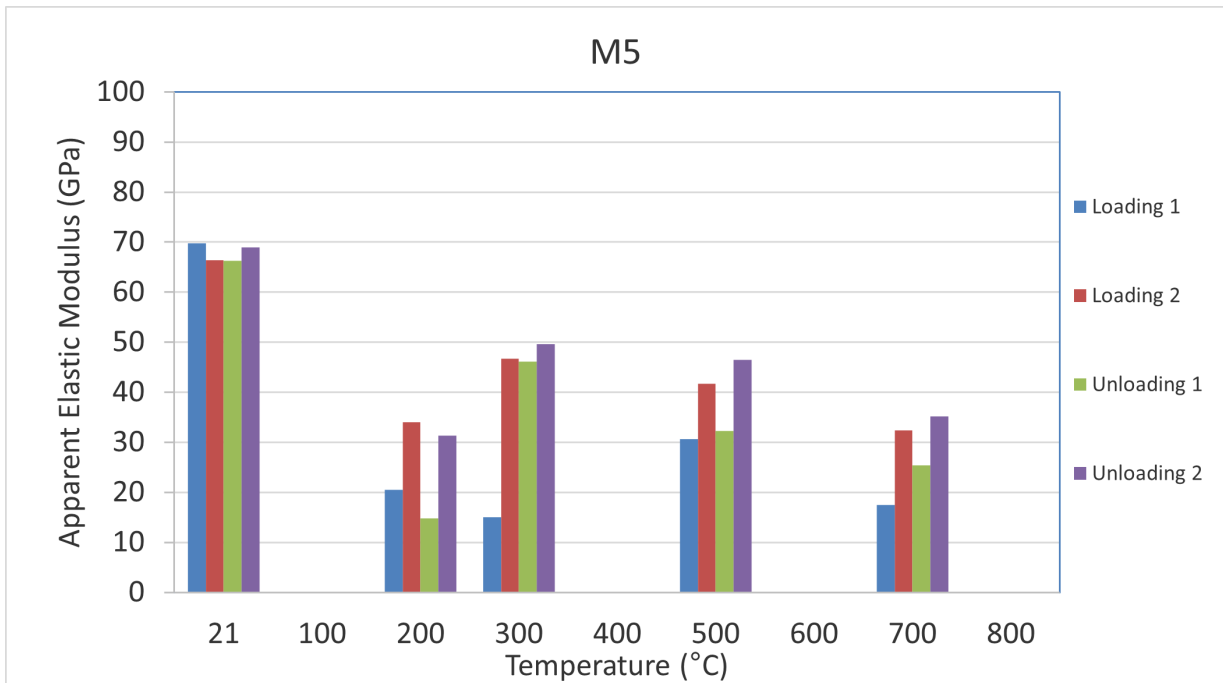


Figura 4.7: Módulo elástico de cargas y descargas de M5 GPa en función de la temperatura °C

4.2.2.3. Resultados de muestra M8

Tabla 4.4: Módulos elásticos aparentes en carga 1, descarga 1, carga 2 y descarga 2 para M8

T[°]	E GPa					Desviación estandar
	Carga 1	Descarga 1	Carga 2	Descarga 2	Promedio	
21	-	-	-	-	-	-
100	65,41395	55,42518	64,81303	56,23118	60,470835	5
200	-	-	-	-	-	-
300	-	-	-	-	-	-
400	34,59859	52,66578	35,32463	59,93893	45,6319825	11
500	-	-	-	-	-	-
600	35,9782	41,89224	35,80828	47,16667	40,2113475	5
700	-	-	-	-	-	-
800	-	-	-	-	-	-

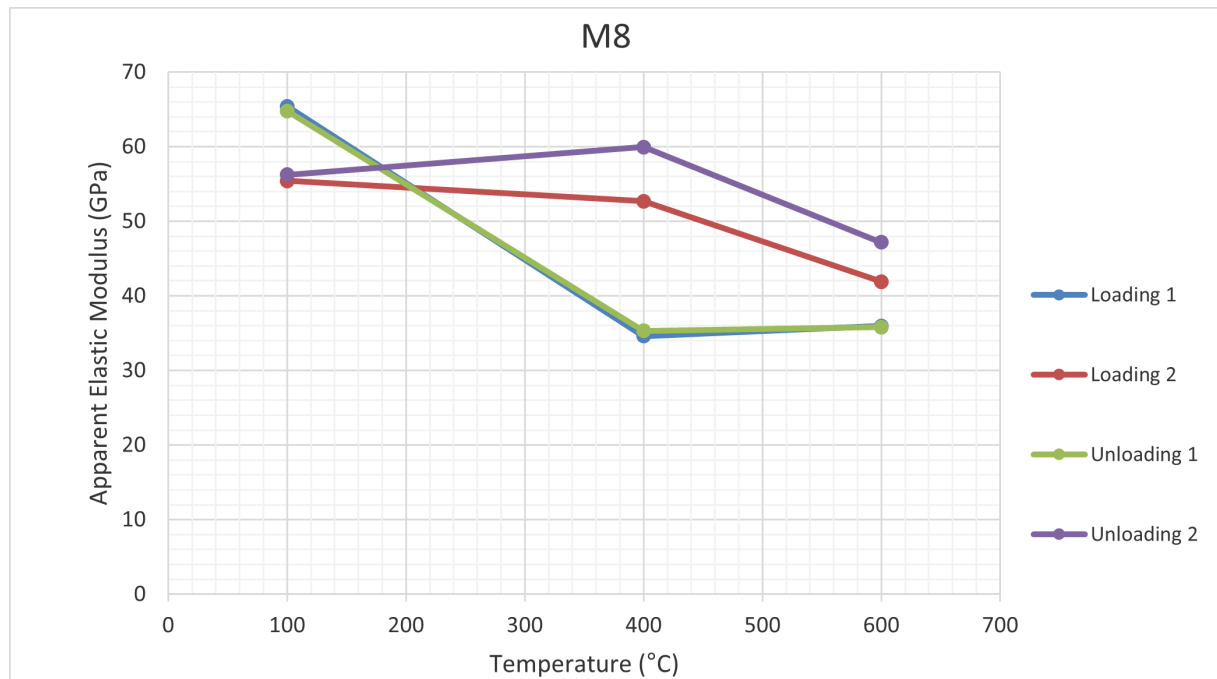


Figura 4.8: Módulo elástico de cargas y descargas de M8 GPa en función de la temperatura °C

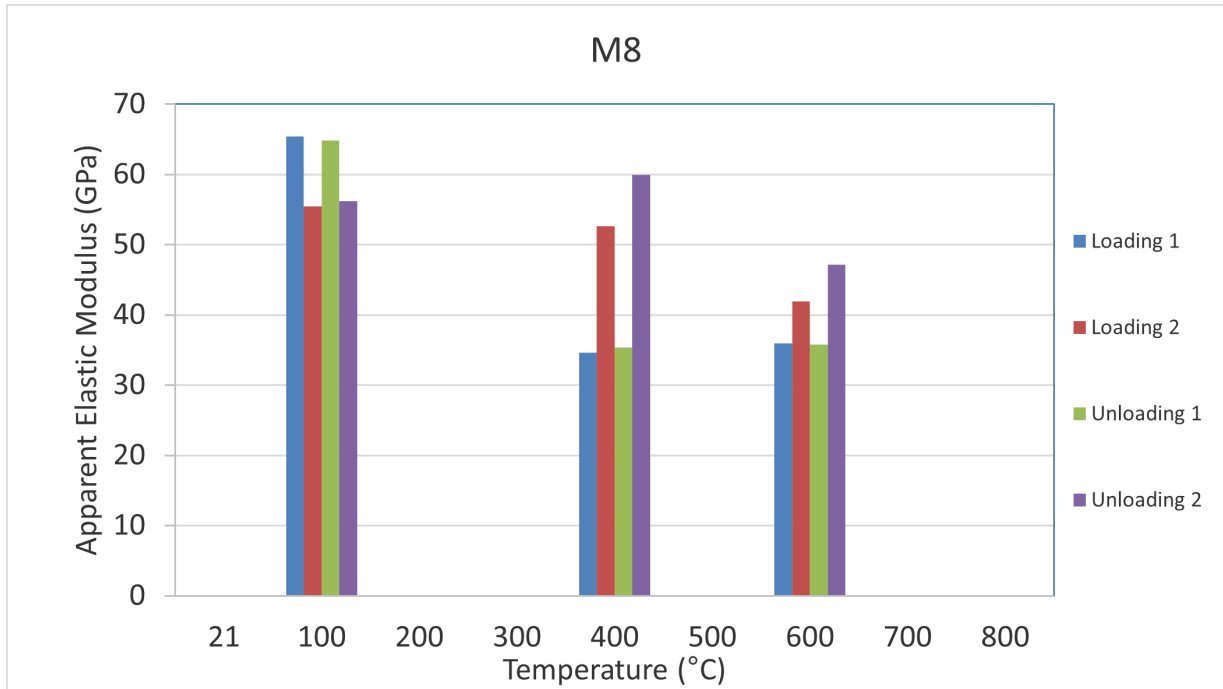


Figura 4.9: Módulo elástico de cargas y descargas de M8 GPa en función de la temperatura °C

4.2.2.4. Comparación de Módulos elásticos aparentes

En la figura 4.10 se observa el módulo elástico aparente en GPa para el rango de temperaturas objetivo de las muestras M2, M5 y M8. Este módulo se obtuvo al promediar de manera simple el valor de los módulos de carga 1, descarga 1, carga 2 y descarga 2 para cada temperatura y muestra.

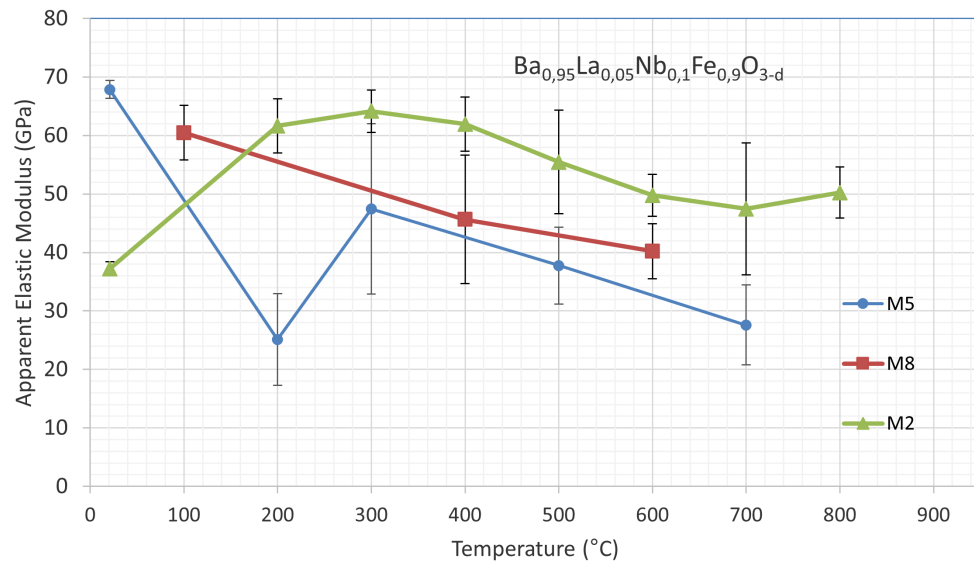


Figura 4.10: Comparación de módulo elástico aparente GPa de M2, M5 y M8 en función de la temperatura °C

Capítulo 5

Discusión

5.1. Compresiones Cíclicas

En la siguiente sección se abordarán los resultados obtenidos en los ensayos de compresión cíclica. En primer lugar, se realizará un análisis por segmentos donde se discutirán los módulos aparentes correspondientes a las diferentes muestras, especificando la temperatura correspondiente o agrupándolas según sea necesario. Posteriormente, se llevará a cabo un análisis de los comportamientos, diferencias y similitudes observadas en las curvas de módulo elástico aparente en relación con la temperatura de cada muestra y se proporcionarán las razones subyacentes. Finalmente, se abordarán puntos de relevancia de manera más general.

Es importante resaltar que los resultados obtenidos de los ensayos M5 y M8 se complementan de manera recíproca, mientras que los resultados de M2, en su mayoría, se excluyen debido a las razones detalladas en la sección 4.2.1. Una cuarta serie de ensayos fue programada con el objetivo de validar los hallazgos de M5 y M8. Sin embargo, debido a un mal funcionamiento de la máquina ZwickRoell Z5.0, así como a problemas de disponibilidad y restricciones en el calendario, no fue viable llevar a cabo esta serie en el plazo previsto para la entrega de este informe.

5.1.1. Temperatura ambiente

Únicamente los resultados de M5 son perceptibles a esta temperatura (ver figura G.1.a). El valor del módulo elástico aparente obtenido es aproximadamente 30 GPa mayor que el informado en la investigación realizada por Akbari et al. La principal hipótesis que podría explicar este fenómeno radica en la diferencia de temperatura a la que fueron calcinados los polvos en este estudio (700°C) en comparación con la investigación mencionada (900°C), lo cual podría haber inducido cambios en la microestructura del material. Otras posibles causas de esta discrepancia podrían ser la acumulación excesiva de polvo en la superficie de la muestra, lo que podría haber incrementado su rigidez, o potenciales fallos en el equipo de medición que pudieron haber generado resultados atípicos a esta temperatura. Se recomienda en futuras experimentaciones eliminar cualquier exceso de polvo de las muestras utilizando métodos como vibraciones u otros similares, con el fin de confirmar o descartar estas hipótesis.

Adicionalmente, se observa deformación plástica únicamente después del primer ciclo de carga. Esto también podría atribuirse a la presencia de polvo, el cual se desprende o se recomienda parcialmente durante el transcurso del primer ciclo de carga. Otra posible razón podría ser la presencia de microgrietas debido a un manejo pobre de la muestra que pudiesen favorecer la deformación plástica, esta hipótesis es nuevamente analizada en la sección 5.1.6. Se descarta la fatiga del material y/o creep debido al bajo número de repeticiones y la corta duración de los ensayos.

5.1.2. 100[°C]

La única muestra que arrojó resultados fue M8 (ver figura I.1.a), debido a problemas en el sistema con M5. Los resultados de M8 concuerdan con la predicción de la no linealidad a bajas temperaturas realizada por Akbari et al. y no presenta deformación plástica observable.

Se sugiere llevar a cabo un ensayo en una muestra que haya sido previamente sometida a este mismo procedimiento a temperatura ambiente. De esta manera, se podría investigar el posible efecto de la deformación plástica observada en la sección anterior en relación con los resultados obtenidos en este análisis. Adicionalmente la ejecución de análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X o similares podrían resaltar en mayor medida posibles discrepancias

5.1.3. 200[°C]

Solo los resultados de M5 son discernibles a esta temperatura, aunque se observa un nivel de ruido significativo. Esto se atribuye al diseño del horno empleado en el ensayo de M5, el cual presenta un mayor número y tamaño de aberturas, permitiendo la entrada de corrientes de convección. Esto, a su vez, provoca perturbaciones en la captura de imágenes por parte de la cámara Phantom de Dantec Dynamics, lo que afecta los resultados. Se sugiere considerar el uso de un horno con un menor número y tamaño de aberturas, similar al utilizado en el ensayo de M2, con el propósito de minimizar el nivel de ruido. Cabe destacar que el efecto de la entrada de aire en los hornos tiende a disminuir a medida que se incrementa la temperatura, dado que la evaporación de la humedad del aire entrante ocurre en las zonas periféricas del horno.

En cuanto a las curvas de esfuerzo-deformación, es importante mencionar que la presencia de ruido dificulta la evaluación de la deformación plástica y la determinación de las pendientes. Por esta razón, se ha optado por utilizar el gráfico post-fitting mostrado en la figura G.1.b. En este gráfico, se puede apreciar deformación plástica únicamente después de la segunda descarga, así como una no-linealidad en este mismo tramo. Estos comportamientos se atribuyen a la histéresis asociada a la microestructura asimétrica del material, donde la aplicación de cargas provoca un reordenamiento de fases. Esto significa que el movimiento de dislocaciones durante la carga podría no retornar completamente a su estado original durante la descarga.

5.1.4. 300[°C]

A partir de esta temperatura, se observa una diferencia constante de aproximadamente ~ 16.7 GPa en los valores del módulo elástico aparente entre M5 y M2. Esto ilustra cómo el malfuncionamiento de la máquina ZwickRoell Z5 ha afectado los resultados. Las posibles

razones de estas discrepancias fueron discutidas en la sección 4.2.1.

Por otro lado, se puede observar una clara deformación plástica después del primer ciclo de carga y una deformación menos evidente después del segundo ciclo de descarga. La deformación plástica en el primer ciclo se asocia a las mismas razones mencionadas en la sección , mientras que la deformación en el segundo ciclo se relaciona con las razones abordadas en la sección 5.1.3.

5.1.5. 400, 500, 600 y 700[°C]

Las temperaturas mencionadas no mostraron avances significativos en relación a los 300°C cuando se analizan de manera aislada. Sin embargo, al considerar el rango de temperaturas en el contexto del módulo elástico aparente, se destaca una clara tendencia a la disminución. Las curvas correspondientes a M2, M5 y M8 muestran pendientes prácticamente idénticas, aunque la curva de M2 está ligeramente desplazada hacia valores superiores debido a las razones previamente mencionadas. Por otro lado, las curvas de M5 y M8 prácticamente se superponen. Se descarta la influencia notable del ingreso de aire a los hornos, ya que los niveles de ruido en las curvas de esfuerzo-deformación y la desviación estándar para cada curva se mantuvieron dentro de rangos aceptables.

De acuerdo a los resultados presentados en la sección 4.2.1, se observa un incremento en la linealidad de los resultados para M5 y M8, lo cual es coherente con la investigación de Akbari et al. Esto se evidencia en las curvas de carga 1, descarga 1 y carga 2. Sin embargo, las curvas de descarga 2 aún muestran histéresis. Según lo reportado en dicha investigación, se debería esperar un cambio de fase a una estructura cúbica simétrica, en la cual no se presentaría histéresis debido a la ausencia de reordenamiento de fases, dada su simetría.

La razón de esta diferencia significativa radica en el hecho de que los polvos utilizados en el presente ensayo fueron calcinados a 700°C, a diferencia de los polvos de la investigación mencionada, que fueron calcinados a 900°C. En base a esto, se propone como hipótesis que la calcinación de los polvos a 700°C no logra estabilizar exitosamente la estructura cúbica simétrica en este rango de temperatura. Para corroborar esto, se sugiere llevar a cabo un análisis directo de la microestructura de las muestras empleadas. Alternativamente, se propone realizar ensayos sobre muestras fabricadas con polvos calcinados a 900°C para confirmar esta hipótesis.

5.1.6. 800[°C]

Para esta temperatura no se presentan resultados de manera oficial por las razones mencionadas a continuación. En el caso de M5, la muestra se fracturó durante el ensayo a esta temperatura, lo que sugiere que pudo haber experimentado un aumento en su módulo elástico debido a un posible cambio de fase a una estructura cúbica en la cual el movimiento de dislocaciones pudo haberse restringido debido a la homogeneidad de la estructura. Por otro lado, otra explicación podría ser que las microgrietas mencionadas en la sección 5.1.4 pudieron haberse propagado debido a los continuos ciclos aplicados y la expansión térmica debido a los cambios de temperatura.

En cuanto a M8 no se pudo realizar el ensayo debido a que la semiesfera de circonio se

despego de la cara superior de M8, lo que imposibilitó la ejecución del ensayo debido al alto consumo de tiempo que conllevaba restablecer las condiciones iniciales.

Por otro lado, a pesar que los resultados de M2 no son considerados de manera oficial, se destaca que el valor del módulo elástico aparente de M2 aumenta para esta temperatura en relación al valor obtenido en la temperatura anterior. Suponiendo que las alteraciones de la máquina ZwickRoell Z5 se representan únicamente como un desplazamiento constante (mencionado en la sección 5.1.5) significaría que el módulo elástico de la muestra aumentó. Bajo esta suposición, lo experimentado por M2 sería concordante con una de las hipótesis de falla de M5. Esto es solo un caso hipotético y no se considera como una hipótesis oficial, un eventual cuarto ensayo sería capaz de confirmar o rechazar la validez de esta.

5.1.7. Análisis

Existe una notable disparidad en los comportamientos exhibidos por las muestras M5 y M8. En las curvas de esfuerzo-deformación de M5, se aprecia una clara incidencia de deformación plástica en su primer ciclo de carga, para todas las temperaturas excepto 200°C y 500°C. Contrariamente, en el caso de M8, no se aprecia una deformación plástica de tal magnitud en su primer ciclo de carga en ninguno de los ensayos. A continuación se darán posibles explicaciones de este fenómeno

Primero, es importante destacar que ambas muestras, M5 y M8, provienen de los mismos polvos y fueron procesadas en barras siguiendo la misma metodología. Aunque provienen de barras diferentes, se ha utilizado el mismo equipo de medición en ambos ensayos, lo que descarta una influencia significativa de este equipo en los resultados.

Se ha señalado en las secciones 5.1.5 y 5.1.6 la posible presencia de microgrietas que podrían haber afectado el comportamiento de M5. Sin embargo, estas microgrietas por sí solas no explicarían por qué no se observa deformación plástica en las figuras F.1.b y G.1.d para las temperaturas de 200°C y 500°C, respectivamente. Se sugiere que estas microgrietas podrían haberse originado debido a un manejo deficiente de la muestra M5.

Se plantea una hipótesis alternativa que sugiere que una posible anisotropía presente en las barras, resultante de la fase asimétrica, podría haber inducido la deformación plástica en M5 durante su primer ciclo de carga. Posteriormente, en los ciclos subsiguientes, el reajuste interno de las fases podría haber limitado esta deformación al aumentar el valor del módulo elástico. La tabla 4.3 confirma el aumento del módulo después de los primeros ciclos de carga. En el caso de M8, es posible que la barra presente su máxima resistencia en la dirección axial, lo que evitaría el comportamiento observado en M5. No obstante, esta hipótesis no proporciona una explicación satisfactoria, ya que no se observa deformación plástica en M5 a 200°C y 500°C.

La cantidad de datos recopilados en este informe resulta insuficiente para proporcionar una respuesta concluyente respecto los comportamientos observados. Se reitera la sugerencia de llevar a cabo un nuevo ensayo siguiendo la misma metodología, con el fin de validar los resultados obtenidos y, por ende, las hipótesis planteadas. Asimismo, se recomienda la realización de un ensayo utilizando muestras que hayan sido calcinadas a 900°C.

Capítulo 6

Conclusión

Se ha alcanzado de manera parcial el objetivo general de este estudio, que radicaba en determinar el impacto de la temperatura en el rango de 25, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 y 800°C en las propiedades mecánicas del material $Ba_{0.95}La_{0.05}Fe_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$. Para ello, se recurrió al método de síntesis sol-gel, seguido de la calcinación de los polvos resultantes a 700°C. Acto seguido, se procedió a la formación de barras sinterizadas a 1300°C, proceso que demandó un tiempo de 10 horas. Estas barras se sometieron a ensayos de compresiones cíclicas, lo que permitió la obtención de los valores del módulo elástico aparente para un rango de temperaturas que se extendió desde 25°C hasta 700°C. Cabe señalar que no fue posible obtener resultados para la temperatura de 800°C debido a inconvenientes con el equipo de pruebas, así como a fracturas en algunas muestras y restricciones de tiempo. Las muestras exhibieron una densidad promedio de $4.13[\frac{g}{cm^3}]$.

Se realizan los ensayos de compresiones cíclicas en los laboratorios de la Universidad de Chile para 3 muestras distintas. Se utilizan dos configuraciones de hornos eléctricos y máquinas de testeo. Uno de estos ensayos tuvo que ser desechado debido al mal funcionamiento del equipo de pruebas ZwickRoell Z5. Un cuarto ensayo fue planeado, pero omitido debido a dificultades de tiempo producto de mal funcionamiento del equipo de pruebas y problemas de disponibilidad de equipos.

Mediante DIC, se obtuvieron y analizaron las curvas esfuerzo-deformación usando MATLAB. Estas curvas muestran histéresis en todo el rango estudiado. Se plantea como hipótesis que la calcinación a 700°C en lugar de 900°C dificultó la estabilización de la fase cúbica simétrica, lo que generó este comportamiento de histéresis. Asimismo, se le atribuye a este cambio en la temperatura de calcinación la deformación plástica en la mayoría de los resultados obtenidos.

Se sugiere para futuras investigaciones la eliminación del exceso de partículas o cualquier sustancia ajena en la superficie de las muestras, que pudiera influir en el módulo elástico, empleando métodos como vibraciones u otros procedimientos similares. Asimismo, se recomienda llevar a cabo una nueva serie de ensayos bajo las mismas condiciones para validar los resultados obtenidos. Sería pertinente también realizar ensayos con muestras cuyos polvos hayan sido calcinados a 900°C, y efectuar pruebas directamente a temperaturas elevadas con muestras que no hayan sido sometidas previamente a ensayos, con el propósito de evaluar el posible efecto de la deformación plástica acumulada sobre las muestras, especialmente a 300°C.

Bibliografía

- [1] Global electricity review, Maciej Zieliński; Jeremy Fletcher; Matt Ewen; Nicolas Fulghum; Pete Tunbridge Ember, 2022.
https://ember-climate.org/app/uploads/2022/03/SP_Report-GER22.pdf. [Consultado 13/11/22]
- [2] Shahjadi Hisan Farjana, Nazmul Huda, M.A. Parvez Mahmud, Life cycle assessment of cobalt extraction process, Journal of Sustainable Mining, Volume 18, Issue 3, 2019, Pages 150-161, ISSN 2300-3960, <https://doi.org/10.1016/j.jsm.2019.03.002>.
- [3] Modelo para compuestos piezoeléctricos utilizados en control activo. Guennem,Ahmad; THES; 2005/08/100.
https://www.researchgate.net/publication/309907001_Modelo_para_Compuestos_Piezoelctricos_Utilizados_en_Control_Activo/citation/download. [Consultado 13/11/22]
- [4] H. Liu, K. Zhu, Y. Liu, W. Li, L. Cai, X. Zhu, M. Cheng, W. Yang. Structure and electrochemical properties of cobaltfree perovskite cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. Electrochimica Acta. 279 (2018) 224–230. DOI:10.1016/j.electacta.2018.05.086
- [5] Jian Wang, Mattia Saccoccio, Dengjie Chen, Yang Gao, Chi Chen, Francesco Ciucci, The effect of A-site and B-site substitution on BaFeO_{3-δ}: An investigation as a cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources, Volume 297, 2015, Pages 511-518, ISSN 0378-7753,
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.016>
- [6] T. Kida, D. Takauchi, K. Watanabe, M. Yuasa, K. Shimanoe, Y. Teraoka and N. Yamazoe, J. Oxygen Permeation Properties of Partially A-Site Substituted BaFeO_{3-δ} Perovskites Electrochem. Soc., 2009, 156, E187
<https://doi.org/10.1149/1.3231690>
- [7] Watanabe, K., Yuasa, M., Kida, T., Teraoka, Y., Yamazoe, N. and Shimanoe, K. (2010), High-Performance Oxygen-Permeable Membranes with an Asymmetric Structure Using Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-δ} Perovskite-Type Oxide. Adv. Mater., 22: 2367-2370.
<https://doi.org/10.1002/adma.200903953>
- [8] Zhongbiao Li, Jinpeng Wang, Jiangpeng Zhu, Yanjun Sun, Zhihao Wang, Yujun Zhao, Zhaoling Wei, Zhiwen Zhu and Qiuju Zheng, A novel Ba_{0.95}La_{0.05}Nb_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-δ} ceramic electrode for symmetrical solid oxide fuel cells. Sustainable Energy Fuels, 2021, 5, 5975
<https://doi.org/10.1039/d1se01291f>. [Consultado 13/11/22]
- [9] Ali Akbari-Fakhrabadi, Gaspar Fábrega, Paul Ochoa, Viviana Meruane, Paulina Valenzuela, William Gacitúa, Effect of La³⁺ and Nb⁵⁺ on structural and mechanical properties of BaFeO_{3-δ}, Journal of the European Ceramic Society, Volume 43, Issue 14, 2023, Pages

6162-6169, ISSN 0955-2219, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.05.017>.

- [10] Rajesh, R. Ethilton, S. Ramachandran, K. Giridharan, N. Kumar, Ramesh Vadla, Samba. (2018). Studies on multiferroic properties of single phasic $\text{Bi}_{0.85}\text{Ho}_{0.05}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ ceramics. International Journal of Modern Physics B. 32. 1850277. <https://doi.org/10.1142/S0217979218502776>
- [11] Digital Image Correlation (DIC), LaVision. <https://www.lavision.de/en/techniques/dic-dvc/>
- [12] Difracción de rayos X en muestra policristalina [DRXP], Caracterización de Materiales Cristalinos Práctica Guiada. <https://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/directorio.htm>
- [13] Difracción de Bragg. AA <http://www.fis.puc.cl/~serv-fis/rayosx/teoria.html>

Anexo A

Código para análisis de datos esfuerzo-deformación

```
clear
clc
close all

% Data from Camera, sample and
testing -----
-----
load ('M2_200_DATA.mat');

% excel test
info -----
testinfo = xlsread('testinfo', 'M5RT', 'c1:c10');

a = testinfo (1);           % sample dimension: a (mm)
b = testinfo (2);           % b (mm)
h = testinfo (3);           % h (mm)
Fc2 = testinfo (4);         % Maximum applied load(N)
creepTime = testinfo (5);   % Holding time at maximum load
(seconds)
LR = testinfo (6);          % Loading rate (N/S)
Fs = testinfo (7);          % Shut frequency
CN = testinfo (8);          % Number of Cycles
Fc1 = testinfo (9);         % Increases load per cycle
%%
%Graficar
puntos.....
.....
figure
subplot(1,2,1);
set(gcf,'Position',[100 100 500 700]) % gcf: graphical current
figure
for i=1:length(cx)
plot(cx(i),cy(i),'.')
hold on
text(cx(i),cy(i),[num2str(i)], 'FontSize',7, 'FontWeight', 'bold');
end
axis equal
set(gca,'Xtick', []);
set(gca,'Ytick', []);
box off
axis off
NaNf = isnan(Y);
NaN_sum = sum(NaNf, 2);
Nanx = (1:i);
Nanx = Nanx';
subplot(1,2,2);
plot (Nanx, NaN_sum);
```

```

shutsize =size(t);
shutsize=shutsize(2);
%%
gridinfo = struct ();
sizeX = size(X);

gridinfo.gridsize = size (Cx); % grid size (axial , lateral)
gridinfo.shutnum = sizeX (2); % the number of total shuts
gridinfo.gleft = 1:gridinfo.gridsize(1); % points at
left side
gridinfo.gright = (1:gridinfo.gridsize(1))+ ...
gridinfo.gridsize(1)*(gridinfo.gridsize(2)-1); % points at
right side

gridinfo.gtop = ones(1,gridinfo.gridsize(2)-1); % points at
top side
for g = 1: gridinfo.gridsize(2)-1;
gridinfo.gtop (g+1) = g*gridinfo.gridsize(1)+1;
end
gridinfo.gbottom = gridinfo.gtop + gridinfo.gridsize(1)-1; %
points at bottom side

shuti = 1; % test start
shutf = gridinfo.shutnum; % test finished
shutiL1 = shuti; % initiation of Loading
shutfL1 = (Fc1/LR)*Fs + shuti; % final of Loading

shutiH1 = shutfL1; % initiation of Holding
shutfH1 = shutiH1 + creepTime*Fs; % final of Holding
shutiU1 = shutfH1; % initiation of
Unloading
shutfU1 = shutiU1 + (Fc1/LR)*Fs; % final of Unloading

shutiL2 = shutfU1; % initiation of
Loading
shutfL2 = ((Fc2)/LR)*Fs + shutfU1; % final of Loading
shutiH2 = shutfL2; % initiation of Holding
shutfH2 = shutiH2 + creepTime*Fs; % final of Holding
shutiU2 = shutfH2; % initiation of
Unloading
shutfU2 = shutiU2 + ((Fc2)/LR)*Fs; % final of Unloading

stressL1 = (t((1):((Fc1/LR)*Fs + 1))*LR)/(a*b); % MPa
stressU1 = (t((1):((Fc1/LR)*Fs + 1))*LR)/(a*b) ; % MPa
stressU1 = fliplr(stressU1);

stressL2 = (t((1):(((Fc2)/LR)*Fs + 1))*LR)/(a*b); % MPa
stressU2 = (t((1):(((Fc2)/LR)*Fs + 1))*LR)/(a*b) ; % MPa

```

```

stressU2 = fliplr(stressU2);

%%
% strain
axial .....
strainA = zeros(gridinfo.gridsize(2), gridinfo.shutnum);
for k = 1:gridinfo.gridsize(2)
    strainA(k, :) = -(Y(gridinfo.gtop(k),shuti:shutf) -
Y(gridinfo.gbottom(k),...
    shuti:shutf))/(cy(gridinfo.gtop(k)) -
cy(gridinfo.gbottom(k)))*100;
end

    strainAxiAv = (mean(strainA(:,:)));
    MA = mean(strainAxiAv (1:20));
    strainAxiAv = strainAxiAv - MA;

% strain
lateral .....
..
strainLat = zeros(gridinfo.gridsize(1), gridinfo.shutnum);
for p = 1:gridinfo.gridsize(1)
    strainLat(p, :) = -(X(gridinfo.gright(p),shuti:shutf) -
X(gridinfo.gleft(p),shuti:shutf))/(cx(gridinfo.gright(p)) -
cx(gridinfo.gleft(p)))*100;
end

    strainLatAv = (mean(strainLat(:,:)));
    ML = mean(strainLatAv (1:20));
    strainLatAv = strainLatAv - ML;

    strainAxiL1 = strainAxiAv (shutiL1:shutfL1);
    strainLatL1 = strainLatAv (shutiL1:shutfL1);

    strainAxiU1 = strainAxiAv (shutiU1:shutfU1);

    strainLatU1 = strainLatAv (shutiU1:shutfU1);

    strainAxiL2 = strainAxiAv (shutiL2:shutfL2);
    strainLatL2 = strainLatAv (shutiL2:shutfL2);

    strainAxiU2 = strainAxiAv (shutiU2:shutfU2);
    strainLatU2 = strainLatAv (shutiU2:shutfU2);

%%

```

```

figure

hold on

plot (strainA(1, :), 'b');
plot (strainA(3, :), 'g');
plot (strainA(5, :), 'r');
legend ('left', 'middle', 'right')
box on

figure

hold on

plot (strainLat(1, :), 'b');
plot (strainLat(5, :), 'g');
% plot (strainLat(9, :), 'r');
legend ('top', 'middle', 'bottom')
box on

%%

figure
    plot (strainAxiL1, stressL1, 'k');
hold on;
    plot (strainAxiL2, stressL2, 'b');

plot (strainAxiU1, stressU1, 'r');
hold on;
    plot (strainAxiU2, stressU2, 'g');

% plot (strainLatL1, stressL1, 'r');
% hold on;
% plot (strainLatL2, stressL2, 'b');
%
% plot (strainLatU1, stressU1, 'r');
% hold on;
% plot (strainLatU2, stressU2, 'b');

xlabel ('Strain (%)');
ylabel ('Compression Stress (MPa)');
legend ('Cycle 1', 'Cycle 2', 'Location', 'SE' );
title ('M5-300Å°C')

%% Extracting data ....
M2T200 = struct ();
M2T200.strainAxiL1 = strainAxiL1;

```



```
M2T200.strainAxiL2 = strainAxiL2;  
  
M2T200.strainAxiU1 = strainAxiU1;  
M2T200.strainAxiU2 = strainAxiU2;  
  
M2T200.strainLatL1 = strainLatL1;  
M2T200.strainLatL2 = strainLatL2;  
  
M2T200.strainLatU1 = strainLatU1;  
M2T200.strainLatU2 = strainLatU2;  
  
M2T200.strainA = strainAxiAv;  
M2T200.strainLat = strainLatAv;  
M2T200.stressL1 = stressL1;  
M2T200.stressL2 = stressL2;  
  
M2T200.stressU1 = stressU1;  
M2T200.stressU2 = stressU2;
```

Anexo B

Código para ajustes de curvas de Esfuerzo-Deformación

```
clear
clc
close all

load ("M2_200_S.mat");
%%
stressL1 = M2T200.stressL1;
stressL2 = M2T200.stressL2;

stressU1 = M2T200.stressU1;
stressU2 = M2T200.stressU2;

strainL1= M2T200.strainAxiL1;
strainU1= M2T200.strainAxiU1;

strainL2= M2T200.strainAxiL2;
strainU2= M2T200.strainAxiU2;

strainLatL1= M2T200.strainLatL1;
strainLatU1= M2T200.strainLatU1;

strainLatL2= M2T200.strainLatL2;
strainLatU2= M2T200.strainLatU2;

%%
%loading Axi cycle1....
nc = 0.08;

    p1 = 1.3307e-04
    p2 = -0.0013
    p3 = 0;
    x = stressL1;
strainL1fit =p1*x.^2+ p2*x + p3;
noiseL1 = strainL1 - strainL1fit;
strainL1m = strainL1fit +noiseL1*nc;

% Unloading Axi cycle1....
    p1 = 3.1811e-05
    p2 = 8.5050e-04
    p3 = -0.0140+0.0043;
x = stressU1;
strainU1fit =p1*x.^2+ p2*x + p3;
noiseU1 = strainU1 - strainU1fit;
strainU1m = strainU1fit +noiseU1*nc;

%loading Axi cycle2....
```

```

%loading Axi cycle2....

    p1 = 4.8718e-05
    p2 = -2.1524e-04
    p3 = -0.0042-0.0065;

x = stressL2;
strainL2fit =p1*x.^2+ p2*x + p3;

noiseL2 = strainL2 - strainL2fit;
strainL2m = strainL2fit +noiseL2*nc;

% Unloading Axi cycle2....
    p1 = 5.1695e-05
    p2 = -5.9953e-05
    p3= -0.0091-0.0086;
x = stressU2;
strainU2fit = p1*x.^2+ p2*x + p3;
noiseU2 = strainU2 - strainU2fit;
strainU2m = strainU2fit +noiseU2*nc;

% % loading Lat cycle1....
    p1 = -0.0005731 %(-0.0006818, -0.0004644)
    p2 = -0.002632+ 0.002632 %(-0.003838, -0.001425) ;
x = stressL1;
strainLatL1fit =p1*x+ p2;
noiseLatL1 = strainLatL1 - strainLatL1fit;
strainLatL1m = strainLatL1fit +noiseLatL1*nc;

% % Unloading Lat cycle1....
    p1 = 7.078e-05 %(5.855e-05, 8.302e-05)
    p2 = -0.003575 %(-0.003765, -0.003386)
    p3 = 0.02775 %(0.02714, 0.02837)
x = stressU1;
strainLatU1fit = p1*x.^2 + p2*x + p3;
noiseLatU1 = strainLatU1 - strainLatU1fit;
strainLatU1m = strainLatU1fit +noiseLatU1*nc;

% % loading Lat cycle2....
    p1 = 1.713e-07 %(1.335e-07, 2.092e-07)
    p2 = -1.434e-05 %(-1.663e-05, -1.205e-05)
    p3 = 0.0003944 %(0.0003488, 0.0004399)
    p4 = -0.004711 %(-0.005047, -0.004375)
    p5 = 0.02637+0.002 %(0.02565, 0.0271)
x = stressL2;
strainLatL2fit = p1*x.^4 + p2*x.^3 + p3*x.^2 + p4*x + p5;

```

```

noiseLatL2 = strainLatL2 - strainLatL2fit;
strainLatL2m = strainLatL2fit +noiseLatL2*nc;
%
% Unloading Lat cycle2....
    p1 =     1.6e-06  %(1.255e-06, 1.945e-06)
    p2 =   -4.981e-05  %(-6.597e-05, -3.364e-05)
    p3 =   -0.002276  %(-0.002494, -0.002057)
    p4 =     0.06372  %(0.06292, 0.06452)
x = stressU2;
strainLatU2fit = p1*x.^3 + p2*x.^2 + p3*x + p4;
noiseLatU2 = strainLatU2 - strainLatU2fit;
strainLatU2m = strainLatU2fit +noiseLatU2*nc;

figure
hold on
    plot (strainL1m, stressL1, 'k');
    % scatter (strainL1, stressL1, 'm');
    plot (strainL2m, stressL2, 'b');
    % scatter (strainL2, stressL2, 'm');
    % %
    plot (strainU1m, stressU1, 'k');
    % scatter (strainU1, stressU1, 'm');
    plot (strainU2m, stressU2, 'b');
    % scatter (strainU2, stressU2, 'm');
    % %
    % plot (strainLatL1m, stressL1, 'k');
    % plot (strainLatU1m, stressU1, 'k');
    %
    % plot (strainLatL2m, stressL2, 'b');
    % plot (strainLatU2m, stressU2, 'b');

    xlabel ('Strain (%)');
    ylabel ('Compression Stress (MPa)');
    % xlim([0 0.24]);
    ylim([0 33]);
legend ( 'cycle 1' , 'cycle 2' , 'Location','SE' );
annotation('textbox', [0.6, 0.26, 0.1, 0.1], 'String',
'BFLN-300[Å°C]', FontSize=15)
box on

%% Aparent E calculation from loading .....
w = 1;
[s1, s2] = size (stressL1);
for i = 1:s2-1;
    E11(i) =0.1*stressL1(i) / (strainL1m (i)-strainL1m(1));
end
E11s = smoothdata( E11, 'movmean', w);

```

```

[s1, s2] = size (stressL2);
for i = 1:s2-1;
    El2(i) =0.1*stressL2(i) / (strainL2m (i)-strainL2m(1));
end
El2s = smoothdata( El2, 'movmean', w);

s =1;

figure
scatter (strainL1m(s:end-1), El1s (s:end), 'k');
hold on
scatter (strainL2m(s:end-1), El2s (s:end), 'b');

xlabel ('Strain (%)');
ylabel ('Apparent E. Modulus (GPa)');
legend ( 'Cycle 1-loading' , 'Cycle 2-loading' ,
'Location','NE' );
ylim([0 100]);
xlim([0 0.25]);
box on;
    annotation('textbox', [0.65, 0.26, 0.1, 0.1], 'String',
'BFZO6/24Å°C', FontSize=15)

%% Aparent E calculation from unloading .....
[s1, s2] = size (stressU1);
for i = 1:s2-2;
    EU1(i) =0.1*stressU1(i+1) / (strainU1m (i+1)-strainU1m(end));
end
EU1s = smoothdata( EU1, 'movmean', w);

[s1, s2] = size (stressU2);
for i = 1:s2-2;
    EU2(i) =0.1*stressU2(i+1) / (strainU2m (i+1)-strainU2m(end));
end
EU2s = smoothdata( EU2, 'movmean', w);

figure
scatter (strainU1m(1:end-2), EU1s (1:end), 'k');
hold on
scatter (strainU2m(1:end-2), EU2s (1:end), 'b');

xlabel ('Strain (%)');
ylabel ('Apparent E. Modulus (GPa)');
legend ('Cycle 1-Unloading', 'Cycle 2-Unloading' ,

```

```

'Location','NE' );
    ylim([0 100]);
    xlim([0 0.25]);
    annotation('textbox', [0.65, 0.6, 0.1, 0.1], 'String',
'BFZO6/24Å°C', FontSize=15)
    box on;

% poisson Ratio .....
w = 1;
[s1, s2] = size (stressL1);
for i = 1:s2-1;
    PR1(i) = -(strainLatL1m (i)-strainLatL1m(1)) / (strainL1m (i)-
strainL1m(1));
end
PR1s = smoothdata( PR1, 'movmean', w);

    PR1c = rmmissing(PR1s);
[sp1 sp2] = size (PR1c);
PR1Av = mean (PR1c(sp2/2: end));

[s1, s2] = size (stressL2);
for i = 1:s2-1;
    PR2(i) = -(strainLatL2m (i)-strainLatL2m(1)) / (strainL2m (i)-
strainL2m(1));
end
PR2s = smoothdata( PR2, 'movmean', w);

    PR2c = rmmissing(PR2s);
[sp1 sp2] = size (PR2c);
PR2Av = mean (PR2c(sp2/2: end));

    s =1;
figure
scatter (strainL1m(s:end-1), PR1s (s:end), 'k');
    hold on
    scatter (strainL2m(s:end-1), PR2s (s:end), 'b');

    xlabel ('Strain (%)');
    ylabel ('Apparent Elastic Modulus (GPa)');
annotation('textbox', [0.6, 0.6, 0.1, 0.1], 'String',
'BFLN-300[Å°C]', FontSize=15)
    xlabel ('Strain (%)');
    ylabel ("Poisson's ratio");
    legend ( 'Cycle 1-loading' , 'Cycle 2-loading' ,
'Location','NE' );
    xlim([0 0.06]);
    ylim([0 1]);

```

```
box on

% Extracting data ....
CYCM2T200 = struct ();
CYCM2T200.stressL1 = stressL1;
CYCM2T200.stressL2 = stressL2;

CYCM2T200.stressU1 = stressU1;
CYCM2T200.stressU2 = stressU2;

CYCM2T200.strainL1 = strainL1m;
CYCM2T200.strainL2 = strainL2m;

CYCM2T200.strainU1 = strainU1m;
CYCM2T200.strainU2 = strainU2m;
```

Anexo C

Código para comparación de curvas Esfuerzo-Deformación

```
clear
clc
close all

load ("CYCM5TRT.mat"); load ("CYCM8T100.mat");
load ("CYCM5T200.mat"); load ("CYCM5T300.mat");
load ("CYCM8T400.mat"); load ("CYCM5T500.mat");
load ("CYCM8T600.mat"); load ("CYCM5T700.mat");
%%
stressL1 =CYCM5TRT.stressL1 ;
stressL2= CYCM5TRT.stressL2 ;
stressU1= CYCM5TRT.stressU1;
stressU2 = CYCM5TRT.stressU2;

t= length(CYCM5TRT.strainL2);

figure
hold on
plot (CYCM5TRT.strainL2+0.0068, stressL2, 'b');
plot (CYCM5TRT.strainU2+0.0068, stressU2, 'r');
plot (CYCM8T100.strainL2(1:t)+0.1-0.0166, stressL2, 'b');
plot (CYCM8T100.strainU2(1:t)+0.1-0.0183, stressU2, 'r');

plot (CYCM5T200.strainL2+0.2-0.003, stressL2, 'b');
plot (CYCM5T200.strainU2+0.2-0.003, stressU2, 'r');

plot (CYCM5T300.strainL2+0.3-0.0364, stressL2, 'b');
plot (CYCM5T300.strainU2+0.3-0.0364, stressU2, 'r');

plot (CYCM8T400.strainL2(1:t)+0.4-0.003, stressL2, 'b');
plot (CYCM8T400.strainU2(1:t)+0.4-0.003, stressU2, 'r');

plot (CYCM5T500.strainL2+0.5-0.0063, stressL2, 'b');
plot (CYCM5T500.strainU2+0.5-0.0063, stressU2, 'r');

plot (CYCM8T600.strainL2(1:t)+0.6, stressL2, 'b');
plot (CYCM8T600.strainU2(1:t)+0.6-0.002, stressU2, 'r');

plot (CYCM5T700.strainL2+0.7-0.037, stressL2, 'b');
plot (CYCM5T700.strainU2+0.7-0.037, stressU2, 'r');
```



```

xlabel ('Strain (%)');
ylabel ('Compression Stress (MPa)');
    xlim([-0.02 0.87]);
    ylim([0 33]);
% legend ( '25 Â°C' , '100 Â°C' , '200 Â°C' , '300 Â°C' , '400
Â°C' , '500 Â°C' , '600 Â°C' , '700 Â°C' , 'Location','SE' );
% annotation('700Â°C', FontSize=15)
text (0.745, 31, '700 Â°C'); text (0.64, 31, '600 Â°C'); text
(0.54, 31, '500 Â°C');
text (0.43, 31, '400 Â°C'); text (0.33, 31, '300 Â°C'); text
(0.22, 31, '200 Â°C');
text (0.1, 31, '100 Â°C'); text (0.03-0.0068, 31, '25 Â°C');
box on

%%
figure
hold on

    plot (CYCM5TRT.strainL1, stressL1, 'b');
    plot (CYCM5TRT.strainU1, stressU1, 'r');

    plot (CYCM8T100.strainL1(1:883)+0.098, stressL1, 'b');
    plot (CYCM8T100.strainU1(1:883)+0.098 , stressU1, 'r');

    plot (CYCM5T200.strainL1+0.2-0.003, stressL1, 'b');
    plot (CYCM5T200.strainU1+0.2-0.003, stressU1, 'r');

    plot (CYCM5T300.strainL1+0.3, stressL1, 'b');
    plot (CYCM5T300.strainU1+0.298, stressU1, 'r');

    plot (CYCM8T400.strainL1(1:883)+0.4, stressL1, 'b');
    plot (CYCM8T400.strainU1(1:883)+0.4, stressU1, 'r');

    plot (CYCM5T500.strainL1+0.5, stressL1, 'b');
    plot (CYCM5T500.strainU1+0.5, stressU1, 'r');

    plot (CYCM8T600.strainL1(1:883)+0.6, stressL1, 'b');
    plot (CYCM8T600.strainU1(1:883)+0.6, stressU1, 'r');

    plot (CYCM5T700.strainL1+0.7, stressL1, 'b');
    plot (CYCM5T700.strainU1+0.7, stressU1, 'r');

```

```

% cycle 2
plot (CYCM5TRT.strainL2, stressL2, 'b');
plot (CYCM5TRT.strainU2, stressU2, 'r');

plot (CYCM8T100.strainL2(1:t)+0.1-0.003, stressL2, 'b');
plot (CYCM8T100.strainU2(1:t)+0.1-0.006, stressU2, 'r');

plot (CYCM5T200.strainL2+0.2-0.003, stressL2, 'b');
plot (CYCM5T200.strainU2+0.2-0.003, stressU2, 'r');

plot (CYCM5T300.strainL2+0.298, stressL2, 'b');
plot (CYCM5T300.strainU2+0.298, stressU2, 'r');

plot (CYCM8T400.strainL2(1:t)+0.4, stressL2, 'b');
plot (CYCM8T400.strainU2(1:t)+0.4, stressU2, 'r');

plot (CYCM5T500.strainL2+0.5, stressL2, 'b');
plot (CYCM5T500.strainU2+0.5, stressU2, 'r');

plot (CYCM8T600.strainL2(1:t)+0.6, stressL2, 'b');
plot (CYCM8T600.strainU2(1:t)+0.6-0.002, stressU2, 'r');

plot (CYCM5T700.strainL2+0.7, stressL2, 'b');
plot (CYCM5T700.strainU2+0.7, stressU2, 'r');

xlabel ('Strain (%)');
ylabel ('Compression Stress (MPa)');
xlim([-0.02 0.87]);
ylim([0 33]);
% legend ( '25 Â°C' , '100 Â°C' , '200 Â°C' , '300 Â°C' , '400
Â°C' , '500 Â°C' , '600 Â°C' , '700 Â°C' , 'Location','SE' );
% annotation('700Â°C', FontSize=15)
text (0.78, 31, '700 Â°C'); text (0.64, 31, '600 Â°C'); text
(0.54, 31, '500 Â°C');
text (0.43, 31, '400 Â°C'); text (0.33, 31, '300 Â°C'); text
(0.22, 31, '200 Â°C');
text (0.1, 31, '100 Â°C'); text (0.03-0.0068, 31, '25 Â°C');
box on

```

Anexo D

Comparación curvas de esfuerzo-deformación post-fitting M2

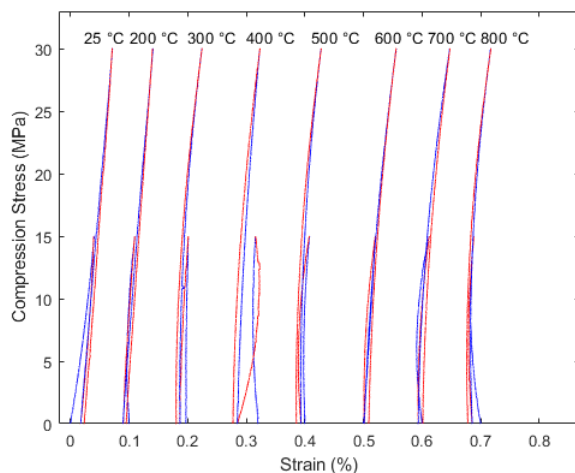


Figura D.1: Comparación curvas de esfuerzo-deformación para ambos ciclos

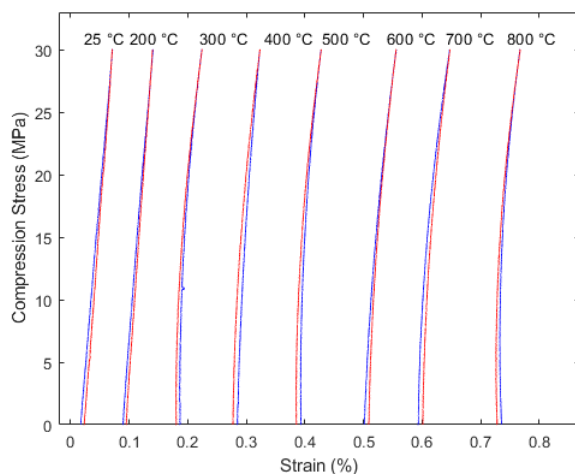
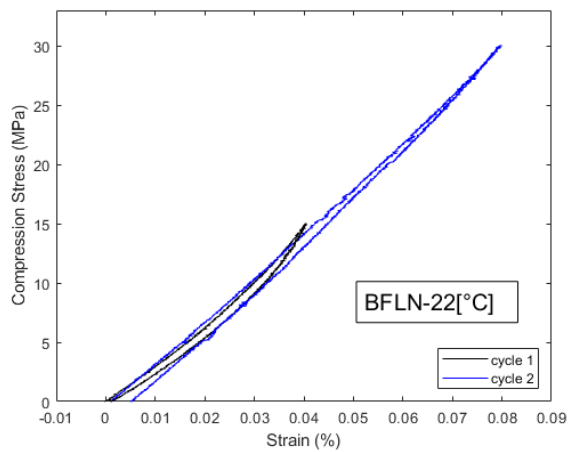


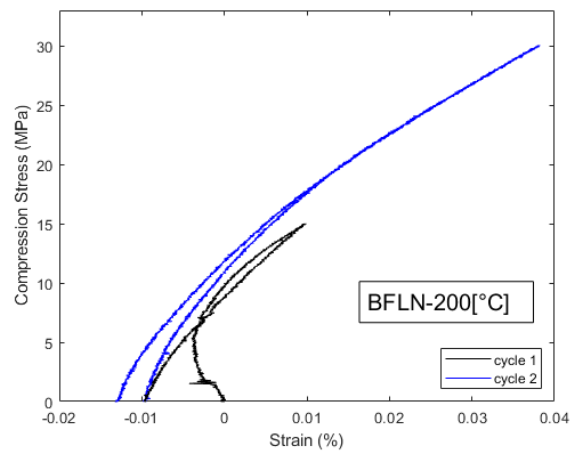
Figura D.2: Comparación curvas de esfuerzo-deformación para segundo ciclo

Anexo E

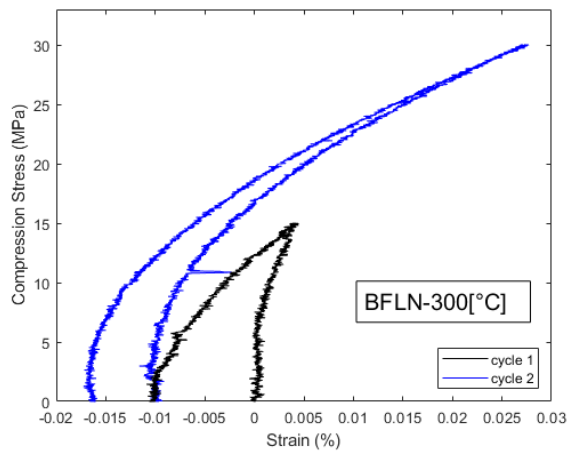
Curvas de esfuerzo-deformación post-fitting M2



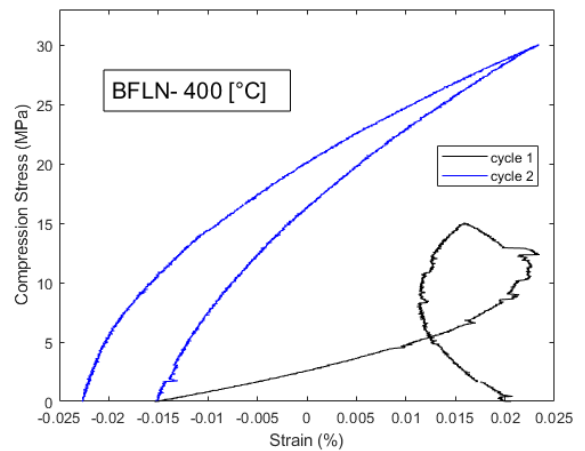
(a) 22 °C



(b) 200 °C

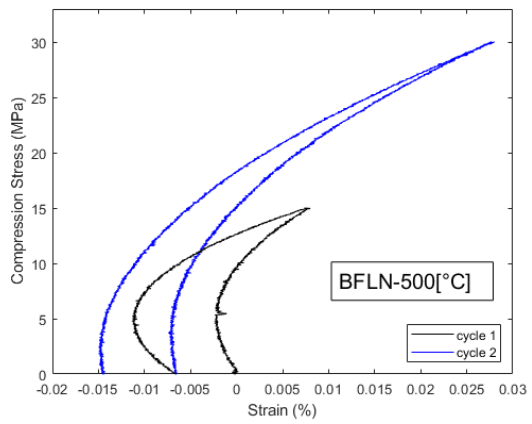


(c) 300 °C

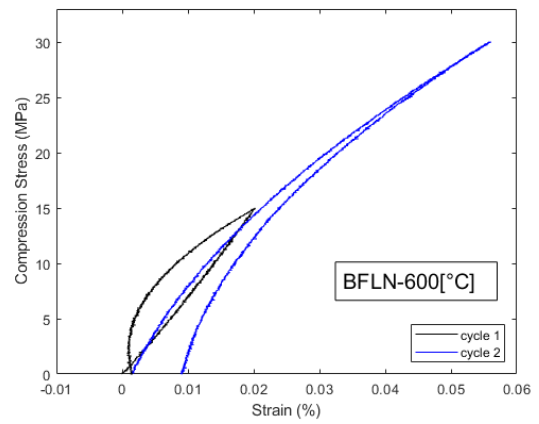


(d) 400 °C

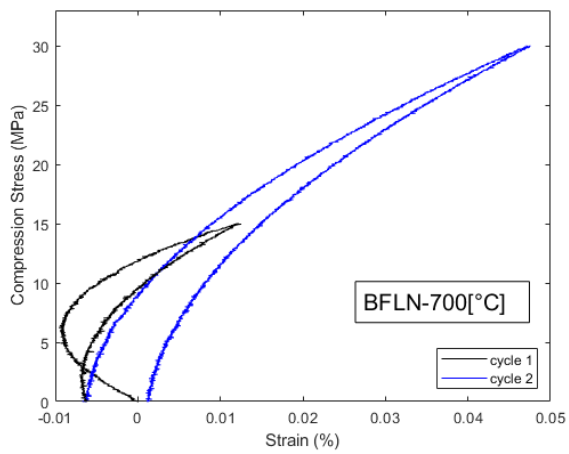
Figura E.1: Curvas de esfuerzo [MPa]-deformación [%]



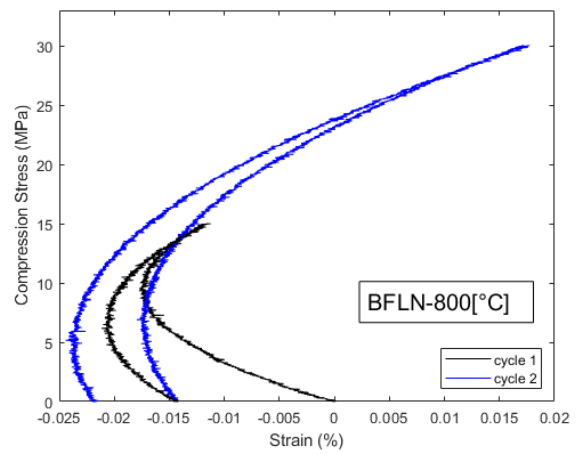
(a) 500 °C



(b) 600 °C



(c) 700 °C

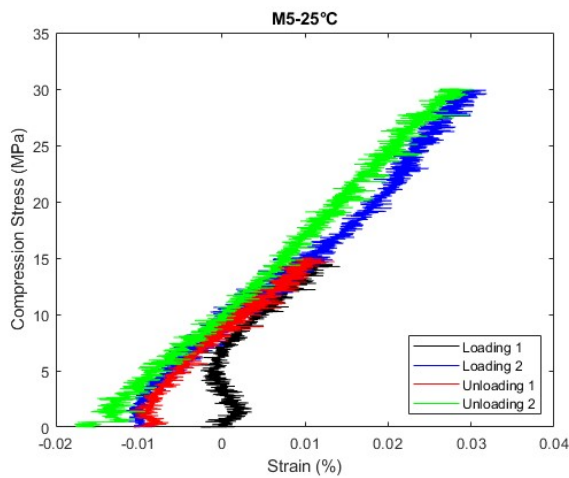


(d) 800 °C

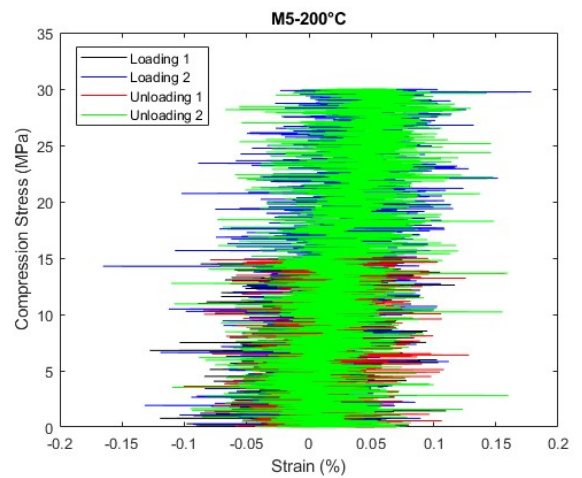
Figura E.2: Curvas de esfuerzo [MPa]-deformación [%]

Anexo F

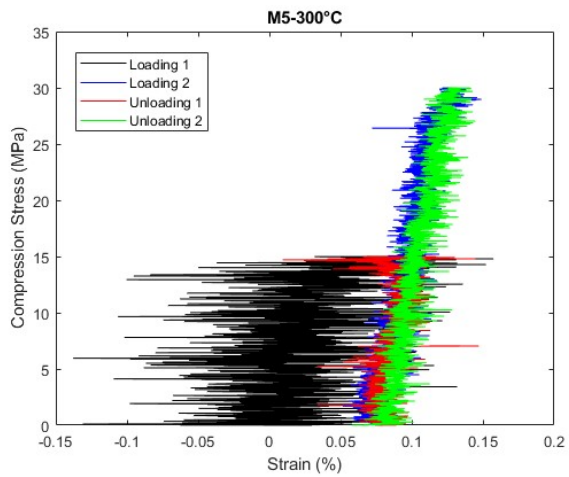
Curvas de esfuerzo-deformación de M5 pre-fitting



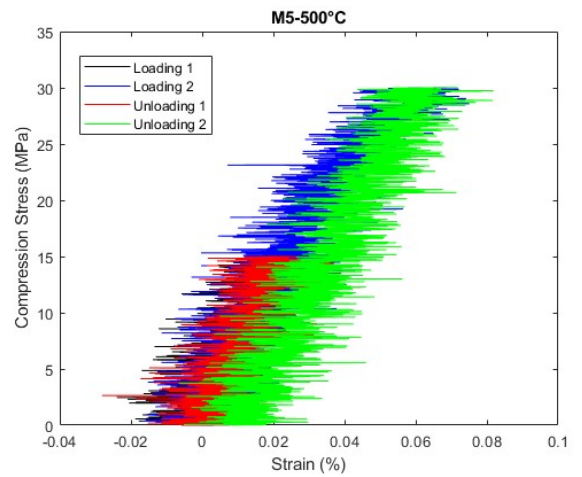
(a) 25 °C



(b) 200 °C



(c) 300 °C



(d) 500 °C

Figura F.1: Curvas de esfuerzo [MPa]-deformación [%]

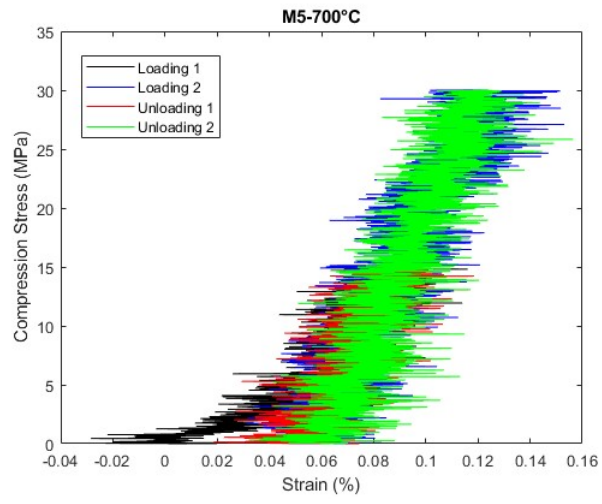


Figura F.2: Curva de esfuerzo deformación 700[°C]

Anexo G

Curvas de esfuerzo-deformación de M5 post-fitting

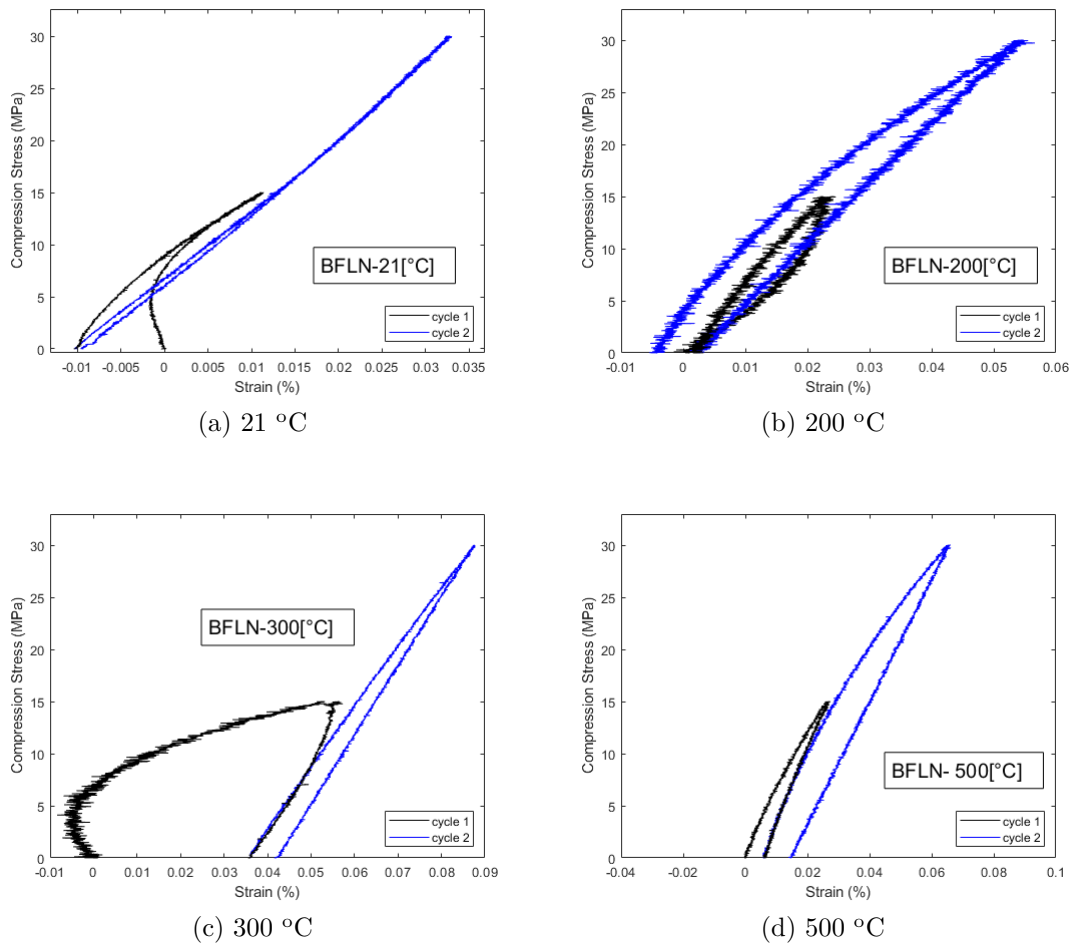


Figura G.1: Curvas de Esfuerzo [MPa]-Deformación [%]

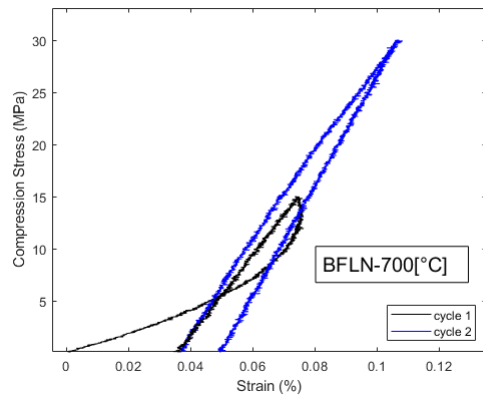


Figura G.2: Curva de esfuerzo-deformación 700[°C]

Anexo H

Curvas de esfuerzo-deformación de M8 pre-fitting

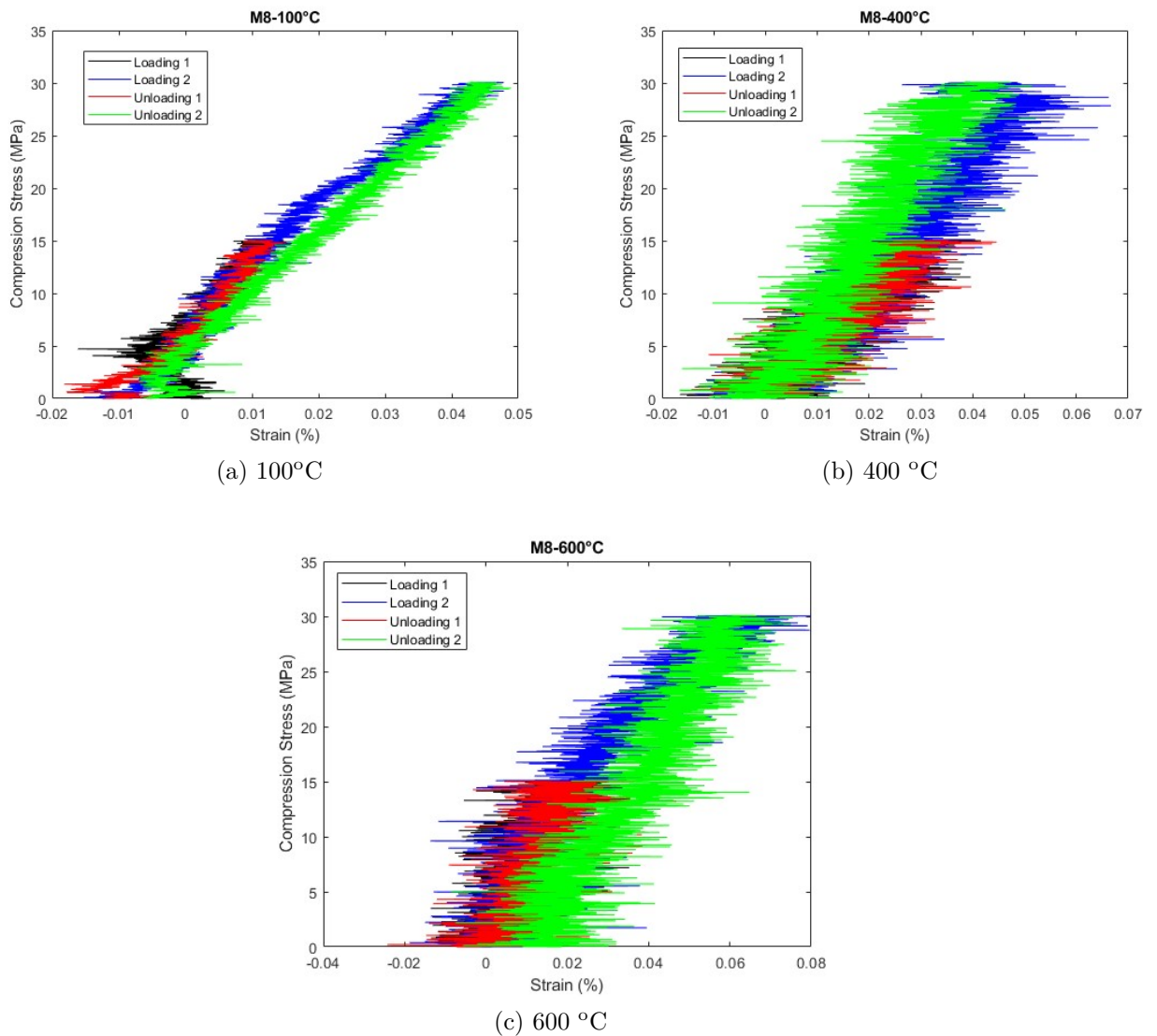


Figura H.1: Curvas de Esfuerzo [MPa]-Deformación [%]

Anexo I

Curvas de esfuerzo-deformación de M8 post-fitting

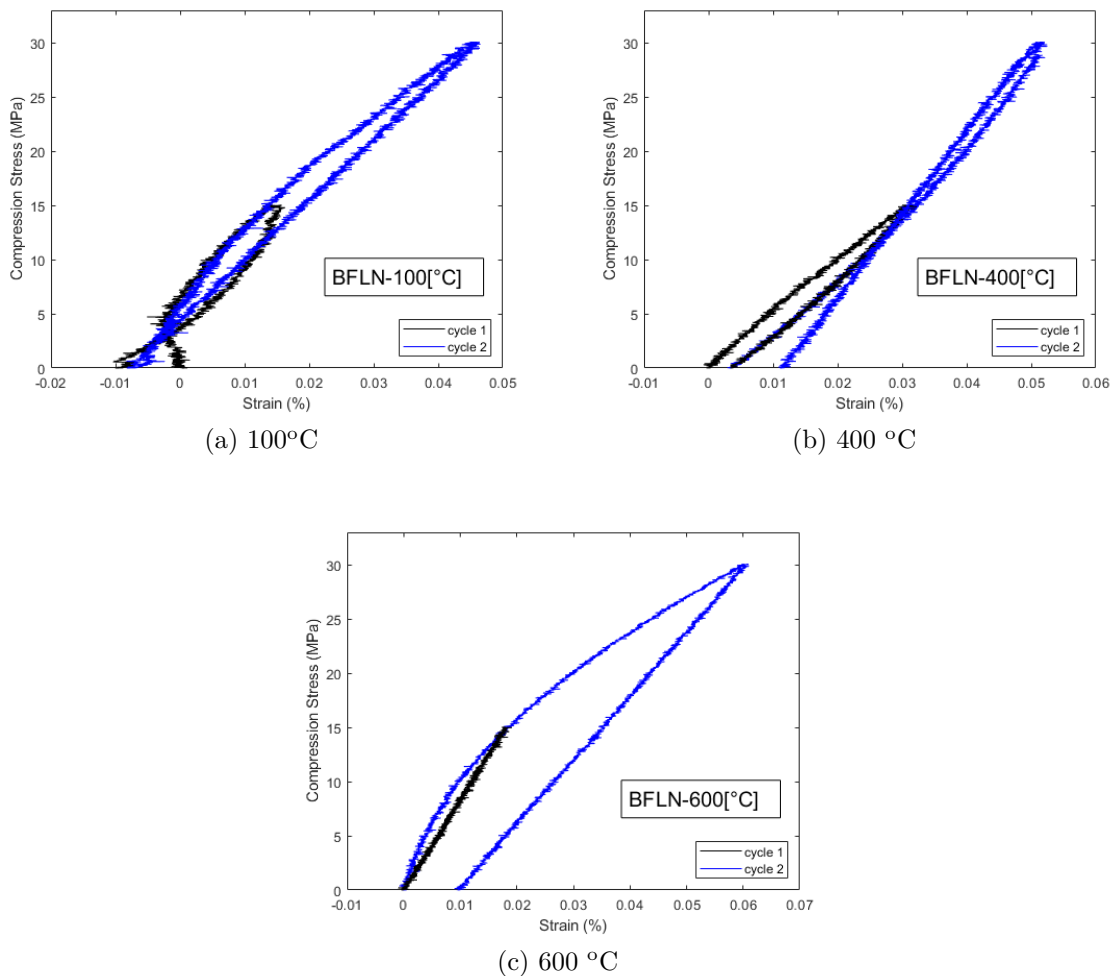


Figura I.1: Curvas de Esfuerzo [MPa]-Deformación [%]