



**Universidad
Europea**

UNIVERSIDAD EUROPEA DE MADRID

ESCUELA DE ARQUITECTURA, INGENIERÍA, Y
DISEÑO

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA EN SISTEMAS
INDUSTRIALES**

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

ESTUDIO DE LA INTEGRIDAD MECÁNICA DE MATERIALES ECO-
PIEZOCERÁMICOS

Alumno: Víctor Escribano Castillo

Directores: Dr. Carlos Castellote Varona

Dr. José F. Bartolomé Gómez

JULIO 2024

**TÍTULO: ESTUDIO DE LA INTEGRIDAD MECÁNICA DE
MATERIALES ECO-PIEZOCERÁMICOS**

AUTOR: Víctor Escribano Castillo

DIRECTORES: Dr. Carlos Castellote Varona

Dr. José F. Bartolomé Gómez

FECHA: 12 de Julio de 2024

Agradecimientos

Primero este trabajo viene dado por mi familia, así que quería escribir en este documento tan importante, muchas gracias por darme la educación que me habéis dado, y el apoyo incondicional, a mis hermanos, Iris, y Juan, a mi madre Mari Carmen, y a mi padre Francisco, junto con toda mi familia.

También quería darle las gracias a la Universidad Europea de Madrid, una institución que en mi opinión está infravalorada, y que es cultivo de tantos buenos profesionales, en muchos ámbitos; Medicina, Business management, Ingeniería, Deporte, y otros muchos.

Gracias a todos mis profesores de esta institución por hacer un trabajo impecable, y espero que puedan ejercer de profesores de tantos alumnos en el futuro, como lo llevan haciendo hasta ahora, profesores como, Carlos Castellote Varona, que me ha apoyado y guiado personalmente en este trabajo, siendo uno de los directores de este.

Y como no, quiero hacer mención especial a mi director de TFM en el CSIC, José Florindo Bartolomé Gómez, que ha sido la piedra angular de este trabajo, al estar más en contacto debido a las prácticas, me ha podido dar pautas y conocer más en profundidad este campo de la ciencia de los materiales, y como no, del mundo de la investigación, sin ti tengo claro, que este proyecto no habría sido igual, así que muchísimas gracias, y mucha suerte en todo.

Resumen

En la actualidad, la demanda de dispositivos electrónicos está en constante crecimiento, lo que impulsa a las industrias a buscar nuevos materiales que puedan ser producidos de manera económica y sencilla, mejorando sus propiedades físicas y mecánicas. Estos materiales son esenciales para una amplia gama de aplicaciones, desde sensores hasta dispositivos de recolección de energía. La capacidad piezoeléctrica de estos materiales, que permite generar una corriente eléctrica en respuesta a una presión o fuerza externa, los convierte en componentes cruciales para tecnologías avanzadas y sostenibles.

Sin embargo, muchos de los materiales piezocerámicos comerciales actuales, como el Zirconato Titanato de Plomo (PZT), presentan serios problemas ambientales debido a la toxicidad del plomo. El plomo es altamente nocivo para la salud y el medio ambiente, lo que ha llevado a una creciente preocupación y a la búsqueda de alternativas más seguras. Los materiales basados en PZT, a pesar de su eficacia, no cumplen con los estándares ecológicos y de protección ambiental, lo que hace urgente encontrar reemplazos que ofrezcan las mismas o mejores propiedades sin los riesgos asociados al plomo.

Este trabajo de investigación se enfoca en el material eco-piezocerámico conocido como, Niobato de potasio y sodio (KNN). La investigación se centra en la optimización y caracterización del KNN utilizando un proceso de fabricación sencillo por prensado axial. Este método, tiene una ventaja, su facilidad de reproducibilidad, proporcionando una alternativa viable y ambientalmente segura al PZT. Al mejorar la comprensión y el rendimiento de KNN, este estudio busca contribuir al desarrollo de dispositivos electrónicos más sostenibles y eficientes.

Palabras clave: Materiales piezocerámicos libres de plomo, Piezoelectricidad, Microestructura, Ferroelectricidad, Resistencia mecánica,

Abstract

Currently, the demand for electronic devices is constantly growing, which drives industries to look for new materials that can be produced economically and easily, improving their physical and mechanical properties. These materials are essential for a wide range of applications, from sensors to energy harvesting devices. The piezoelectric capacity of these materials, which allows the generation of an electric current in response to an external pressure or force, makes them crucial components for advanced and sustainable technologies.

However, many of the current commercial piezoceramic materials, such as Lead Zirconate Titanate (PZT), present serious environmental problems due to lead toxicity. Lead is highly harmful to health and the environment, which has led to growing concern and a search for safer alternatives. PZT-based materials, despite their effectiveness, do not meet ecological and environmental protection standards, making it urgent to find replacements that offer the same or better properties without the risks associated with lead.

This research work focuses on the eco-piezoceramic material known as Potassium Sodium Niobate (KNN). The research focuses on the optimization and characterization of the KNN using a simple axial pressing manufacturing process. This method has an advantage, its ease of reproducibility, providing a viable and environmentally safe alternative to PZT. By improving the understanding and performance of KNN, this study seeks to contribute to the development of more sustainable and efficient electronic devices.

Keywords: Lead-free piezoceramic materials, Piezoelectricity, Microstructure, Ferroelectricity, Mechanical resistance

Índice

Resumen	3
Abstract	4
Índice de figuras	7
Índice de tablas	9
1. Introducción	11
1.1 Planteamiento del problema	16
1.2 Estado del arte	17
1.3 Objetivos del proyecto	27
1.4 Estructura del proyecto	28
2. Composición y materiales de partida	30
3. Técnicas y métodos experimentales	33
4. Procesamiento	43
5. Resultados y discusión	53
5.1 Designación de muestras	53
5.1.1 Tipo de <i>Nb2O5</i>	53
5.1.2 Tiempo de molienda	53
5.1.3 Temperatura de calcinación	53
5.2 Análisis de reactivos	54
5.3 Análisis de material antes de la molienda	60
5.4 Análisis antes de la calcinación	61
5.4.1 Material con <i>Nb2O5</i> micro	61
5.4.2 Material con <i>Nb2O5</i> nano	65
5.5 Análisis después de la calcinación	68
5.5.1 Calcinación a 400 grados centígrados	69
5.5.1.1 Material con <i>Nb2O5</i> micro	69
5.5.1.2 Material con <i>Nb2O5</i> nano	70
5.5.2 Calcinación a 500 grados centígrados	71

5.5.2.1 Material con <i>Nb2O5</i> micro.....	71
5.5.2.2 Material con <i>Nb2O5</i> nano.....	72
5.5.3 Calcinación a 600 grados centígrados	74
5.5.3.1 Material con <i>Nb2O5</i> micro.....	74
5.5.3.2 Material con <i>Nb2O5</i> nano.....	76
5.6 ATD de las muestras	77
5.6.1 Muestras con material <i>Nb2O5</i> micro.....	78
5.6.2 Muestras con material <i>Nb2O5</i> nano.....	80
5.7 Elección de muestras para prensar	81
5.8 Prensado y sinterizado.....	82
5.9 Propiedades piezoeléctricas	85
5.10 Ensayo a flexión.....	87
6. Conclusiones	92
7. Futuras líneas de investigación	93
8. Presupuesto	94
8.1 Precios unitario de equipos	94
8.2 Precio de materias primas	94
8.3 Coste de mano de obra	95
8.4 Costes indirectos	96
8.5 Coste total de investigación	97
9. Impacto medioambiental	98
10. Referencias	100

Índice de figuras

Figura 1. a) Ausencia de dipolos netos en ausencia de una fuerza mecánica. b) El material es polarizable sólo en una dirección específica en la que la fuerza mecánica aplicada crea dipolos por separación del centro de cargas positivas y negativas. c) Dirección en la que no es posible crear dipolos como centro de cargas positivas y negativas, el centro electrostático permanece en la misma posición después de la aplicación de la fuerza (2)	13
Figura 2. Esquema del funcionamiento de un material piezoeléctrico de manera directa, y manera inversa, por orden de lectura (3)	14
Figura 3. Representación esquemática de una cerámica piezoeléctrica a diferentes escalas longitudinales; macroscópica, microestructura cerámica, tamaño de dominios, y fase cristalográfica (3)	15
Figura 4. Esquema tipo de una perovskita, estructura de tipo Aurivillius (17)	18
Figura 5. Diagrama de fases del sistema $KNbO_3 - NaNbO_3$ (17)	20
Figura 6. Transiciones de fase del sistema KNN (17)	20
Figura 7. Métodos de síntesis del material KNN (17)	22
Figura 8. Microestructura tipo en las fases de sinterización de un material (17)	24
Figura 9. (A) Fase líquida durante la sinterización del KNN. (B) Partículas de KNN (51) ..	24
Figura 10. Difractómetro de rayos X	33
Figura 11. Imagen del aparato TG-DSC Q600 TA	34
Figura 12. Sistema de medición de tamaño de partícula (Zetasizer Ultra)	35
Figura 13. Microscopio electrónico de barrido	36
Figura 14. Análisis químico cuantitativo utilizado para la identificación de elementos	37
Figura 15. Imagen del aparato utilizado para los ensayos a flexión (AG-X5kN)	39
Figura 16. Esquema del posicionamiento de la muestra, con área de esfuerzo respunteada y esquema de muestra durante un ensayo.	40
Figura 17. Aparato para medir la constante piezoeléctrica d_{33}	42
Figura 18. Molino de atricción completando su llenado	44
Figura 19. Molino de atricción con todas sus piezas	44
Figura 20. Esquema del funcionamiento de la molienda de atricción durante una molienda ..	45
Figura 21. Material secado tras la molienda	46

Figura 22. Molido a mano con el uso de un mortero de ágata.....	47
Figura 23. Tamiz listo para su disposición en la tamizadora. Tamizadora en funcionamiento 48	
Figura 24. Tamiz y resultado tamizado tras el proceso de tamización	48
Figura 25. Molido a mano con el uso de un mortero de ágata.....	49
Figura 26. Horno encargado de la calcinación.....	50
Figura 27. Material antes de ser calcinado. Material tras su calcinación	50
Figura 28. Molido a mano con uso del mortero de ágata. Tamizadora en funcionamiento.....	51
Figura 29. Prensa axial PM-15 utilizada en este trabajo.....	51
Figura 30. Horno de sinterizado.....	52
Figura 31. Difractograma de reactivo <i>Nb2O5</i> micro. PDF 00-037-1468 Nb2O5 Niobium pentoxide Niobium Oxide 55	
Figura 32. Difractograma de reactivo <i>Nb2O5</i> nano PDF 04-007-0752 Nb8.4O21 Niobium Oxide 56	
Figura 33. Distribución del tamaño de partícula en los <i>Nb2O5</i>	57
Figura 34. Microestructura del reactivo <i>Nb2O5</i> Micro.....	58
Figura 35. Microestructura del reactivo <i>Nb2O5</i> nano.....	59
Figura 36. Difractómetro de mezcla de <i>KMO</i> con un solo mezclado en seco de 10 minutos .60	
Figura 37. Difractogramas de mezcla de <i>KMO</i> con diferentes horas de molienda	61
Figura 38. Fotos de la microestructura de mezcla <i>KMO</i> con diferentes horas de molienda; 1, 4, 7, y 13, por orden de lectura 62	
Figura 39. Fluorescencia de rayos X la parte más oscura del <i>KMO</i> : se corresponde con los carbonatos <i>K2CO3</i> , <i>Na2CO3</i> (foto y gráfica de arriba), y de la parte más brillante: que se corresponde con el <i>Nb2O5</i> (foto y gráfica de abajo)	63
Figura 40. Tamaño de grano en el material <i>KMO</i> con diferentes tiempos de molienda	64
Figura 41. Difractogramas de mezcla <i>KNO</i> con diferentes horas de molienda.....	65
Figura 42. Fotos de la microestructura de mezcla <i>KNO</i> con diferentes horas de molienda; 1, 4, 7, y 13 por orden de lectura 66	
Figura 43. Tamaño de grano en el material <i>KNO</i> con diferentes tiempos de molienda.....	67
Figura 44. Difractogramas de mezcla <i>KMO</i> con diferentes horas de molienda calcinados a 400 grados centígrados 69	

Figura 45. Stack de difractogramas de mezcla <i>KNO</i> con diferentes horas de molienda calcinados a 400 grados centígrados.....	70
Figura 46. Stack de difractogramas de mezcla <i>KMO</i> con diferentes horas de molienda calcinados a 500 grados centígrados.....	71
Figura 47. Difractogramas de mezcla <i>KNO</i> con diferentes horas de molienda calcinados a 500 grados centígrados	72
Figura 48. Stack de difractogramas de mezcla <i>K2CO3</i> , <i>Na2CO3</i> , <i>Nb2O5</i> micro con diferentes horas de molienda calcinados a 600 grados centígrados.....	74
Figura 49. Stack de difractogramas de mezcla <i>KNO</i> con diferentes horas de molienda calcinados a 600 grados centígrados.....	76
Figura 50. ATD de las muestras con material <i>Nb2O5</i> micro con 1,2,4,7,10, y 13 horas de molienda en orden de lectura	78
Figura 51. ATD de las muestras con material <i>Nb2O5</i> nano con 1,2,4,7,10, y 13 horas de molienda en orden de lectura	80
Figura 52. Microestructura previa a la sinterización de <i>KMO-7-600</i> a la izquierda, y de <i>KNO-1-600</i> a la derecha	83
Figura 53. Esquema de producción y estudio de <i>KNN</i> en este trabajo.....	85
Figura 54. Matriz reducida para cerámica ferro-piezoeléctrica polarizada. Los colores representan cada uno de los elásticos (3).....	86
Figura 55. Diagrama esfuerzo deformación tipo en diferentes tipos de materiales (73)	89
Figura 56. Microestructura de una fractura del material <i>KMO-7-600</i> sinterizado en una pieza	90
Figura 57. Microestructura de una fractura del material <i>KNO-1-600</i> sinterizado en una pieza	91

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades de materiales piezoeléctricos basados en <i>PZT</i> (17)	17
Tabla 2. Propiedades eléctricas de materiales basados en <i>KNN</i> (17)	21
Tabla 3. Detalles del reactivo <i>K2CO3</i>	31
Tabla 4. Detalles del reactivo <i>Na2CO3</i>	31
Tabla 5. Detalles del reactivo <i>Nb2O5</i> Micro	32

Tabla 6.	Detalles del reactivo <i>Nb2O5</i> Nano	32
Tabla 7.	Características de microscopio electrónico	36
Tabla 8.	Especificaciones del aparato de ensayo a flexión.....	39
Tabla 9.	Datos del aparato para medir el <i>d33</i> : Medidor D33 (cuasiestático) YE2730A	42
Tabla 10.	Características del molino de atricción.....	45
Tabla 11.	Especificaciones de la prensa axial utilizada.....	52
Tabla 12.	Especificaciones de horno de sinterizado	52
Tabla 13.	Designación de muestras dependiendo de su tiempo de molienda.....	53
Tabla 14.	Designación de muestras dependiendo de su temperatura de calcinación	54
Tabla 15.	Distribución del tamaño de partículas de los dos tipos de reactivo <i>Nb2O5</i>	57
Tabla 16.	Tabla de la selección de materiales para su prensado	81
Tabla 17.	Densidad absoluta y relativa obtenida de las muestras escogidas	84
Tabla 18.	Tabla de constantes piezoeléctricas, con ejemplo de la misma, integración en la fórmula con las demás variables, y breve explicación.....	87
Tabla 19.	Precio unitario de los aparatos utilizados	94
Tabla 20.	Precio de materias primas (74)	95
Tabla 21.	Coste de mano de obra	95
Tabla 22.	Costes indirectos	96
Tabla 23.	Presupuesto final de investigación	97

1. Introducción

El rápido avance experimentado en diversas áreas tecnológicas clave, como la automoción, la industria aeroespacial y la microelectrónica, ha generado la necesidad de adoptar un nuevo enfoque: la "multifuncionalidad" en el diseño de materiales para satisfacer las demandas de estas nuevas tecnologías. La multifuncionalidad implica la capacidad de un material para combinar propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, térmicas y/o mecánicas. Los materiales piezoeléctricos, diseñados adecuadamente, pueden poseer una variedad de propiedades físicas, desde conductividad eléctrica y térmica hasta características magnéticas. Esta combinación de propiedades funcionales los convierte en opciones ideales para la fabricación de dispositivos electromecánicos, incluidos; sensores, actuadores, sistemas inteligentes, transductores ultrasónicos, y dispositivos de acústica submarina, entre otros. Además, se están explorando nuevas aplicaciones, como la recolección de energía y la transducción magnetoeléctrica.

Estos materiales piezoeléctricos pueden ser naturales o sintéticos. Entre los naturales se encuentran el cuarzo, la turmalina y el rubidio, cuyas propiedades fueron observadas por primera vez por Pierre y Jacques Curie en 1881. Más tarde se comenzaría con el estudio de piezoeléctricos sintéticos, es decir, que no se encuentran en la naturaleza. Durante la Segunda Guerra Mundial, se impulsó en gran medida con la investigación y el desarrollo de materiales piezoeléctricos sintéticos, como el titanato de bario y el circonato de plomo, que poseían propiedades piezoeléctricas mucho más destacadas que los materiales naturales. Estos descubrimientos científicos fueron cruciales, ya que estos materiales aplicados a diferentes dispositivos, produjeron infinidad de avances tecnológicos que hoy en día se usan a diario, avances como el desarrollo de dispositivos como; radios más ligeras, radar, sónar, bujías de motores, relojes electrónicos, temporizadores, instrumentos electrónicos, sensores, zumbadores, dispositivos de ultrasonidos, aparatos de ecografía, y otra infinidad de instrumentos civiles y militares.

Los materiales fueron cruciales para mejorar la tecnología del radar, que permite localizar una aeronave en vuelo, o la tecnología del sónar, que permite localizar barcos a largas distancias, y más importante submarinos que puedan estar sumergidos en el agua. Estas tecnologías entre otras fueron las que durante la guerra impulsaron la investigación de estos materiales. Dando lugar a que hubiera diferentes líneas de investigación que para nada compartían información, o al menos no toda. Los países más importantes investigando estos materiales durante la segunda guerra mundial son los siguientes; Alemania, Italia, Rusia, Japón, Estados Unidos, Gran Bretaña, entre otros, lo que hizo que avanzara de una manera muy abrupta la investigación y que hoy en día podamos disfrutar de las posibilidades que ofrecen estos materiales, aportando todas las líneas de investigación importantes avances en esta área.

Sin embargo, Japón sobresalió en la investigación y aplicación de piezoeléctricos sintéticos, expandiendo su uso a dispositivos de consumo masivo como radios, televisores, sensores, y zumbadores, entre otros. A lo largo de la historia, estos materiales han sido fundamentales para la creación de una amplia gama de dispositivos avanzados.

Lo que hace especial a estos materiales es que, tanto naturales como sintéticos, carecen de simetría en su estructura, lo que provoca una separación de cargas eléctricas cuando se someten a presión o cizallamiento. Esta es la propiedad inherente en este tipo de materiales, y que gracias a esta pueden tener estas propiedades que les permite relacionar energía eléctrica con energía mecánica de manera directa, pudiendo obtener una señal eléctrica al recibir una tensión mecánica, y viceversa, pudiendo contraerse o expandirse, dependiendo de la carga eléctrica, positiva o negativa a la que se ve sometido el material. Esta propiedad es utilizada para generar corriente eléctrica, lo que los hace valiosos en aplicaciones como sensores, transductores, y la producción de ultrasonidos (vibraciones de muy alta frecuencia), entre otros.

La etimología del término piezoelectricidad se debe investigar en el griego antiguo “πιέζειν (piézein)” que une los conceptos de “prensar” y “electrón”. Electrón era en la antigüedad el nombre del ámbar. Un material conocido por ser capaz de desarrollar cargas electrostáticas por fricción. En este punto es de suma importancia actualizar el principio de simetría de Neumann que establece que: “los elementos de simetría de cualquier propiedad física de un cristal debe incluir todos los elementos de simetría del grupo de puntos del cristal” (1). La piezoelectricidad es una propiedad que requiere una dirección única y, por tanto, es no centrosimétrica. Por esta razón, la piezoelectricidad sólo se muestra en cristales no centrosimétricos.

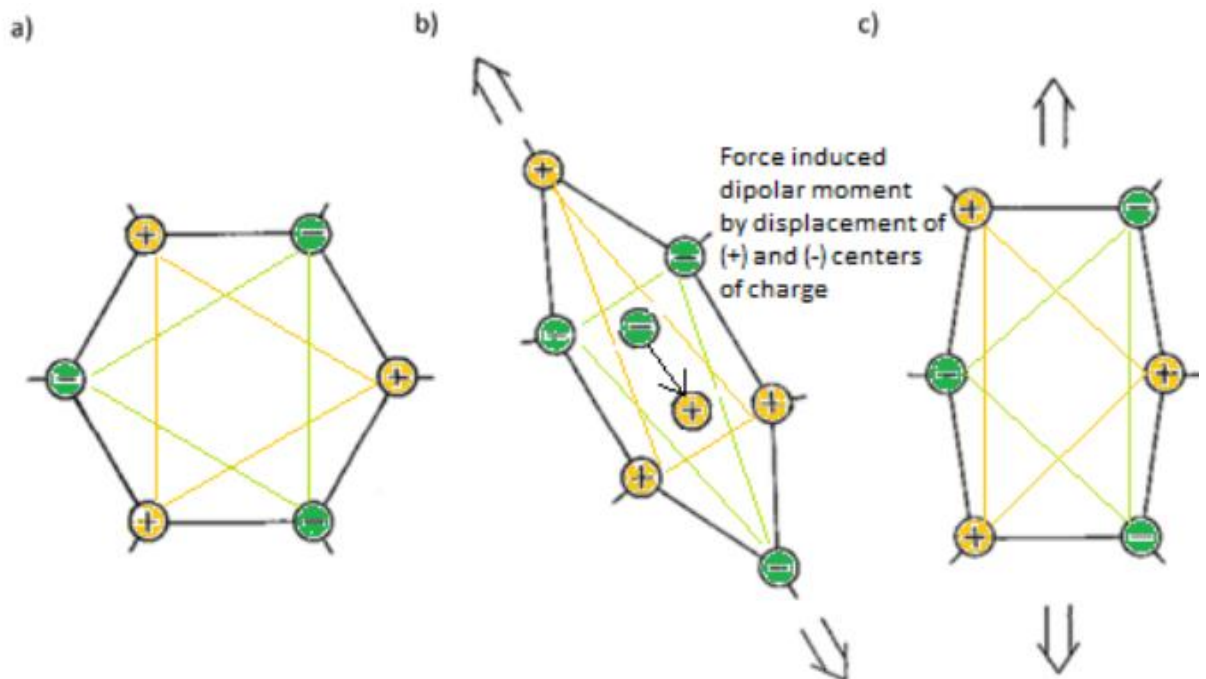


Figura 1. a) Ausencia de dipolos netos en ausencia de una fuerza mecánica. b) El material es polarizable sólo en una dirección específica en la que la fuerza mecánica aplicada crea dipolos por separación del centro de cargas positivas y negativas. c) Dirección en la que no es posible crear dipolos como centro de cargas positivas y negativas, el centro electrostático permanece en la misma posición después de la aplicación de la fuerza (2)

Como se indicó anteriormente, un requisito esencial para que un material sea piezoeléctrico es la ausencia de un centro de simetría y según el principio de Neuman, las propiedades están críticamente relacionadas con la estructura cristalográfica. De ello se deduce que cuando el material se vuelve centrosimétrico, por ejemplo, debido a una transición de fase inducida por la temperatura, con un cambio en la simetría del cristal, haciendo así que las propiedades piezoeléctricas puedan desaparecer.

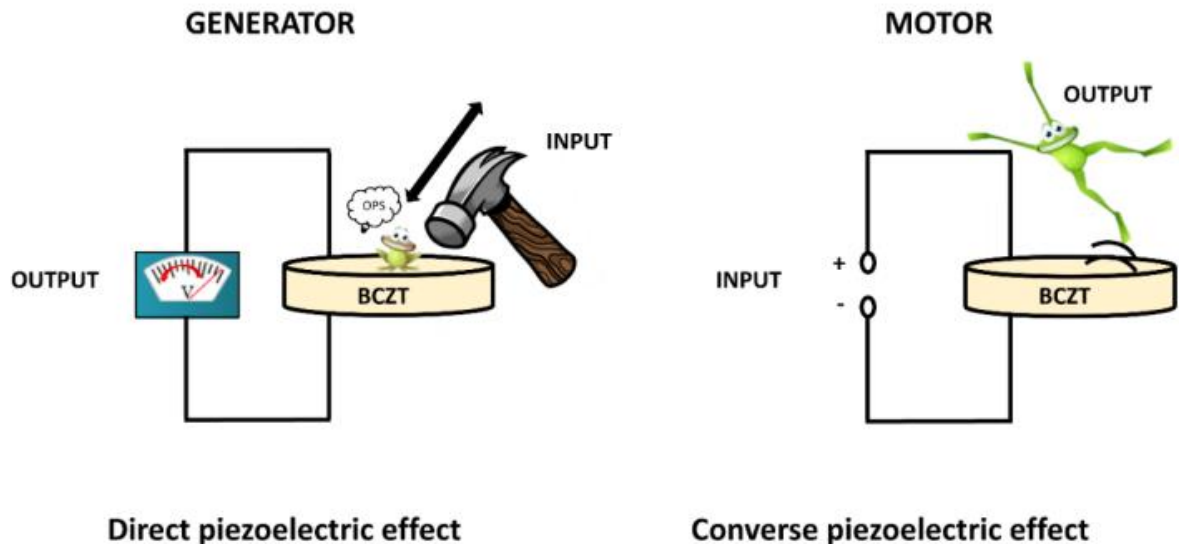


Figura 2. Esquema del funcionamiento de un material piezoeléctrico de manera directa, y manera inversa, por orden de lectura (3)

Las cerámicas son una clase de policristales sintéticos que se solidifican o densifican mediante una temperatura térmica alta. tratamiento, llamado sinterización. La estructura de un material policristalino ferroeléctrico, como se muestra en la Figura 53, está organizado en varios niveles en diferentes escalas de longitud (de mm a Å): cuerpos cerámicos macroscópicos, granos, dominios ferroeléctricos y red cristalina. Cabe destacar que en esta compleja organización, cada nivel tiene una estrecha relación con los niveles superiores, y cada tipo de organización es característica de un determinado característica del material (el tamaño del dominio depende del tamaño del grano de la cerámica ferroeléctrica (4). Debido al requisito de la mínima energía, los granos en materiales policristalinos siempre se dividen en muchos dominios y dominios antiparalelos de 180° y dominios que no son de 180° (por ejemplo, dominios de 90° en forma tetragonal distorsionado, o 71° y 109°, que representan las dos diagonales de las celdas, en estructura de perovskita romboédrica distorsionada) están permitidos también (3).

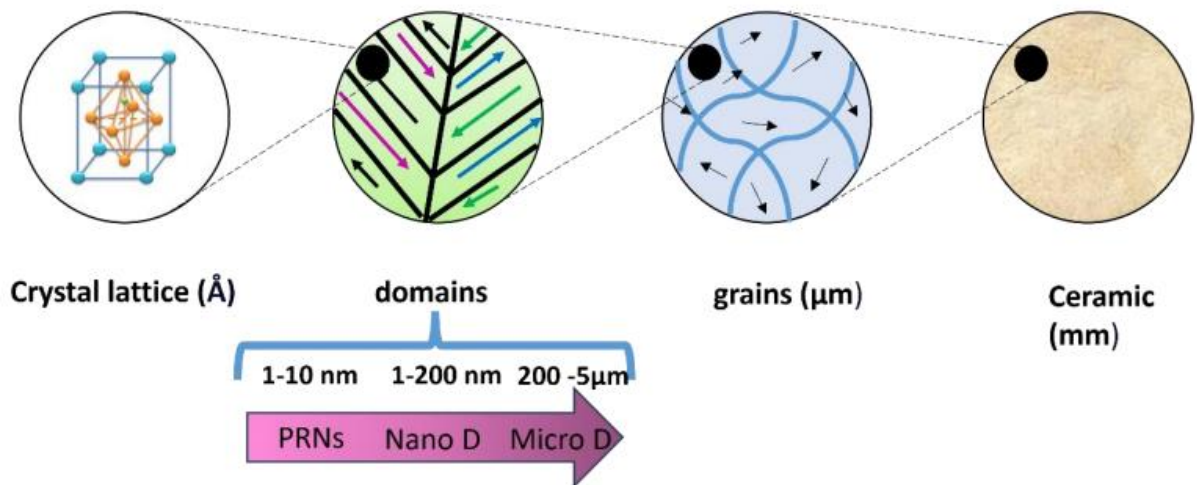


Figura 3. Representación esquemática de una cerámica piezoeléctrica a diferentes escalas longitudinales; macroscópica, microestructura cerámica, tamaño de dominios, y fase cristalográfica (3)

Los patrones en espiga son consecuencia de la combinación de dos conjuntos de dominios alternos de 90° para una perovskita distorsionada tetragonalmente. Estos niveles de dimensiones en la estructura cerámica visualizan la gran complejidad del sistema, que deriva en el gran desafío del control de las propiedades de las cerámicas ferro-piezoeléctricas. Hay factores en cada nivel que afectan las propiedades generales de la cerámica y que pueden ser manipulados, o deben ser evitados, para adaptar las propiedades cerámicas a nivel de estructura cristalina, la composición define posibles polimorfos estables y la posible coexistencia estable de estos y, en última instancia, el valor de los polimorfos espontáneos debido a la polarización (5).

También podemos hablar de volatilidad de componentes para determinar defectos puntuales (intersticiales y vacantes) o defectos extendidos (luxaciones) (6). Defectos que potencian, o arreglan la movilidad de la polarización celular, dando lugar a los llamados ferroeléctricos “duros” y “blandos”, también se puede crear con pequeñas cantidades ($\leq 3\text{at.}\%$) de dopantes donantes y aceptores, entre otros, que también controla el valor de polarización (7). En cuanto a estructura de dominio, que está definida por la estructura cristalina y está relacionada con el tamaño del grano, puede lograr gran complejidad y son varios los factores que definen su movilidad (8). Entre ellos los defectos puntuales. del cristal que puede fijar las paredes del dominio y detener o reducir la velocidad de su desplazamiento (9).

La tensión intergranular en la cerámica es otro factor que afecta esta movilidad ya que se transfiere a las paredes del dominio, lo cual es de primordial importancia para los policristales de película delgada. A nivel del tamaño de grano debemos considerar todos factores que definen

la microestructura cerámica, como; segundas fases, características de límite de grano, núcleo-cubierta estructuras de los granos, hábito y orientación de crecimiento de los granos, porosidad, distribuciones de tamaño de poro, etc. Finalmente, la cerámica puede tener una estructura no homogénea no deseada que incluye delaminación o grietas con origen en el moldeo o tratamientos térmicos, crecimiento anormal del grano, macroporos u otros defectos debidos a la volatilidad (intencionados o accidentales), gradientes composicionales o de tamaño de grano o de porosidad, entre otros. Esta imagen también ayuda a comprender las contribuciones intrínsecas y extrínsecas al efecto piezoeléctrico.

Uno de los cuatro tipos de ecuaciones constitutivas que describen el efecto piezoeléctrico directo e inverso en el rango lineal, es decir, la carga creada o el desplazamiento bajo fuerza mecánica, o el campo eléctrico, respectivamente, junto con los efectos elástico y electrostático, son:

$$D = dT + \epsilon^T E$$

$$S = S^E T + dE$$

Ecuación 4. Ecuaciones que relacionan el estrés mecánico, con el campo eléctrico. Ecuaciones del efecto piezoeléctrico (3)

Donde D es el desplazamiento dieléctrico (se supone que es igual a la polarización), T es la tensión, E es la campo eléctrico, S es la deformación, d es un coeficiente piezoeléctrico, s es la conformidad del material y ϵ es el permitividad dieléctrica.

De considerable importancia es el hecho de que los coeficientes piezoeléctricos aquí descritos varían con la temperatura, campo eléctrico, presión, frecuencia del campo, condiciones de contorno mecánicas y eléctricas, etcétera, y describen propiedades del material en condiciones de pequeña señal, es decir, en el rango lineal.

1.1 Planteamiento del problema

Durante los últimos 25 años, el titanato de circonato de plomo (PZT) ha sido el material elegido por la industria piezoeléctrica, no solo por su reproducibilidad y fiabilidad a la hora de obtener propiedades piezoeléctricas buenas, sino también por su estudio más detallado en años anteriores, en esta tabla se pueden ver algunas constantes piezoeléctricas que se han podido conseguir con este material:

Material	Kp	d33 (pC/N)	Tc (°C)	Referencia
0.23PZ-0.37PT-0.4PNN (Pb,Ni,Nb)	0,73	640	180	(10)
0.155PZ-0.345PT-0.5PNN (HIP)	0,69	810	141	(11)
0.36PT-0.64PNN	-	410	90	(12)
0.23PZ-0.36PT-0.4PNN + ZnO	0,53	525	200	(13)
0.5Pb(Zr0.32Ti0.68)-0.5PNN	0,67	710	-	(14)
0.65Pb(Zr0.42Ti0.58)-0.35PNN + CuO	0,64	620	200	(15)
0.23PZ-0.36PT-0.4PNN	0.69	750	175	(16)

Tabla 1. Propiedades de materiales piezoeléctricos basados en PZT (17)

A pesar de ser el material piezoeléctrico más estudiado con diferencia, plantea ahora un problema, la existencia del plomo en su composición, un material muy tóxico que afectó en 2019 a millones de personas consecuencia de la exposición a este material. Se estima que la exposición al plomo provocó la pérdida de 21,7 millones de años por discapacidad y muerte (años de vida ajustados en función de la discapacidad o AVAD) en todo el mundo debido a sus efectos a largo plazo en la salud, que incluyen el 30% de la carga mundial de discapacidad intelectual idiopática, el 4,6% de la carga mundial de enfermedades cardiovasculares y el 3% de la carga mundial de enfermedades renales crónicas. (18). Por ello se han creado regulaciones promoviendo la eliminación del plomo con fines medioambientales. En la unión europea se creó la ley de restricción de sustancias peligrosas (19), en donde existe una excepción de uso de plomo en materiales piezoeléctricos debido a cuestiones técnicas, por lo que basados en la necesidad de reducir la contaminación, durante la última década, se han buscado posibles alternativas libres de plomo, sin que hasta la fecha ninguna sea totalmente adecuada (20). Conseguir un material de características similares, o mejores, supondría una mejora de los efectos ambientales relacionada con la producción de dispositivos que requieren de materiales piezoeléctricos.

1.2 Estado del arte

Las alternativas a este tipo de materiales que contienen plomo son diversas, se han estudiado a lo largo del siglo XX hasta la actualidad, entre sus alternativas, destaca, o se repite, una estructura atómica la cual se denomina Aurivillius, y al material que adopta esta estructura se denomina perovskita, conocida en castellano hablado como “perruskita”.

Algunos de los materiales cerámicos piezoeléctricos libres de plomo con mejores prestaciones piezoeléctricas poseen una estructura de tipo perovskita, materiales como; bronce de tungsteno, o, bronce de bismuto estructurado, que tienen una estructura de tipo Aurivillius.

La característica común entre estas estructuras es la presencia de un eje no centro simétrico a lo largo de su estructura. Los materiales de tipo perovskita tienen como fórmula general ABO_3 donde A es el catión de mayor tamaño, mientras B se encuentra en el centro del octaedro formado por oxígenos.

Sistemas como los $BiNaTiO_3$ (BNT), $BaTiO_3$ (BT) y $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ poseen estructura de tipo perovskita y son considerados como materiales de alto interés debido a sus buenas propiedades piezoeléctricas.

Se cree que un factor clave es la fabricación de materiales con frontera morfotrópica de fase debido a un aumento en las propiedades piezoeléctricas atribuida a la coexistencia de las fases ortorrómbica y tetragonal.

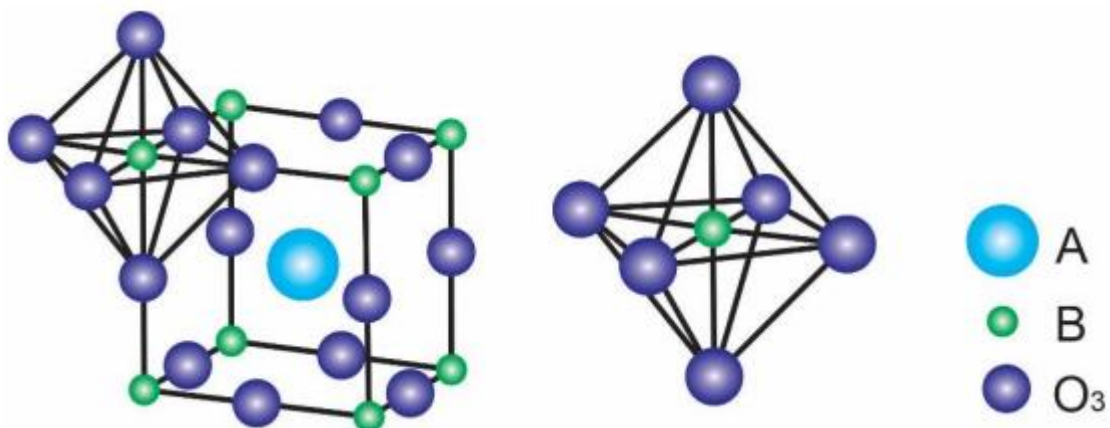


Figura 4. Esquema tipo de una perovskita, estructura de tipo Aurivillius (17)

El titanato de bario fue el primer óxido ferroeléctrico descubierto con estructura de tipo perovskita. Los sistemas basados en BT poseen temperaturas de Curie menores a los 150°C , aunque tienen alto factor de acoplamiento mecánico k_{33} por lo que es utilizado en sonares (21) (22). La familia de materiales basados en $(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3$ muestran altas propiedades ferroeléctricas con temperatura de Curie cerca de los 300°C . Comúnmente forman soluciones sólidas con otros sistemas generando una MPB entre fases ortorrómbica-tetragonal mejorando sus propiedades dieléctricas (23), aunque la sinterización de los sistemas BNT ocurre a temperaturas mayores a los 1200°C provocando evaporación de iones de Bi resultando en la disminución de sus propiedades (24; 25).

Los primeros informes sobre los materiales de tipo KNN aparecieron hace 60 años. En 1949 Mattias reportó por primera vez que los materiales de tipo perovskita con base en niobatos y tantalatos de sodio poseían propiedades ferroeléctricas (26). Años más tarde se describía la existencia de ferroelectricidad en el sistema $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ (27; 28). El diagrama de fases que relacionaba los materiales $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ fue desarrollado por Newnham en 1954 (29) con un estudio sobre sus propiedades dieléctricas. El KNbO_3 muestra una secuencia de transición de fases similar a la de otros materiales ferroeléctricos como el BaTiO_3 . A la temperatura de $\sim 435^\circ\text{C}$ se transforma de una fase cúbica a tetragonal, cerca de 220°C la fase tetragonal se transforma en ortorrómbica y a -10°C la fase ortorrómbica se transforma en romboédrica. Las fases tetragonal, ortorrómbica y romboédrica son ferroeléctricas (30; 31). Por otro lado, el NaNbO_3 posee una secuencia compleja de transiciones de fase intrínseca con inestabilidades entre comportamientos ferroeléctricos y antiferroeléctrico (32). Sus fases pueden cambiar con variaciones en la estequiometría, uniformidad química, microestructura, dopajes, densidad y condiciones de límite (33).

En la figura 2 se muestra el diagrama de fases del sistema $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ (34). La solución sólida exhibe una frontera polimórfica de fases (PFB) separando a la fase tetragonal de la ortorrómbica en temperaturas que varían entre los 200 y 220°C . El fenómeno de ferroelectricidad está presente en composiciones hasta el 90% de NaNbO_3 . Una frontera morfotrópica de fases (MPB) separa las fases ortorrómbica y tetragonal en una constitución próxima al 50/50. La temperatura de Curie para este sistema se encuentra cerca de los $\sim 420^\circ\text{C}$ en el límite entre las fases tetragonal y cúbica. En composiciones cercanas a la MPB, la solución sólida presenta elevadas propiedades dieléctricas y piezoeléctricas atribuidas a la coexistencia de fases ortorrómbica y tetragonal. El cambio abrupto en la estructura del cristal mejora la polarizabilidad debido al acoplamiento entre estados de energía equivalentes (35). Aunque este comportamiento este asociado con la MPB, técnicamente la mejora de las propiedades es resultado de un cambio composicional en la PFB entre la fase ortorrómbica y tetragonal, provocando que dicha transición se desplace a temperatura ambiente (36).

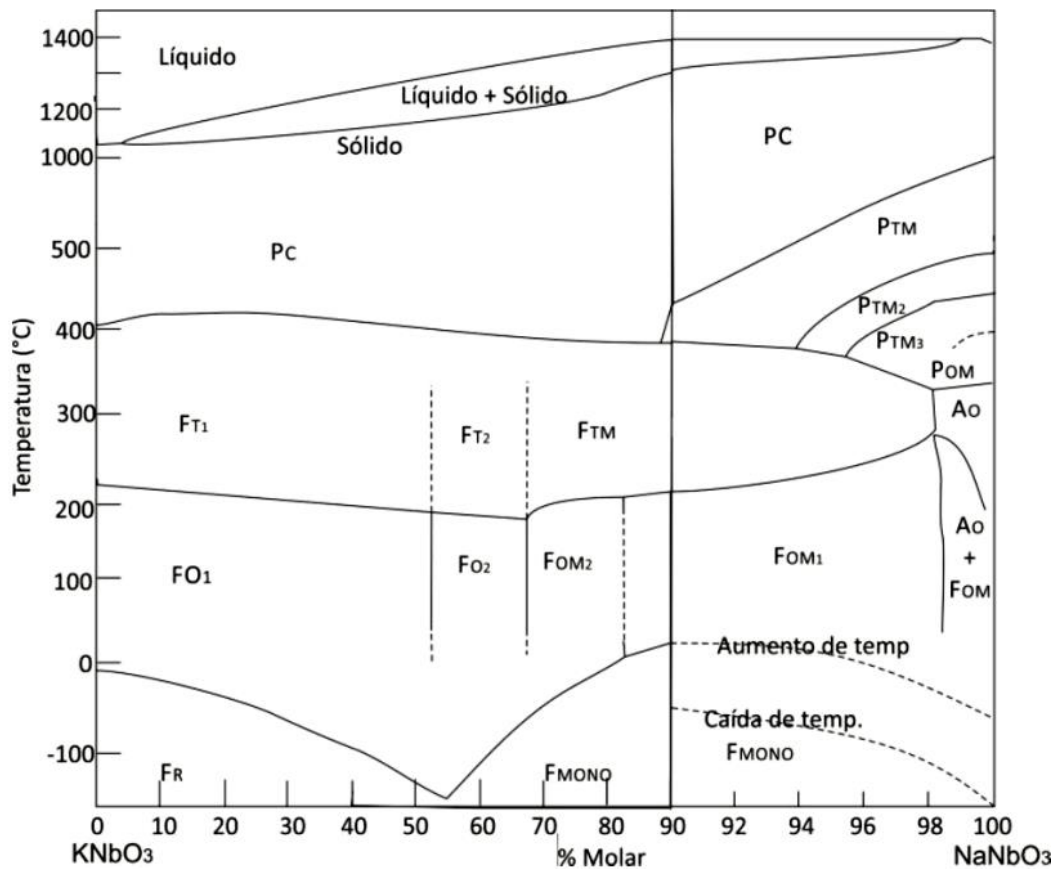


Figura 5. Diagrama de fases del sistema $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3$ (17)

El sistema KNN presenta tres transiciones de fase con el aumento de la temperatura como se muestra en la figura 3, las fases romboédrica, ortorrómbica y tetragonal son ferroeléctricas, mientras la fase cúbica es paraeléctrica (37).

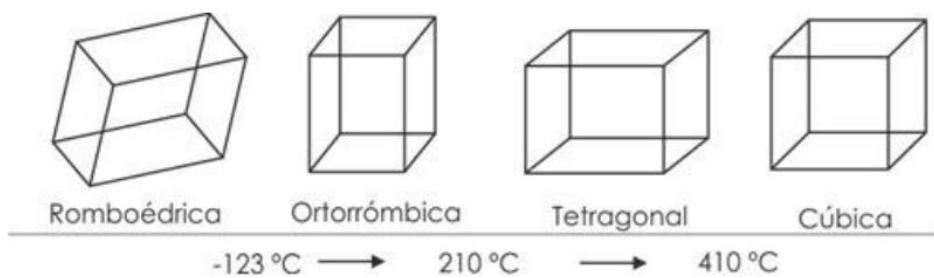


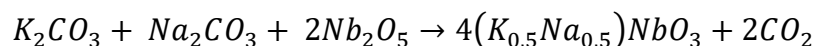
Figura 6. Transiciones de fase del sistema KNN (17)

En la siguiente tabla se muestran propiedades que algunos materiales piezoeléctricos KNN y KNN dopados con otros elementos han obtenido:

Material	Kp (%)	Tan σ (%)	ϵ_r	d33	Tc (°C)	Ref
K0.5Na0.5Li0.05Nb0.93Sb0.07O3–CaZrO3	-	3,59	-	310	279	(38)
K0.48Na0.52(NbSb)O3- 0.05Ca0.2(Bi0.5Na0.5)0.8ZrO3	52,4	3,30	1563	470	243	(39)
(K0.48Na0.52)(Nb0.95Sb0.05)O3- (Bi0.5Na0.42Li0.08)0.9Sr0.1ZrO3	46	3,0	-	461	228	(40)
K0.48Na0.52NbO3– 0.045Bi0.5Na0.5ZrO3–0.015CaTiO3]– Li0.2Na0.8NbO3	38,5	-	-	178	400	(41)
K0.48Na0.52NbO3–LiNbO3–BiAlO3	47	2,6	-	447	287	(42)
K0.4Na0.6Nb0.96Sb0.04O3–Bi0.5K0.5Zr0.9Hf0.1O3	52	3,6	2489	451	258	(43)
K0.48Na0.48Li0.04)-(Nb0.9Ta0.1)O3–Bi2Ti2O7	-	-	-	275	-	(44)

Tabla 2. Propiedades eléctricas de materiales basados en KNN (17)

El mecanismo de reacción en estado sólido utilizando K₂CO₃, Na₂CO₃ y Nb₂O₅ como precursores fue estudiado por B. Malic et al. (45). Durante el inicio de la reacción se forma una capa de (K_xNa_{1-x})₂Nb₄O₁₁. La reacción continúa con la difusión de los cationes alcalinos y los aniones de oxígeno entre la interfase de las fases intermedias y la mezcla de carbonatos finalizando en la formación de estructura perovskita con composición estequiométrica. Los iones de potasio determinan el crecimiento de las capas de reacción. La reacción de formación de K, Na, 2NbO₃ es la siguiente:



Ecuación 1. Reacción de formación del material KNN

El trabajo actual relacionado con la fabricación de materiales KNN se basa en determinar la influencia de las condiciones de síntesis, incluyendo las variaciones químicas (46; 47) sobre sus propiedades finales, y en estudiar el efecto que tiene el método y parámetros de sinterización sobre sus propiedades dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas (48; 49).

Los métodos de síntesis pueden ser divididos en métodos tradicionales y química suave como se muestra en la siguiente figura.

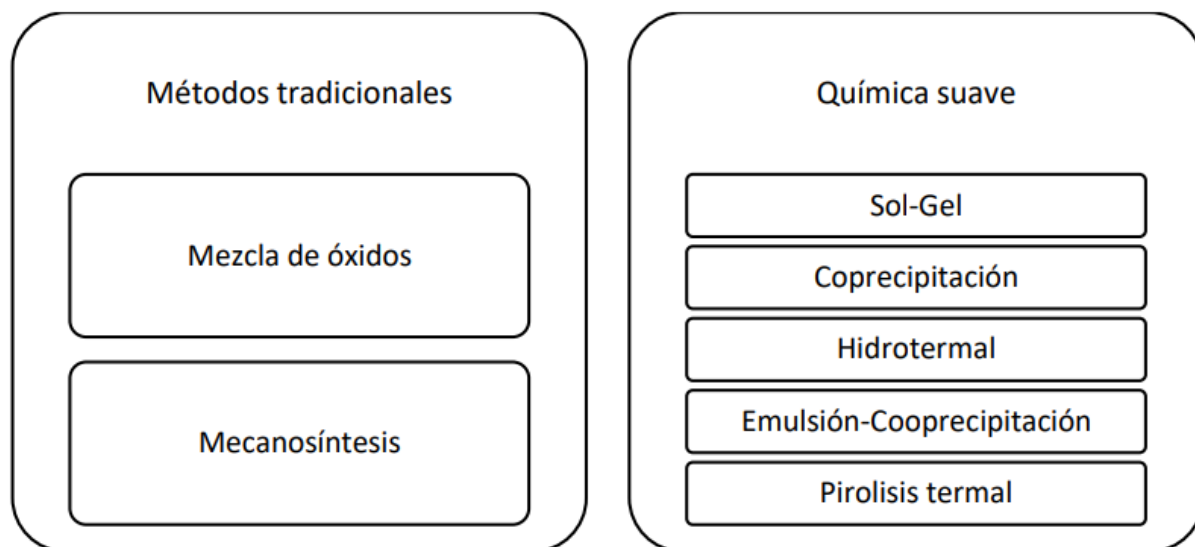


Figura 7. Métodos de síntesis del material KNN (17)

La síntesis en estado sólido o la ruta de mezcla de óxidos es la técnica convencional para producir materiales piezoeléctricos, ya que es fácilmente escalable a nivel industrial. La primera etapa de este proceso involucra la elaboración una mezcla homogénea y estequiométrica de sólidos precursores, que se hace reaccionar a alta temperatura en un proceso conocido como calcinación. La temperatura de calcinación para materiales cerámicos puede alcanzar hasta 1000°C durante periodos que se pueden prolongar por varias horas o días dependiendo del material procesado. El método cerámico funciona bajo condiciones de equilibrio termodinámico que pueden ser alcanzadas cómodamente, sin embargo, existen varios aspectos que pueden modificarse para un mayor aprovechamiento del método. En este sentido, en la comunidad científica existe un permanente estímulo por buscar rutas alternativas para optimizar los costos energéticos y reducir tiempos de síntesis.

Durante la sinterización, un polvo normalmente metálico o cerámico, es compactado y tratado térmicamente a una temperatura ligeramente inferior a la de existiendo una reducción del total de energía libre del sistema debido a dos factores: la densificación y el crecimiento y coalescencia de granos. En el caso de la densificación, las partículas cambian su forma mientras el volumen del cuerpo incrementa. El área superficial de las partículas iniciales se transforma en límites de grano, mientras el polvo compactado se consolida. Como consecuencia, la energía del sistema disminuye ya que la energía de una única nueva partícula es menor que el de dos superficies de las partículas libres.

El proceso de sinterización puede ser dividido en tres etapas diferentes (50):

1. Etapa inicial: Crecimiento de cuellos por difusión, transporte de vapor y flujo plástico o viscoso. De acuerdo al modelo de dos esferas, existe un transporte de masa entre regiones con un alto potencial químico hacia regiones con un bajo potencial, generando un gradiente de potencial químico entre las partículas y la región del cuello que actúa como la fuerza motriz durante esta etapa. El crecimiento de cuellos es acompañado por una contracción en las partículas, resultando de una ligera densificación relativa del material de hasta el 0.65 (Figura 5.a).
2. Etapa intermedia: Existen poros continuos, pero mientras esta etapa progresa, los poros comienzan a reducir su sección transversal y se vuelven inestables aislándose y mejorando la densificación. Además, los granos se interconectan. La mayor parte de la sinterización ocurre en esta etapa alcanzando densidades relativas de 0.9 (Figura 5.b).
3. Etapa final: Esta etapa comienza cuando los poros se aíslan en las esquinas de los granos, y puede ocurrir de varias maneras. Los poros disminuyen continuamente desapareciendo por completo. Valores de densidad relativa mayores a 0.9 son alcanzados. Esta etapa determina las propiedades finales del material. Incrementar la temperatura de sinterización o el tiempo, puede eliminar la porosidad residual durante esta etapa, aunque también puede llevar a un excesivo crecimiento de grano (Figura 5.c).

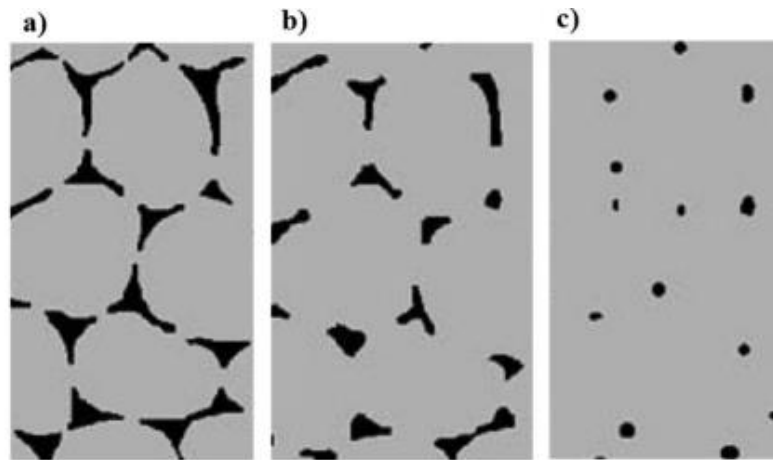


Figura 8. Microestructura tipo en las fases de sinterización de un material (17)

En los materiales basados en KNN se ha reportado que el tamaño de las partículas de Nb_2O_5 tienen importante influencia en el tiempo de la reacción de difusión (45), los bordes de grano tienden a ser rectos y, por lo tanto, pueden iniciar procesos de sinterización en presencia de una fase líquida transitoria de bajo volumen porcentual, tal y como se muestra en la figura siguiente. La fase líquida se forma durante la primera etapa de sinterización. El exceso de niobio forma una fase líquida a 1058°C que promueve la densificación mediante la coalescencia de granos (49; 51).

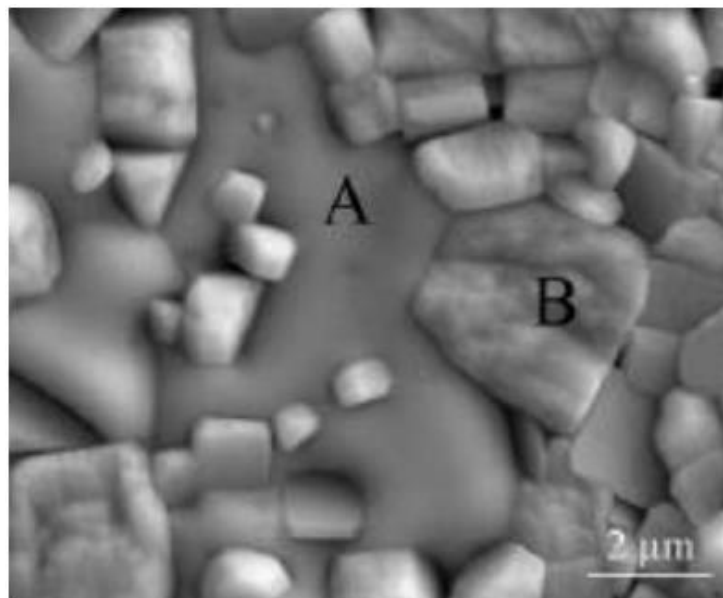


Figura 9. (A) Fase líquida durante la sinterización del KNN. (B) Partículas de KNN (51)

Uno de los principales problemas que surge en el procesamiento de cerámicas KNN es que poseen un rango de sinterización estrecho, es decir, su temperatura de sinterización es crítica, lo que obliga a utilizar bajas temperaturas para evitar el empeoramiento de su estructura, temperaturas cercanas a los 1000 °C. En esta fase de producción también es posible que se formen fases secundarias que afectan el desempeño de las cerámicas, algunos efectos derivados de esta son los siguientes: disminución de la densidad, variaciones en las constante dieléctricas, disminución de la capacidad de polarización y de la constante piezoeléctrica. Además, el carácter higroscópico de los carbonatos ocasiona absorción de la humedad ambiental provocando variaciones estequiométricas, y en definitiva un material con peores propiedades (52). También se ha estudiado el efecto de la atmósfera de sinterización aplicando distintas atmósferas reductoras en sistemas KNN, sin que se generen importantes cambios en las propiedades finales (53), es común, modificar químicamente la estructura, mediante el dopado con diversos elementos, intentando mejorar la sinterización, y con ello las propiedades finales del sistema. Encima de todo esto, tenemos su poca reproducibilidad, varios autores utilizando el mismo procedimiento han obtenido propiedades funcionales diferentes, es decir, la síntesis en estado sólido no ha sido completamente controlada, ya que con las mismas condiciones se pueden obtener diferentes resultados (54). Otros estudios sugieren que el esfuerzo generado en las partículas durante el tratamiento de molienda puede llegar a transformar parcialmente las fases de los precursores provocando distorsiones de la estructura perovskita (55).

Durante la síntesis en estado sólido de materiales basados en KNN pueden producirse los siguientes problemas:

1. El control y manejo de los reactivos puede provocar una excesiva absorción de humedad provocando descomposición de carbonatos previas a la calcinación (56).
2. Inhomogeneidades químicas derivadas de una mala dispersión pueden consumir cantidades parciales de elementos alcalinos provocando el crecimiento de otras fases (57). Ligeros excesos de estos elementos como carbonatos sin reaccionar pueden absorber humedad del ambiente provocando delicuescencia en las cerámicas.
3. Tiempos y temperaturas de calcinación no adecuados provocando baja difusión a temperaturas y tiempos bajos o volatilización de elementos alcalinos a altas temperaturas y tiempos prolongados (58). Los elementos alcalinos Na y K, tienen bajos puntos de fusión (892 y 760°C, respectivamente) por lo que a altas temperaturas se evaporan provocando fluctuaciones químicas que promueven una disminución en las propiedades eléctricas.
4. La concentración de elementos alcalinos alcanza su límite de solubilidad, provocando un exceso de iones que formaran otras estructuras (31).
5. El proceso de difusión de los reactivos puede ser más lento que la formación de perovskita, dando lugar a la formación de otras fases (59).

6. Influencia de la fase líquida transitoria responsable de la sinterización, que puede acabar creando fases secundarias no deseadas.
7. Saturación de elementos alcalinos (60; 61). Creando así, fases secundarias.
8. Otro problema importante es la reproducibilidad de los resultados ya que ligeras variaciones químicas pueden provocar importantes cambios estructurales (56).

Todos estos problemas dificultan la obtención de cerámicas piezoeléctricas libres de plomo de alta densidad, a menos que se utilicen largos tiempos de procesamiento, dando lugar a un gran sobre coste además de aumento de energía en su fabricación. Otros problemas de la ruta en estado sólido se deben a la higroscopicidad (obtención de humedad del ambiente) de los precursores, la volatilización de elementos alcalinos durante los tratamientos térmicos y la promoción subsiguiente de fases secundarias, el fácil engrosamiento de grano y el crecimiento anormal de grano, haciendo a este material muy complicado de estudiar, y optimizar, aunque no imposible.

Para esto, se requirió un arduo proceso de múltiples pasos (24 h de molienda húmeda de reactivos, una doble calcinación a 900 °C durante 5 h, una posterior molienda húmeda durante 12 h, moldeo con PVA, eliminación de este aglutinante y sinterización de los pellets en aire a 1100-1200 °C durante 2 h). Asimismo, más recientemente, también se informaron buenas propiedades como $d_{33}=127$ pC/N para cerámicas transparentes. Para producir estas, el procesamiento involucró: molienda de reactivos durante 24 h, calcinación a 850 °C durante 3 h, secado de estos polvos calcinados durante 4 h antes de un nuevo tratamiento de molienda húmeda de 24 h, secado nuevamente, moldeo y, finalmente, sinterización a 1080 °C–1150 °C durante 6 h en una condición apantallada para evitar el riesgo de volatilidad de los iones K^+ y Na^+ (62).

Un proceso largo, costoso; monetaria, y medioambientalmente, y con demasiados pasos, lo que dificulta en gran medida la viabilidad, y la competencia clara al PZT en el mercado de los piezoeléctricos.

Como elementos activos de los dispositivos piezoeléctricos, los piezocerámicos son propensos a fallar prematuramente debido a su propiedad inherentemente frágil bajo tensión de tracción, y problemas microestructurales casi inevitables. Las piezas que poseen propiedades piezoeléctricas presentan varias características de falla que se repiten entre sí debido a; tensiones residuales, conmutación de dominio ferroeléctrico, y movimiento de la pared de dominio que interactúan entre el origen de la grieta y la carga externa (63). Por lo tanto, el estrés mecánico de alto nivel de las cerámicas piezoeléctricas produce una deformación irreversible mediante la conmutación irreversible en los dominios ferroeléctrico-ferroelásticos que no son de 180° (64). El estrés cíclico de las cerámicas piezoeléctricas puede afectar el nivel de tensión acumulada. Además, las muestras polarizadas y no polarizadas exhiben comportamientos

marcadamente diferentes (65). Para muestras en condiciones idénticas de carga, la deformación ferroelástica acumulada es mayor en muestras polarizadas. La polarización conduce a un comportamiento de deformación anisotrópica en materiales polarizados. Es importante centrarse en sus propiedades mecánicas para garantizar el funcionamiento a largo plazo, y facilidad en su aplicación en los diferentes dispositivos, ya que la alta estabilidad de las propiedades es de importancia clave en estos sistemas electrónicos.

Se han realizado estudios comparando diversas propiedades mecánicas de materiales sin plomo. Las pruebas más comunes de estas, son pruebas de flexión uniaxiales, que suelen ser inadecuadas para medir la resistencia, ya que los defectos en los bordes de las muestras de estos pueden dar lugar a fracaso. Además, los componentes cerámicos pequeños y delgados no pueden caracterizarse mecánicamente de manera adecuada utilizando muestras de tamaño estándar hechas de material a granel. Métodos que utilizan muestras previamente agrietadas o con entallas se han utilizado para examinar grandes grietas artificiales (varios cientos de micrómetros) de materiales piezoeléctricos (66). Haciendo que los datos que proporciona no sean fiables, lo que, en definitiva, no da una caracterización efectiva de los defectos intrínsecos. Además, la carga de componentes reales es biaxial en lugar de uniaxial, la tensión biaxial es más cercano a lo que pasa en una aplicación real. Simula la condición de tensión multiaxial a la que están sujetos los materiales durante su funcionamiento, y no discrimina grietas en orientaciones particulares. Por lo tanto, los ensayos de flexión biaxial de cerámica, con muestras en forma de disco, son particularmente indicados para muchas aplicaciones piezocerámicas. Tienen las ventajas de una fácil preparación de muestras y evitan defectos en los bordes. Recientemente se han realizado esfuerzos para caracterizar la mecánica, resistencia y efectos eléctricos utilizando ensayos de flexión biaxial en materiales PZT y BNT (67; 68; 69). En el caso de las piezocerámicas sin plomo faltan estudios a largo plazo, por lo que se dispone de información sobre falta su fiabilidad. Por lo tanto, es necesario comprender, predecir y comparar. el comportamiento de dichas cerámicas. Además, aunque las propiedades mecánicas de las piezocerámicas sin plomo podrían alterarse mediante polarización, es necesario profundizar más sobre la razón de esto. estudio para mostrar evidencia clara de la explicación. (70)

1.3 Objetivos del proyecto

La investigación actual se centra en la fabricación de cerámicos piezoeléctricos libres de plomo y en la mejora de sus propiedades mecánicas mediante la ingeniería de microestructuras. La relación entre las propiedades mecánicas y la microestructura es crucial para la resistencia y la funcionalidad de estos materiales, lo que plantea desafíos en su procesamiento y aplicación.

Es por ello que en este trabajo nos centramos en la obtención de estos materiales de una manera más sencilla y barata, se intenta reducir el tiempo de molienda, y, la temperatura de calcinación, optimizando ambas, además de utilizar métodos tradicionales de conformado de piezas tal como es el prensado axial. También evaluaremos sus propiedades piezoeléctricas para validar su aplicación. Y por último estudiaremos las propiedades mecánicas a rotura de estos materiales, para evaluar su integridad estructural.

1.4 Estructura del proyecto

Capítulo 1: Expuesto previamente, en este se explica la historia que han tenido los materiales piezoeléctricos, los problemas a los que actualmente se enfrenta, las alternativas de los materiales utilizados actualmente, y los objetivos de este proyecto para intentar lograr mejores alternativas a los materiales actuales.

Capítulo 2: En este breve apartado se explica de manera general la reacción entre los reactivos, además de dar una breve información técnica de cada uno de ellos.

Capítulo 3: En este apartado se muestran y explican los aparatos que se utilizan en este proyecto, se muestra una imagen de cada uno de ellos, además de, una breve información técnica de estos.

Capítulo 4: En este apartado se explica el proceso que se ha seguido en este proyecto para la producción del material que se estudia en el mismo, además de añadir algunas imágenes del proceso intermedio.

Capítulo 5: En este apartado denominado resultados, se explica de manera clara la designación de las distintas muestras, y se divide en subapartados de manera lógica para exponer la información correctamente, los dos últimos subapartados dan información relevante de los resultados finales conseguidos.

Capítulo 6: Conclusiones que se obtienen tras este trabajo de investigación del material KNN.

Capítulo 7: las futuras líneas de investigación en las que parece que este proyecto, y material pueden seguir su estudio.

Capítulo 8: Presupuesto de lo que este trabajo supone a nivel financiero (contando además de personal, y reactivos, aparatos y gasto eléctrico)

Capítulo 9: Capítulo dedicado al impacto medioambiental relacionado con materiales piezoeléctricos, así como, las ventajas que supone en este ámbito el estudio en profundidad de los eco-piezocerámicos.

2. Composición y materiales de partida

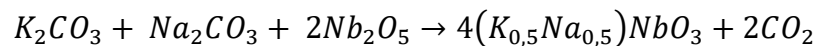
La fórmula del material KNN correspondería a $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$

Sus cantidades individuales para poder conseguir 1 mol de material, o lo que es lo mismo, 171,955 gramos, son las siguientes:

- Nb_2O_5 : Se necesita 0,5 mol de Nb_2O_5 . Lo que serían 132,90 gramos de reactivo.
- Na_2CO_3 : Se necesitan 0,25 moles de Na_2CO_3 . Lo que serían 26,50 gramos de reactivo.
- K_2CO_3 : Se necesitan 0,25 moles de K_2CO_3 . Lo que serían 34,56 gramos de reactivo.

Los polvos cerámicos de composición nominal $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ abreviado como KNN se prepararon por una ruta de estado sólido a partir de una mezcla estequiométrica de K_2CO_3 , Na_2CO_3 , y Nb_2O_5 .

La reacción de síntesis entre los reactivos es la siguiente:



Ecuación 2. Reacción de formación del compuesto KNN

Esto significa que, en la reacción, se forman 4 moles de $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ por cada 2 moles de Nb_2O_5 , añadido a 1 mol de Na_2CO_3 y K_2CO_3 que reaccionan en conjunto, formando el compuesto que se busca denominado comúnmente, KNN, y generando en el proceso 2 moles de CO_2 en estado gaseoso a temperatura ambiente.

Carbonato de potasio (K_2CO_3)

Casa comercial	Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA
Referencia de material	209619-100G
Masa molar	138,21 g/mol
Valor de pH	11-13 (25 °C, 138 g/L)
Riesgos en la manipulación	Evitar respirar el polvo, lavarse la piel tras su manipulación, puede causar irritación en los ojos, piel, al ser inhalado o ingerido.
Pureza	99+%
Idoneidad de la reacción	Tipo de reactivo: Sal potásica Núcleo: Potasio
Forma de reactivo	Polvo
Tamaño de partícula	No hay datos disponibles

Tabla 3. Detalles del reactivo K_2CO_3

Carbonato de sodio (Na_2CO_3)

Casa comercial	Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA
Referencia de material	1.06392.0500
Recipiente del reactivo Na_2CO_3 Masa molar	105,99 g/mol
Valor de pH	12 (25 °C, 106 g/L)
Riesgos en la manipulación	En contacto con los ojos provoca irritación ocular grave.
Pureza	99,5+%
Idoneidad de la reacción	Tipo de reactivo: Sal alcalina Núcleo: Sodio
Forma de reactivo	Polvo
Tamaño de partícula	No hay datos disponibles

Tabla 4. Detalles del reactivo Na_2CO_3

En el caso de este tenemos dos tipos de niobio como reactivo de partida, el cual cambia principalmente, su pureza, y tamaño de grano. Para este estudio se estudiarán muestras tanto con un tipo de niobio como con otro, para poder diferenciarlo más y “localizar/entender” los diferentes resultados, es por lo que también se añaden fotos de la microestructura, tamaño de grano, y difractogramas de cada uno, de estos dos últimos reactivos, en el capítulo de resultados y discusión.

Pentaóxido de diniobio (Nb_2O_5)

Casa comercial	CBMM North America, Inc., Bridgeville, PA, USA
Referencia de material	1313-96-8
Masa molar	265.81 g/mol
Punto de fusión	1512°C
Densidad	4,60 g/cm ³
Pureza	98,5+%
Idoneidad de la reacción	Núcleo: Niobio
Forma de reactivo	Polvo
Tamaño de partícula	No hay datos disponibles

Tabla 5. Detalles del reactivo Nb_2O_5 Micro

Casa comercial	Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA
Referencia de material	1313-96-8 y MFCD00011128
Masa molar	265.81 g/mol
Punto de fusión	1512°C
Densidad	4,47 g/cm ³
Pureza	99,9+%
Idoneidad de la reacción	Núcleo: Niobio
Forma de reactivo	Polvo
Tamaño de partícula	No hay datos disponibles

Tabla 6. Detalles del reactivo Nb_2O_5 Nano

3. Técnicas y métodos experimentales

1. Difracción de rayos X: La difracción de rayos X nos muestra la composición, estructura, y diferencias en la pureza de las composiciones. Para este cometido utilizamos, el difractómetro D8 ADVANCE.

Se apoya en la exclusiva plataforma de la familia de difractómetros D8, ofreciendo un diseño impecable para una amplia gama de aplicaciones en difracción y dispersión de rayos X en polvo, que abarcan desde la tradicional difracción de rayos X en polvo (XRD) hasta el análisis de función de distribución de pares (PDF), así como la dispersión de rayos X de ángulo pequeño y gran angular (SAXS, WAXS).



Figura 10. Difractómetro de rayos X

Las técnicas de difracción de rayos X en polvo (XRPD) son esenciales para la caracterización de materiales.

La disposición atómica de las fases presentes proporciona una parte significativa de la información contenida en un patrón de polvo. El software del D8 ADVANCE facilita la ejecución de métodos XRPD comunes, tales como:

- Identifica fases cristalinas y amorfas, así como determina la pureza de la muestra.

- Realiza análisis cuantitativo de fases en mezclas multifásicas.
- Permite el análisis de microestructura, incluyendo tamaño de cristalitos, micro deformaciones, y desorden.
- Evalúa la tensión residual causada por tratamientos térmicos o mecanizados en componentes fabricados.
- Facilita el análisis de textura en orientaciones específicas.
- Indexa y determina la estructura cristalina, además de realizar refinamientos estructurales.

2. Caracterización térmica: Se lleva a cabo una caracterización térmica para investigar el efecto de la molienda de bolas de atrición sobre la reactividad de los polvos utilizando un instrumento TG-DSC Q600 TA.

Este aparato puede medir la energía requerida en todo momento para calentar un material, averiguando si hay reacciones endotérmicas o exotérmicas, además de tener una balanza durante el proceso que permite ver en una gráfica los cambios de peso que el material sufre.



Figura 11. Imagen del aparato TG-DSC Q600 TA

- Termobalanza horizontal, de doble brazo, y con dos balanzas independientes (muestra y referencia en el mismo horno), que permite analizar, en un único ensayo, muestras distintas en cada brazo.
- Variación de la línea de base de la termobalanza de temperatura ambiente a 1500°C, 80 µg o mejor.

- Normalización de la señal de DSC por el peso, proporciona la capacidad de realizar DSC normalizado, dividiendo en tiempo real la señal de flujo de calor por el peso de la muestra en ese momento.
- Sistema de refrigeración por aire, para evitar vibraciones y consumo de agua
- Sensibilidad de la pesada 0.1µg (límite de detección)
- Incluye Software: que permite el análisis de los datos en tiempo real e incorpora todas las opciones sin necesidad de adquirirlas posteriormente (incluido la realización de cinéticas), permite cambiar el método en curso y controlar hasta 8 equipos simultáneamente Libre de licencia e instalable en cualquier PC.

3. Análisis del tamaño de partícula: El tamaño de partícula del polvo se analiza mediante dispersión dinámica de la luz (DLS) utilizando un Zetasizer Ultra en diferentes etapas del procesamiento del polvo.

Se añadieron los subproductos entre las fases del proceso en una solución de KNO₃ como electrolito inerte para controlar la fuerza iónica durante la medición del potencial zeta.

Estas muestras se ajustaron a diferentes valores de pH mediante la adición de ácido nítrico (HNO₃) y se homogeneizaron posteriormente con ultrasonidos.

El equipo utilizado fue el Zetasizer Ultra, que es el sistema combinado DLS y ELS más avanzado del mundo, que incluye tecnologías de retrodispersión no invasiva (NIBS) y dispersión dinámica de luz de ángulo múltiple (MADLS) para medir partículas y tamaño molecular. La retrodispersión NIBS ofrece versatilidad y sensibilidad para medir una amplia gama de concentraciones, mientras que la dispersión MADLS proporciona una vista más detallada en la distribución del tamaño de muestra para mediciones críticas, además de poder medir el potencial Zeta.



Figura 12. Sistema de medición de tamaño de partícula (Zetasizer Ultra)

4. Análisis de la microestructura: Se mira la superficie de las piezas, así como, los reactivos mezclados en las diferentes fases del proceso. Para este cometido utilizamos un microscopio electrónico de barrido.

Se emplea el Phenom G2 PRO, un microscopio electrónico de barrido (SEM), que posibilita la visualización de las muestras tanto como un microscopio óptico como un microscopio electrónico.



Figura 13. Microscopio electrónico de barrido

Nombre de material	FEI Phenom scanning electron microscope FP 3950/00
Dispositivos de imagen	Brillo alto Fuente de electrones de larga vida
Calidad de imagen	Alta resolución, hasta 20.000 aumentos Resolución de menos de 30 nm, con un campo de visión mínimo, en su máximo zoom de 12 μm

Tabla 7. Características de microscopio electrónico

- Utilizado para caracterizar la microestructura de los polvos calcinados y cerámicas sinterizadas.
- Funciona con una tensión de haz de 5 kV.
- Se examinaron las superficies fracturadas frescas de los pellets para obtener información detallada sobre la microestructura.

Estos métodos permiten un análisis detallado de la estructura cristalina y la microestructura de los materiales, lo que proporciona información valiosa para comprender sus propiedades y aplicaciones.

5. Identificación de elementos de la microestructura: Se utiliza un microscopio electrónico de barrido especial para la identificación de las distintas partes del material durante su visionado en el microscopio.

Para este cometido se utiliza el Microscopio electrónico de barrido NanoSEM 230 de la marca FEI con cañón de emisión de campo tipo Schottky, permite la visualización de muestras a alto, y bajo vacío (HV y LV) , y con la posibilidad de decelerar el haz de electrones.



Figura 14. Análisis químico cuantitativo utilizado para la identificación de elementos

Este equipo en concreto incorpora varios detectores:

- Electrones secundarios (SE) Everhart-Thornley para HV (SED).
- SE de bajo vacío (LVD), a través de la lente SE (TLD)
- Electrones retrodispersados (BSE), a través de la lente (TLD-BSE)
- Detector SED de ultra alta resolución en bajo vacío (Helix)
- Detector de nueva generación para la obtención de imágenes de alto contraste a bajos potenciales tanto en HV como en LV combinando los detectores SE y BSE (detector vCD).

La función de este aparato que se utiliza para la identificación de elementos es la siguiente:

Análisis químico cuantitativo con un detector de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) de nueva generación (Genesis XM2i de la marca EDAX Inc.) que permite la identificación de elementos con número atómico ≥ 5 (Boro) y resolución hasta 133 eV. También es posible la obtención de imágenes por elementos (mapeado químico elemental).

6. Caracterización mecánica: En este ensayo las muestras son sometidas a una fuerza en el centro de su forma mientras que la pieza está suspendida en 3 puntos equidistantes del centro creando una fuerza a flexión controlada.

Para este cometido se utiliza en este caso una máquina de ensayos universal capaz de crear una fuerza controlada a lo largo de un eje, en nuestro caso el vertical. El ensayo de resistencia a la flexión ha sido realizado en una máquina de ensayo universal (Shimadzu Auto Graph AG-X5kN, Kyoto, Japón).



Figura 15. Imagen del aparato utilizado para los ensayos a flexión (AG-X5kN)

Nombre del aparato	AG-X5kN
Carga máxima posible	5 kN
Precisión de la medida	$\pm 1\%$
Velocidad máxima de retorno	3300 mm/min
Señal de medida	Codificador óptico
Salida de datos	Pantalla digital

Tabla 8. Especificaciones del aparato de ensayo a flexión

La resistencia a la fractura estática se midió utilizando el método de pistón sobre 3 bolas, según la norma internacional ISO 6872 y la ASTM F394. Bolas de acero con diámetro de 3,2 mm ubicadas cada 120° en la circunferencia de un círculo.

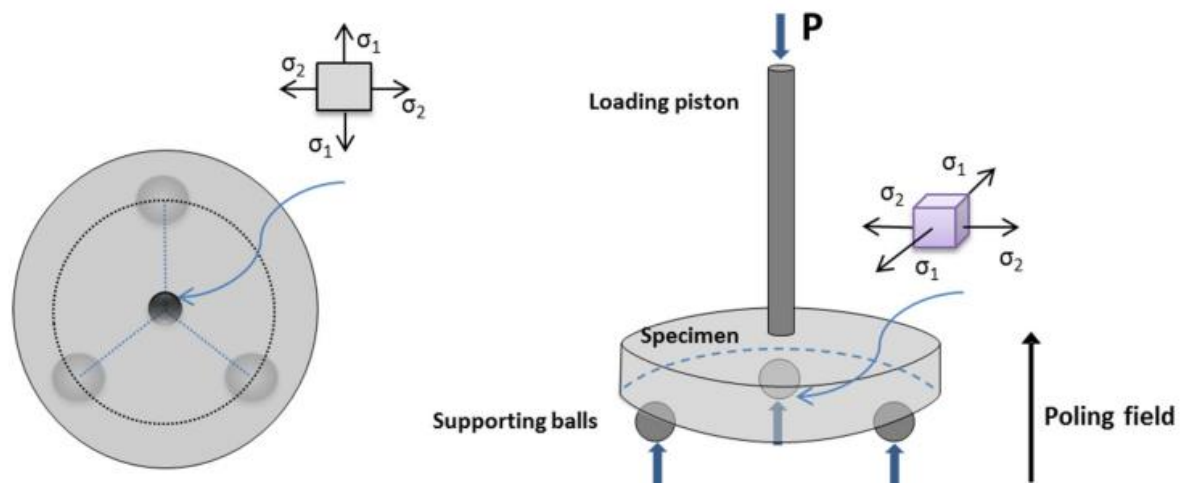


Figura 16. Esquema del posicionamiento de la muestra, con área de esfuerzo pespunteada y esquema de muestra durante un ensayo.

Para el soporte se utilizaron 10 mm de diámetro. La cabeza era una varilla plana en forma de punzón con un diámetro de 1,2 mm. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente.

El modo de carga estaba en el control de desplazamiento a una velocidad de aplicación de carga de 1 mm/min, y la resistencia a la flexión se consideró como la resistencia inerte en este modo de tasa de carga más alta.

Se registró la carga hasta la rotura (N) de cada muestra y se calculó la resistencia a la flexión biaxial (MPa) utilizando la siguiente ecuación:

$$S = \frac{-0,2387P(X - Y)}{d^2}$$

Ecuación 4. Resolución de tensión a flexión S

Donde S es la tensión máxima de tracción (MPa), P la carga total que causa la fractura (N) y d es el espesor de la muestra en el origen de la fractura (mm). X e Y se determinaron de la siguiente manera:

$$X = (1 + \nu)\ln(r_2/r_3)^2 + [(1 + \nu)/2](r_2/r_3)^2$$

$$Y = (1 + \nu)[1 + \ln(r_1/r_3)^2] + (1 - \nu)(r_1/r_3)^2$$

Ecuación 5. Ecuaciones de cálculo de variables para la resolución ecuación de tensión a flexión

Donde ν es el índice de Poisson; r_1 es el radio del círculo de soporte, r_2 es el radio del área cargada (mm), r_3 es el radio de la muestra (mm), d es el espesor de la muestra en el origen de la fractura (mm).

7. Caracterización eléctrica: En este apartado se explica el método de caracterización eléctrica de los discos sinterizados, así como de la, activación, y medición de sus propiedades piezoeléctricas y dieléctricas. Aquí está un resumen:

1. Pulido de los discos sinterizados:

- Los discos sinterizados se pulen para reducir su espesor a aproximadamente 1 mm, lo que proporciona una superficie uniforme y plana para la aplicación de los electrodos.

2. Electrodo de los discos:

- Se aplica pasta de plata en ambas superficies principales de los discos para crear electrodos.
- Los discos se sinterizan a 400 °C durante 1 hora para asegurar una buena adhesión de los electrodos.

3. Polarización de las muestras:

- Las muestras se someten a un campo eléctrico de 15 kV/cm a 100 °C durante 30 minutos en un baño de aceite de silicona.
- Luego se enfrían en el campo eléctrico a temperatura ambiente.

4. Medición de propiedades:

- El coeficiente de carga piezoeléctrica cuasiestático d_{33} se mide a 100 Hz utilizando un medidor Berlincourt d_{33} .

Este proceso exhaustivo garantiza la precisión en la medición y análisis de las propiedades piezoeléctricas y dieléctricas de los discos cerámicos sinterizados.



Figura 17. Aparato para medir la constante piezoeléctrica d_{33}

Este aparato, denominado Medidor D33 (cuasiestático) YE2730A, sirve para medir una de las constantes piezoeléctricas el d_{33} , este se obtiene midiendo la diferencia de respuesta eléctrica a un estrés mecánico cíclico, de una pieza PZT terminada y testada, y la pieza que se quiera estudiar.

Rango d_{33}	1 a 200 pC/N
Exactitud (pC/N)	$\pm 5\%$ de 1 a 20 $\pm 2\%$ de 10 a 200
Resolución (pC/N)	0,1
Peso (kg)	2
Frecuencia (Hz)	110
Fuerza máxima oscilante	0,25N

Tabla 9. Datos del aparato para medir el d_{33} : Medidor D33 (cuasiestático) YE2730A

4. Procesamiento

El proceso de preparación implica una serie de pasos que incluyen: secado de reactivos, homogeneización, molienda, tamizado y calcinación del producto. De estos, solo el proceso de tamizado, se repite en la producción del material.

A continuación un resumen de las etapas clave del proceso:

- 1. Secado de los reactivos:** Los reactivos (K_2CO_3 , Na_2CO_3) se secan por separado a $80^\circ C$ durante al menos un día debido a la higroscopicidad de los carbonatos.

El proceso inicia con el secado de la cantidad necesaria de reactivos para la producción de una determinada cantidad de material. Si las proporciones de los reactivos son equivalentes, el producto resultante será el mismo. Para determinar las cantidades en peso de cada reactivo, se deben considerar las masas molares de cada producto, así como la cantidad deseada del material final. En nuestro proceso de preparación, utilizamos una cantidad de reactivos para producir 30 gramos de KNN después de la calcinación, lo que equivale a unos 34,50 gramos con los reactivos secos.

Los reactivos se someten a un proceso de secado individual en vasos de precipitado dentro de una estufa cerrada, a una temperatura de 80 grados centígrados, durante un período de 24 horas.

- 2. Mezclado y molienda de los reactivos:**

Después del secado de los reactivos, se procede a homogeneizarlos de acuerdo con la composición estequiométrica, en un recipiente cerrado, durante aproximadamente 15 minutos. Durante este proceso, el recipiente debe estar en movimiento para iniciar la mezcla de los reactivos que componen el material.

Una vez que el material está homogeneizado, se lleva a cabo una primera molienda para asegurar la completa mezcla de los reactivos y para reducir el tamaño de grano. Para llevar a cabo este proceso, se utiliza un molino de atricción que genera fricción mediante el contacto entre bolas cerámicas y espas que giran a 700 rpm dentro de un cilindro cerrado de acero inoxidable recubierto con teflón para evitar la contaminación. La molienda concluye después de las horas establecidas en cada proceso de fabricación.



Figura 18. Molino de atricción completando su llenado

Los discos agitadores, integrados con el tanque interno del molino, están diseñados para maximizar la velocidad de rotación de las bolas utilizadas en el proceso de molienda. Su forma en media luna facilita el flujo de material dentro del molino.

Estos discos tienen un espesor de 8 mm, el molino está equipado con tres aspas, separadas por 35 mm gracias a los separadores de teflón.



Figura 19. Molino de atricción con todas sus piezas

Parámetro	Valor
Capacidad del tanque	515 cm ³
Diámetro máximo de bola	3 mm
Velocidad angular del eje de giro	1740 rpm

Tabla 10. Características del molino de atricción

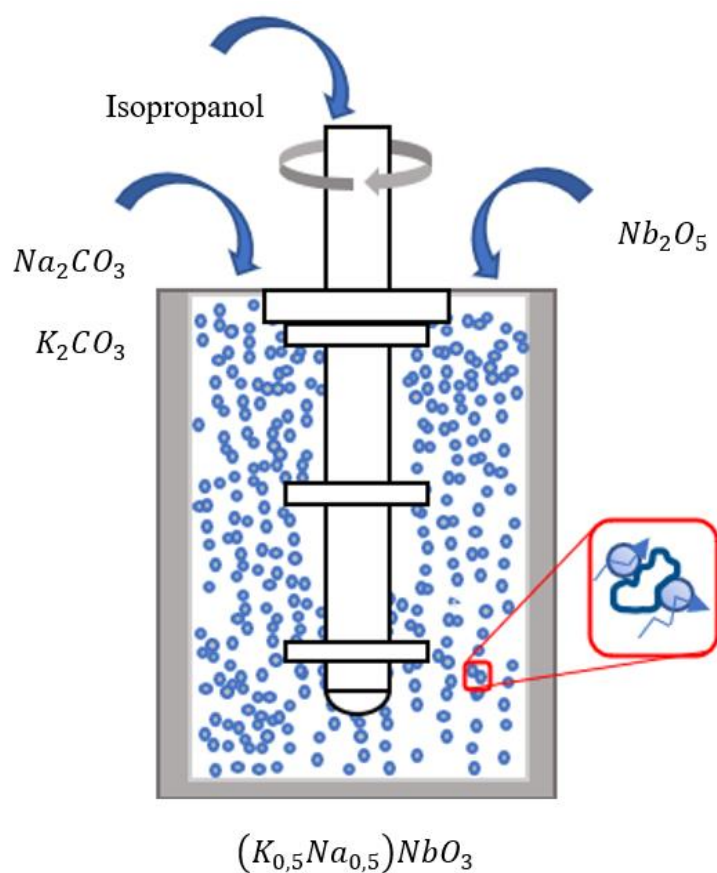


Figura 20. Esquema del funcionamiento de la molienda de atricción durante una molienda

El cilindro debe contener el producto homogeneizado y una cantidad de isopropanol que constituya al menos el 40% del producto en masa. Las bolas cerámicas deben ocupar aproximadamente el 33% del volumen del cilindro.

- 3. Eliminación del medio líquido:** El producto obtenido después de la molienda se transfiere a un vaso de precipitado y se calienta a 80 °C durante 1 día para eliminar el propanol.

Posteriormente, se obtiene un material molido suspendido en isopropanol, el cual debe secarse en un plato evaporador durante 24 horas en una estufa cerrada a 80 grados centígrados antes de continuar con el proceso de fabricación.



Figura 21. Material secado tras la molienda

- 4. Tamizado de los polvos antes de calcinar:**

Una vez que el material está seco, se procede a molerlo en un mortero para romper las placas y bloques que se forman durante el secado del isopropanol. Este proceso es breve y su duración dependerá de la cantidad de material a moler.



Figura 22. Molido a mano con el uso de un mortero de ágata

Después del proceso de molienda en el mortero, se lleva a cabo la tamización, durante la cual el material se hace pasar por un filtro con una abertura de $50\ \mu\text{m}$. Para este fin, se utiliza un recipiente tapado que contiene el material junto con bolas de ágata, las cuales facilitan el paso del material a través del filtro. El filtro retiene las bolas mientras el polvo se deposita en la parte inferior. Además del recipiente, se requiere una tamizadora para llevar a cabo este proceso, que puede durar entre 1 y 24 dependiendo de la cantidad de material a tamizar.

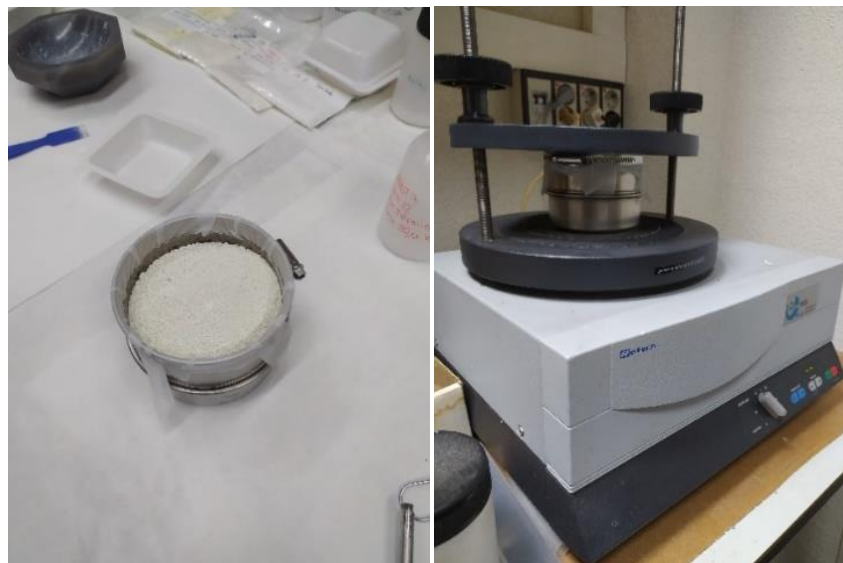


Figura 23. Tamiz listo para su disposición en la tamizadora. Tamizadora en funcionamiento

Después de este paso la parte del filtro y el vaso quedan de esta manera:



Figura 24. Tamiz y resultado tamizado tras el proceso de tamización

Después de este proceso el polvo pasa a ser molido de nuevo para refinar al máximo posible el polvo resultante.



Figura 25. Molido a mano con el uso de un mortero de ágata

- 5. Calcinación:** Los polvos tamizados se calcinan en un horno eléctrico en aire en un rango de temperaturas de 400 °C a 600 °C, utilizando una velocidad de calentamiento de 3 °C/min e isothermas de 2 horas.



Figura 26. Horno encargado de la calcinación

El material se coloca en un crisol de platino para prevenir cualquier reacción entre el material y el crisol. Luego, el crisol se introduce en un recipiente de alúmina cerrado antes de entrar en el horno.



Figura 27. Material antes de ser calcinado. Material tras su calcinación

6. Tamizado de los polvos tras calcinar: Los polvos molidos se tamizan hasta un tamaño de partícula de 50 μm , pasando por mortero 1-3 minutos el material tras el tamizado.

Luego de este proceso, se repiten las etapas de tamizado último paso por el mortero.

El orden y las condiciones de estos procesos son idénticos a los utilizados antes del proceso de calcinación.

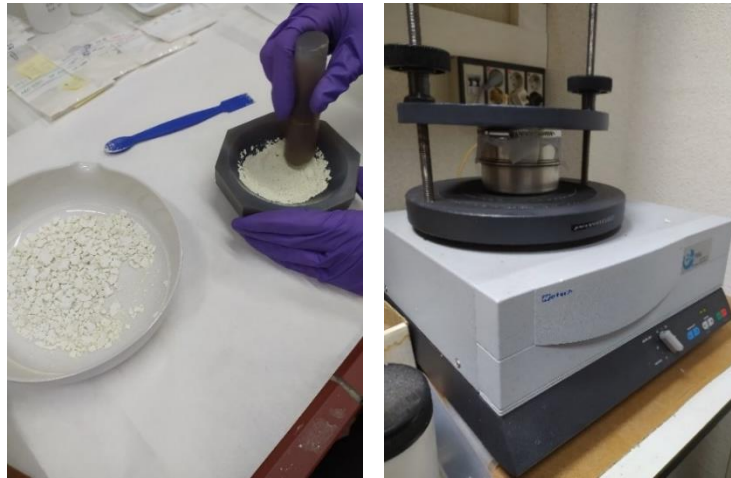


Figura 28. Molido a mano con uso del mortero de ágata. Tamizadora en funcionamiento

- 7. Prensado axial:** El material obtenido tras el tamizado se coloca en una prensa axial ejerciendo una presión que ronda los 900 MPa con una forma de cilindro, con unas medidas finales que rondan entre 1, y 2 cm de espesor, y 1 y 2 cm de diámetro.



Figura 29. Prensa axial PM-15 utilizada en este trabajo

Código	Prensado máximo en toneladas	Peso (kg)	Alto/Ancho/Fondo en mm
5810200	15	30	55/13/21

Tabla 11. Especificaciones de la prensa axial utilizada

- 8. Sinterizado:** La pieza se introduce en un horno de mufla y se somete a un proceso de calentamiento con una isoterma de 1050 °C, utilizando una velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto e isoterma de 2 horas.



Figura 30. Horno de sinterizado

Referencia	MF3-124
Voltaje requerido	220 V
Potencia	3,3 KW
Termopar	Tipo K
Temperatura máxima	1200°C

Tabla 12. Especificaciones de horno de sinterizado

5. Resultados y discusión

5.1 Designación de muestras

Este apartado es únicamente para aclarar la designación de muestras, las diferencias entre unas y otras pueden venir por:

- Tipo de Nb_2O_5 seleccionado para la muestra
- Tiempo de molienda
- Temperatura de calcinación
- Temperatura de sinterizado

5.1.1 Tipo de Nb_2O_5

Para las muestras que haya sido utilizado Nb_2O_5 diferente se designará de esta manera:

- Nb_2O_5 Micro: KMO
- Nb_2O_5 Nano: KNO

5.1.2 Tiempo de molienda

Dependiendo del tiempo de molienda tras la mezcla de los reactivos, además del tipo de Nb_2O_5 utilizado se designarán de esta manera:

Tiempo de molienda (horas)	Nb_2O_5 Micro	Nb_2O_5 Nano
0	KMO-0	KNO-0
1	KMO-1	KNO-1
2	KMO-2	KNO-2
4	KMO-4	KNO-4
7	KMO-7	KNO-7
10	KMO-10	KNO-10
13	KMO-13	KNO-13

Tabla 13. Designación de muestras dependiendo de su tiempo de molienda

5.1.3 Temperatura de calcinación

Dependiendo de la temperatura de calcinación, así como el Nb_2O_5 utilizado las muestras se designarán de esta manera:

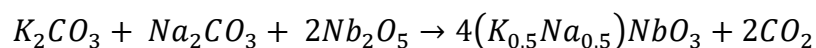
Temperatura de calcinación (°C)	<i>Nb₂O₅</i> Micro	<i>Nb₂O₅</i> Nano
400	KMO-X-400	KNO-X-400
500	KMO-X-500	KNO-X-500
600	KMO-X-600	KNO-X-600

Tabla 14. Designación de muestras dependiendo de su temperatura de calcinación

En la tabla anterior la letra X está relacionada con las horas de molienda, (1, 2, 4, 7, 10, ó 13).

5.2 Análisis de reactivos

La fórmula estequiométrica del producto que queremos crear es la siguiente:



Reacciona por cada mol de K_2CO_3 , 1 mol de Na_2CO_3 , y a su vez 1 mol de Nb_2O_5 , dando como resultado: $4(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3 + 2CO_2$.

El K_2CO_3 y Na_2CO_3 que se utiliza es el mismo siempre, aunque para el Nb_2O_5 tenemos 2 opciones a la hora de elegir reactivo, con una diferencia principal entre ellos: su estructura, el Nb_2O_5 nano, que presenta una estructura ortorrómbica al 100%, y el Nb_2O_5 micro que presenta una mezcla de una estructura ortorrómbica con monoclinica. Por lo que ya al comenzar tenemos 2 opciones a la hora de preparar nuestro producto, con diferentes consecuencias y características en los procesos intermedios de fabricación y producto final. Se muestran los difractogramas de ambos a continuación, comenzando por el Nb_2O_5 micro:

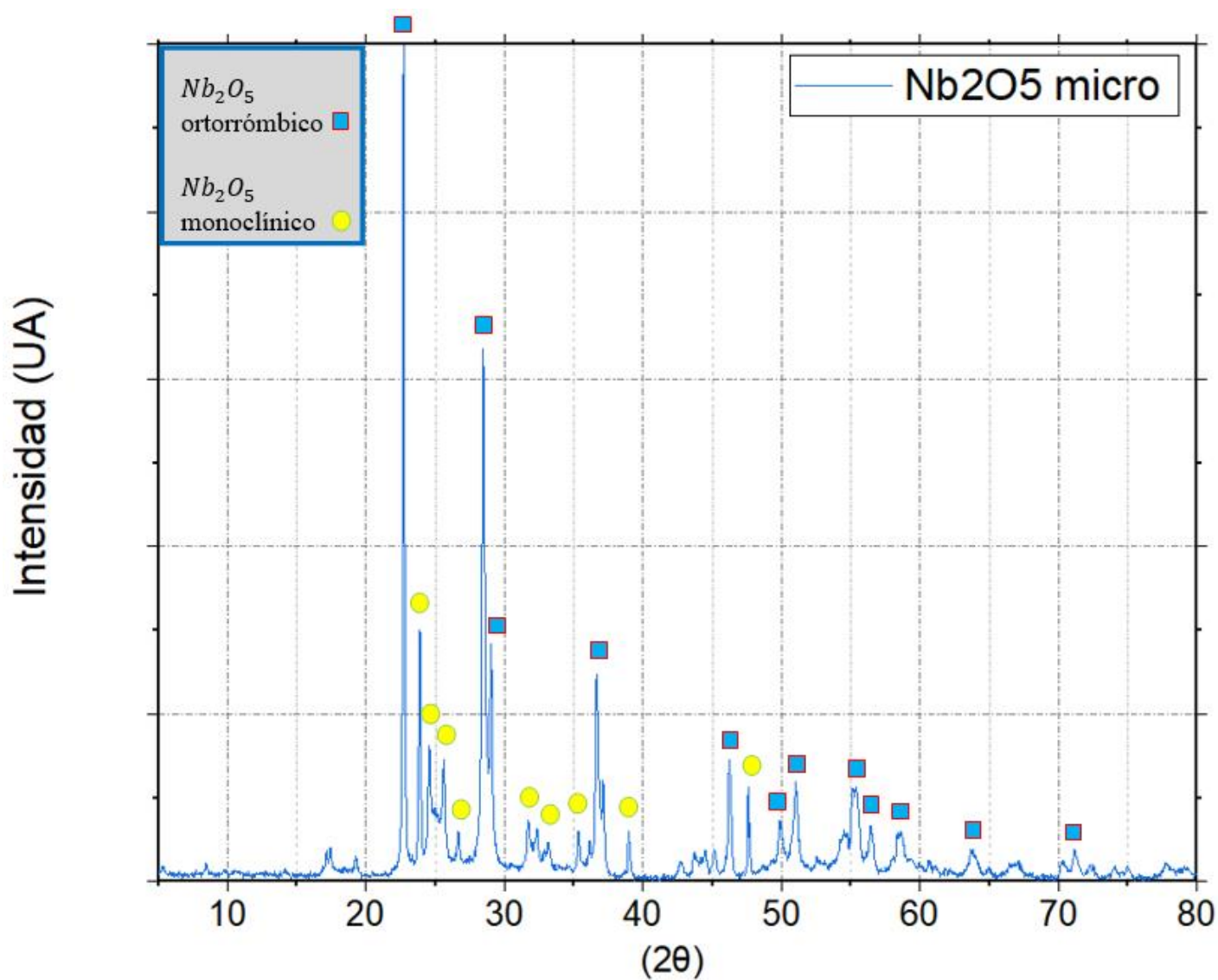


Figura 31. Difractograma de reactivo Nb_2O_5 micro. PDF 00-037-1468 Nb_2O_5 Niobium pentoxide / Niobium Oxide

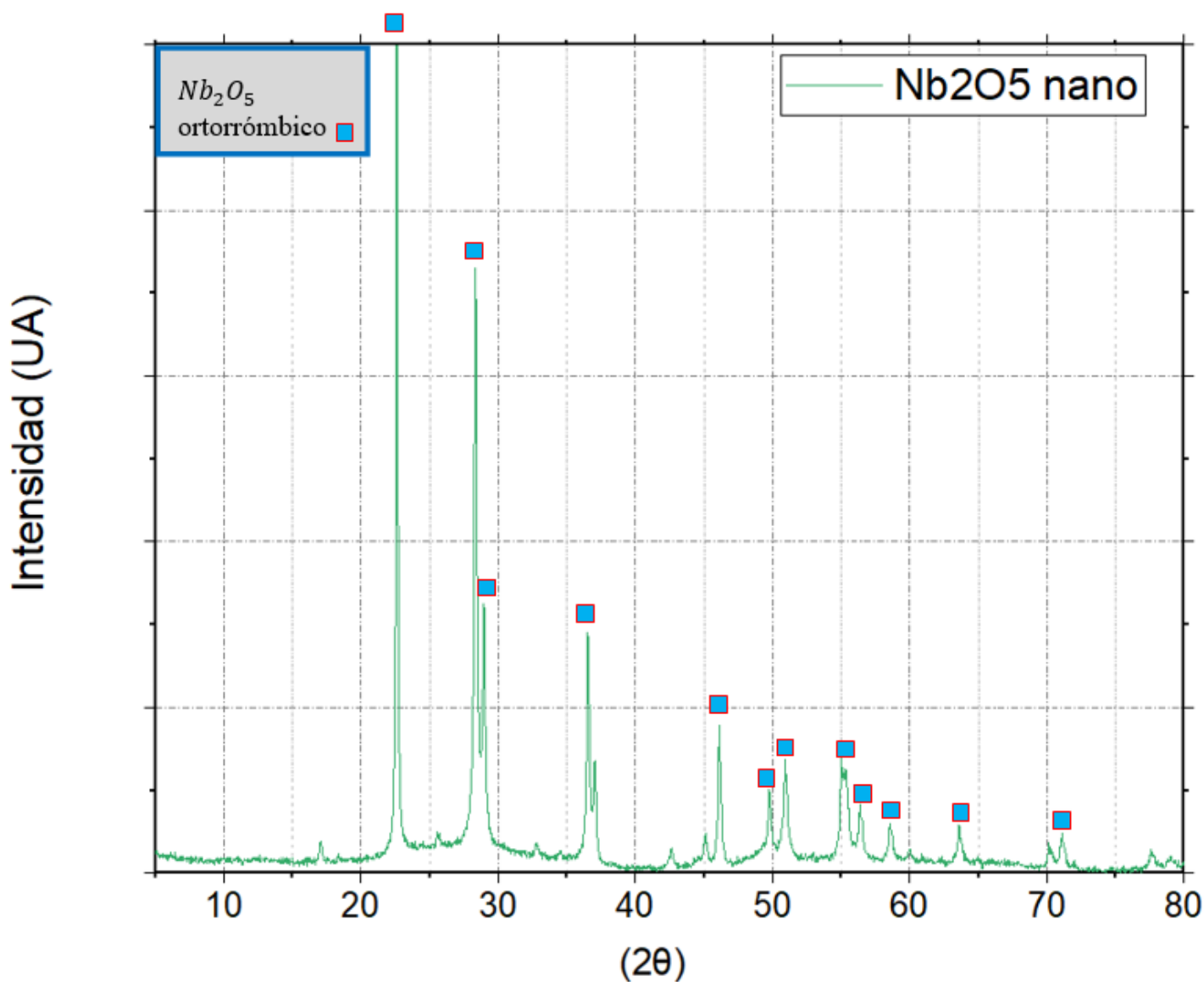


Figura 32. Difractograma de reactivo Nb_2O_5 nano PDF 04-007-0752 Nb8.4021 Niobium Oxide

Por este motivo estos seguimientos/estudios se hacen de manera separada, partiendo de Nb_2O_5 micro, y Nb_2O_5 nano, por lo que se comparara principalmente los cambios que sufren los productos no solo con el proceso, sino también teniendo en cuenta la decisión primera de escoger un reactivo u otro.

A continuación, para información adicional de las propiedades de cada reactivo, se mide su tamaño de partícula, seguido de fotos de la microestructura, de cada tipo de Nb_2O_5 :

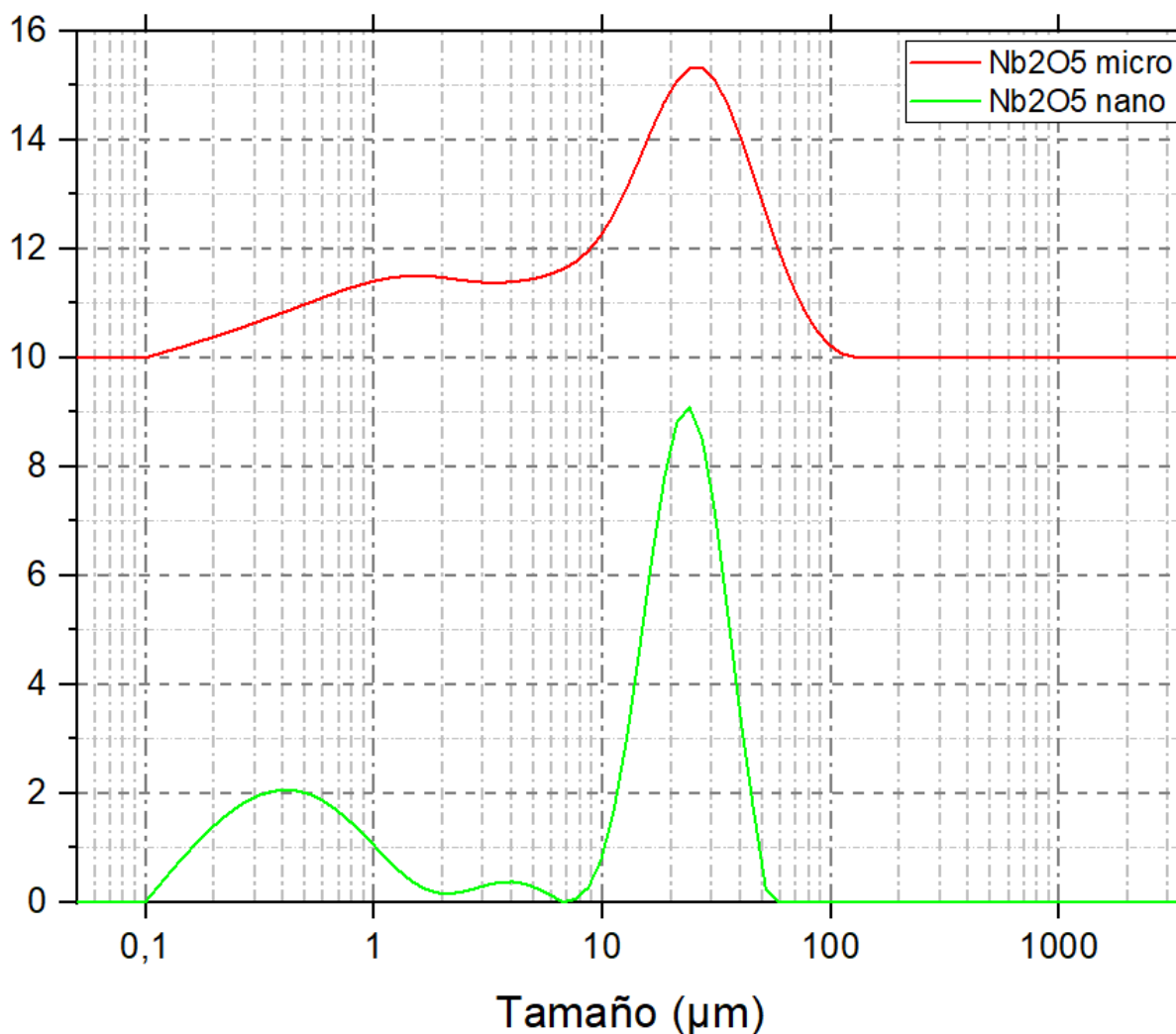


Figura 33. Distribución del tamaño de partícula en los Nb_2O_5

Tamaño de partícula (μm)	% Nb_2O_5 Micro	% Nb_2O_5 Nano
[0,1-1]	13,1	26,67
[1-10]	27,92	5,69
[10-60]	55,85	67,64
[60-125]	3,13	0

Tabla 15. Distribución del tamaño de partículas de los dos tipos de reactivo Nb_2O_5

Esta distribución nos lleva a pensar que los agregados grandes, del Nb_2O_5 nano se rompen con facilidad en la molienda, y los agregados intermedios, y excesivamente grandes del

Nb_2O_5 micro necesitan de más tiempo de molienda para asegurar su buen mezclado con los otros reactivos, y su activación mecánica con el Na_2CO_3 .

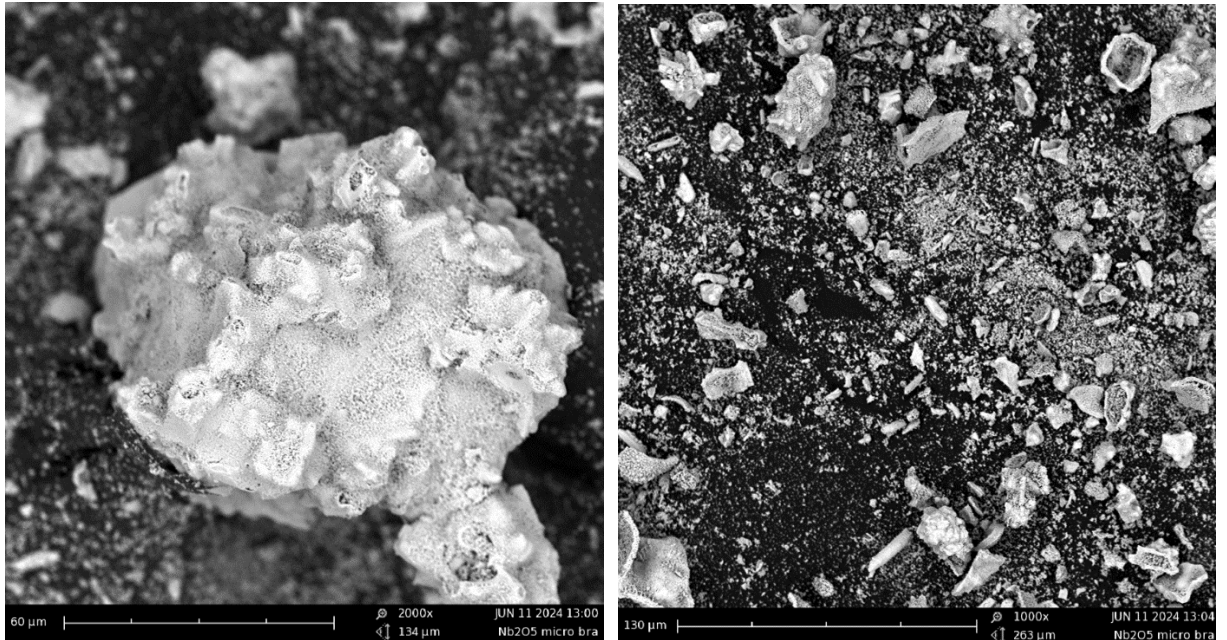


Figura 34. Microestructura del reactivo Nb_2O_5 Micro

Se ven aglomerados de partículas fuertemente unidas, y algunos granos grandes, acompañados con aspecto de ser difícil de romper, desde el punto de vista de reacción química, y mezclado, nos perjudica el hecho de que gran parte del polvo se distribuya en aglomerados, pudiendo mostrar dificultad de mezclado en el producto.

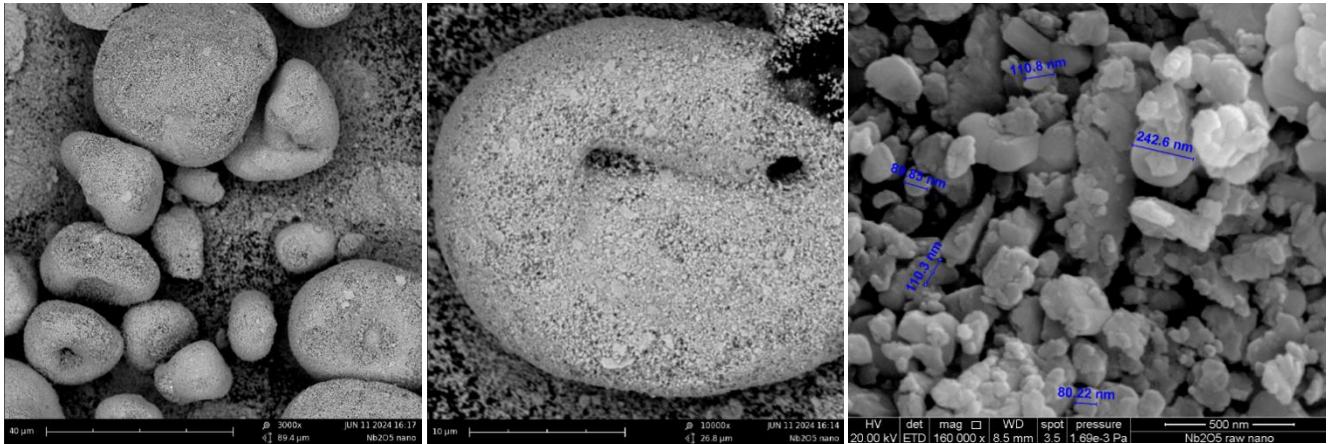


Figura 35. Microestructura del reactivo Nb_2O_5 nano

En esta microestructura se pueden ver una cantidad de agregados esféricos de partículas que parecen fácilmente separables, acompañados de polvo fino, en mayor cantidad que en el otro tipo de niobio. Apoyándonos en la microestructura, este niobio se debe mezclar mejor, y reaccionar más fácilmente con los demás reactivos para llegar al producto final.

Como conclusión de estos dos tipos de Nb_2O_5 , el micro está formado por partículas más bien medianas que son difíciles de romper (aglomerados), y el tipo nano está formado por polvo notablemente más fino que el micro, además de tener mucho menos grano de tamaño medio, y formar agregados con aspecto blando, fáciles de romper y que facilitarán su mezclado y molienda con los demás reactivos.

5.3 Análisis de material antes de la molienda

Se estudian los cambios en la composición, en este caso solo en 1 de las muestras, para ver los cambios en composición y estructura que ya ocurren solo con el mezclado durante 10 minutos.

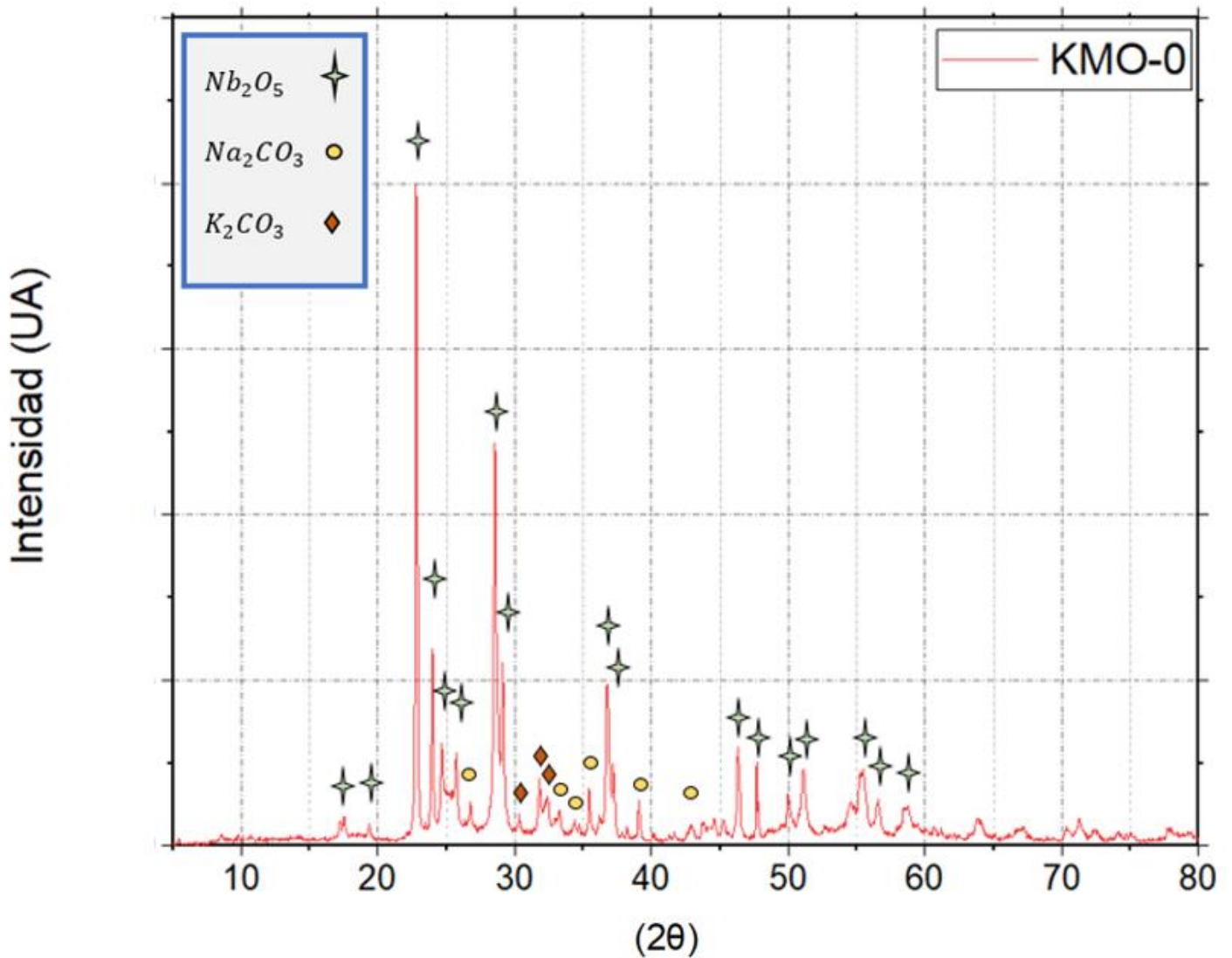


Figura 36. Difractómetro de mezcla de KMO con un solo mezclado en seco de 10 minutos

5.4 Análisis antes de la calcinación

En este apartado se mostrará a través de difractogramas el cambio de composición, y estructura que sufren los materiales separándolos tanto por horas de molienda, como por tipo de Nb_2O_5 .

5.4.1 Material con Nb_2O_5 micro

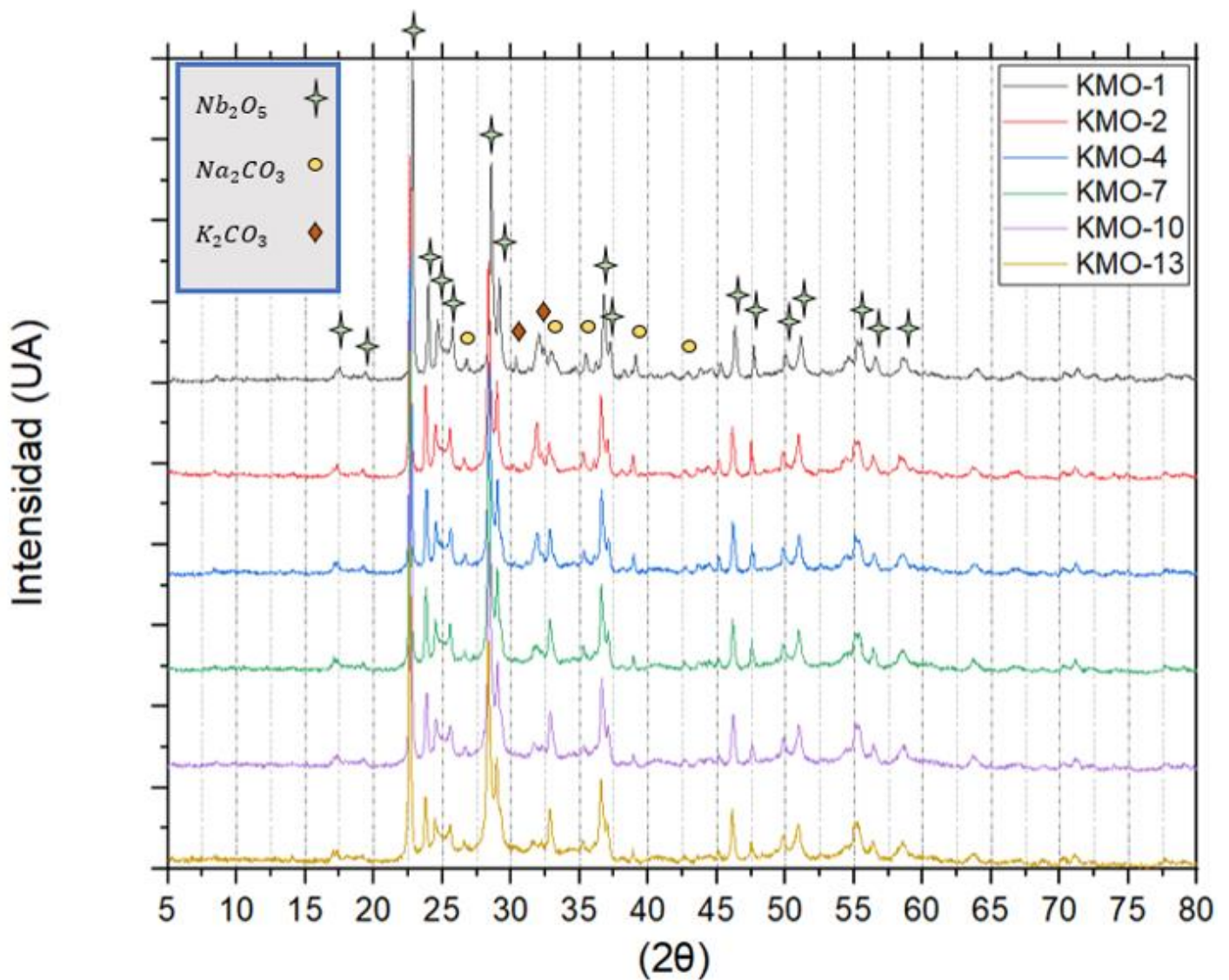


Figura 37. Difractogramas de mezcla de KMO con diferentes horas de molienda

El cambio más significativo está en el ángulo 33, que con el aumento del tiempo de molienda se va estrechando y siendo más marcado. Por lo demás no se observan cambios significativos en la muestra.

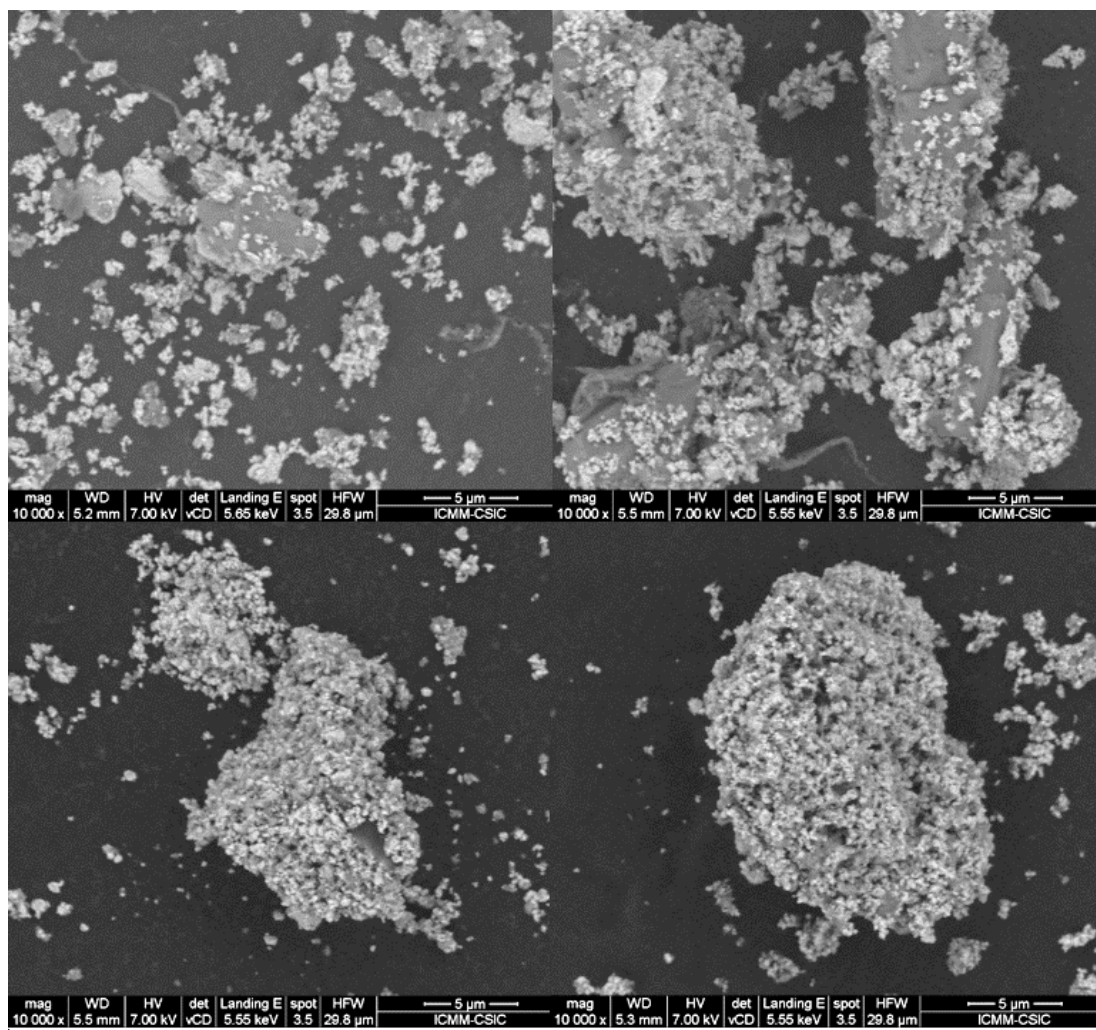


Figura 38. Fotos de la microestructura de mezcla KMO con diferentes horas de molienda; 1, 4, 7, y 13, por orden de lectura

Aquí vemos que a medida que va aumentando el tiempo de molienda el grano parece ser más homogéneo y estar mejor mezclado, formando aglomeraciones de granos grandes con cristales cada vez más pequeños a su alrededor. Esto puede ser una ventaja siempre y cuando el material que forman los granos esté repartido de tal manera que favorezca la reacción química entre los reactivos.

Se comprueba de que material están hechos tanto los cristales, componente más brillante en la imagen, y el núcleo de los granos componente más apagado en la imagen:

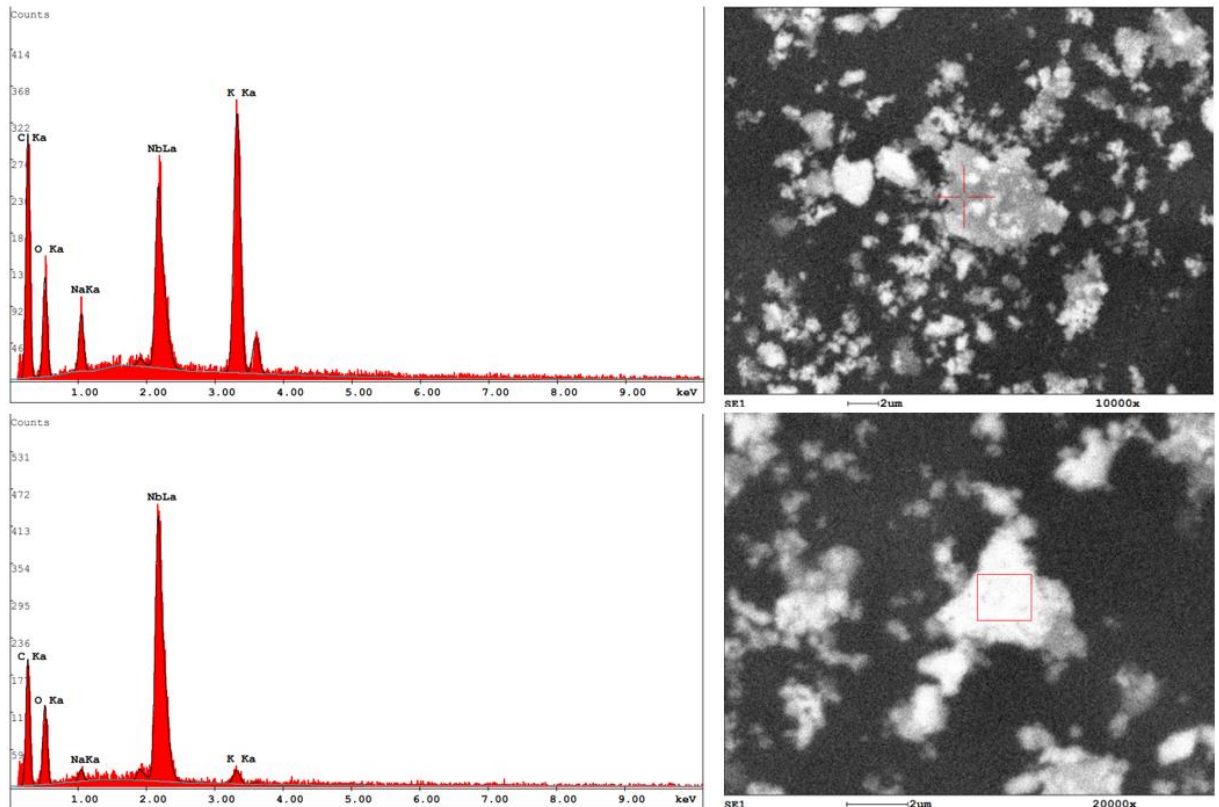


Figura 39. Fluorescencia de rayos X la parte más oscura del KMO: se corresponde con los carbonatos K_2CO_3 , Na_2CO_3 (foto y gráfica de arriba), y de la parte más brillante: que se corresponde con el Nb_2O_5 (foto y gráfica de abajo)

Con este sistema se pueden hacer mediciones similares a rayos X en un área muy pequeña de material, del orden de micrómetros e incluso nanómetros, se han hecho 2 principales una de la parte más oscura para la vista del microscopio electrónico, y otra para la parte más clara.

Esto nos sirve para poder decir de qué manera se agregan los carbonatos con los óxidos en este caso particular, esta información se usa tanto como para el KMO como para el KNO.

Con esta información y la microestructura obtenida se puede decir que los reactivos se mezclan teniendo a los carbonatos en el centro y que el pentaóxido de niobio se va agregando de una manera cada vez más homogénea al aumentar el tiempo de molienda.

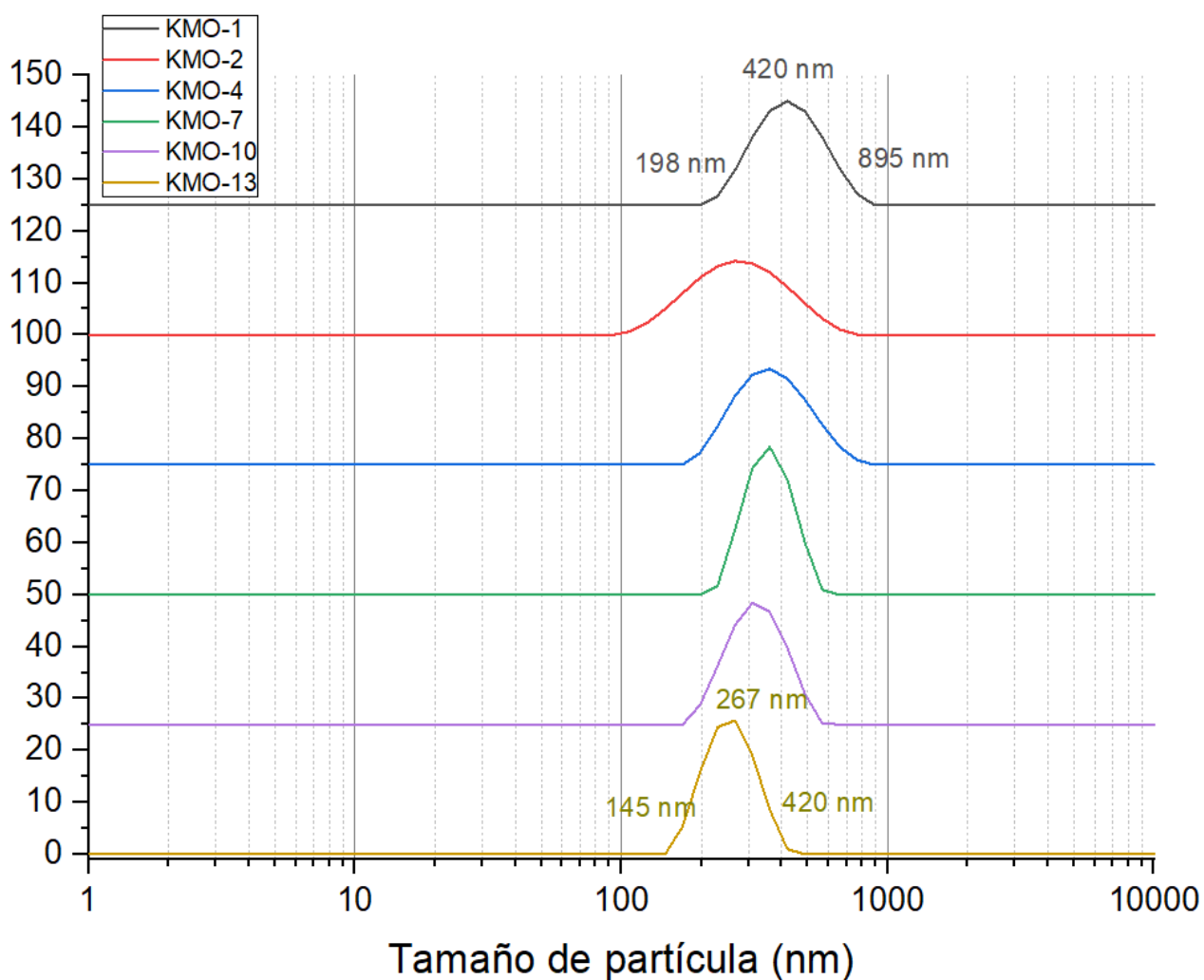


Figura 40. Tamaño de grano en el material KMO con diferentes tiempos de molienda

En este gráfico se muestra el tamaño de grano que tiene la mezcla KMO con diferentes tiempos de molienda, se puede observar, claramente, que a medida que el tiempo de molienda aumenta, el tamaño de grano medio baja progresivamente, siendo el tamaño más repetido en el KMO-1, 420 nanómetros, y en el otro extremo, el KMO-13, con el valor más repetido de 267 nanómetros, además de tener los tamaños de grano mucho más iguales entre sí en este segundo caso.

5.4.2 Material con Nb_2O_5 nano

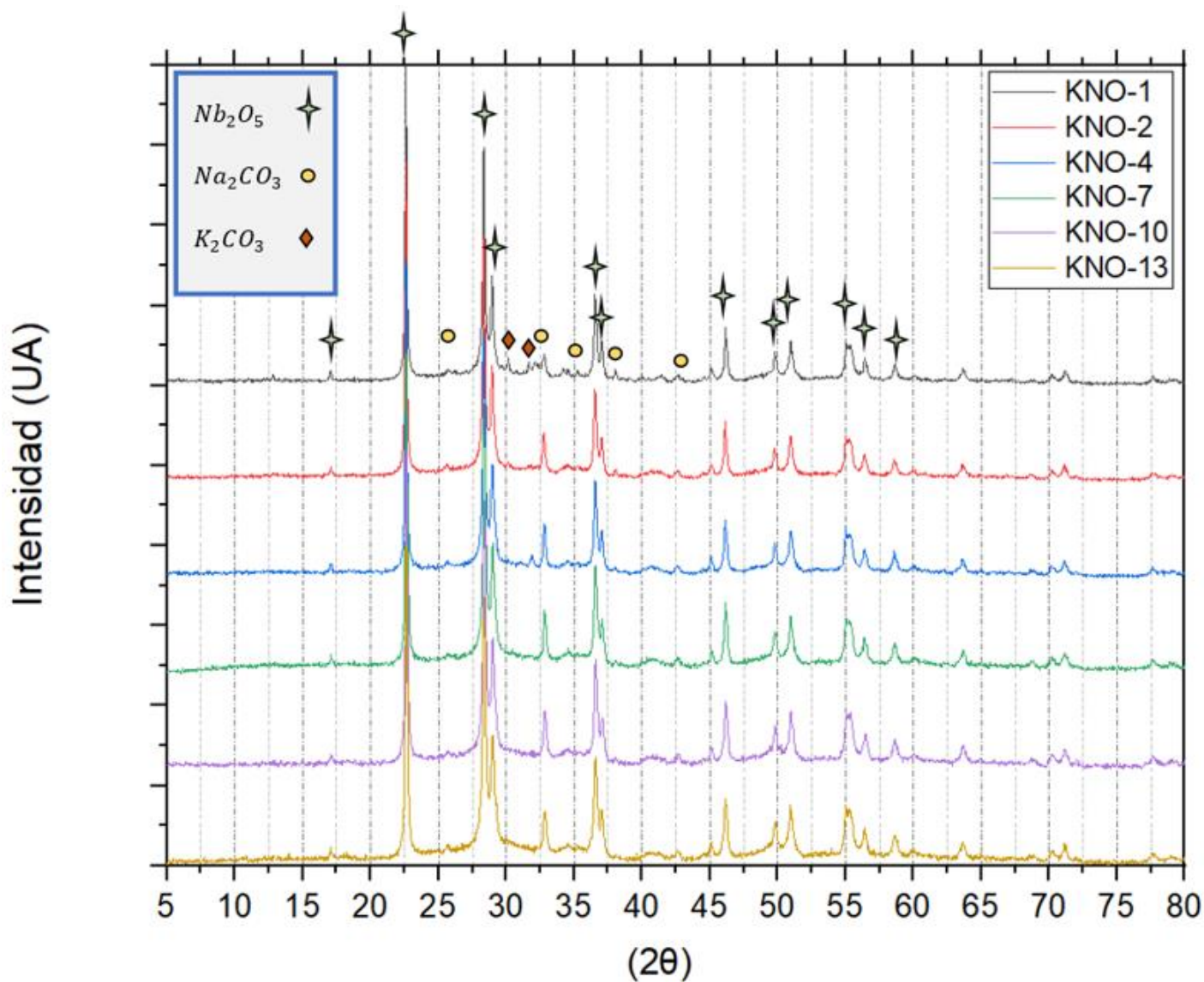


Figura 41. Difractogramas de mezcla KNO con diferentes horas de molienda

En este otro material ocurre exactamente lo mismo que en la mezcla con Nb_2O_5 micro, el cambio más destacado es el pico que aparece en el ángulo 33, relacionado con el niobato de sodio (PDF 01-074-2024). Además también se observa que el resto del difractograma presenta pocos cambios a nivel general.

Conociendo este cambio común se puede afirmar que se puede hacer reaccionar niobio con sodio para crear niobato de sodio en parte mediante activación mecánica, es decir sin un proceso de cambio de temperatura o similar. Esto es algo en principio positivo ya que como se ha visto en algunos artículos relacionados. La activación mecanoquímica ha demostrado ser una forma exitosa de modificar las condiciones en las que suelen tener lugar las reacciones químicas. Se ha aplicado para producir la síntesis de piezocerámicas funcionales conocidas a base de plomo (PZT19, PMN-PZT-PT20, PZNPT21) y otras piezocerámicas sin plomo (70).

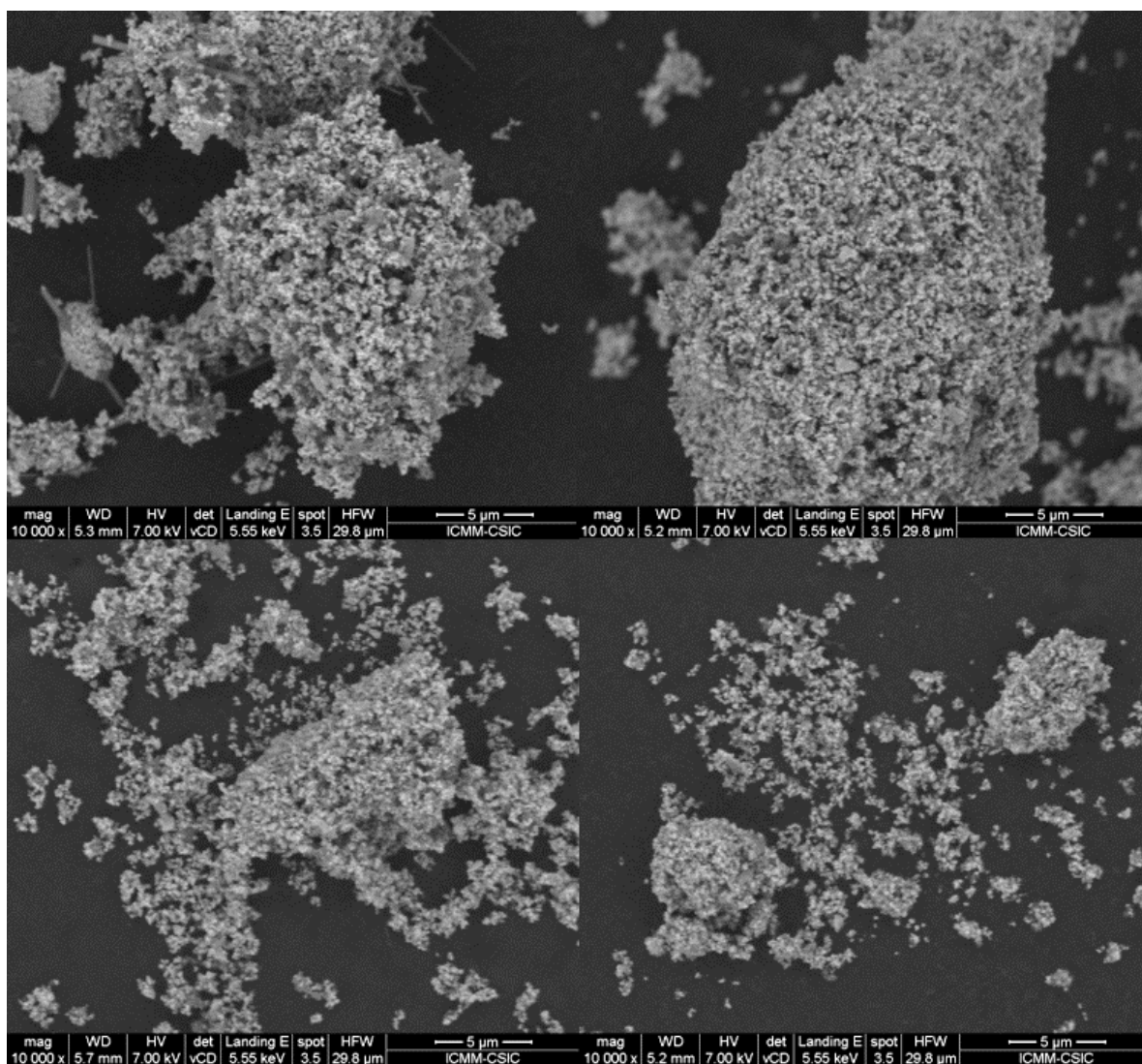


Figura 42. Fotos de la microestructura de mezcla KNO con diferentes horas de molienda; 1, 4, 7, y 13 por orden de lectura

Aquí podemos ver que la microestructura tiene la misma base que en el caso de la mezcla con Nb_2O_5 micro. El Nb_2O_5 recubre los aglomerados de carbonatos; K_2CO_3 y Na_2CO_3 . También podemos ver que su homogeneidad a nivel individual de cada aglomerado no cambia demasiado tras aumentar el tiempo de molienda, y como podemos ver no está claro si aumenta o disminuye el tamaño de grano, ya que el grano más grande se aprecia en una de las muestras intermedias, y no en una con el mayor o menor tiempo de molienda.

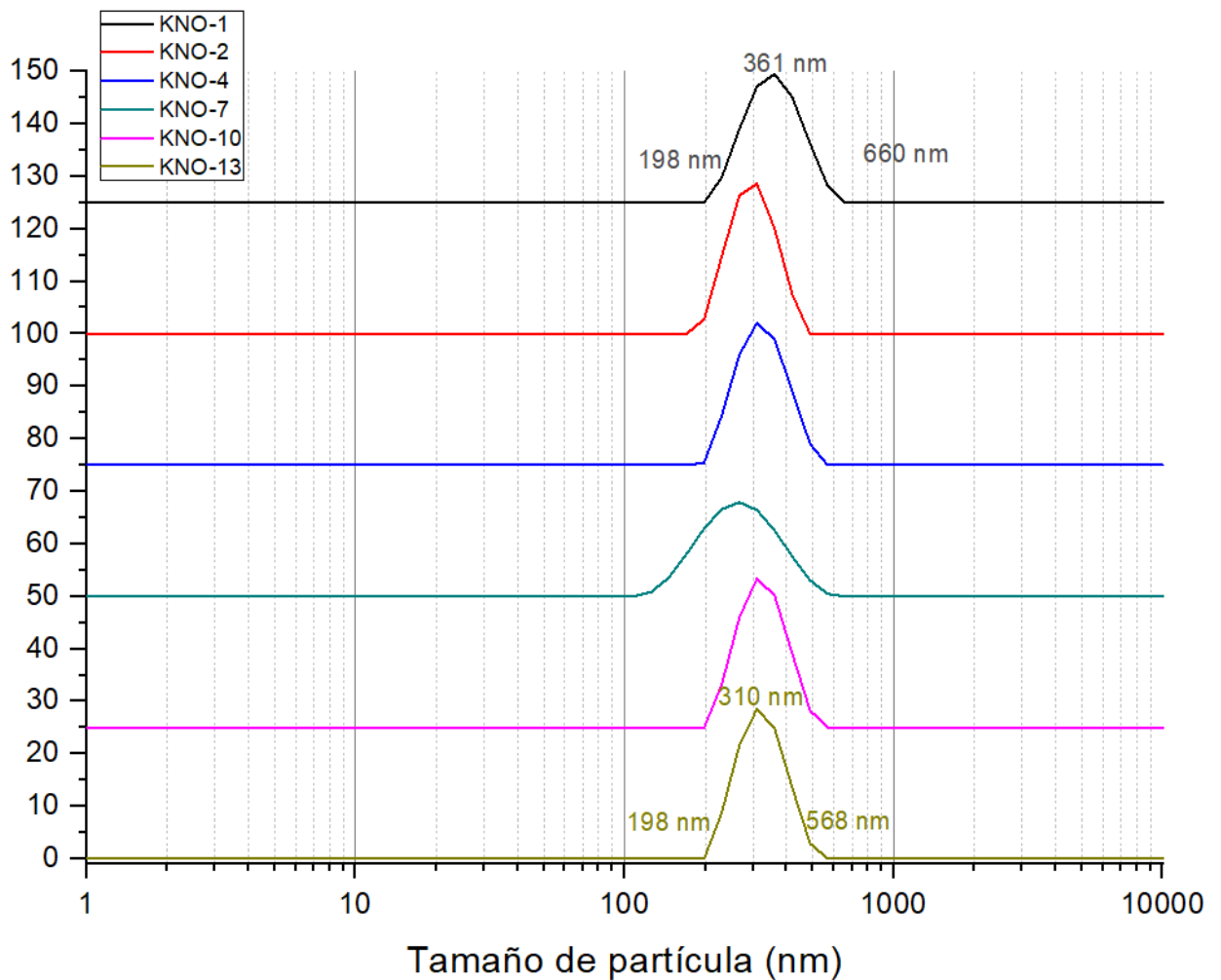


Figura 43. Tamaño de grano en el material KNO con diferentes tiempos de molienda

En este caso la distribución del tamaño de partículas no se ve tan afectada como las muestras de KMO, debido a que la molienda surte un efecto mucho mayor en este último, en lo que a tamaño de grano se refiere.

5.5 Análisis después de la calcinación

La calcinación es un proceso de calentamiento, de los reactivos ya mezclados, que consiste en aumentar la temperatura para que estos reaccionen en mayor o menor medida. En este proyecto se estudian las temperaturas de calcinación de estos grados centígrados:

- 400
- 500
- 600

Tras este proceso se estudia individualmente cada resultado para valorar el efecto combinado y saber de qué manera influye el tiempo óptimo de molienda, así como, la temperatura óptima de calcinación.

En este apartado se mostrará a través de difractogramas el cambio de composición, y estructura que sufren los materiales separándolos tanto por temperatura de calcinación, como por tipo de Nb_2O_5 utilizado.

5.5.1 Calcinación a 400 grados centígrados

5.5.1.1 Material con Nb_2O_5 micro

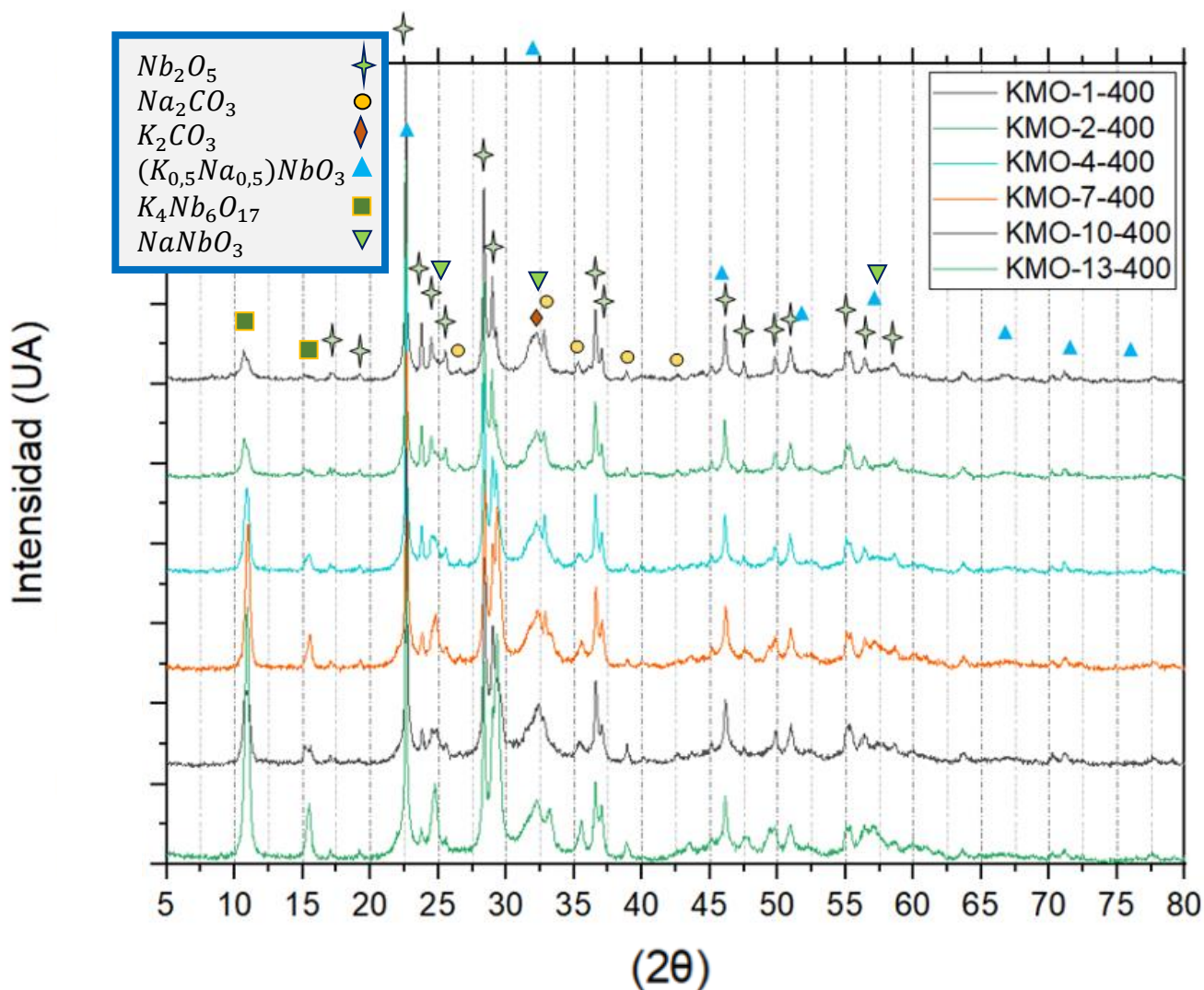


Figura 44. Difractogramas de mezcla KMO con diferentes horas de molienda calcinados a 400 grados centígrados

En el Stack de difractogramas podemos ver que a medida que aumentamos el tiempo de molienda el material reacciona a menor temperatura, apareciendo picos en los grados 11, y 16, que según la base de datos abierta de cristalografía coincide con niobato de potasio (PDF 00-031-1063), también aparece un pico más agudo y nítido en el ángulo 25 del difractograma, relacionado con una fase concreta del oxido de niobio, en la base de datos de cristalografía:

(PDF 00-016-0733) $Nb_{12}O_{29}$ Niobium Oxide, además de verse más claramente los picos en los ángulos 32-33, 56 y 57 que están relacionados con el niobato de sodio (PDF 01-074-2024).

5.5.1.2 Material con Nb_2O_5 nano

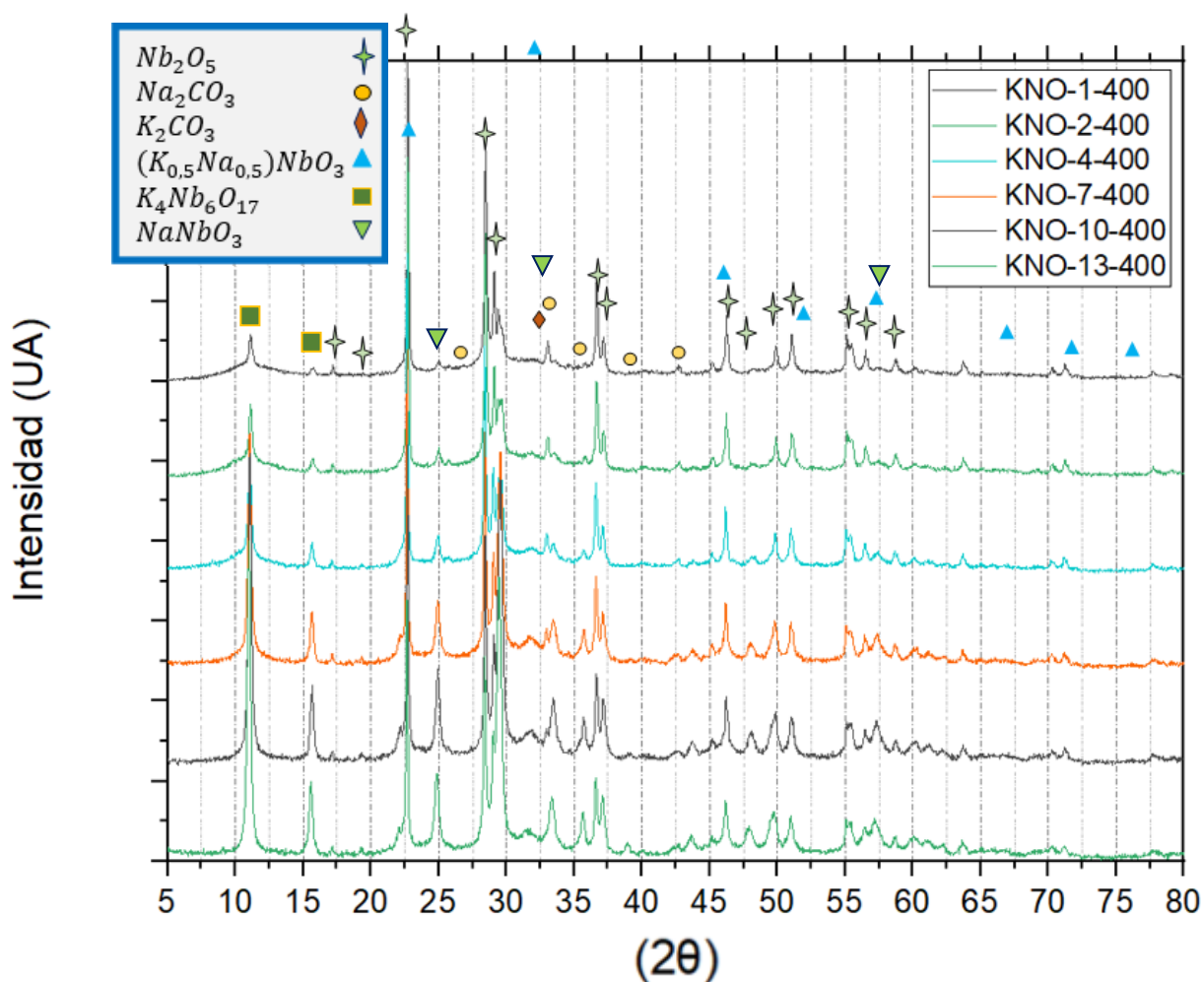


Figura 45. Stack de difractogramas de mezcla KNO con diferentes horas de molienda calcinados a 400 grados centígrados

En el Stack de difractogramas se puede ver como ocurre algo muy parecido al caso del Nb_2O_5 micro, aparecen los picos en el ángulo 11 y 16 relacionados con el niobato de potasio (PDF 00-031-1063), con un pico más agudo y nítido en el ángulo 25 del difractograma, relacionado con una fase concreta del oxido de niobio, en la base de datos de cristalografía: (PDF 00-016-0733) $Nb_{12}O_{29}$ Niobium Oxide, y los picos de los ángulos 33, y 57 también más nítidos y agudos, relacionados con el niobato de sodio (PDF 01-074-2024).

Con estos resultados podemos afirmar que: al aumentar el tiempo de molienda se favorece una reacción a menor temperatura entre los reactivos, y que estas reacciones ocurren independientemente del origen del Nb_2O_5 , micro, o nano.

5.5.2 Calcinación a 500 grados centígrados

5.5.2.1 Material con Nb_2O_5 micro

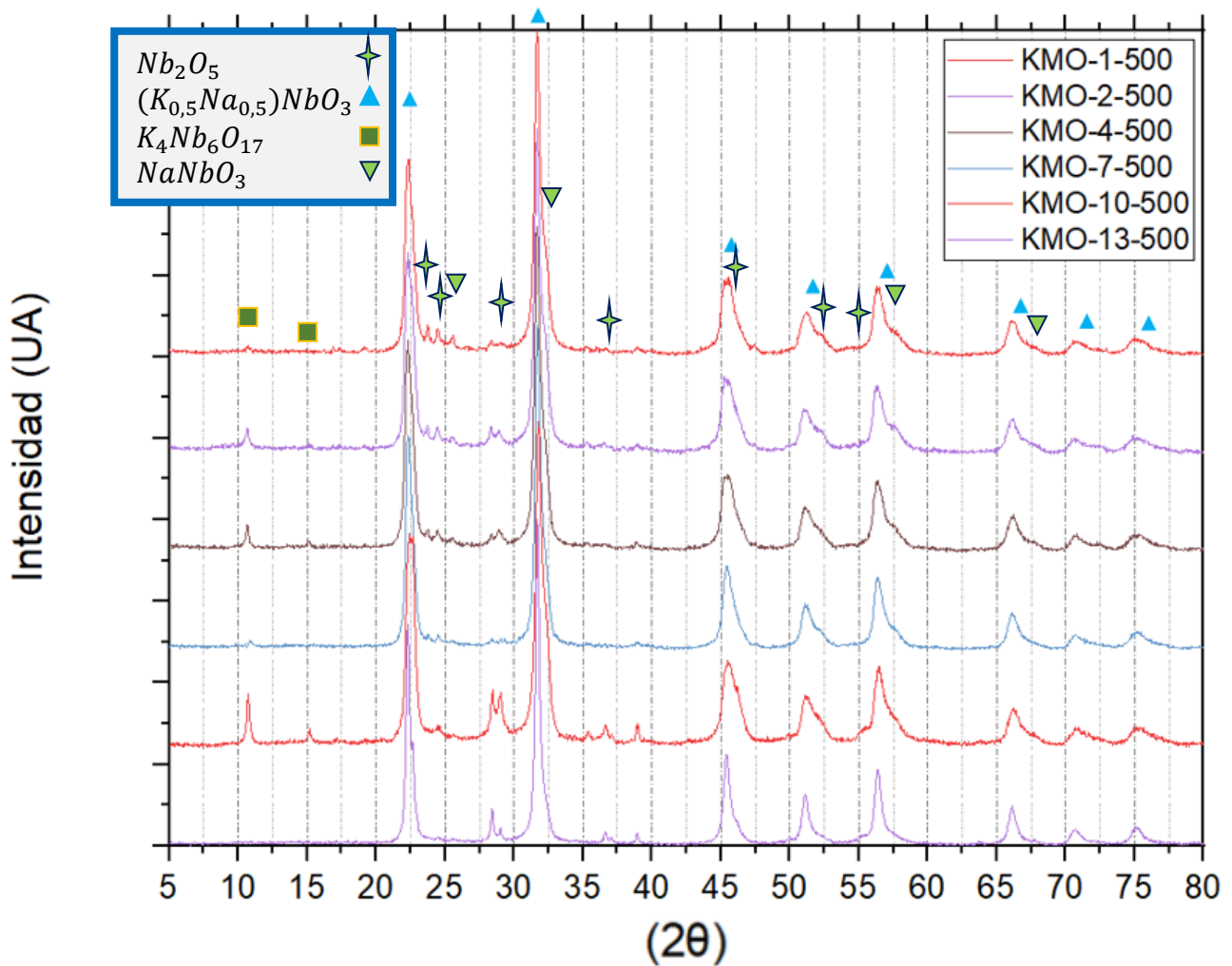


Figura 46. Stack de difractogramas de mezcla KMO con diferentes horas de molienda calcinados a 500 grados centígrados

En esta gráfica ya vemos como una temperatura más elevada ordena y agudiza los picos que serán los que estemos buscando para nuestro producto final, el producto que estamos buscando debe de tener picos agudos, en los ángulos: 22,5/ 32/ 45,5/ 51,5/ 57/ 66,5/ 71/ 75,5.

Entrando en detalle de lo que se puede ver en la gráfica, son picos de niobato de potasio en el ángulo 11 y 16 desaparecen del difractograma, al igual con lo que les pasa a los picos de niobato de sodio en los ángulos; 26, 57, y 68. Los picos que si han desaparecen son los de los 2 reactivos menos abundantes, el Na_2CO_3 , y el K_2CO_3 , que ya no se pueden ver en el difractograma.

5.5.2.2 Material con Nb_2O_5 nano

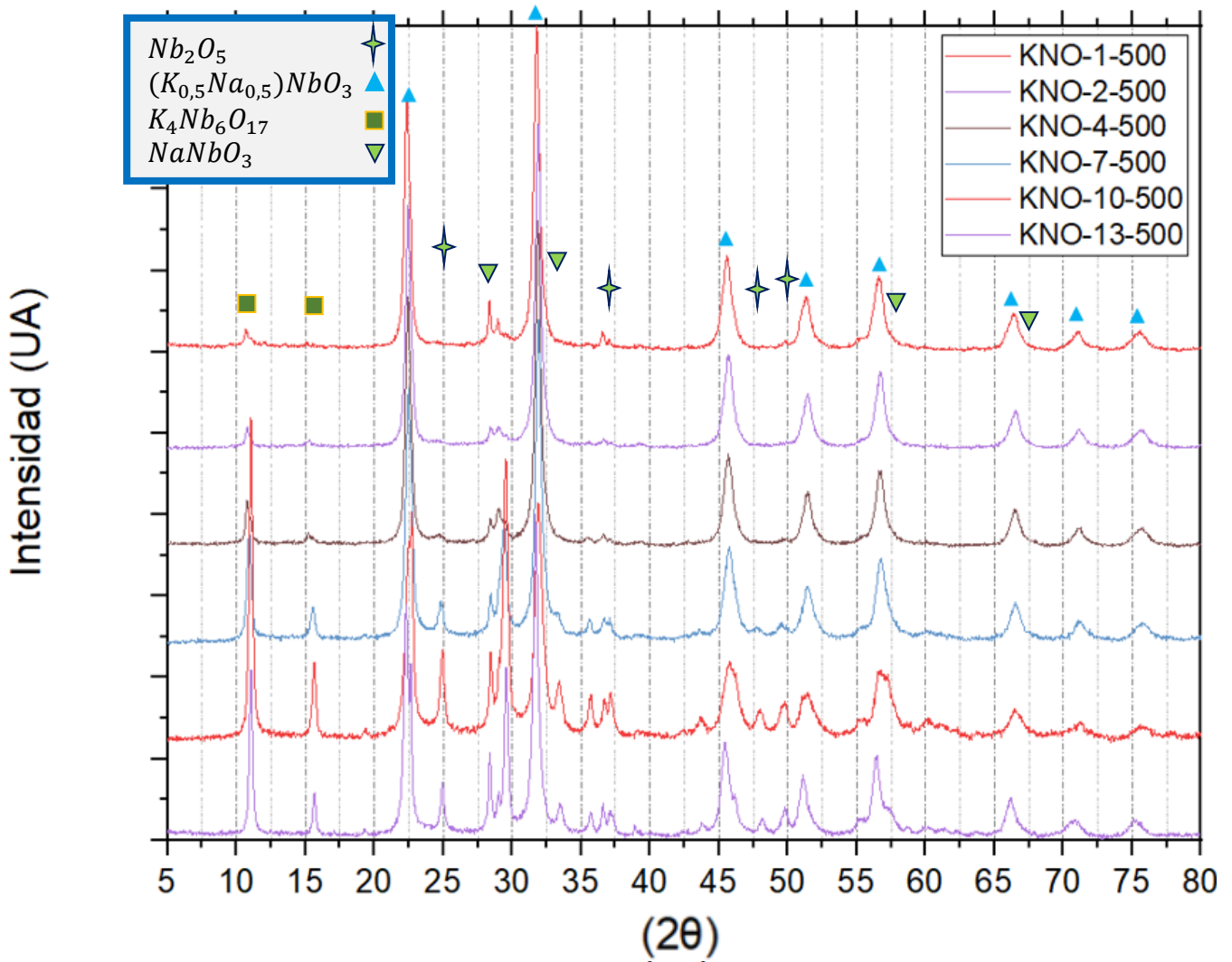


Figura 47. Difractogramas de mezcla KNO con diferentes horas de molienda calcinados a 500 grados centígrados

En esta otra gráfica se puede observar que curiosamente pasa lo contrario que en las muestras con Nb_2O_5 micro, al aumentar el tiempo de molienda la reacción a esta determinada

temperatura se produce peor, esto puede ser debido la homogeneidad de los granos, es decir, no están mezclados de manera óptima y no pueden reaccionar con la facilidad que lo hacían con menos tiempo de molienda.

De manera general, los reactivos menos abundantes desaparecen del difractograma las muestras con moliendas más cortas, y los picos tanto de niobato de sodio, como de niobato de potasio se ven reducidos en gran medida en estas mismas muestras.

5.5.3 Calcinación a 600 grados centígrados

5.5.3.1 Material con Nb_2O_5 micro

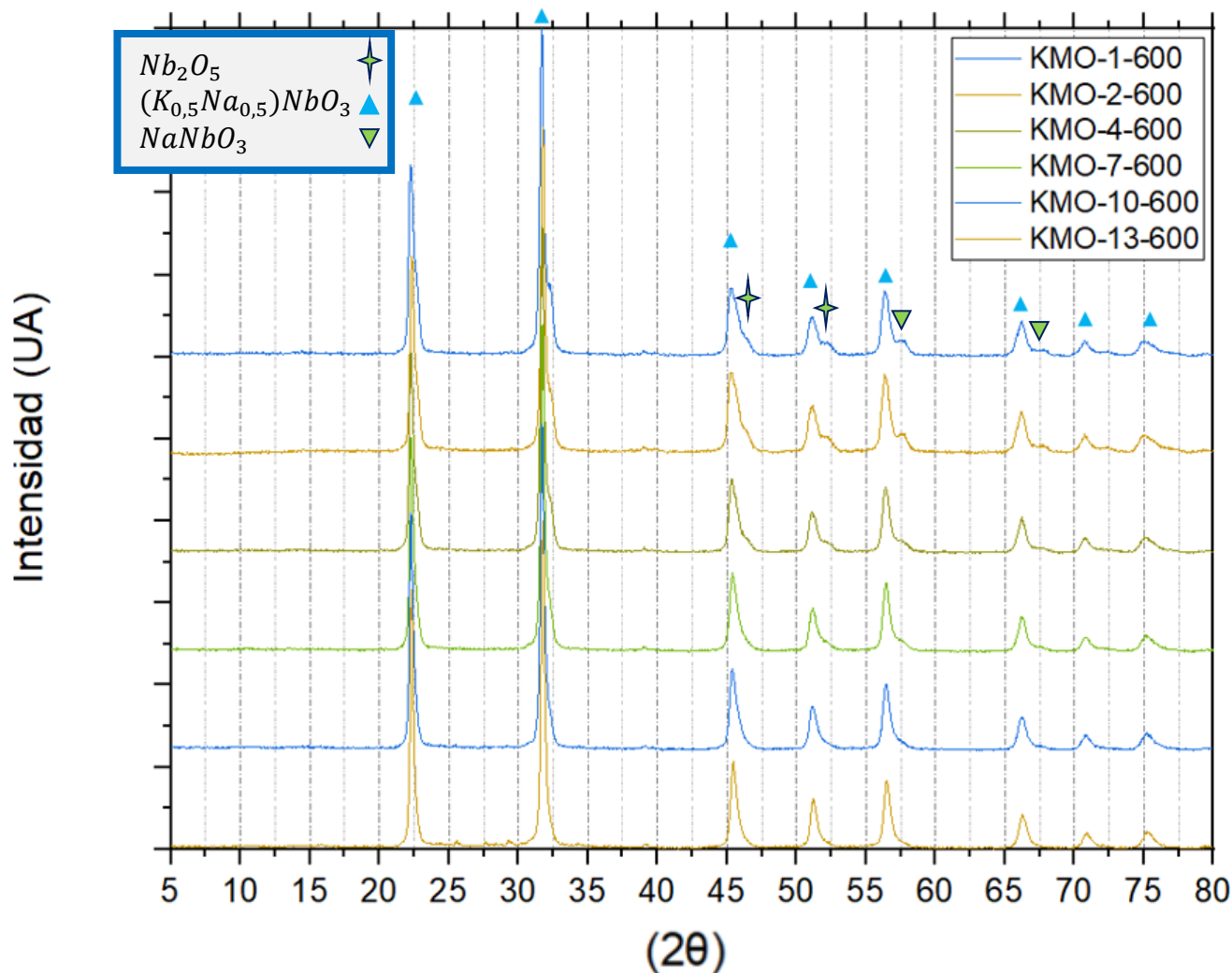


Figura 48. Stack de difractogramas de mezcla K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 micro con diferentes horas de molienda calcinados a 600 grados centígrados

En esta gráfica se ve de manera muy clara los cambios que se producen al aumentar el tiempo de molienda, la mejora en la agudeza de los picos de manera general, haciendo remarcables la desaparición de los valles de los picos de los ángulos; 45,5/52/57/66,5 que vienen a ser niobio, y niobato de sodio que no ha reaccionado correctamente con los demás reactivos.

Esta gráfica nos muestra que el niobato de sodio necesita de una activación mecánica para la facilidad de reacción con el resto de reactivos. Además de que las muestras con más horas, son prácticamente KNN al 100%.

5.5.3.2 Material con Nb_2O_5 nano

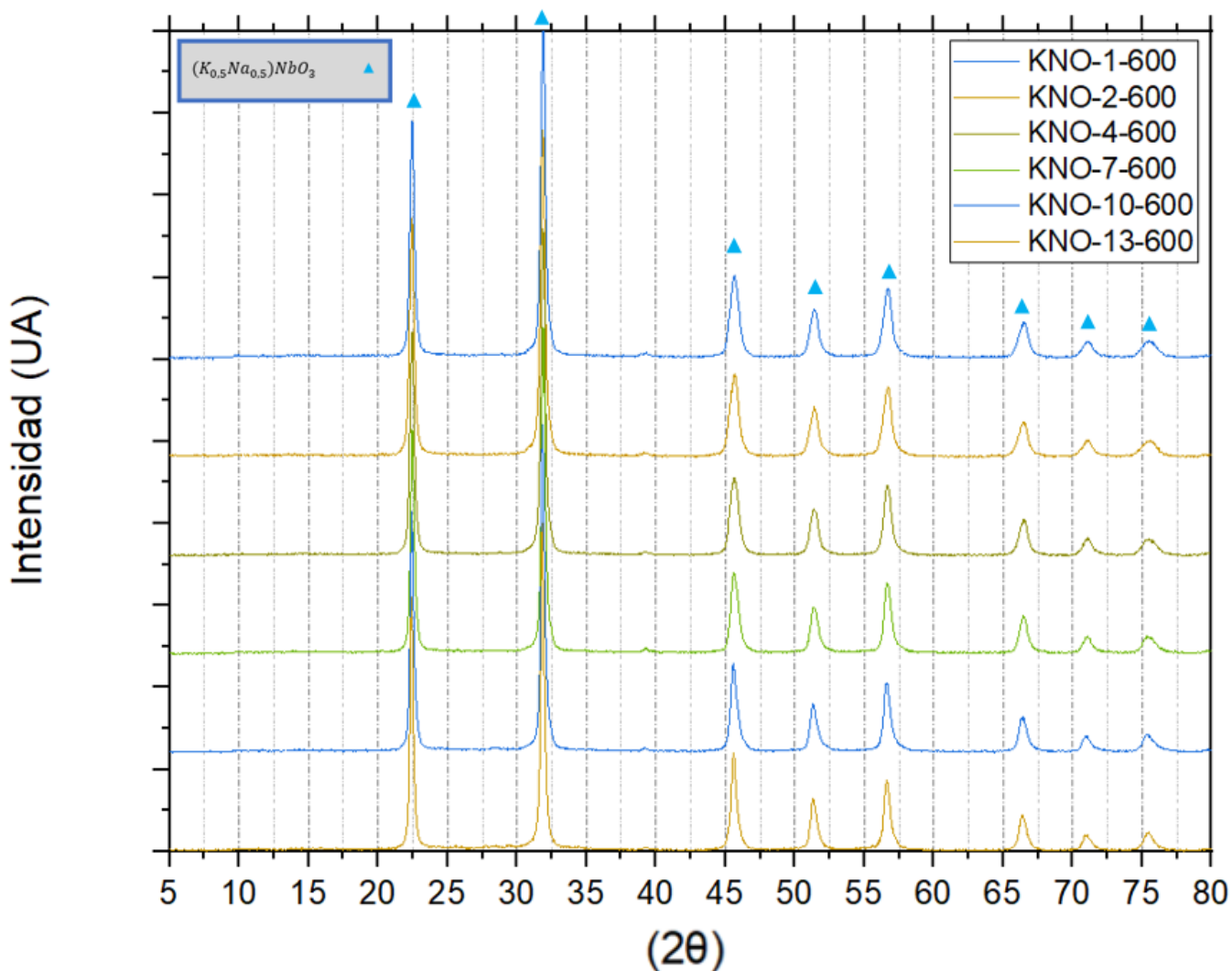


Figura 49. Stack de difractogramas de mezcla KNO con diferentes horas de molienda calcinados a 600 grados centígrados

En esta gráfica se ve algo parecido a la gráfica con Nb_2O_5 micro, aunque con una muy menor diferencia entre resultados, haciendo a la vista de rayos X casi igual todas las muestras.

Todos los picos desaparecen excepto los que buscamos, algo que demuestra que para esta muestra no se necesita de un tiempo de molienda alto para conseguir el objetivo de mejorar la fabricación del material, a nivel de composición.

Tanto las muestras preparadas a partir de Nb_2O_5 micro, Nb_2O_5 nano, reaccionan casi completa, o completamente hacia la estructura que buscamos, donde aparecen picos agudos y ordenados en los difractogramas en los ángulos: 22,5/ 32/ 45,5/ 51,5/ 57/ 66,5/ 71/ 75,5

5.6 ATD de las muestras

Un ATD es una prueba de calcinación donde la muestra se somete a un calentamiento controlado en una máquina capaz de calcular lo endotérmica o exotérmica que es la reacción en cada momento, además de estar pesando la muestra en todo momento.

5.6.1 Muestras con material Nb_2O_5 micro

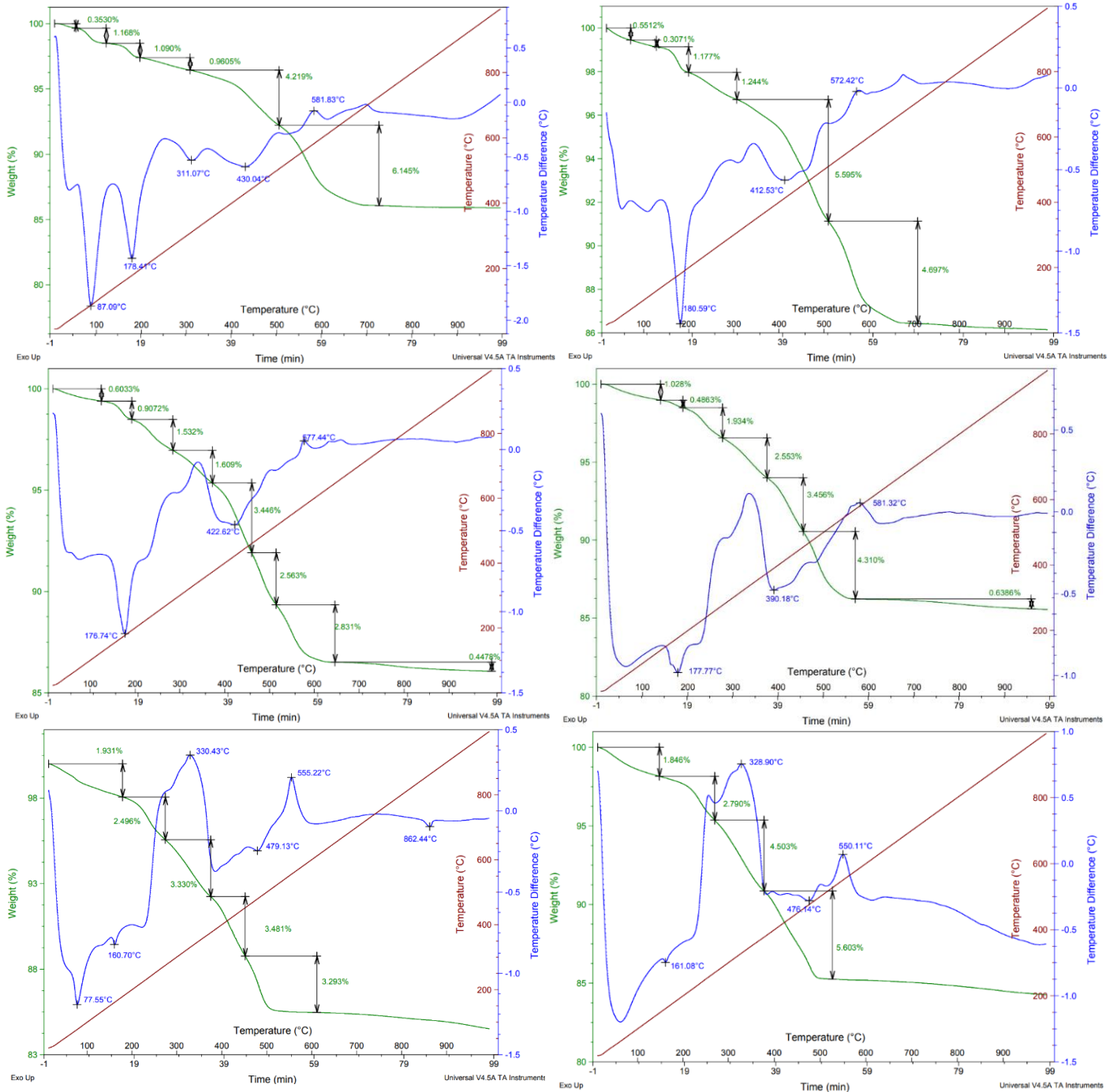


Figura 50. ATD de las muestras con material Nb_2O_5 micro con 1,2,4,7,10, y 13 horas de molienda en orden de lectura

En las gráficas de las ATD, donde la línea verde muestra el porcentaje en peso, y la línea azul muestra la absorción o expulsión de energía térmica de la muestra.

5.6.2 Muestras con material Nb_2O_5 nano

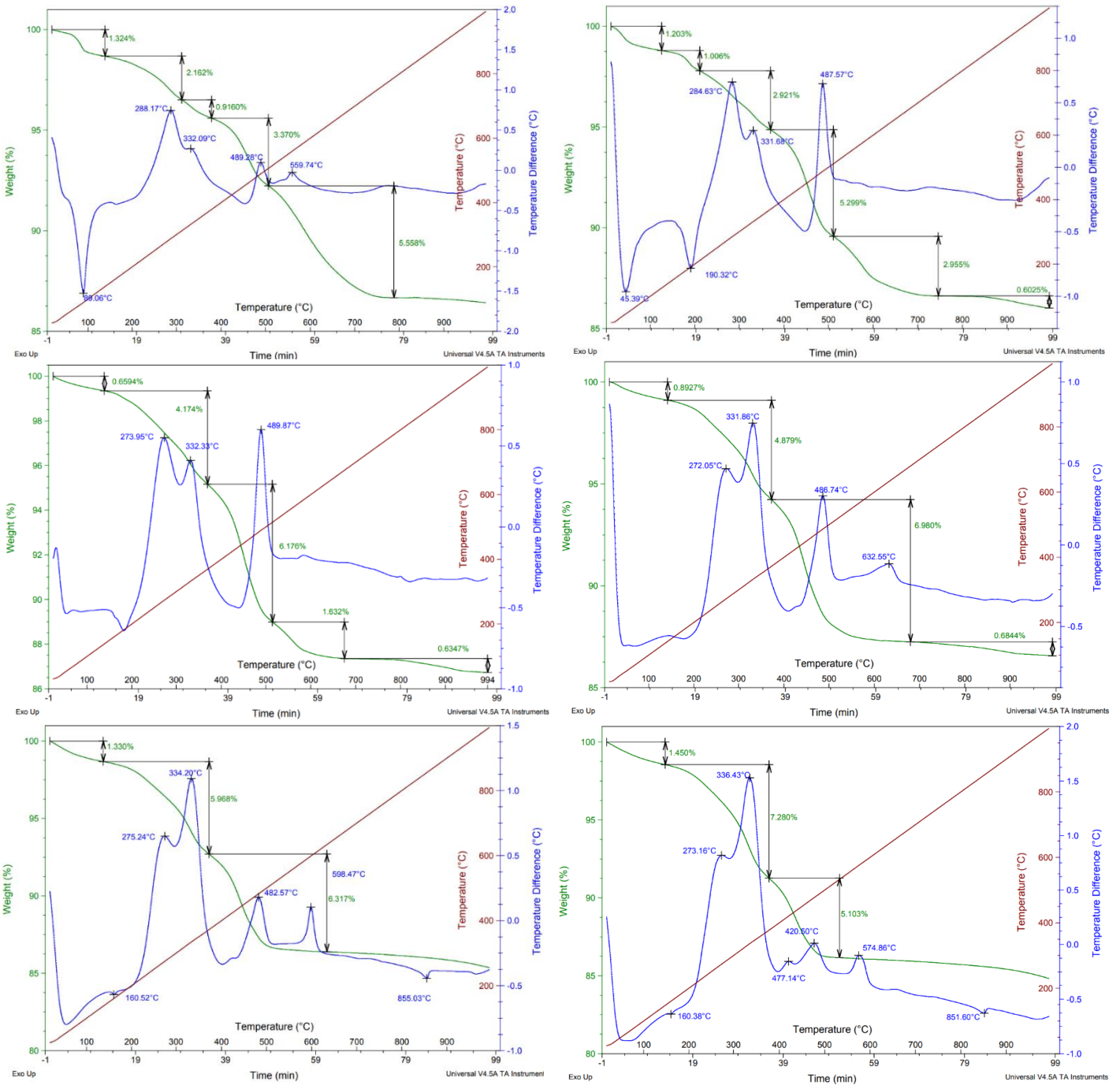


Figura 51. ATD de las muestras con material Nb_2O_5 nano con 1,2,4,7,10, y 13 horas de molienda en orden de lectura

Podemos ver que a medida que el tiempo de molienda aumenta se producen las reacciones térmicas a menos temperatura, además de reducir su peso en misma proporción a menos temperatura, también se puede ver que no hay cambios significativos, en la pérdida total de peso cuando sobrepasa los 700 grados, en ninguna de las muestras, asimismo, las temperaturas utilizadas en este trabajo de 400, 500, y 600 grados centígrados, sí que influye el tiempo de molienda, y mucho, fijándonos en la pérdida de masa del material, indicando una reacción más completa que reacciona con cada temperatura, además así se ve reflejado en los difractómetros realizados, al igual que ocurre con el material con Nb_2O_5 micro.

Teniendo en cuenta los resultados de los difractogramas, los tamaños de partícula y microestructura de los polvos después de la molienda, y el ATD de todas las muestras se escogen dos de las muestras con mayores posibilidades de éxito, una de Nb_2O_5 micro, y otra de Nb_2O_5 nano, para su conformado y sinterizado en una pieza final.

5.7 Elección de muestras para prensar

Ante estos resultados se escogió la mejor muestra con el material Nb_2O_5 micro, y la mejor muestra con el Nb_2O_5 nano, fijándonos tanto en; las difracciones de rayos X, el ATD de las muestras, como en la microestructura y tamaño de partícula del polvo antes de ser calcinado.

Se ha seleccionado del material Nb_2O_5 micro el material con 7 horas de molienda, y 600 grados de temperatura de calcinación, denominado en las tablas como KMO-7-600. También se ha seleccionado en el caso del material Nb_2O_5 nano, la muestra con 1 hora de molienda y 600 grados de temperatura de calcinación, denominado en las tablas como KNO-1-600.

Tipo de niobio	Material seleccionado
Nb_2O_5 micro	KMO-7-600
Nb_2O_5 nano	KNO-1-600

Tabla 16. Tabla de la selección de materiales para su prensado

Además de tener en cuenta la “calidad” de estos materiales con las pruebas a las que se somete el material, también se tiene en cuenta su viabilidad a la hora de producir estos, es decir el menor tiempo de molienda, alcanzando así un compromiso entre viabilidad-sostenibilidad, y propiedades.

5.8 Prensado y sinterizado

Para llevar a cabo el prensado se utiliza la prensa PM-15 expuesta en la figura 26, y lista de especificaciones en la tabla 15 de este documento, se utiliza una prensa uniaxial con preformas de 1 centímetro de diámetro con forma de cilindro para ambas muestras, además de calcular el peso exacto de material para que la altura final de este, sea de 1 milímetro.

Este prensado tiene en todas ellas las siguientes características:

- Diámetro del troquel: 10 milímetros
- Fuerza ejercida: 6,86 kilo Newtons
- Presión ejercida: 87,34 MPa

Tras este proceso de prensado las muestras toman una forma cilíndrica con un espesor muy reducido, alrededor de los 1,2 milímetros, y un diámetro idéntico al troquel, la masa utilizada para llegar a estas condiciones en verde es de unos 0,22 gramos contando pérdidas reales de 0,02 gramos en el troquel con lo que tenemos una densidad aproximada de 2,2 gramos/cm³.

Con las muestras adoptando esta preforma van directamente al horno para sufrir un proceso de sinterización que consta en una parte de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 1050 grados centígrados con una velocidad de calentamiento de 5 grados/minuto, hasta alcanzar los 1050 grados donde mantendrá la temperatura durante 2 horas, tras este proceso comienza el enfriamiento, el cual se produce a 5 grados/minuto hasta temperatura ambiente.

Para tener una información extra se visualiza el material previo al prensado mediante un microscopio electrónico para poder relacionar su los resultados con la microestructura previa del material.

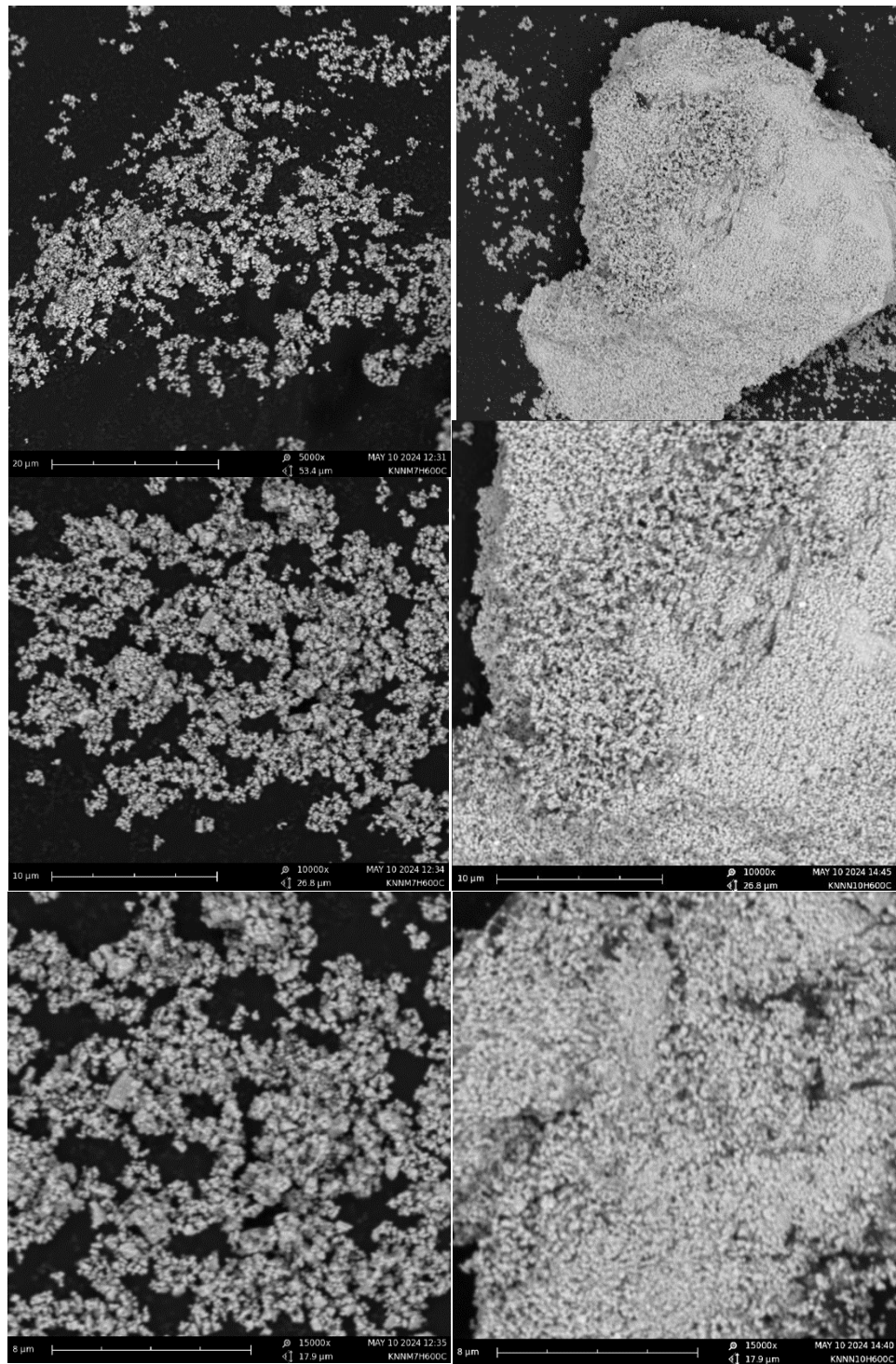


Figura 52. Microestructura previa a la sinterización de KMO-7-600 a la izquierda, y de KNO-1-600 a la derecha

La microestructura es notablemente diferente tras la calcinación en el caso del KMO-7-600 la calcinación ha sido uniforme y el material no presenta aglomeraciones, sin embargo, en la muestra KNO-1-600, la microestructura está formada por grandes aglomerados distantes entre sí, lo que puede provocar un mal; conformado, sinterizado, y finalmente, unas malas propiedades mecánicas, piezoeléctricas o presentar una densidad excesivamente baja.

El valor diferencial que vamos buscando es el de la densidad, una pieza con mayor densidad tiene mejores valores a nivel mecánico y en muchas ocasiones a nivel piezoeléctrico, característica que también se quiere aumentar.

Muestras sinterizadas	KMO-7-600	KNO-1-600	KNN-KCN (71)
Densidad (g/cm^3)	3,68	2,27	4,40
Densidad relativa (%)	79,5	49	95

Tabla 17. Densidad absoluta y relativa obtenida de las muestras escogidas

Los resultados son muy distintos, siendo la densidad de la pieza KNO-1-600 muy baja para obtener sus propiedades mecánica o piezoeléctricas, aunque se observará su microestructura en una rotura. El KMO-7-600, esta pieza final se somete a un ensayo mecánico a flexión biaxial, y a una medición de sus propiedades piezoeléctricas, comenzando por el d_{33} , la cual es la propiedad más fácil y rápida de medir. Tras el sinterizado de esta pieza las medidas se redujeron alrededor de un 20%, tanto en grosor como en diámetro. Teniendo la pieza final unas medidas aproximadas de; 8 milímetros de diámetro, y 1 milímetro de espesor.

Se producen varias piezas bajo el mismo método y condiciones para poder tener varias medidas de sus características, y así, poder reflejar valores reales en cuanto a propiedades del material se refiere.

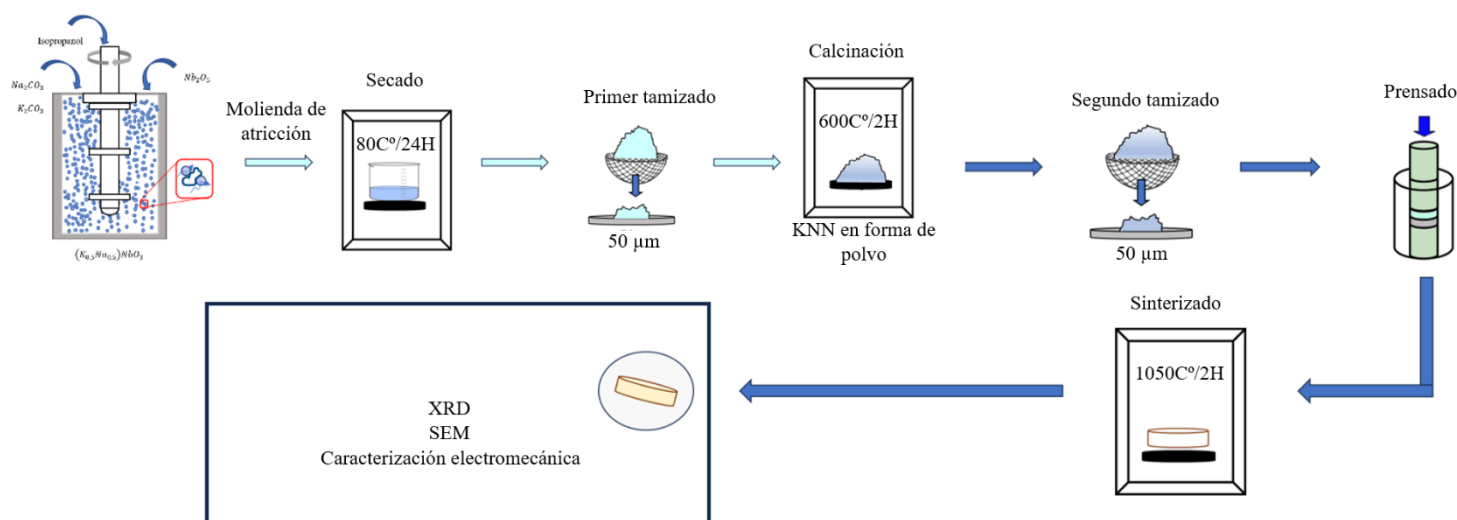


Figura 53. Esquema de producción y estudio de KNN en este trabajo

5.9 Propiedades piezoeléctricas

Una de las características fundamentales de estos materiales son sus propiedades piezoeléctricas, para medirlas se llevan a cabo una serie de pasos, bien explicados al final del apartado 3 de este documento.


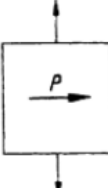
El efecto piezoeléctrico directo e inverso y las propiedades del material que describen este efecto están estrechamente relacionados. depende de la simetría de anisotropía del material y depende de las direcciones en las que la electricidad, campo, y fuerza mecánica se aplican, así como, en qué zona del material se miden las respuestas del material. Los piezoeléctricos son materiales anisotrópicos. Por lo tanto, las ecuaciones constitutivas mencionadas anteriormente deben tomar notación tensorial para tener una representación tridimensional adecuada de la piezoelectricidad del material (3).

Como los piezoeléctricos son anisotrópicos, y las fuerzas mecánicas y el campo eléctrico son tensores, todas las constantes físicas son cantidades tensoriales, lo que requiere el uso de tensores (1). De esta manera, la descripción completa (linealizada) del comportamiento eléctrico, elástico y piezoeléctrico, se puede dar en notación matricial, compuesta de diferentes valores y coeficientes.

La matriz reducida contiene; 2 valores de permitividad dieléctrica independiente (ϵ_{11}^T , y ϵ_{33}^T), 3 coeficientes piezoeléctricos independientes (d_{15} , d_{31} , y d_{33}), y 5 coeficientes elásticos independientes, que son: s_{11}^E , s_{12}^E , s_{13}^E , s_{33}^E , y s_{44}^E , teniendo otro coeficiente, dependiente de 2 de estos, el $s_{66}^E = 2(s_{11}^E - s_{12}^E)$ (3). La matriz final se vería de la siguiente manera:

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \\ D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11}^E & s_{12}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} \\ s_{12}^E & s_{11}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} \\ s_{13}^E & s_{13}^E & s_{33}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & \epsilon_{11}^T & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 & 0 & \epsilon_{11}^T & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon_{33}^T \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \\ E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$

Figura 54. Matriz reducida para cerámica ferro-piezoelectrica polarizada. Los colores representan cada uno de los elásticos (3)

<p>Longitudinal operation mode (L)</p> 	$ \begin{pmatrix} S_3 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} s_{33}^E & d_{33} \\ d_{33} & \epsilon_{33}^T \end{bmatrix} \begin{pmatrix} T_3 \\ E_3 \end{pmatrix} $	<p>d_{33}, la deformación, y el campo eléctrico están en la misma dirección, la número 3, por lo tanto Paralelo están paralelos a la polarización</p>
<p>Transverse operation mode (T)</p> 	$ \begin{pmatrix} S_1 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11}^E & d_{31} \\ d_{31} & \epsilon_{33}^T \end{bmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ E_3 \end{pmatrix} $	<p>d_{31}, el campo eléctrico es paralelo a la polarización, en la dirección 3, y la la deformación es perpendicular a esta, tomando la dirección 1</p>

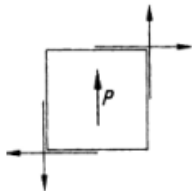
<p>Shear operation modes</p> 	$\begin{pmatrix} S_5 \\ D_1 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} s_{55}^E & d_{15} \\ d_{15} & \varepsilon_{11}^T \end{bmatrix} \begin{pmatrix} T_5 \\ E_1 \end{pmatrix}$	<p>d_{15}, el campo eléctrico es perpendicular a la polarización, que corresponde con la dirección 1, y las correspondientes deformaciones, tienen lugar en vértices opuestos, siendo el centro, el eje perpendicular.</p>
--	--	---

Tabla 18. Tabla de constantes piezoeléctricas, con ejemplo de la misma, integración en la fórmula con las demás variables, y breve explicación.

Las muestras de este trabajo en concreto ha sido comprobada su piezoelectricidad bajo el enfoque cuasiestático, obteniendo su constante piezoeléctrica d_{33} , midiendo la piezoelectricidad de manera directa, es decir, la pieza se somete a una tensión controlada y se miden la intensidad, o señal, eléctrica que esta transmite debido a esta, para medir la carga liberada por la muestra analizada, se compara con una de referencia. muestra, de un coeficiente piezoeléctrico conocido, bajo la aplicación de una frecuencia relativamente baja (100 Hz), aplicando una fuerza mecánica senoidal. Este es el método más utilizado ya que existen varios dispositivos comerciales. que proporcionan una lectura directa del coeficiente de carga. Un coeficiente comúnmente utilizado para comparar los materiales piezoeléctricos de una manera rápida y sencilla.

En este trabajo se polarizaron varias muestras KMO-7-600, y la media de los valores obtenidos es de $d_{33} = 60 \text{ pC/N}$, un valor esperado por su densidad todavía baja en relación a la densidad relativa de este material, por lo que debe optimizarse más este proceso para hallar un compromiso entre facilidad de producción, y resultados y propiedades piezoeléctricas, como ya se dijo en la introducción, el KNN con el d_{33} más alto hasta la fecha es de 127 pC/N (62), aunque su proceso de producción dista mucha de la facilidad y sencillez por el que está hecho estas muestras, siendo así, y teniendo en cuenta que ligeros cambios en los parámetros de producción de este material, merece la pena, tratar de optimizar aún más los tiempos de molienda, temperaturas de calcinación y sinterización, para tratar de mejorar estos resultados bajo este mismo procesamiento.

5.10 Ensayo a flexión

Las mediciones mecánicas se toman después de retirar suavemente el electrodo de las muestras polarizadas para excluir su efecto sobre los resultados. Las superficies de los discos son pulidas cuidadosamente usando suspensión de diamante de 8, 6, 3 a $1 \mu\text{m}$ sobre tela de

nailon. Se obtuvo una superficie similar a un espejo. El procedimiento se realizó con una baja presión para minimizar cualquier efecto de pulido en la microestructura de las muestras.

Cuando un cuerpo que está sometido a una carga externa es seccionado, hay una distribución de fuerza que actúa sobre el área seccionada que mantiene cada segmento del cuerpo en equilibrio. La intensidad de esta fuerza interna en un punto del cuerpo se denomina esfuerzo.

El esfuerzo normal de un material, es el resultado de dividir una carga axial (P) con el área de la sección transversal. (72)

$$\sigma = \frac{P}{A}$$

Ecuación 4. Fórmula del esfuerzo normal. Fuerza dividida sobre el área

El esfuerzo dado que es una fuerza dividida sobre un área, sus unidades según el sistema internacional (SI), la fuerza se denota en Newton (N) y el área en metros cuadrados (m²), expresándose en N/m², o Pascal (Pa), nosotros lo expresaremos en $\frac{N}{mm^2} = \text{MPa} = 10^6 \text{ Pa}$.

Cuando se aplica una fuerza a un cuerpo, ésta tiende a cambiar la forma y tamaño del cuerpo. A estos cambios se les llama deformación y ésta puede ser visible o prácticamente inadvertida si no se emplea el equilibrio apropiado para hacer mediciones precisas (72).

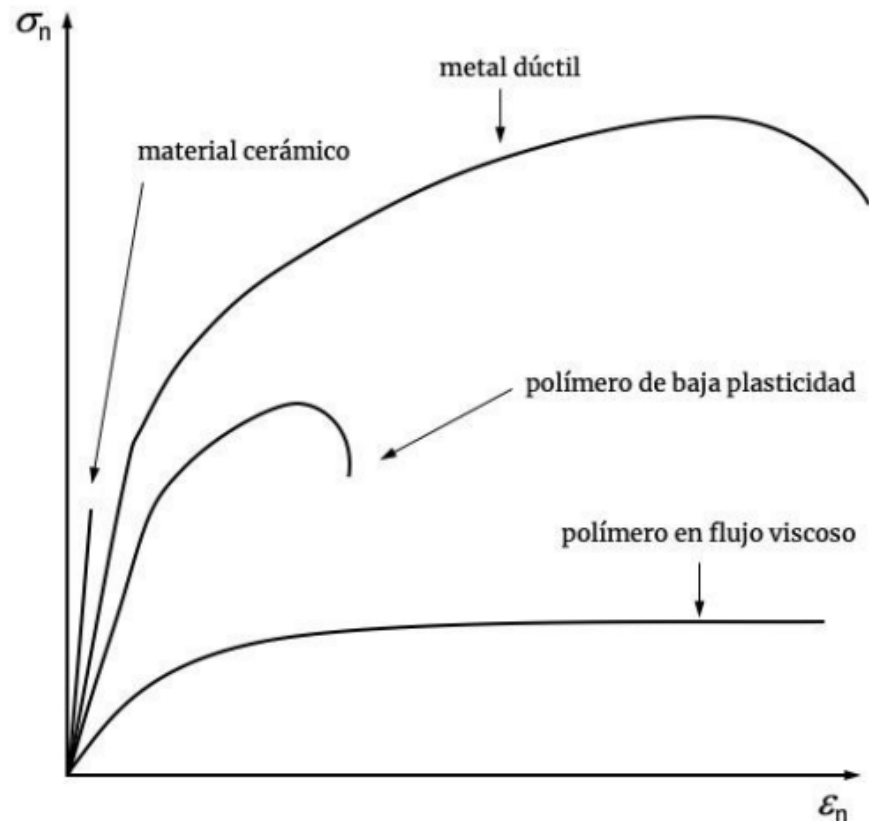


Figura 55. Diagrama esfuerzo deformación tipo en diferentes tipos de materiales (73)

Nuestro material al ser un material cerámico puro tiene una gráfica similar a la de los materiales cerámicos tipo, es un material que se deforma muy poco, y que cuando se hace la fuerza suficiente para empezar a deformarlo (normalmente alta), esta tiene un límite muy pequeño, es decir, el material se quiebra con una deformación muy baja en comparación con los otros tipos de materiales, polímeros o metales.

La relación entre el tamaño de los defectos y las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos es crucial para determinar su rendimiento y durabilidad. En general, los defectos más grandes tienden a debilitar los materiales cerámicos, ya que actúan como puntos de concentración de tensiones que pueden provocar fracturas bajo cargas aplicadas.

Para este trabajo se llevaron 10 ensayos a 10 diferentes piezas del material KMO-7-600 sinterizado, y la media de los resultados obtenidos fue de $\sigma = 80 \text{ MPa}$, algo todavía bajo para un uso seguro de este material, ya que estos materiales están en constante tensión por el uso intrínseco que se les da como materiales piezoeléctricos que son, en los dispositivos electrónicos.

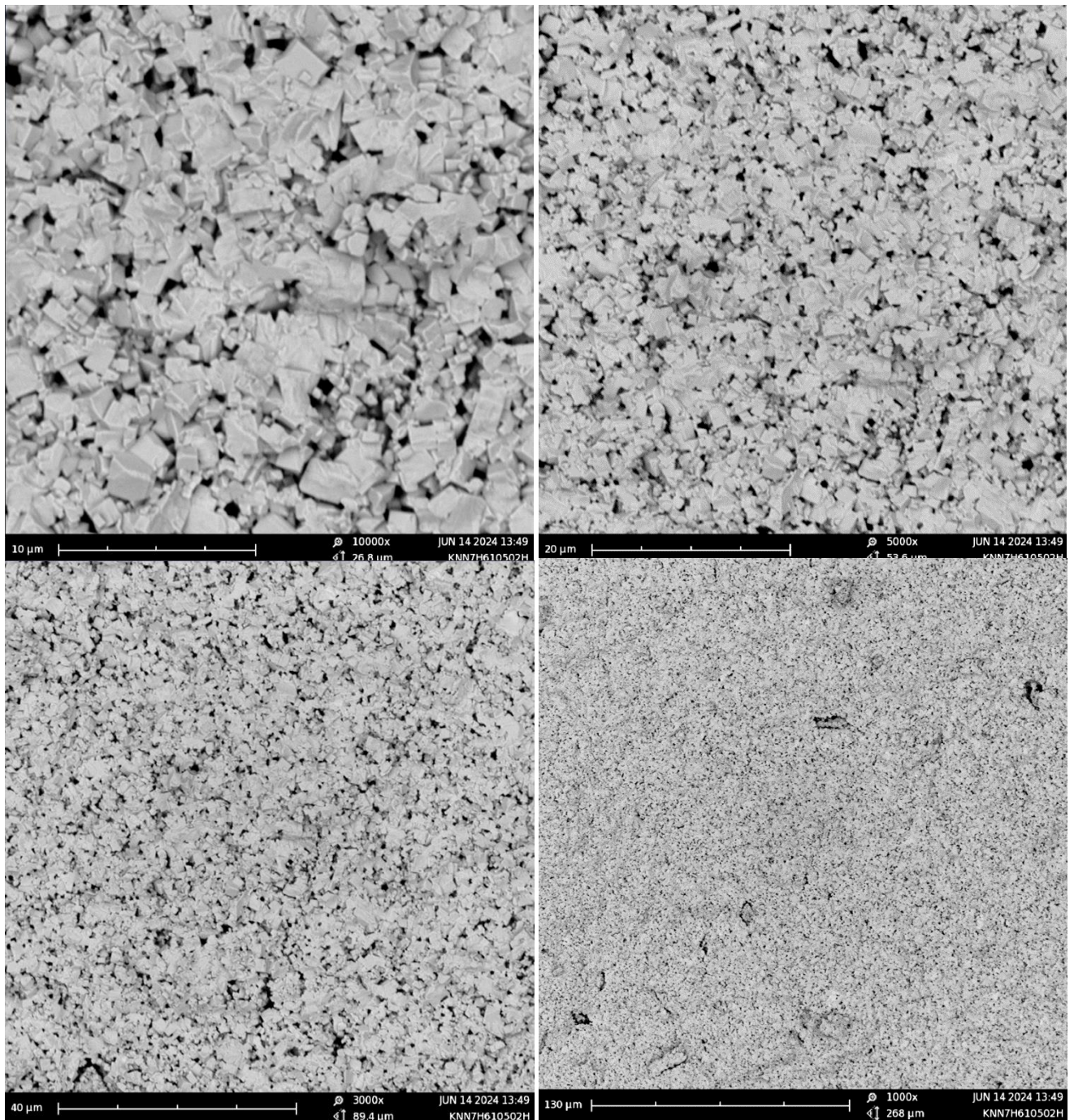


Figura 56. Microestructura de una fractura del material KMO-7-600 sinterizado en una pieza

Las imágenes muestran un material uniforme y con pequeños defectos. A continuación se muestran fotos de microscopio de la fractura del material que no se han estudiado sus propiedades por tener una densidad excesivamente baja, el KNO1-1-600 sinterizado:

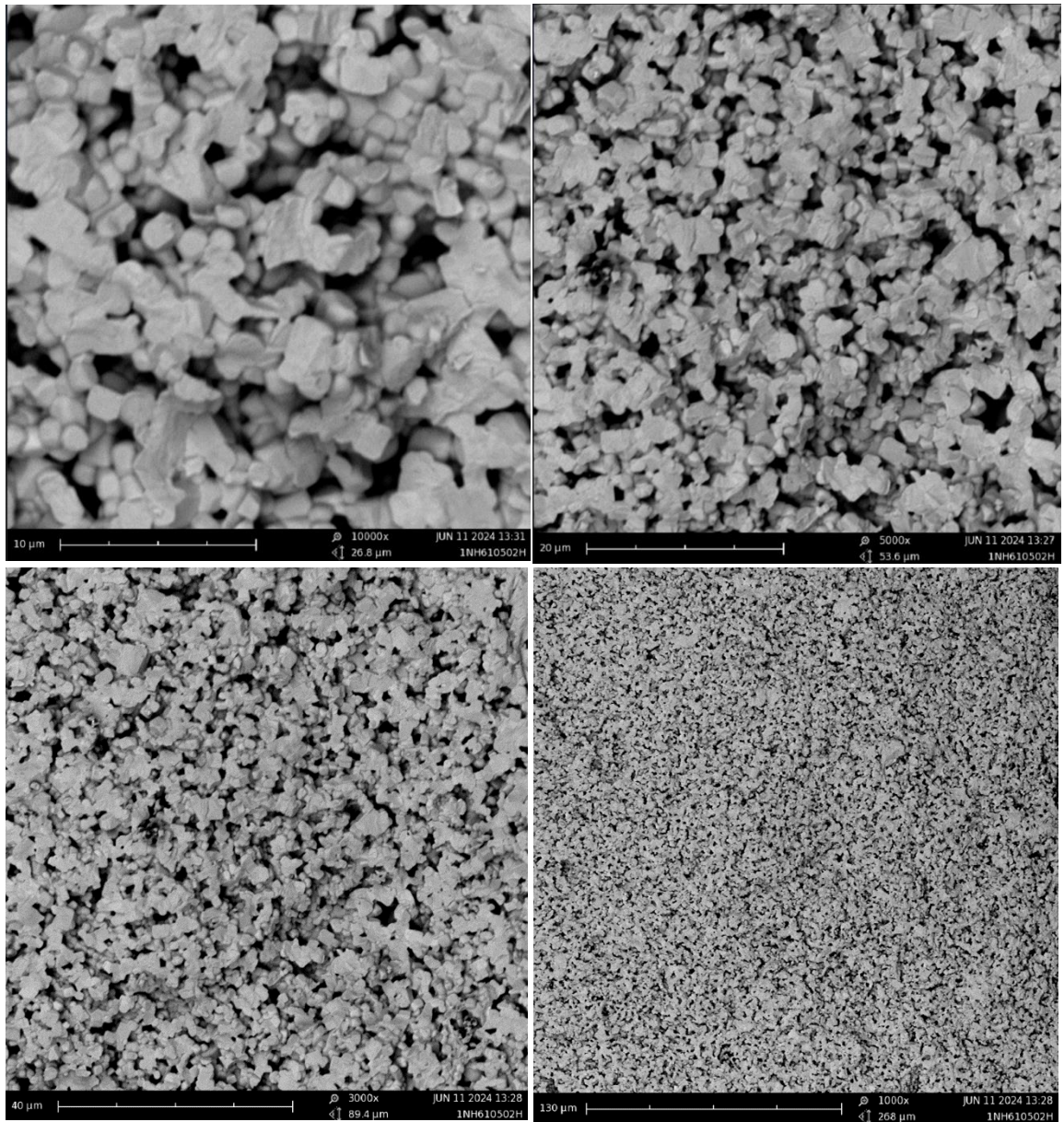


Figura 57. Microestructura de una fractura del material KNO-1-600 sinterizado en una pieza

6. Conclusiones

Observando los resultados obtenidos en este trabajo de investigación sobre el procesamiento del material eco-piezocerámico, KNN, podemos sacar las siguientes conclusiones:

- Se ha obtenido una pieza final de KNN en forma de pastilla, bajo el método de prensado axial, con unas valores de resistencia mecánica a flexión biaxial de 80 MPa, y unas propiedades piezoeléctricas de $d_{33} = 60$ pC/N.
- Se ha optimizado la temperatura de calcinación para este material, dejando una ventana estrecha para su mejor optimización, la cual es de 600 grados centígrados durante 2 horas.
- Al igual que en muchos artículos se demuestra aquí también la necesidad de activación mecánica del niobato de sodio para su mejor reacción con el resto de reactivos, dejando un material final más puro.
- El tiempo de molienda no influye; a nivel de composición (con calcinación a 600 grados/2 horas), o de tamaño de grano antes de la calcinación, en las muestras que contienen Nb_2O_5 nano como reactivo, aunque si lo hacen en la pérdida de peso a esa temperatura reflejado en los ATD.

Como conclusiones generales del material KNN, es que es un material muy delicado a la hora de trabajar con él, debido a su poca reproducibilidad, sus muchas desventajas, y puntos críticos en su producción, comenzando por la elección de reactivos, como en este caso, Nb_2O_5 micro y Nb_2O_5 nano, que han tenido unos resultados tan dispares, también es crítica la temperatura y tiempo de sinterización como ya ha sido demostrado en otros trabajos relacionados con este material, además de estas pegas, o desventajas, si se miran los trabajos previos del KNN ninguno usa una temperatura de calcinación efectiva, o óptima, menor a 700°C, cosa que puede ser falta de más estudio sobre este material, ya que se ha conseguido una pieza final con unas propiedades decentes, y suficientes para seguir optimizando este método, con una temperatura de calcinación de 600°C, haciendo reaccionar todo el material a una composición de KNN, según los difractograma obtenidos. En mi opinión todavía quedan muchas cosas que estudiar sobre este material, y que optimizar para su uso esté a nivel extendido entre los fabricantes de piezas de este tipo de materiales.

7. Futuras líneas de investigación

En este material, las futuras líneas de investigación son las siguientes:

- Optimizar para las muestras KMO el tiempo de molienda, estando probablemente con este tipo de molienda, en tiempos de entre 7 y 11 horas aproximadamente.
- Optimizar la presión en el prensado, en este trabajo se utilizan 87,34 MPa, sin tener datos de si la presión óptima, está por encima, o debajo, de este valor.
- Crear piezas de diferente diámetro, para comprobar su reproducibilidad, así como si sus propiedades varían bajo este método con diferentes diámetros.
- Optimizar la temperatura de sinterizado. En este trabajo no se estudia la temperatura de sinterizado, algunos trabajos ya lo hacen, aunque sin mucho éxito, la literatura en este aspecto es densa, además de tener varios métodos de sinterizado.
- Comprobar si la temperatura de calcinación de 600°C es la óptima para este material, o si requiere de mayor o menor temperatura.
- Reproducir este material con otras formas de conformado similares, tipo; prensado isostático en frío, prensado isostático en caliente, extrusión, etcétera.
- Dopar al material de manera efectiva para mejorar sus propiedades piezoeléctricas y mecánicas, para su mejor aplicación en los diferentes dispositivos.
- Estudiar la resistencia a la fatiga y la durabilidad del KNN bajo ciclos de carga repetitiva y en diferentes condiciones ambientales para asegurar su viabilidad a largo plazo en aplicaciones prácticas.
- Crear modelos teóricos y realizar simulaciones por computadora para predecir el comportamiento de KNN bajo diferentes condiciones de operación, ayudando a guiar experimentos y optimizar diseños.

8. Presupuesto

8.1 Precios unitario de equipos

En este apartado se muestran los precios unitarios de los aparatos utilizados en este proyecto.

Aparatos utilizados en el proyecto	
Difractómetro de rayos X	50.000 €
Molino de atricción	690,16 €
Tamizadora	2.140 €
Zetasizer Ultra	47.500 €
Microscopio electrónico de barrido NanoSEM 230	53.900 €
Shimadzu Auto Graph AG-X5kN	23.000 €
Horno de sinterizado	2.911,11 €
Microscopio electrónico de barrido	34.445 €
Medidor D33 (cuasiestático) YE2730A	2.000 €
Precio total (Aparatos)	216.586,27 €

Tabla 19. Precio unitario de los aparatos utilizados

8.2 Precio de materias primas

Reactivos utilizados	
<i>Carbonato de potasio</i> (K_2CO_3) [500g]	61,60 €
<i>Carbonato de sodio</i> (Na_2CO_3) [500g]	62,90 €
<i>Pentaóxido de niobio micro</i> (Nb_2O_5) [500g]	114 €
<i>Pentaóxido de niobio nano</i> (Nb_2O_5) [100g]	191 €
Precio total (Materias primas)	429,50 €

Tabla 20. Precio de materias primas (74)

Comprando estos reactivos tendremos para producir 684,93 gramos de material KMO, y 136,99 gramos de material KNO, si suponemos que no tenemos pérdida de reactivo

Siendo el reactivo limitante en ambas composiciones para la preparación de material es el pentaóxido de niobio (Nb_2O_5).

8.3 Coste de mano de obra

Para calcular el coste de la mano de obra se revisa la ley actual en el BOE. Se tiene como retribución mínima anual para este tipo de trabajo, expuesto en el Boletín Oficial del Estado (BOE) del 9 de enero de 2023, de la Dirección General de Trabajo, por la que se registra y publica la revisión salarial para el año 2023 y las correspondientes tablas salariales del VIII Convenio colectivo nacional de universidades privadas y centros de formación de postgraduados. (75)

Por tanto, fiándonos en la tabla de grupo I de docentes e investigadores, y en la casilla de personal investigador de nivel I en 2023 es de 33.842,37 €, Asumiendo las horas de trabajo estipuladas para una jornada completa, determinadas por el artículo 18 del BOE-A-2019-13119, son de 1685 h/año. Se obtiene que el coste por hora es de 20,08 €.

Teniendo el coste de mano de obra por hora, queda calcular el número de horas que se ha trabajado en la parte experimental, se calcula que se ha estado unas 20 horas, de media por semana, durante 16 semanas, esto hace un total de 320 horas.

Mano de obra	
Precio por hora	20,08 €/hora
Horas totales	320 horas
Precio total (mano de obra)	6427,04 €

Tabla 21. Coste de mano de obra

8.4 Costes indirectos

En este trabajo también tenemos costes indirectos, tales como el coste de la electricidad, o el coste de la depreciación de los equipos.

En este trabajo no se calcula la depreciación de los equipos utilizados, además algunos de ellos tienen una depreciación mínima, tales como; el microscopio electrónico de barrido, el Zetasizer Ultra, o el difractor de rayos X.

Debido a esto, aquí solo se calculan los gastos de electricidad del proceso de preparación.

El coste de medio de 1 kW*h es de 0,1383€ de media en España . En nuestro gasto de electricidad, el mayor gasto lo supone sin lugar a dudas el horno de sinterizado, su potencia es de 3,3 KW, y está en funcionamiento durante unas 17 horas, contando con que hace uso de la energía solo un 30% del tiempo su coste unitario supone: 2,33€. Este gasto se supone que es para realizar el proceso de preparación una sola vez, este es realizado unas 15 veces desde el comienzo del proceso experimental.

De la misma manera que se calcula el gasto del horno de sinterizado, se calculan los gastos de iluminación, y de los demás procesos.

Costes de electricidad	
Horno de sinterizado	34,92 €
Iluminación	13,84 €
Molienda	8,66 €
Otros costes de luz e imprevistos	100 €
Precio total (Costes indirectos)	157,42 €

Tabla 22. Costes indirectos

8.5 Coste total de investigación

Coste total	
Coste aparatos	216.586,27 €
Coste materias primas	429,50 €
Coste mano de obra	6427,04 €
Costes indirectos	157,42 €
Coste total de investigación	223.598,79€

Tabla 23. Presupuesto final de investigación

9. Impacto medioambiental

En este estudio, se logra la sinterización de una pieza mediante el método de prensado axial de un material eco-piezocerámico, libre de plomo, lo cual es un aspecto crucial debido al considerable impacto medioambiental y a la salud que el plomo conlleva.

La exposición al plomo puede ocurrir a través de la ingestión de alimentos y agua potable contaminados, así como de manera involuntaria, por ejemplo, al ingerir partículas de pintura con plomo o polvo del suelo. Además, el 95% del plomo inorgánico se absorbe por inhalación. Este elemento químico es tóxico, denso y acumulativo, afectando tanto a los seres humanos como a otros organismos vivos, y puede introducirse en las cadenas alimenticias.

En la actualidad, la ingesta de plomo se ha reducido gracias a los controles establecidos por la normativa industrial, lo que ha disminuido el riesgo de exposición. Sin embargo, el plomo sigue siendo un metal peligroso que puede causar diversos efectos negativos, tales como:

- Alteraciones en la biosíntesis de hemoglobina y anemia
- Incremento de la presión arterial
- Daño renal
- Abortos y abortos espontáneos
- Trastornos del sistema nervioso
- Daño cerebral
- Disminución de la fertilidad en hombres
- Reducción del aprendizaje y problemas de comportamiento en niños

Las personas pueden estar expuestas al plomo en su lugar de trabajo o en su entorno a través de:

- La inhalación de partículas de plomo producidas por la combustión de materiales que contienen este metal (como durante actividades de fundición, reciclaje, decapado de pintura con plomo, o el uso de combustible de aviación con plomo).
- La ingestión de polvo, agua o alimentos contaminados con plomo (por ejemplo, agua canalizada por tuberías de plomo o alimentos envasados en recipientes esmaltados o soldados con plomo). (76)

Asimismo, existen otras vías de exposición, como el uso de ciertos cosméticos.

Por estos motivos, la eliminación del plomo de los materiales cerámicos piezoeléctricos es un paso razonable y acorde con la necesidad de reducir la toxicidad y la contaminación ambiental asociadas a este metal. Además, los materiales alternativos

utilizados en estos cerámicos piezoeĺctricos presentan un riesgo ḿnimo en su manipulaci3n y uso industrial.

10. Referencias

1. **Nye, J. F.** Oxford University Press. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. [Online] Mayo 16, 1985. <https://goo.su/6LusGnI>.
2. **Newnham, Robert E.** Springer Link. *Structure-Property Relations*. [Online] 1975. <https://goo.su/ufHHdbX>.
3. **Mureddu, Marzia.** Università degli Studi di Sassari. *Sustainable development of high sensitivity piezoelectric ceramics in the BCZT system for applications in bio-devices*. [Online] Junio 25, 2024. <https://goo.su/hhVtOuU>.
4. **Wenwu Cao, y Clive A. Randall.** ScienceDirect. *Grain size and domain size relations in bulk ceramic ferroelectric materials*. [Online] <https://goo.su/CrGD15C>.
5. **Setter, Nava.** Taylor and Francis Online. *What is a ferroelectric—a materials designer perspective*. [Online] Agosto 28, 2016. <https://goo.su/ZyWEj>.
6. **Kosuke Tsuji, Zhongming Fan, Sun Hwi Bang, Sinan Dursun, Susan Trolier-McKinstry, Clive A. Randall.** ScienceDirect. *Cold sintering of the ceramic potassium sodium niobate, (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃, and influences on piezoelectric properties*. [Online] Enero 2022. <https://goo.su/NsA9>.
7. **Haertling, Gene H.** The American Ceramic Society. *Ferroelectric Ceramics: History and Technology*. [Online] Diciembre 21, 2004. <https://goo.su/OhygCX>.
8. **G. Robert, D. Damjanovic, y N. Setter.** Journal of Applied Physics. *Preisach distribution function approach to piezoelectric nonlinearity and hysteresis*. [Online] Septiembre 1, 2001. <https://goo.su/lBqKRiE>.
9. **Tadej Rojac, Marjia Kosec, Bojan Budic, y Nava Setter.** ResearchGate. *Strong Ferroelectric Domain-Wall Pinning in*. [Online] Octubre 2010. <https://goo.su/Ccfq2>.
10. **Eyraud L., Eyraud P., Rey S., y Troccaz M.** ----- . *Elaboration Process And Study Of Nb-Ni Substituted Pzt Ceramics With High D₃₃ And Epsilon R Coefficients*. [Online] 1992. <https://goo.su/7PIL0>.
11. **Edward F. Alberta, y Amar S. Bhalla.** Academia.edu. *Piezoelectric and dielectric properties of transparent Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x-y}ZrxTiyO₃ ceramics prepared by hot isostatic pressing*. [Online] 2001. <https://goo.su/8L8A5vz>.

12. **Zhenrong Li, Liangying Zhang, y Xi Yao.** ResearchGate. *Dielectric, pyroelectric and piezoelectric properties in $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ system near morphotropic phase boundary.* [Online] Junio 2000. <https://goo.su/hFYo>.
13. **Cheol-Woo Ahn, Si-Yoon Noh, Sahn Nahm, Jungho Ryu, Kenji Uchino, Seok-Jin Yoon, y Jae-Sung Song.** IOPScience. *Low-Temperature Sintering and Piezoelectric Properties of ZnO-Added $0.41Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $0.36PbTiO_3$ - $0.23PbZrO_3$ Ceramics.* [Online] Septiembre 1, 2003. <https://goo.su/P3b5>.
14. **Sandeep Mahajan, Chandra Prakash, O.P. Thakur.** ScieinceDirect. *Piezoelectric properties of $0.5(PbNi_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $0.5Pb(Zr_{0.32}Ti_{0.68})O_3$ ceramics prepared by solid state reaction and mechanochemical activation-assisted method.* [Online] Marzo 5, 2009. <https://goo.su/CJfNTCz>.
15. **Chan-hee Nam, Hwi-Yeol Park, In-Tae Seo, Jae-Hong Choi, Mi-Ri Joung, Sahn Nahm, Hwack-Joo Lee, Young-Heon Kim, y Tae Hyun Sung.** American Ceramic Society. *Low-Temperature Sintering and Piezoelectric Properties of $0.65Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ - $0.35Pb(Ni_{0.33}Nb_{0.67})O_3$ Ceramics.* [Online] Mayo 12, 2011. <https://goo.su/USkOyr>.
16. **Lee, T. G.** European Ceramic Society. *Relation between structure and piezoelectric properties of $(1-x-y)PbZrO_3$ - $xPbTiO_3$ - $yPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics near triple point composition.* [Online] Diciembre 2016. URL No disponible.
17. **Chavarría, Danny Anggel Lagunas.** Riunet.UPV. *ESTUDIO DE CERÁMICAS PIEZOELECTRICAS LIBRES DE PLOMO PROCESADAS POR MICROONDAS.* [Online] Noviembre 2019. <https://goo.su/zdvTz2N>.
18. **Salud, Organización Mundial de la.** *Seguridad química: intoxicación por plomo.* [Online] Agosto 9, 2022. <https://goo.su/IrJie5f>.
19. **Unión Europea.** EUR-Lex. *Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS).* [Online] Febrero 1, 2024. <https://goo.su/KgiL1>.
20. **Hong-liang Du, Shao-bo Qu, Jun Che, Zhi-yi Liu, Xiao-yong Wei, y Zhi-bin Pei.** ScienceDirect. *The effect of composition on microstructure and properties of PNW - PMS - PZT ceramics for high-power piezoelectric transformer.* [Online] Febrero 25, 2005. <https://goo.su/16yqtIR>.

21. **Barbara Malic, Janez Bernard, Janez Holc, Darja Jenko, y Marija Kosec.** ScienceDirect. *Alkaline-earth doping in (K,Na)NbO₃ based piezoceramics.* [Online] 2005. <https://goo.su/FDNh>.
22. **Xiang-cheng Chu, Jun-fei Wu, Long-tu Li, Liang Zhong, y Shi-xi Zhao.** IEEExplore. *Preparation of lead free KNLNTS piezoelectric ceramics by molten salt synthesis and its application.* [Online] Diciembre 8, 2008. <https://goo.su/ZARsSbo>.
23. **Yun-Po Ok, Han-Na Ji, Ki-Soo Kim, Weon-Pil Tai, Jeong-Hyeon Seol, In-Ki Hong, y Jae-Shin Lee.** IOPScience. *Sintering and piezoelectric properties of lead-free (K_{0.38}Na_{0.58}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O₃ ceramics doped with Fe₂O₃.* [Online] 2011. <https://goo.su/q8xD26i>.
24. **Rajan Singh, Kaustubh Kambale, Ajit R. Kulkarni, C.S. Harendranath.** ScienceDirect. *Structure composition correlation in KNN–BT ceramics – An X-ray diffraction and Raman spectroscopic investigation.* [Online] Septiembre 10, 2012. <https://goo.su/FImEem>.
25. **F. Rubio-Marcos, P. Marchet, X. Vendrell, J.J. Romero, F. Rémondière, L. Mestres, J.F. Fernández.** ScienceDirect. *Effect of MnO doping on the structure, microstructure and electrical properties of the (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ lead-free piezoceramics.* [Online] Septiembre 2011. <https://goo.su/MZ8gd>.
26. **Sridevi Swain, Pawan Kumar, Dinesh K. Agrawal, y Sonia.** ScienceDirect. *Dielectric and ferroelectric study of KNN modified NBT ceramics synthesized by microwave processing technique.* [Online] Abril 2013. <https://goo.su/DuUe>.
27. **Ahmad Safari, y Mehdi Hejazi.** SpringerLink. *Lead-Free KNN-Based Piezoelectric Materials.* [Online] Octubre 13, 2011. <https://goo.su/FwSnx>.
28. **Chakkaphan Wattanawikkam, Naratip Vittayakorn, y Theerachai Bongkarn.** ScienceDirect. *Low temperature fabrication of lead-free KNN-LS-BS ceramics via the combustion method.* [Online] Mayo 2013. <https://goo.su/OvxxV>.
29. **G. Shirane, R. Newnham, y R. Pepinsky.** American Physical Society. *Dielectric Properties and Phase Transitions of NaNbO₃ and (Na,K)NbO₃.* [Online] Noviembre 1, 1954. <https://goo.su/PzWAY>.
30. **N. Kumada, T. Kyoda, Y. Yonesaki, T. Takei, y N. Kinomura.** ScienceDirect. *Preparation of KNbO₃ by hydrothermal reaction.* [Online] Octubre 2, 2007. <https://goo.su/H6BKvow>.

31. **P. Vlazan, M. Stoia, M. Poienar, y P. Sfirloaga.** ScienceDirect. *Phase transition behaviour and physicochemical properties of KNbO₃ ceramics.* [Online] Junio 1, 2017. <https://goo.su/ukTQoxM>.
32. **Lumen Chao, Yudong Hou and Mupeng Zheng, Yunge Yue, y Mankang Zhu.** Applied Physics Letters. *Macroscopic ferroelectricity and piezoelectricity in nanostructured NaNbO₃ ceramics .* [Online] Marzo 20, 2017. <https://goo.su/zatX>.
33. **Clive A. Randall, Hiroyuki Shimizu, Hanzheng Guo, Sebastian Reyes-Lillo, Youichi Mizuno, y Karin Rabe.** ResearchGate. *Lead-free antiferroelectric: xCaZrO₃-(1 - x)NaNbO₃ system (0 ≤ x ≤ 0.10).* [Online] Febrero 2015. <https://goo.su/dvJ2x>.
34. **Indrani Coondoo, Neeraj Panwar, y Andrei Kholkin.** ResearchGate. *Lead-free piezoelectrics: Current status and perspectives.* [Online] Agosto 2013. <https://goo.su/9UFlo>.
35. **M. Chandrasekhar, y P. Kumar.** ScienceDirect. *Synthesis and characterizations of BNT–BT and BNT–BT–KNN ceramics for actuator and energy storage applications.* [Online] Mayo 2015. <https://goo.su/EpCN>.
36. **Marcos, Fernando Rubio.** Dialnet. *Estudio de materiales cerámicos basados en el sistema (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ relación entre la estructura y las propiedades eléctricas.* [Online] 2009. <https://goo.su/dvRY>.
37. **B. Jaffe, W. R. Cook Jr, y H. Jaffe.** SemanticScholar. *Piezoelectric ceramics.* [Online] Febrero 1, 1972. <https://goo.su/L2hYZsW>.
38. **Baihui Liu, Peng Li, Bo Shen, Jiwei Zhai, Yang Zhang, Feng Li, y Xing Liu.** ScienceDirect. *Enhanced piezoelectric properties and temperature-insensitive strain behavior of <001>-textured KNN-based ceramics.* [Online] Agosto 1, 2017. <https://goo.su/MbFHw>.
39. **Di Pan, Yiping Guo, Xiuwu Fu, Runjiang Guo, Huanan Duan, Yujie Chen, Hua Li, y Hezhou Liu.** ScienceDirect. *Composition induced rhombohedral–tetragonal phase boundary and high piezoelectric activity in (K_{0.48},Na_{0.52})(Nb_(1-x)Sb_x)O₃ - 0.05Ca_{0.2}(Bi_{0.5},Na_{0.5})_{0.8}ZrO₃ lead-free piezoelectric ceramics.* [Online] Junio 2017. <https://goo.su/Mfcip>.
40. **Laiming Jiang, Yueyi Li, Jie Xing, Jiagang Wu, Qiang Chen, Hong Liu, Dingquan Xiao, y Jianguo Zhu.** ScienceDirect. *Phase structure and enhanced piezoelectric properties in (1-x)(K_{0.48}Na_{0.52})(Nb_{0.95}Sb_{0.05})O₃-x(Bi_{0.5}Na_{0.42}Li_{0.08})_{0.9}Sr_{0.1}ZrO₃ lead-free piezoelectric ceramics.* [Online] Febrero 1, 2017. <https://goo.su/QNLRN>.

41. **Zhi Tan, Jie Xing, Bo Wu, Jiagang Wu, Jianguo Zhu, y Dingquan Xiao.** SpringerLink. *Novel rhombohedral and tetragonal phase boundary with high T_C in alkali niobate ceramics.* [Online] Mayo 25, 2017. <https://goo.su/WwY5Uj>.
42. **Laiming Jiang, Yueyi Li, Lixu Xie, Jiagang Wu, Qiang Chen, Wen Zhang, Dingquan Xiao, y Jianguo Zhu.** SpringerLink. *Enhanced electrical properties and good thermal stability in $K_{0.48}Na_{0.52}NbO_3-LiNbO_3-BiAlO_3$ lead-free piezoceramics.* [Online] Marzo 13, 2017. <https://goo.su/t8jiNTp>.
43. **Fenglian Li, Zhi Tan, Jie Xing, Laiming Jiang, Bo Wu, Jiagang Wu, Dingquan Xiao, y Jianguo Zhu.** SpringerLink. *Investigation of new lead free $(1-x)KNNS-xBKZH$ piezoceramics with $R-O-T$ phase boundary.* [Online] Febrero 24, 2017. <https://goo.su/X58XV5U>.
44. **Henry E. Mgbemere, Theddeus T. Akano, y Gerold. A. Schneider.** ScienceDirect. *Effect of bismuth titanate on the properties of potassium sodium niobate-based ceramics.* [Online] Marzo 2017. <https://goo.su/HPOv>.
45. **Barbara Malic, Darja Feizpour, Janez Holc, Marco Hrovat, y Marija Kosec.** ResearchGate. *Synthesis of Sodium Potassium Niobate: A Diffusion Couples Study.* [Online] 1916-1922 p.p. 2008. <https://goo.su/U8fRZw>.
46. **Yiping Guo, Ken-ichi Kakimoto, y Hitoshi Ohsato.** ResearchGate. *$(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-LiTaO_3$ lead-free piezoelectric ceramics.* [Online] Febrero 2005. <https://goo.su/JpY4Zp>.
47. **Shinjiro Tashiro, y Kunihiro Nagata.** IOPScience. *Influence of Mixing Condition and Nonstoichiometry on Piezoelectric Properties of $(K, Na, Pb)NbO_3$ Ceramics.* [Online] Septiembre 22, 2004. <https://goo.su/sXoJr>.
48. **Masato Matsubara, Toshiaki Yamaguchi, Wataru Sakamoto, Koichi Kikuta, Toshinobu Yogo, y Shin-ichi Hirano.** American Ceramic Society. *Processing and Piezoelectric Properties of Lead-Free $(K,Na)(Nb,Ta)O_3$ Ceramics.* [Online] Abril 29, 2005. <https://goo.su/k2WjvKN>.
49. **Masato Matsubara, Toshiaki Yamaguchi, Koichi Kikuta, y Shin-ichi Hirano.** IOPScience. *Sintering and Piezoelectric Properties of Potassium Sodium Niobate Ceramics with Newly Developed Sintering Aid.* [Online] Enero 11, 2005. <https://goo.su/jn2fmX>.
50. **Coble, R. L.** Journal of Applied Physics. *Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models .* [Online] Mayo 1961. <https://goo.su/1HpeMa6>.

51. **F. Rubio-Marcos, P. Ochoa, y J.F. Fernandez.** ScienceDirect. *Sintering and properties of lead-free (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ ceramics.* [Online] 2007. <https://goo.su/61BYSF>.
52. **Michael J. Hoffmann, Hans Kungl, Jérôme Acker, Christian Elsässer, Sabine Körbel, Pavel Marton, Rüdiger-A. Eichel, Ebru Erünal, y Peter Jakes.** SpringerLink. *Influence of the A/B Stoichiometry on Defect Structure, Sintering, and Microstructure in Undoped and Cu-Doped KNN.* [Online] Octubre 13, 2011. <https://goo.su/hsWQL0>.
53. **Yu Huan, Xiaohui Wang, Tao Wei, Jing Xie, Zifan Ye, Peiyao Zhao, y Longtu Li.** ResearchGate. *Defect engineering of high-performance potassium sodium niobate piezoelectric ceramics sintered in reducing atmosphere.* [Online] Febrero 2017. <https://goo.su/ENY00>.
54. **Jitka Hreščak, Goran Dražić, Marco Deluca, Iztok Arčon, Alojz Kodre, Monica Dapiaggi, Tadej Rojac, Barbara Malič, y Andreja Bencan.** ScienceDirect. *Donor doping of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ ceramics with strontium and its implications to grain size, phase composition and crystal structure.* [Online] Mayo 2017. <https://goo.su/YU6qb>.
55. **Jitka Hreščak, Andreja Bencan, Tadej Rojac, y Barbara Malič.** ScienceDirect. *The influence of different niobium pentoxide precursors on the solid-state synthesis of potassium sodium niobate.* [Online] Diciembre 2013. <https://goo.su/woAG>.
56. **F. Rubio-Marcos, J.J. Romero, M.S. Martín-Gonzalez, y J.F. Fernández.** ScienceDirect. *Effect of stoichiometry and milling processes in the synthesis and the piezoelectric properties of modified KNN nanoparticles by solid state reaction.* [Online] Octubre 2010. <https://goo.su/CJBqtDK>.
57. **Yongli Wang, Dragan Damjanovic, Naama Klein, Evelyn Hollenstein, y Nava Setter.** ResearchGate. *Compositional Inhomogeneity in Li and Ta-Modified (K, Na)NbO₃ Ceramics.* [Online] Noviembre 2007. <https://goo.su/Xghe7>.
58. **Amauri J. Paula, Rodrigo Parra, María Aparecida Zaghete, y Jose A. Varela.** ResearchGate. *Study on the K₃Li₂Nb₅O₁₅ Formation During the Production of (Na_{0.5}K_{0.5})(1-x)LixNbO₃ Lead-Free Piezoceramics at the Morphotropic Phase Boundary.* [Online] Octubre 2009. <https://goo.su/3yFRD9Z>.
59. **Chee Kiang Ivan Tan, Ying Jiang, Dennis Cheng Cheh Tan, Kui Yao, y Thirumany Sritharan.** American Ceramic Society. *Reaction Kinetics for Lead-Free 0.94(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.06LiNbO₃ Ceramic Synthesis with Ultrasonic Irradiation.* [Online] Noviembre 19, 2013. <https://goo.su/5fx3T>.

60. **F. Rubio-Marcos, J.J. Romero, M.G. Navarro-Rojero, y J.F. Fernandez.** ScienceDirect. *Effect of ZnO on the structure, microstructure and electrical properties of KNN-modified piezoceramics.* [Online] Noviembre 2009. <https://goo.su/a3a7Obu>.
61. **Zhengqian Fu, Jie Yang, Ping Lu, Linlin Zhang, Heliang Yao, Fangfang Xu, y Yongxiang Li.** ScienceDirect. *Influence of secondary phase on polymorphic phase transition in Li-doped KNN lead-free ceramics.* [Online] Octubre 15, 2017. <https://goo.su/CYXwz>.
62. **Attaur Rahman, Minhong Jiang, Guanghui Rao, Soonil Lee, Myong-Ho Kim, Muhammad Habib, y Jamil Ur Rahman.** ScienceDirect. *Improved ferroelectric, piezoelectric, and dielectric properties in pure KNN translucent ceramics by optimizing the normal sintering method.* [Online] Julio 15, 2022. <https://goo.su/rz9AGAA>.
63. **Schneider, Gerold A.** AnnualReviews. *Influence of Electric Field and Mechanical Stresses on the Fracture of Ferroelectrics.* [Online] Agosto 2007. <https://goo.su/gZbN6>.
64. **Mitsuhiro Okayasu, y Kohei Bamba.** ScienceDirect. *Domain switching behavior in lead zirconate titanate piezoelectric ceramics.* [Online] Marzo 15, 2018. <https://goo.su/ppcn>.
65. **Soodkhet Pojprapai (Imlao), Jacob L. Jones, Andrew J. Studer, Jennifer Russell, Nagarajan Valanoor, Mark Hoffman.** ScienceDirect. *Ferroelastic domain switching fatigue in lead zirconate titanate ceramics.* [Online] Abril 2008. <https://goo.su/t8inM>.
66. **T.Y. Zhang, y C.F. Gao.** ScienceDirect. *Fracture behaviors of piezoelectric materials.* [Online] Abril 2004. <https://goo.su/SwhA6l>.
67. **Hong Wang, Hua-Tay Lin, y Andrew A. Wereszczak.** The American Ceramic Society. *Strength Properties of Poled Lead Zirconate Titanate Subjected to Biaxial Flexural Loading in High Electric Field.* [Online] Abril 15, 2010. <https://goo.su/I8YRfK>.
68. **Kewei Zhang, Fan Wen Zeng, Hong Wang, y Hua-Tay Lin.** ScienceDirect. *Biaxial flexural strength of poled lead zirconate titanate under high electric field with extended field range.* [Online] Marzo 2013. <https://goo.su/ruHsc>.
69. **C. Quintana, C. Rodríguez, F.J. Belzunce, A.C. Caballero, y C. Baudín.** ScienceDirect. *Ceramic materials characterization using miniature mechanical tests: comparison between B3B and SPT tests.* [Online] Noviembre 2019. <https://goo.su/BZ4e>.

70. **José F. Bartolomé, Luis E. Fuentes-Cobas, Álvaro García, Alfredo Jacas, y Lorena Pardo.** Artículo de MDPI. *Cyclic Mechanical Fatigue Lifetime of Bi0.5Na0.5TiO3-Based Eco-Piezoceramics*. [Online] junio 22, 2021. <https://goo.su/5nTgjQ1>.
71. **Pardo, Lorena CSIC, Moure Arroyo, Alberto CSIC, Hungría, Teresa CSIC, Castro, Alicia CSIC.** CSIC. *QUANTITATIVE MICROSTRUCTURAL ANALYSIS AND PIEZOELECTRICITY OF HIGHLY DENSE, SUBMICRON-STRUCTURED NaNbO3 CERAMICS FROM MECHANICALLY ACTIVATED PRECURSORS*. [Online] 2011. <https://goo.su/fPy3ooe>.
72. **Thong, Hao-Cheng, , Chunlin Zhao, Zhi-Xiang Zhu, Xin Chen, Jing-Feng Li, Ke Wang.** ScienceDirect. *The impact of chemical heterogeneity in lead-free (K, Na)NbO3 piezoelectric perovskite: Ferroelectric phase coexistence*. [Online] 2019. <https://goo.su/6GswjD>.
73. **Manuel Fabián Carvajal Buenahora, y Edison Alirio González Barragán.** Repositorio Institucional de la Universidad Pontificia Bolivariana. *El esfuerzo dado que es una fuerza dividida sobre un área, sus unidades según el sistema internacional (SI), la fuerza se denota en Newton (N) y el área en metros cuadrados (m²), expresándose en N/m², o Pascal (Pa). Para el sistema americano se mide la f*. [Online] 2012. <https://goo.su/vO5d>.
74. **Francisco J. González, y Jaime F. Gómez.** Estudios sobre arte actual. *Algunas nociones que los diseñadores industriales*. [Online] Julio 11, 2020. <https://goo.su/Oqm9>.
75. **Sigma-Aldrich.** Proveedor de reactivos químicos. [Online] Julio 9, 2024. <https://goo.su/K7nr23>.
76. **España, Gobierno de.** Boletín Oficial del Estado (BOE). *la revisión salarial para el año 2023 y las correspondientes tablas salariales del VIII Convenio colectivo nacional de universidades privadas y centros de formación de postgraduados*. [Online] Enero 9, 2023. <https://goo.su/PEIuDbC>.
77. **(OMS), Organización Mundial de la Salud.** Intoxicación por plomo y salud. [Online] <https://goo.su/xG5mqY>.
78. **Río, César Miguel del.** TA Instruments. *Ficha técnica de TGA-DTA-DSC Q600*. [Online] 2016. <https://goo.su/GJQocbl>.
79. **R L Harne, y K W Wang.** IOPscience. *A review of the recent research on vibration energy harvesting via bistable systems*. [Online] Enero 25, 2013. <https://goo.su/NlyE>.

80. **Doru Lupascu, y Jürgen Rödel.** ResearchGate. *Fatigue In Bulk Lead Zirconate Titanate Actuator Materials.* [Online] Octubre 2005. <https://goo.su/6xt7Doj>.
81. **Mitsuhiro Okayasu, y Tsukasa Ogawa.** Springer Link. *Failure Characteristics of PZT Ceramic During Cyclic Loading.* [Online] Julio 8, 2020. <https://goo.su/upjYU5>.
82. **Nurettin Sezer, y Muammer Koç.** ScienceDirect. *A comprehensive review on the state-of-the-art of piezoelectric energy harvesting.* [Online] Febrero 2021. <https://goo.su/wgj5>.
83. **Jurij Koruza, Andrew J. Bell, Till Frömling, Kyle G. Webber, Ke Wang, Jürgen Rödel.** ScienceDirect. *Requirements for the transfer of lead-free piezoceramics into application.* [Online] Marzo 2018. <https://goo.su/1czw2KU>.
84. **Kenji Shibata, Ruiping Wang, Tonshaku Tou, y Jurij Koruza.** SpringerLink. *Applications of lead-free piezoelectric materials.* [Online] Agosto 10, 2018. <https://goo.su/7BU77Mg>.
85. **Kyle G Webber, Malte Vögler, Neamul H Khansur, Barbara Kaeswurm, John E Daniels, y Florian H Schader.** IOPscience. *Review of the mechanical and fracture behavior of perovskite lead-free ferroelectrics for actuator applications.* [Online] Mayo 2, 2017. <https://goo.su/7zU6DCP>.
86. **Monika Gall, Bärbel Thielicke, y Ingo Schmidt.** IOPscience. *Integrity of piezoceramic patch transducers under cyclic loading at different temperatures.* [Online] Septiembre 10, 2009. <https://goo.su/BEcql>.
87. **Weon-Pil Tai, y Song-Hee Kim.** ScienceDirect. *Relationship between cyclic loading and degradation of piezoelectric properties in Pb(Zr,Ti)O₃ ceramics.* [Online] Marzo 1996. <https://goo.su/aUaKE35>.
88. **Kaduichi Kitagawa, Takashi Yamamoto, y Kazuo Kitagawa.** J-Stage. *Cyclic Fatigue Behavior and Mechanical Properties of PZT Piezoelectric Ceramics.* [Online] 2005. <https://goo.su/mw3MHg2>.
89. **Mitsuhiro Okayasu, Go Ozeki, y Mamoru Mizuno.** ScienceDirect. *Fatigue failure characteristics of lead zirconate titanate piezoelectric ceramics.* [Online] Febrero 2010. <https://goo.su/txVE67>.

90. **Hiroaki Makino Hiroaki Makino, y Nobuo Kamiya Nobuo Kamiya.** IOPscience. *Effects of dc Electric Field on Mechanical Properties of Piezoelectric Ceramics*. [Online] 1994. <https://goo.su/tz1vU>.
91. **piceramic.** *Sitio web con material piezoeléctrico con plomo con gráficas relevantes de los materiales*. [Online] Junio 2024. <https://goo.su/UlO7zZV>.
92. **P. Ditas, E. Hennig, y A. Kynast.** IEEexplore. *Lead-Free Piezoceramic Materials for Ultrasonic Applications*. [Online] Julio 17, 2014. <https://goo.su/zBSQ>.
93. **Luis E. Fuentes-Cobas, María E. Montero-Cabrera, Lorena Pardo, y Luis Fuentes-Montero.** NCBI-NLM. *Ferroelectrics under the Synchrotron Light: A Review*. [Online] Diciembre 30, 2015. <https://goo.su/PycC>.
94. **Rodríguez-Carvajal, J.** Scientific Research-SCIRP. *A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, Abstract of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*. [Online] 1990. <https://goo.su/EqCoA>.
95. **Lorena Pardo, y Jesús Ricote.** SpringerLink. *Synchrotron Radiation Diffraction and Scattering in Ferroelectrics*. [Online] 2011. <https://goo.su/cHLJx>.
96. **Kristin A. Schönau, Michael Knapp, Hans Kungl, y Michael J. Hoffmann.** ResearchGate. *In Situ Synchrotron Diffraction Investigation of Morphotropic Pb[Zr_{1-x}Ti_x]O₃ Under an Applied Electric Field*. [Online] Octubre 2007. <https://goo.su/fidpm>.
97. **E. C. Subbarao, V. Srikanth, W. Cao, y L. E. Cross.** Taylor&Francis. *Domain switching and microcracking during poling of lead zirconate titanate ceramics*. [Online] Diciembre 17, 1992. <https://goo.su/1mS5j>.
98. **American Society for Testing Materials (ASTM International).** *Test Method for Biaxial Flexure Strength (Modulus of Rupture) of Ceramic Substrates*. [Online] 2001. <https://goo.su/LHlnTS>.
99. **A. Smirnov, y J.F. Bartolomé.** ScienceDirect. *Microstructure and mechanical properties of ZrO₂ ceramics toughened by 5–20 vol% Ta metallic particles fabricated by pressureless sintering*. [Online] Enero 2014. <https://goo.su/OjWa4>.
100. **Jose F Bartolomé, Juana Requena, Jose S. Moya, M. Li, y F. Guiu.** ResearchGate. *Cyclic Fatigue of Al₂O₃–Al₂TiO₅ Composite in Direct Push-Pull*. [Online] Abril 2007. <https://goo.su/gu2Z>.

101. **Smirnov, Anton CSIC, Gutiérrez-González, C. F. CSIC, y Bartolomé, Jose F. CSIC.** CSIC. *Cyclic fatigue life- and crack-growth behavior of zirconia-niobium composites*. [Online] 2013. <https://goo.su/SUNFr6>.
102. **José F. Bartolomé, José S. Moya, Joaquín Requena, Javier LLorca, y Marc Anglada.** The American Ceramic Society. *Fatigue Crack Growth Behavior in Mullite/Alumina Functionally Graded Ceramics*. [Online] Enero 21, 2005. <https://goo.su/NqcUUuN>.
103. **A. Smirnov, J. I. Beltrán, T. Rodriguez-Suarez, C. Pecharromán, M. C. Muñoz, J. S. Moya, y J. F. Bartolomé.** Scientific Reports. *Unprecedented simultaneous enhancement in damage tolerance and fatigue resistance of zirconia-Ta composites*. [Online] Marzo 21, 2017. <https://goo.su/C8kq1Hw>.
104. **Buch, A.** Cambridge Core. *Fatigue Strength Calculations*. [Online] 1988. <https://goo.su/1EFH9Wz>.
105. **Auxilab.** Ficha técnica de prensa axial. [Online] <https://goo.su/VOCnBM>.
106. **Gh. H. Khorrami, M. Mousavi, y M. Dowran.** WorldScientific. *Structural and optical properties of KNN nanoparticles synthesized by a sol–gel combustion method*. [Online] 2017. <https://goo.su/0z6OeV>.
107. **(ICMM), Instituto de ciencia de los materiales de Madrid.** Consejo Superior de Investigaciones Científicas. *Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)*. [Online] Julio 10, 2024. <https://goo.su/TJDmBTX>.
108. **Nye, J. F.** Oxford University Press. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. [Online] Mayo 16, 1985. <https://goo.su/Ra3i>.