



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Estudio y obtención de materiales piezoeléctricos libres de
plomo basados en $(K,Na)NbO_3$

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería Industrial

AUTOR/A: Blaya Almagro, Cristina

Tutor/a: Borrell Tomás, María Amparo

Cotutor/a: Benavente Martínez, Rut

CURSO ACADÉMICO: 2022/2023



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIERÍA
INDUSTRIAL VALENCIA

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Estudio y obtención de materiales piezoeléctricos libres de plomo basados en $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$

Universitat Politècnica de València

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

Autora: Blaya Almagro, Cristina

Tutora: Borrell Tomás, Amparo

Cotutora: Benavente Martínez, Rut

Curso académico: 2022-2023

RESUMEN

El Trabajo Fin de Máster tiene como objetivo principal la obtención de materiales piezocerámicos libres de plomo basados en el compuesto KNN ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$). Este trabajo se ha centrado en explorar y definir las condiciones óptimas de síntesis y sinterización para estas piezocerámicas.

Se ha llevado a cabo la síntesis mediante la mezcla de polvos precursores de KNN utilizando técnicas de molienda de atrición de alta energía, posteriormente se han utilizado diferentes condiciones de calcinación para formar el compuesto KNN, y finalmente a estos polvos se les ha realizado una sinterización en horno convencional a alta temperatura para obtener un material con unas propiedades finales óptimas. Se ha logrado alcanzar materiales KNN sin segundas fases y con densidades de hasta un 97% respecto a la densidad teórica.

El trabajo se ha centrado en la optimización de las condiciones de síntesis, calcinación y sinterización, obteniendo los mejores resultados al aumentar la temperatura y el tiempo de calcinación de la mezcla KNN. Estos resultados preliminares sientan las bases para investigaciones futuras, donde se analizarán las propiedades piezoeléctricas y se realizarán sinterizaciones mediante técnicas de sinterización no-convencionales.

Palabras clave: Piezocerámicas, síntesis, sinterización, KNN

RESUM

El Treball Fi de Màster té com a objectiu principal l'obtenció de materials piezoceràmiques lliures de plom basats en el compost KNN ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$). Aquest treball s'ha centrat en explorar i definir les condicions òptimes de síntesis i sinterització per a aquestes piezoceràmiques.

S'ha dut a terme la síntesi mitjançant la mescla de pólvores precursors de KNN utilitzant tècniques de molta d'atrició d'alta energia, posteriorment s'han utilitzat diferents condicions de calcinació per a formar el compost KNN, i finalment a aquestes pólvores se'ls ha realitzat una sinterització en forn convencional a alta temperatura per a obtenir un material amb unes propietats finals òptimes. S'ha aconseguit aconseguir materials KNN sense segones fases i amb densitats de fins a un 97% respecte a la densitat teòrica.

El treball s'ha centrat en l'optimització de les condicions de síntesis, calcinació i sinterització, obtenint els millors resultats en augmentar la temperatura i el temps de calcinació de la mescla KNN. Aquests resultats preliminars estableixen les bases per a investigacions futures, on s'analitzaran les propietats piezoelèctriques i es realitzaran sinteritzacions mitjançant tècniques de sinterització no-convencionals.

Paraules clau: Piezoceràmiques, piezoelèctriques, mètode convencional, KNN

ABSTRACT

The main objective of the Master Thesis is to obtain lead-free piezoceramic materials based on the KNN compound, $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3)$. This work has been focused on exploring and defining the optimum synthesis and sintering conditions for these piezoceramics.

The synthesis has been carried out by mixing KNN precursor powders using high energy attrition milling techniques, then different calcination conditions have been used to form the KNN composite, and finally these powders have been sintered in a conventional furnace at high temperature to obtain a material with optimum final properties. KNN materials without second phases and with densities up to 97% of the theoretical density have been achieved.

The work has focused on the optimization of the synthesis, calcination and sintering conditions, obtaining the best results by increasing the temperature and calcination time of the KNN mixture. These preliminary results lay the foundations for future research, where piezoelectric properties will be analyzed and sintering will be performed using non-conventional sintering techniques.

Keywords: Piezoceramics, piezoelectrics, conventional method, KNN

Índice

| | |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</i> | 7 |
| 1.1. OBJETIVOS..... | 7 |
| 1.2. PLANIFICACIÓN | 8 |
| 1.3. ESTADO DEL ARTE | 9 |
| 1.3.1. Procesamiento cerámico..... | 9 |
| 1.3.2. Materiales piezoeléctricos..... | 10 |
| 1.3.2.1. Propiedades de compuestos piezoeléctricos basados en PZT..... | 11 |
| 1.3.2.3. Compuestos basados en KNbO ₃ -NaNbO ₃ | 13 |
| <i>CAPÍTULO 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES</i> | 17 |
| 2.1. Metodología | 17 |
| 2.1.1. Homogeneización..... | 18 |
| 2.1.2. Dispersión estequiométrica..... | 18 |
| 2.1.3. Obtención de polvos a partir de precursores | 19 |
| 2.1.4. Conformado..... | 20 |
| 2.1.5. Sinterización..... | 21 |
| 2.2. Técnicas de caracterización | 21 |
| 2.2.1. Tamaño de partícula..... | 21 |
| 2.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA)..... | 23 |
| 2.2.3. Difracción de Rayos X (DRX) | 23 |
| 2.2.4. Microscopía electrónica de barrido (FESEM)..... | 26 |
| 2.2.5. Densidad | 27 |
| 2.2.6. Preparación metalográfica..... | 28 |
| 2.2.6.1. Proceso de embutido..... | 28 |
| 2.2.6.2. Proceso de desbaste y pulido..... | 29 |
| 2.2.7. Microdureza | 30 |
| 2.2.7.1. Microindentación..... | 30 |
| <i>CAPÍTULO 3. RESULTADOS</i> | 31 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.1. Análisis, caracterización y procesamiento de polvos de KNN..... | 31 |
| 3.1.1. Estudio de los precursores y mezcla KNN | 31 |
| 3.1.1.1. Tamaño de partícula..... | 31 |
| 3.1.1.2. Análisis termogravimétrico (TGA) | 34 |
| 3.1.2. Calcinación | 38 |
| 3.1.2.1. Tamaño de partícula..... | 38 |
| 3.1.2.2. Pérdida de peso tras la calcinación | 39 |
| 3.1.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA) | 41 |
| 3.1.2.4. Microscopía electrónica de barrido..... | 41 |
| 3.1.3. Sinterización..... | 42 |
| 3.1.3.1. Pérdida de peso tras la sinterización..... | 42 |
| 3.1.3.2. Densidad aparente y relativa | 43 |
| 3.1.3.3. Difracción de Rayos X..... | 46 |
| 3.1.3.4. Microscopía electrónica de barrido..... | 47 |
| 3.1.3.5. Microindentación..... | 49 |
| <i>CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES</i> | <i>50</i> |
| <i>CAPÍTULO 5. TRABAJO FUTURO.....</i> | <i>51</i> |
| <i>CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA.....</i> | <i>52</i> |
| <i>CAPÍTULO 7. ANEXOS.....</i> | <i>56</i> |
| 7.1. PRESUPUESTO PARCIAL | 56 |
| 7.1.1. Reactivos..... | 56 |
| 7.1.2. Equipos..... | 57 |
| 7.1.3. Material de uso prolongado | 58 |
| 7.1.4. Ingeniería..... | 59 |
| 7.2. PRESUPUESTO TOTAL..... | 60 |
| 7.3. GRADO DE RELACIÓN DEL TRABAJO CON LOS OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE (ODS) | 61 |

Índice de Figuras

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Planificación del Trabajo Fin de Máster..... | 8 |
| Figura 2. Valores de la constante piezoeléctrica d_{33} en función de T_c para varios sistemas piezoeléctricos. [3]-p11. | 13 |
| Figura 3. Diagrama de fases del sistema KNbO ₃ -NaNbO ₃ . Comportamiento: P-Paraeléctrico, F-Ferroeléctrico, A-Antiferroeléctrica. Fase: C-Cúbica, O-Ortorrómica, T-Tetragonal, MONO-Monoclínica, R-Romboédrica, M-Pseudo. | 14 |
| Figura 4. Temperaturas de transición en sistemas KNN..... | 15 |
| Figura 5. Proceso de síntesis y sinterización..... | 17 |
| Figura 6. Rampas de calcinación de KNN por método convencional. | 20 |
| Figura 7. a) Prensa de compresión uniaxial. b) Sistema de desmoldado. | 20 |
| Figura 8. Rampa de sinterización de KNN por horno convencional..... | 21 |
| Figura 9. Equipo de caracterización de tamaño de partículas Mastersizer 2000..... | 22 |
| Figura 10. Equipo de caracterización del análisis termogravimétrico, TGA Q50. | 23 |
| Figura 11. Fenómeno de difracción en una estructura cristalina..... | 24 |
| Figura 12. Representación de la nomenclatura de la distribución de un sistema cristalino..... | 25 |
| Figura 13. Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo. | 27 |
| Figura 14. Embutidora Labopress-3, Struers..... | 28 |
| Figura 15. a) Microdurómetro. b) Esquema de la carga aplicada y la huella de indentación. .. | 30 |
| Figura 16. Tamaño de partícula inicial de los precursores. | 31 |
| Figura 17. Distribución del tamaño de partículas de los precursores tras el proceso de molienda..... | 32 |
| Figura 18. Distribución del tamaño de partículas del KNN tras los procesos de molienda..... | 33 |
| Figura 19. Análisis TGA de los precursores iniciales. | 34 |
| Figura 20. Análisis TGA para los tres tipos de molienda. a) 2hAl; b) 3hAl; c) 2hZr | 37 |
| Figura 21. Distribución del tamaño de partícula tras la calcinación a 700 °C - 2h..... | 38 |
| Figura 22. Distribución del tamaño de partícula tras las calcinaciones para el mismo tipo de molienda..... | 39 |
| Figura 23. Pérdida de peso tras calcinado según el tipo de molienda y de calcinación. | 40 |
| Figura 24. Imágenes FESEM para muestras calcinadas a 700 °C - 2h. a) 2hAl; b) 3hAl; c) 2hZr | 41 |
| Figura 25. Pérdida de peso tras sinterización según el tipo de molienda y de calcinación. | 42 |
| Figura 26. Densidad aparente y relativa para los diferentes tipos de molienda de las muestras sinterizadas tras la calcinación 700 °C - 2h | 44 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 27. Densidad aparente y relativa para los diferentes tipos de molienda de las muestras sinterizadas tras la calcinación 800 °C - 2h..... | 44 |
| Figura 28. Densidad aparente y relativa para los diferentes tipos de molienda de las muestras sinterizadas tras la calcinación 700 °C - 5h..... | 45 |
| Figura 29. Densidad relativa en función del tipo de calcinación y el tipo de molienda de las muestras sinterizadas..... | 45 |
| Figura 30. a) Patrones de difracción de rayos X de los KNN sinterizados a 1100 °C - 2h. b) Ampliación de los picos de interés: estructura ortorrómbica y tetragonal..... | 46 |
| Figura 31. Imágenes FESEM de las muestras sinterizadas. Distinción según tipo de calcinación y molienda..... | 48 |

Índice de Tablas

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1. Propiedades de compuestos piezoeléctricos basados en PZT [3]..... | 11 |
| Tabla 2. Compuesto KNN estudiado..... | 17 |
| Tabla 3. Precursores empleados en la síntesis de KNN. | 18 |
| Tabla 4. Porcentaje de reactivos para la síntesis de KNN. | 19 |
| Tabla 5. Tipos de calcinación realizadas. | 19 |
| Tabla 6. Relación entre parámetros de red y espaciado entre planos. | 25 |
| Tabla 7. Condiciones habituales de presión y velocidad para lapeado y pulido..... | 29 |
| Tabla 8. Diámetro medio de los precursores iniciales..... | 31 |
| Tabla 9. Diámetro medio de los precursores molidos..... | 32 |
| Tabla 10. Diámetro medio del KNN tras los procesos de molienda..... | 33 |
| Tabla 11. Porcentaje de pérdida de peso del KNN tras el análisis TGA hasta 900 °C..... | 35 |
| Tabla 12. Diámetro medio del KNN tras la calcinación 700 °C - 2h para los tres tipos de molienda..... | 38 |
| Tabla 13. Distribución del tamaño de partícula tras las calcinaciones para el mismo tipo de molienda..... | 39 |
| Tabla 14. Porcentaje de pérdida de peso tras el calcinado para cada tipo de molienda y calcinación. | 40 |
| Tabla 15. Porcentaje de pérdida de peso de las muestras tras la sinterización..... | 42 |
| Tabla 16. Densidades aparentes y relativas de las muestras sinterizadas. | 43 |
| Tabla 17. Microdureza de las muestras sinterizadas a 1100 °C durante 2 horas. | 49 |
| Tabla 18. Precios de los reactivos. | 56 |
| Tabla 19. Precios de los equipos empleados. | 57 |
| Tabla 20. Precios de los servicios subcontratados..... | 57 |

| | |
|------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 21. Precios de los materiales de uso prolongado..... | 58 |
| Tabla 22. Precios de Ingeniería..... | 59 |
| Tabla 23. Presupuesto de Ejecución Material (PEM)..... | 60 |
| Tabla 24. Presupuesto de licitación. | 60 |

Índice de Ecuaciones

| | |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| Ecuación 1. Ley de Bragg | 24 |
| Ecuación 2. Cálculo de la densidad aparente..... | 27 |
| Ecuación 3. Expresión para cálculo de microdureza Vickers. | 30 |
| Ecuación 4. Reacción de descomposición del carbonato de sodio..... | 35 |
| Ecuación 5. Reacción de descomposición del carbonato de potasio..... | 35 |

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. OBJETIVOS

El objetivo general de este estudio es la obtención de materiales piezocerámicos libres de plomo basados en el compuesto KNN ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$). Para ello, se utilizará la tecnología de procesamiento cerámico convencional; mezcla de los precursores mediante molienda de atrición, calcinación de los polvos obtenidos y sinterización convencional a alta temperatura. Posteriormente, se determinará que efectos han tenido todos estos tratamientos en el material analizando las fases obtenidas, la microestructura y propiedades mecánicas.

Como objetivos específicos se pueden resaltar los siguientes:

- Utilizar métodos convencionales como medio de procesamiento en la síntesis por reacción en estado sólido de piezocerámicas libres de plomo.
- Realizar un análisis de las fases presentes en el material KNN obtenido, utilizando técnicas de caracterización como la difracción de rayos X (DRX), para identificar las fases cristalinas y amorfas presentes en la muestra.
- Investigar la microestructura del material KNN utilizando técnicas de microscopía, como la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), para obtener información detallada sobre la morfología, el tamaño de grano y la distribución de las fases presentes en la muestra.
- Evaluar algunas propiedades mecánicas del material KNN, centrándose específicamente en la dureza, mediante la realización de ensayos de microindentación, con el fin de determinar su capacidad para soportar cargas mecánicas.

1.2. PLANIFICACIÓN

El presente Trabajo Fin de Máster se ha planificado de acuerdo a los objetivos especificados en el apartado anterior, tal y como se muestra en la Figura 1.



Figura 1. Planificación del Trabajo Fin de Máster.

1.3. ESTADO DEL ARTE

1.3.1. Procesamiento cerámico

El procesamiento cerámico consiste en transformar las materias primas en un producto final con la forma y estructura deseada. Consta de las siguientes etapas: una primera caracterización de los polvos de partida, una posterior conformación de estos para obtener una pieza en verde, es decir, con una determinada forma y densidad, y finalmente, la sinterización de la pieza a una temperatura adecuada para obtener el material en una fase, composición y microestructura deseada. Es necesario controlar cada una de las etapas para evitar posibles defectos que puedan persistir en las fases posteriores afectando a sus propiedades finales.

En la etapa de sinterización, las muestras en verde son introducidas en hornos convencionales y calentadas hasta una temperatura concreta durante un tiempo determinado. En el caso de materiales cerámicos, las temperaturas de sinterización son bastante altas - entre 1000 y 1800 °C - y los tiempos de estancia pueden llegar a durar muchas horas. Además, se establece previamente la velocidad de calentamiento para un mejor control del proceso, así como es posible controlar la atmósfera de trabajo: en vacío, aire, argón o nitrógeno, entre otros.

En el proceso de sinterización convencional, el calentamiento tiene lugar según los tres mecanismos de transferencia de calor convencionales: conducción, convección y radiación. El calor por conducción se produce cuando dos objetos a diferentes temperaturas entran en contacto, por ejemplo las paredes del horno que están en contacto con la muestra. La transmisión de calor por convección tiene lugar en líquidos y gases; en un horno ocurre cuando el gas fluye hacia la superficie del material, calentándolo. La radiación termal es emitida por un cuerpo debido a su alta temperatura, como es el caso de las resistencias del horno. En este último mecanismo, no se necesita el contacto de la fuente de calor con el objeto que se desea calentar, a diferencia de la conducción y convección. Sin embargo, el calor se transfiere mayoritariamente por conducción y convección.

Existen dos tipos de sinterización según ocurra en presencia o ausencia de fase líquida. Sin embargo, en este trabajo únicamente se tendrá en cuenta la sinterización en estado sólido. La sinterización en estado sólido consiste en la densificación del material mediante la unión de partículas cuando es sometido a una temperatura suficientemente alta para activar los mecanismos de transporte de masa; las interfases sólido-vapor disminuyen y se forman interfases sólido-sólido [1]. Este proceso tiene lugar dado que la energía libre del sistema se reduce. En la sinterización, el área superficial de las partículas iniciales tiende a transformarse en área del borde grano, cuya energía es inferior a la de dos superficies libres, disminuyendo

la energía total del sistema. La condición necesaria para que tenga lugar la sinterización es que la energía de borde de grano sea dos veces inferior que la energía superficial de dos partículas individuales [2].

1.3.2. Materiales piezoeléctricos

Un material piezoeléctrico es aquel capaz de generar una diferencia de potencial eléctrico al estar sometido a tensiones mecánicas. Este fenómeno también ocurre a la inversa, de tal manera que al aplicarles un potencial eléctrico estos materiales se deforman. Ambos procesos son reversibles, volviendo el material a su estado original al dejar de verse sometido a tensiones o potenciales [3]. Esta propiedad es particularmente útil en la construcción de sensores, actuadores y transductores [4].

Los materiales piezoeléctricos pertenecen a la familia de las cerámicas avanzadas, pero no fue hasta los años 50 cuando se descubrió y perfeccionó el hasta ahora mejor material cerámico piezoeléctrico: el Titanato-Zirconato de Plomo, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT). Es una de las cerámicas más empleadas debido a su alto coeficiente piezoeléctrico (d_{33} superior a 450 pC/N) [5]. Este coeficiente se expresa en unidades de carga generada por unidad de fuerza aplicada, por lo que es interesante obtener un valor elevado. La constante piezoeléctrica es una propiedad extrínseca del material y depende del estado mecánico del material.

Uno de los problemas asociados al PZT es la toxicidad del óxido de plomo y los posibles perjuicios que ello conlleva para el medio ambiente y los seres humanos. Desde la consciencia de este riesgo, se ha intentado disminuir su aplicación, sin llegar a desarrollarse cerámicas piezoeléctricas libres de plomo que sean capaces de sustituir al PZT en cuanto a propiedades [6].

Entre los compuestos libres de plomo que se han ido desarrollando se encuentran las cerámicas basadas en la disolución sólida conocida como KNN. Esta disolución se refiere a una solución sólida de tres componentes que consiste en los compuestos químicos de potasio (K), sodio (N) y niobato (Nb). Por lo tanto, los dos compuestos que forman parte de esta solución sólida son el niobato de potasio (KNbO₃) y el niobato de sodio (NaNbO₃). La proporción de cada compuesto en la solución puede variar y depende de las condiciones de fabricación, pero a partir de su descubrimiento se han intentado mejorar sus propiedades mediante la modificación química y distintos métodos de procesamiento hasta alcanzar coeficientes piezoeléctricos de aproximadamente 350 pC/N [7] sin evidencia de presencia de plomo.

1.3.2.1. Propiedades de compuestos piezoeléctricos basados en PZT

Las cerámicas piezoeléctricas más empleadas en aplicaciones tecnológicas son aquellas basadas en el compuesto PbTiO₃-PbZrO₃ (PZT), debido a sus altas propiedades [8] - [9]. En la Tabla 1 se destacan algunas propiedades de compuestos basados en PZT, donde las altas constantes piezoeléctricas se obtienen en composiciones próximas a una frontera morfotrópica de fases (Morphotropic Phase Boundary, MPB) en donde se observan simultáneamente las estructuras ortorrómbica y tetragonal.

Tabla 1. Propiedades de compuestos piezoeléctricos basados en PZT [3].

| Composición | K _p | d ₃₃ (pC/N) | T _c (°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(Zr _{0.32} Ti _{0.68})-0.5PNN | 0.67 | 710 | - | [14] |
| 0.65Pb(Zr _{0.42} Ti _{0.58})-0.35PNN + CuO | 0.64 | 620 | 200 | [15] |
| 0.23PZ-0.36PT-0.4PNN | 0.69 | 750 | 175 | [16] |

Los materiales piezoeléctricos basados en PZT tienen en su composición el óxido de plomo, altamente tóxico [17] y cuya toxicidad se ve incrementada con el proceso de calcinación, ya que se volatiliza a altas temperaturas.

La ley de restricción de sustancias peligrosas (RoHS) [18] creada por la Unión Europea en el 2011 permite el uso de plomo en materiales piezoeléctricos, que son utilizados en algunos componentes electrónicos, como sensores de vibración y micrófonos. Sin embargo, se establece un límite máximo de 0.1% en peso de plomo en estos materiales. Además, los fabricantes deben cumplir con ciertas obligaciones, como la realización de pruebas y la documentación de los resultados, para asegurar que el contenido de plomo en los materiales piezoeléctricos cumpla con los requisitos de la directiva RoHS. Es importante tener en cuenta que, aunque el uso de plomo en materiales piezoeléctricos está permitido, la directiva RoHS busca reducir la cantidad de sustancias peligrosas utilizadas en la fabricación de equipos eléctricos y electrónicos, por lo que se recomienda el uso de alternativas sin plomo siempre que sea posible. Esto está relacionado con el Objetivo de Desarrollo Sostenible (ODS) 12: Producción y Consumo Responsables. El ODS 12 tiene como objetivo garantizar patrones de

producción y consumo sostenibles, promoviendo la eficiencia en el uso de los recursos, la reducción de residuos y la gestión adecuada de los productos químicos. Dentro de este objetivo, se busca específicamente la reducción del uso de sustancias peligrosas, como el plomo, en la producción de bienes y dispositivos electrónicos.

Es por esto por lo que durante los últimos años se han intentado desarrollar alternativas libres de plomo, sin hallarse una opción realmente adecuada para su sustitución en este tipo de materiales [19]. Sin embargo, un factor muy importante se cree que puede estar relacionado con la fabricación de materiales cuya composición se encuentra en la frontera morfológica de fases, ya que se produce un aumento de las propiedades piezoeléctricas atribuidas a la coexistencia de ambas fases, ortorrómbica y tetragonal, como se ha visto reflejado en la Tabla 1.

1.3.2.2. Compuestos piezoeléctricos libres de plomo

En la Figura 2 se muestran diferentes valores del parámetro piezoeléctrico d_{33} en función de la temperatura de Curie, T_c , tanto para materiales libres de plomo como para compuestos PZT. Se observa que en los compuestos que contienen plomo se obtienen unos valores de d_{33} elevados (hasta 800 pC/N), abarcando un rango amplio de valores y temperaturas.

Tras los compuestos que contienen plomo, el siguiente grupo en obtener un parámetro piezoeléctrico elevado serían los KNN, entre 100 y 500 pC/N en temperaturas de transición ferroeléctrica cercanas a los 250 °C y disminuyendo el d_{33} a temperaturas superiores.

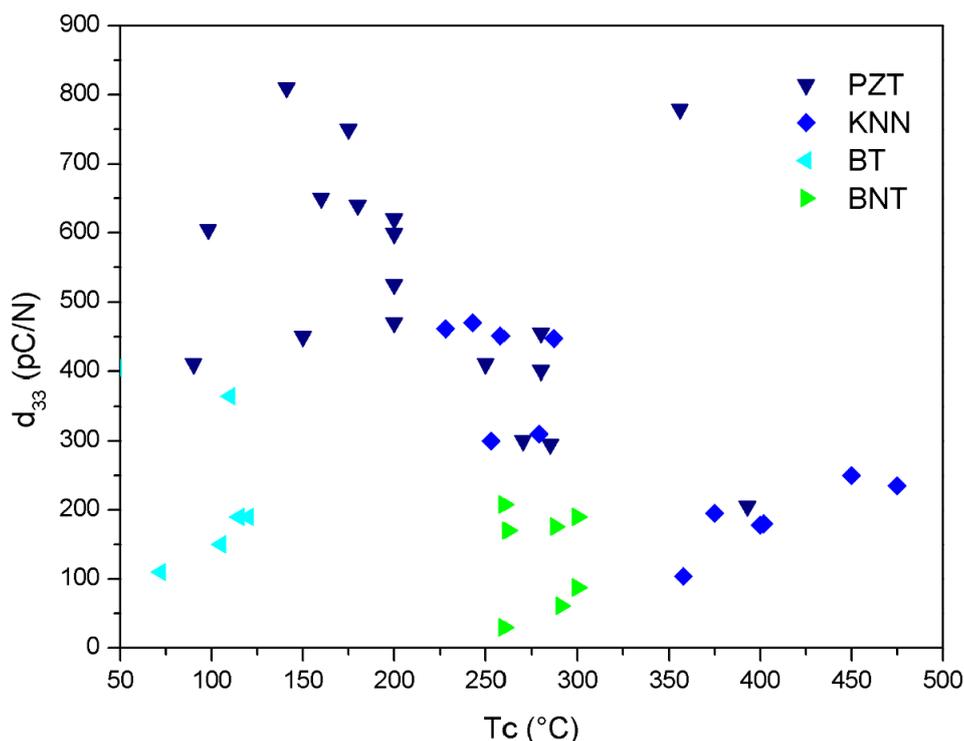


Figura 2. Valores de la constante piezoeléctrica d_{33} en función de T_c para varios sistemas piezoeléctricos. [3]-p11.

En la Figura 2, también se observan valores para sistemas basados en BaTiO_3 (BT) y de BiNaTiO_3 (BNT) ya que están entre los compuestos con mejores propiedades piezoeléctricas [20]. Este estudio se ha centrado en obtener KNN óptimos para su sinterización, ya que pueden operar a T_c superiores a 450 °C.

1.3.2.3. Compuestos basados en $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$

En el campo de los materiales, la frontera polimórfica de fases (PFB) se refiere a la línea que separa dos o más fases polimórficas de un mismo material, es decir, diferentes estructuras cristalinas que puede adoptar un material en función de las condiciones de temperatura y presión a las que se someta. Por ejemplo, el carbono puede adoptar diferentes estructuras cristalinas como el diamante o el grafito, que son polimorfos del carbono.

Por otro lado, la frontera morfotrópica de fases (MFB) se refiere a la línea que separa dos fases diferentes de materiales que tienen una estructura cristalina similar, pero con diferentes propiedades físicas. En particular, se refiere a la línea que separa dos fases ferroeléctricas que tienen una composición química similar, pero con diferentes propiedades físicas.

En resumen, la frontera polimórfica de fases separa diferentes estructuras cristalinas de un mismo material, mientras que la frontera morfotrópica de fases separa diferentes fases de materiales con estructuras cristalinas similares, pero con diferentes propiedades físicas.

El diagrama de fases que representa del sistema KNbO₃-NaNbO₃ fue desarrollado por Newnham en 1954 [21]. Se muestra en la Figura 3 y en él se observan las fases cúbica, ortorrómbica, tetragonal, monoclinica, romboédrica y pseudo.

La solución sólida presenta una frontera polimórfica de fases (PFB) separando las fases tetragonal y ortorrómbica a temperaturas de entre 200 °C y 220 °C.

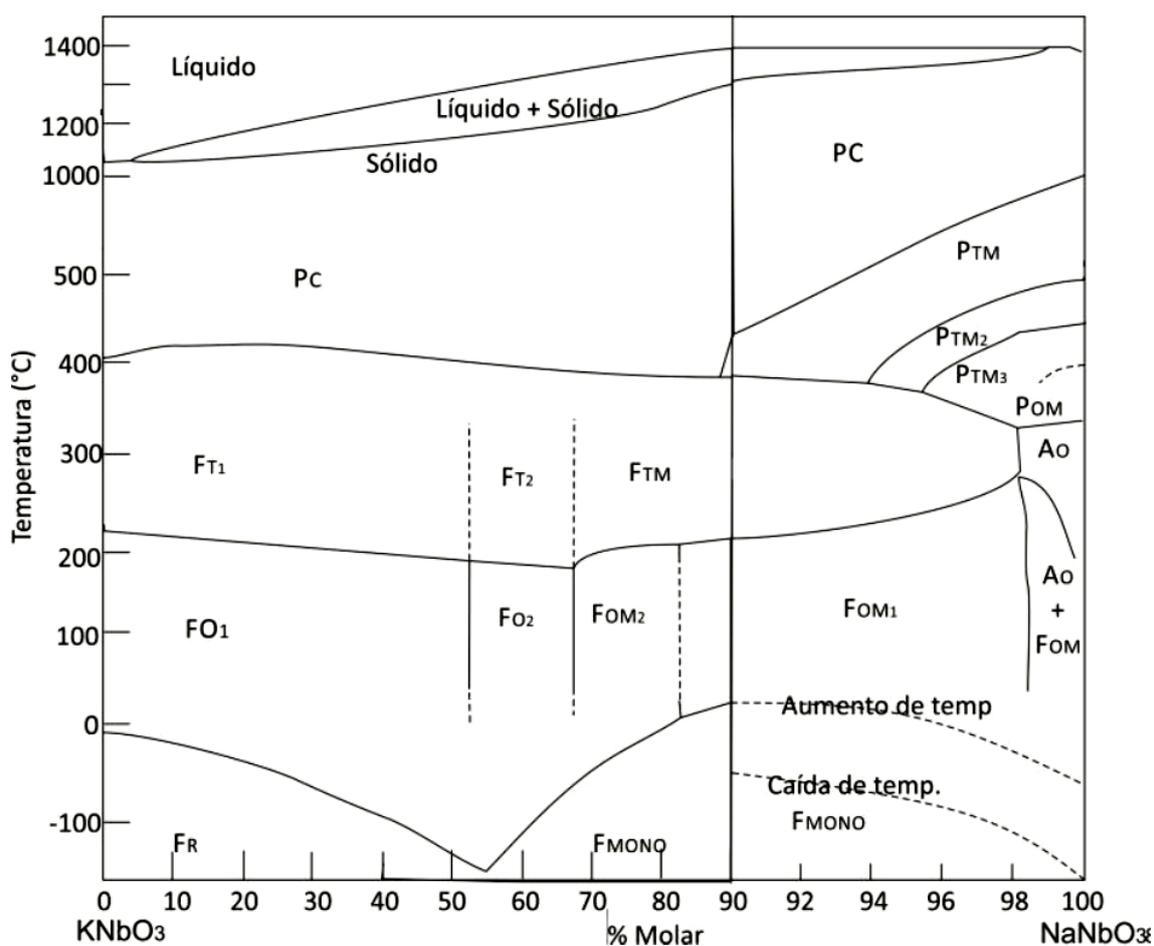


Figura 3. Diagrama de fases del sistema KNbO₃-NaNbO₃.

Comportamiento: P-Paraeléctrico, F-Ferroeléctrico, A-Antiferroeléctrica.

Fase: C-Cúbica, O-Ortorrómbica, T-Tetragonal, MONO-Monoclinica, R-Romboédrica, M-Pseudo.

Estudio y obtención de materiales piezoeléctricos libres de plomo basados en (K,Na)NbO₃

La ferroelectricidad está presente en estos sistemas en composiciones de hasta el 90% de NaNbO₃.

Una frontera morfotrópica de fases (MPB) separa las fases ortorrómbica y tetragonal en una constitución aproximada del 50/50, encontrándose en la temperatura de Curie, T_c, cerca de los 420 °C, en la frontera entre las fases tetragonal y cúbica.

En composiciones cercanas a la MPB, la solución sólida presenta elevadas propiedades dieléctricas y piezoeléctricas que son atribuidas a la coexistencia de ambas fases, tetragonal y ortorrómbica. El cambio abrupto en la estructura del cristal mejora la polarizabilidad debido al acoplamiento entre estados de energía equivalentes, sin embargo, aunque este comportamiento esté asociado con la MPB, técnicamente la mejora de propiedades es resultado de un cambio de composición en la PFB entre las fases ortorrómbica y tetragonal, provocando que la transición se desplace a temperatura ambiente.

En la Figura 4 se representan las transiciones de fase respecto a la temperatura que suceden en este tipo de sistemas. Mientras que las fases romboédrica, ortorrómbica y tetragonal son ferroeléctricas, la fase cúbica es paraeléctrica, ya que se encuentra por encima de la temperatura de Curie.

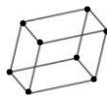
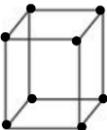
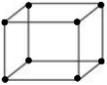
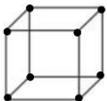
| Fase | Forma | Temperatura de transición (°C) |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Romboédrica |  | -123 °C |
| Ortorrómbica |  | 210 °C |
| Tetragonal |  | |
| Cúbica |  | 410 °C |

Figura 4. Temperaturas de transición en sistemas KNN.

Estudio y obtención de materiales piezoeléctricos libres de plomo basados en (K,Na)NbO₃

Actualmente, el estudio sobre los KNN y su fabricación está orientado a determinar en qué condiciones de síntesis, incluyendo las variaciones químicas [22], se influye de una manera u otra sobre las propiedades estructurales de estos materiales.

CAPÍTULO 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1. Metodología

Los polvos de partida se han procesado en estado sólido dando lugar a la reacción a la descomposición de los carbonatos en óxidos durante el tratamiento a altas temperaturas, como la calcinación o la síntesis. Esto hace que se produzca una difusión entre los óxidos del material. Esta técnica es muy utilizada en la elaboración de elementos piezocerámicos ya que es fácil de implementar y los costes de producción son bajos [23].

En este estudio se han tratado dos carbonatos, K₂CO₃ y Na₂CO₃, y un óxido, Nb₂O₅, dando lugar al compuesto KNN de la Tabla 2.

Tabla 2. Compuesto KNN estudiado.

| Compuesto | Peso molecular (g/mol) | Acrónimo | Estructura |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------|
| K _{0.5} Na _{0.5} NbO ₃ | 171.92 | KNN | Perovskita |

Las etapas seguidas durante el procesamiento de los polvos cerámicos se ven reflejados en la Figura 5.



Figura 5. Proceso de síntesis y sinterización.

2.1.1. Homogeneización

Dado que el tamaño de partícula de los reactivos en su estado puro no es uniforme, se procede a moler individualmente los precursores para homogeneizar y reducir el tamaño de la distribución.

Para la homogeneización y reducción del tamaño de partículas de los precursores se ha empleado un molino planetario Firtsch con bolas de alúmina (Al₂O₃) de 5 milímetros de diámetro.

El molino planetario ha realizado un total de 8 ciclos con una duración total de 120 minutos. Cada ciclo tiene una duración de 10 minutos y se realiza una pausa de 5 minutos entre ellos, a 400 revoluciones por minuto. El método seguido ha consistido utilizar un ratio 1:10 respecto a las bolas de molienda, pesando 5 g de precursor por cada 50 g de bolas de alúmina y 25 g de etanol, aproximadamente 30 ml, ya que la molienda ha de realizarse en húmedo.

Una vez molido, se ha tamizado la mezcla limpiándola con etanol y, posteriormente, se ha introducido en estufa a 80 °C durante 24 h para su secado.

Los precursores utilizados durante el proceso de síntesis del compuesto KNN son mostrados en la Tabla 3. Todos los reactivos utilizados fueron materias primas de elevada pureza.

Tabla 3. Precursores empleados en la síntesis de KNN.

| Reactivo | Marca comercial | Peso molecular (g/mol) | Pureza (%) |
|---------------------------------|-------------------|------------------------|------------|
| K ₂ CO ₃ | Fisher Scientific | 138.21 | 99.0 |
| Na ₂ CO ₃ | Fisher Scientific | 105.99 | 99.50 |
| Nb ₂ O ₅ | Fisher Scientific | 265.81 | 99.99 |

2.1.2. Dispersión estequiométrica

La mezcla empleada para la formación del KNN fue dispersada mediante un molino planetario, utilizando bolas de ZrO₂ de 2 mm durante 2 h para una molienda y bolas de Al₂O₃ de 5 mm durante 2 h y 3 h para las otras dos moliendas. En todas ellas se empleó etanol como medio húmedo. La mezcla fue secada en la estufa a 80 °C durante 24 h.

Los reactivos utilizados y su porcentaje en peso para la formación de la mezcla se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Porcentaje de reactivos para la síntesis de KNN.

| Reactivo | % peso (g) |
|---------------------------------|-------------------|
| K ₂ CO ₃ | 17.82 |
| Na ₂ CO ₃ | 13.66 |
| Nb ₂ O ₅ | 68.52 |

2.1.3. Obtención de polvos a partir de precursores

Con el objetivo de determinar qué condiciones son las óptimas para desarrollar el KNN se ha variado la temperatura y la duración de las calcinaciones. Se realizaron diferentes ensayos de calcinación, a 700 °C y 800 °C, con tiempos que varían entre las 2 h y las 5 h, como se muestra en la Tabla 5.

En primer lugar, se realizó una calcinación a 700 °C durante 2 h. A partir de ahí, se varió la temperatura y la duración, realizándose una segunda calcinación con la misma duración, pero a una temperatura superior, 800 °C; y una tercera calcinación manteniendo la temperatura de 700 °C y aumentando la duración de ésta a 5 h, como se resume en la Tabla 5.

Tabla 5. Tipos de calcinación realizadas.

| | Temperatura (°C) | Duración (h) |
|---------------|-------------------------|---------------------|
| Calcinación 1 | 700 | 2 |
| Calcinación 2 | 800 | 2 |
| Calcinación 3 | 700 | 5 |

Estas temperaturas fueron seleccionadas por experiencias previas del equipo de investigación con análisis termogravimétricos de materiales de este tipo. La velocidad de calentamiento empleada ha sido de 10 °C/min en un horno Carbolite Gero HTF 1800 de alta temperatura.

Las rampas de calcinación están mostradas en la Figura 6.

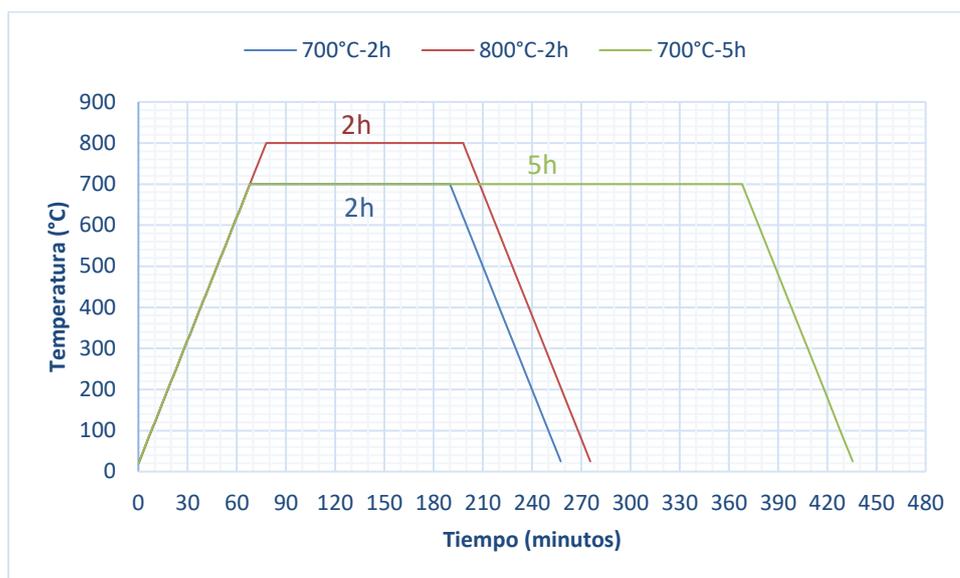


Figura 6. Rampas de calcinación de KNN por método convencional.

2.1.4. Conformado

Tras la calcinación de las mezclas de polvo, se procede a compactarlas de forma uniaxial en una prensa, otorgándoles forma de probeta cilíndrica de 5 mm de diámetro y 2 mm de espesor. El procedimiento consiste en introducir los polvos dentro de un molde cilíndrico previamente limpiado con acetona y estearato de zinc para evitar que la muestra quede pegada al molde, y aplicarle un peso de 2 toneladas durante 2 min. Esto supone aplicar una presión de 17.83 MPa. Después, se extrae la muestra en forma de probeta circular del molde con la ayuda de un equipo hidráulico. El equipo empleado se observa en la Figura 7.

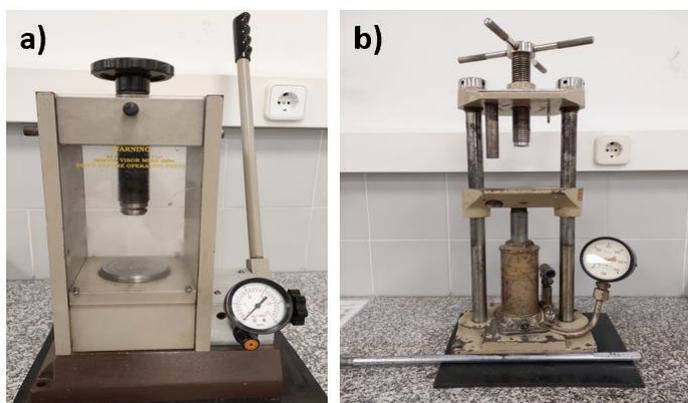


Figura 7. a) Prensa de compresión uniaxial. b) Sistema de desmoldado.

2.1.5. Sinterización

Para la sinterización de las muestras se ha empleado el mismo horno que para las calcinaciones, un Carbolite Gero HTF 1800 de alta temperatura. Las muestras fueron colocadas sobre soportes de alúmina, Al₂O₃, que soportan altas temperaturas. De esta manera, los KNN fueron sinterizados a una temperatura de 1100 °C durante un tiempo de 2 h. El tiempo y la temperatura de sinterización ha sido seleccionado en base a diversos autores [24] [25] y experiencia previa del equipo de investigación [3].

La rampa de sinterización por medio del horno convencional está representada en la Figura 8.

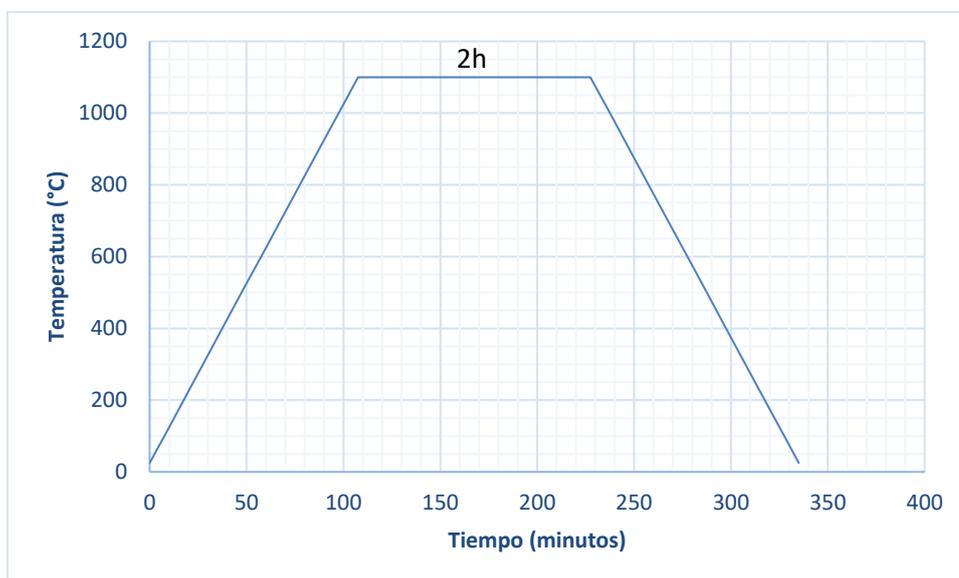


Figura 8. Rampa de sinterización de KNN por horno convencional.

2.2. Técnicas de caracterización

2.2.1. Tamaño de partícula

Existen diversas técnicas para caracterizar el tamaño de partícula, siendo la utilizada para este ensayo la medición del tamaño a partir de la dispersión angular de la luz láser.

El equipo utilizado ha sido el Mastersizer 2000 (Figura 9). Es un instrumento de medida de la distribución del tamaño de partícula por medio de la difracción láser. Está equipado con un sistema de inyección Hydro 2000, que permite la dispersión de las muestras en fluidos mediante una turbina y una sonda de ultrasonido.



Figura 9. Equipo de caracterización de tamaño de partículas Mastersizer 2000.

La preparación de la muestra debe ser homogénea y libre de burbujas de aire para asegurar que las partículas estén en suspensión. El láser debe encenderse una hora antes de la realización de la medida, para después ajustar los parámetros de medición e indicar el tipo de material del que se va a realizar la medida para que el sistema emplee su índice de refracción.

Una vez introducida la muestra y estabilizada la señal, se realiza la medición. Esta consiste en enviar un haz de luz láser a través de la muestra y medir la dispersión de la luz a diferentes ángulos. La dispersión de la luz depende del tamaño de las partículas en suspensión, y a partir de esta información se puede calcular el tamaño de partícula.

Los resultados de la medición se muestran en una gráfica de distribución de tamaño de partícula que indica el porcentaje de partículas en suspensión que tienen un tamaño determinado, además de poder obtener otros parámetros estadísticos, como el diámetro medio o la desviación estándar.

2.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

Es una técnica de análisis térmico utilizada para estudiar la composición y propiedades de los materiales. Consiste en medir el cambio de masa de una muestra a medida que se somete a un programa de temperatura controlado.

Para la realización de este ensayo se ha utilizado un equipo TGA Q50 de TA Instruments (Figura 10). Durante el análisis termogravimétrico, la muestra se coloca en un crisol de platino y se somete a un flujo de nitrógeno de 40 mL/min para calibrar la balanza y aire en el horno a 60 mL/min. Se ha empleado una subida gradual de temperatura de 10 °C por minuto hasta llegar a los 900 °C, completándose el ciclo a los 105 min.



Figura 10. Equipo de caracterización del análisis termogravimétrico, TGA Q50.

A medida que se calienta la muestra, pueden ocurrir diferentes procesos que afectan a su masa, como la descomposición térmica, la oxidación, la reducción, la evaporación o la sublimación. Estos procesos pueden ser detectados por el cambio de la masa de la muestra, que se registra en una curva termogravimétrica.

2.2.3. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción es, en esencia, un fenómeno de dispersión. Un rayo difractado podría definirse como un rayo compuesto de una gran cantidad de rayos dispersados que se refuerzan entre sí.

Los rayos X interactúan con la materia mediante un proceso en el cual algunos fotones del haz incidente son desviados sin perder energía. Estos constituyen la radiación dispersada con la misma longitud de onda (λ) que la radiación incidente y define el término conocido como difracción. Los átomos hacen que la radiación incidente se disperse en todas direcciones, donde en algunas de estas direcciones los rayos estarán completamente en fase y se reforzarán entre sí para formar rayos difractados [26].

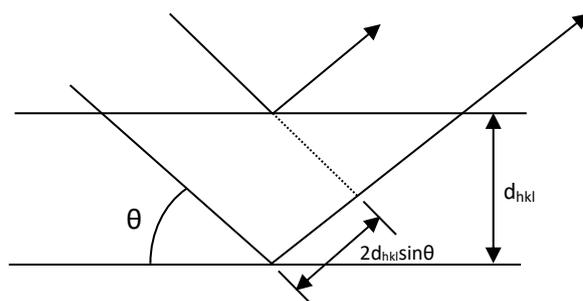


Figura 11. Fenómeno de difracción en una estructura cristalina.

En la Figura 11 se representa el fenómeno de la difracción en una estructura cristalina. Según la relación conocida como Ley de Bragg (Ecuación 1), los rayos dispersados estarán completamente en fase si se cumple la condición esencial de la difracción: que la diferencia de fase sea igual a un número entero 'n' de longitudes de onda.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Ecuación 1. Ley de Bragg.

Los subíndices h, k y l son los llamados índices de Miller y hacen referencia a los planos equiespaciados que contienen todos los puntos de red de la estructura cristalina. La separación entre estos planos se representa con el término de espaciado d_{hkl} . La relación entre los parámetros de red y el espaciado puede determinarse geoméricamente y depende del sistema cristalino, aumentando la complejidad de la expresión al disminuir la simetría del sistema (Tabla 6). En la Figura 12 se representa la nomenclatura de la distribución de un sistema cristalino.

Tabla 6. Relación entre parámetros de red y espaciado entre planos.

| Sistema cristalino | Parámetros de celda unidad | | Expresión para d_{hkl} |
|--------------------|----------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Cúbico | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$ |
| Tetragonal | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$ |
| Ortorrómbico | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$ |

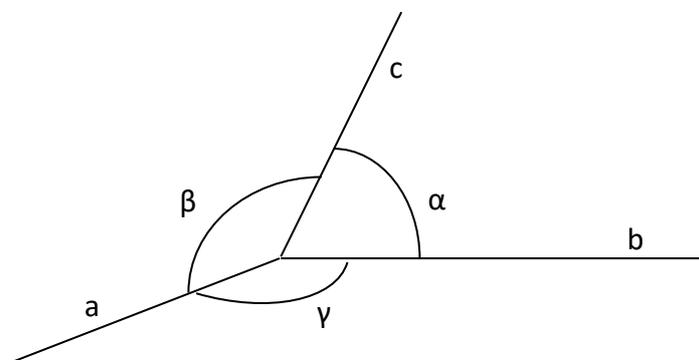


Figura 12. Representación de la nomenclatura de la distribución de un sistema cristalino.

Los difractómetros constan de una fuente de rayos X, un detector ubicado sobre el borde del sistema angular y un portamuestras plano en el centro óptico. Tanto la fuente de rayos X como el detector se colocan a igual distancia y ángulo de la superficie de la muestra, variando el ángulo 2θ de manera continua. Cada plano de un espaciado d_{hkl} concreto difractan al mismo ángulo respecto al haz incidente, 2θ , de forma que los rayos difractados se sitúan en un cono de semiángulo 2θ respecto al haz incidente. Así, para cada conjunto de planos, se producirá la difracción a un ángulo de Bragg distinto, dando lugar a una serie de conos de difracción [29].

El propósito de la caracterización por difracción de rayos X es identificar las fases que están presentes en los materiales de partida y para ello se ha empleado un difractómetro Bruker D2 Phaser. El diagrama registrado comprende ángulos incidentes entre los 20 y 60° , con un paso de 0.02° en 2θ y un tiempo de medición de 0.05 s, para identificar cada fase. Se emplea una fuente de radiación del tipo Cu- α ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$).

2.2.4. Microscopía electrónica de barrido (FESEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de microscopía que utiliza un haz de electrones para escanear la superficie de una muestra y crear imágenes de alta resolución en tres dimensiones. En un microscopio de este tipo, un haz de electrones se enfoca en la superficie de la muestra, lo que provoca la emisión de electrones secundarios y retrodispersados.

Los electrones secundarios se producen cuando el haz de electrones primarios incide en la muestra y provoca la expulsión de electrones de la superficie de la muestra. Estos electrones tienen una energía baja y su señal es recogida por un detector que ofrece la típica imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie examinada. Es la señal más adecuada para la observación de la muestra por ser la de mayor resolución.

Por otro lado, los electrones retrodispersados se producen cuando los electrones primarios inciden en los átomos de la muestra y se desvían de su trayectoria original. Estos electrones tienen una energía más alta que los secundarios y su intensidad está relacionada con la composición de la muestra y la densidad de los átomos. También se genera una imagen de superficie, aunque de menor resolución. El detector es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la muestra, por lo que, en una superficie totalmente lisa, se podrán observar distintos tonos de gris en función de que existan varias fases con distintos elementos.

También presenta un detector de rayos X procedentes de cada punto de la superficie por los que pasa el haz de electrones. Al ser la energía de cada rayo X característica de cada elemento, permite obtener información analítica cualitativa y cuantitativa sobre la composición de áreas microscópicas.

En la Figura 13 se muestra el equipo empleado, el modelo ULTRA 55 del fabricante Zeiss.

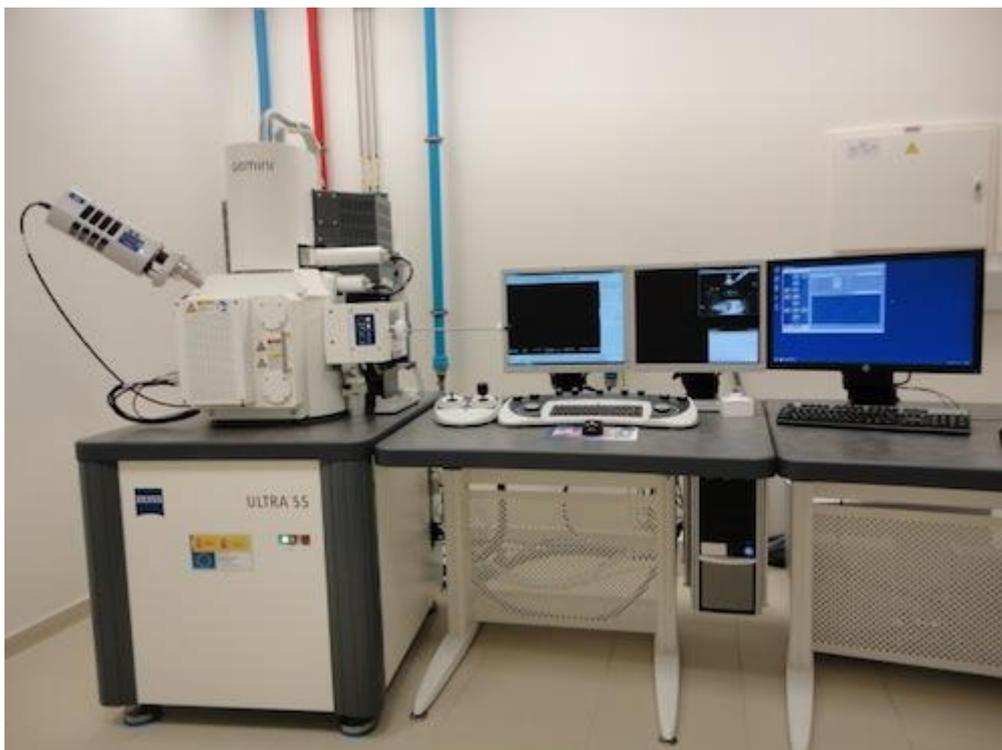


Figura 13. Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo.

2.2.5. Densidad

La densidad aparente es una medida de la masa de un material por unidad de volumen total que ocupa, incluyendo los espacios vacíos (poros). Es decir, la densidad aparente es la masa total de un material dividida por su volumen total aparente. Para determinarla, se ha seguido el procedimiento de inmersión, basado en el principio de Arquímedes.

El procedimiento ha consistido en dejar las muestras hirviendo en agua durante 2 h, y dejarlas reposar durante un día, para que el agua penetre correctamente en todas las cavidades. Al día siguiente, las muestras han sido pesadas en inmersión mediante una balanza de Arquímedes y han pasado a estar en la estufa durante 24 h a 80 °C. Posteriormente las muestras han sido pesadas en seco y se han calculado las densidades según la Ecuación 2:

$$\rho = \frac{W(a) * \rho(fl)}{W(a) - W(fl)}$$

Ecuación 2. Cálculo de la densidad aparente.

Donde el numerador corresponde al peso de la muestra seca, $W(a)$, multiplicado por la densidad del fluido, $\rho(fl)$, donde ha sido sumergida, en nuestro caso, agua; y el denominador corresponde a la diferencia de pesos entre la muestra seca, $W(a)$, y la muestra húmeda, $W(fl)$.

2.2.6. Preparación metalográfica

La preparación metalográfica de la muestra requiere de los procesos de embutido y pulido, los cuales se describen a continuación.

2.2.6.1. Proceso de embutido

Para utilizar la embutidora (Labopress-3, Struers), primero se ha de colocar la superficie plana que se desea pulir hacia abajo, lo más centrada posible, en contacto con el pistón. Después, se debe añadir a la embutidora resina epoxy sin cambiar la posición de la muestra y etiquetar debidamente la muestra. A continuación, se programa el proceso de embutido configurando una etapa inicial de calentamiento de 7 min, seguida de una etapa de enfriamiento también de 7 min, aplicando una fuerza constante de 15 N. Al terminar este proceso, la muestra puede ser extraída ya embutida en resina.

En la Figura 14 se muestra el equipo utilizado.



Figura 14. Embutidora Labopress-3, Struers.

2.2.6.2. Proceso de desbaste y pulido

El desbaste tiene como objetivo eliminar las capas superficiales dañadas o contaminadas de la muestra, lo cual puede afectar los resultados de la prueba de dureza. Al remover estas capas, se expone una superficie más representativa del material, lo que proporciona mediciones de dureza más precisas y confiables.

El pulido adicional de la muestra ayuda a obtener una superficie más lisa y libre de imperfecciones, lo que facilita la correcta indentación del penetrador durante la prueba de dureza. Además, el pulido puede eliminar cualquier posible deformación o tensión introducida durante el desbaste, lo que podría afectar los resultados de la prueba.

Para un adecuado desbaste y pulido las muestras son sometidas a unas condiciones específicas, de acuerdo con la Tabla 7.

Tabla 7. Condiciones habituales de presión y velocidad para lapeado y pulido.

| Lapeado | | |
|------------------|-------------------------------|------------------------|
| 75 μm | Agua | 5 min, 100 rpm y 10 N |
| 40 μm | Agua | 1 min, 100 rpm y 10 N |
| 20 μm | Agua | 1 min, 100 rpm y 10 N |
| 10 μm | Agua | 1 min, 100 rpm y 10 N |
| Pulido | | |
| 6 μm | Suspensión de 6 μm | 10 min, 150 rpm y 20 N |
| 3 μm | Suspensión de 3 μm | 8 min, 150 rpm y 20 N |
| 1 μm | Suspensión de 1 μm | 8 min, 150 rpm y 10 N |

Después de cada proceso de pulido y desbaste, es crucial examinar minuciosamente la superficie de la muestra utilizando un microscopio óptico para detectar y eliminar cualquier imperfección que pueda estar presente en ella. Este paso resulta fundamental para garantizar que la muestra esté libre de cualquier tipo de defecto.

2.2.7. Microdureza

Con el objetivo de caracterizar propiedades mecánicas de las muestras, se ha procedido a realizar un ensayo de microindentación.

2.2.7.1. Microindentación

La microindentación es una técnica utilizada para medir la dureza de un material mediante la aplicación controlada de una carga sobre la superficie de la muestra. Consiste en realizar una pequeña indentación o impresión en la superficie de la muestra utilizando un indentador, en este caso de punta de diamante (Figura 15).

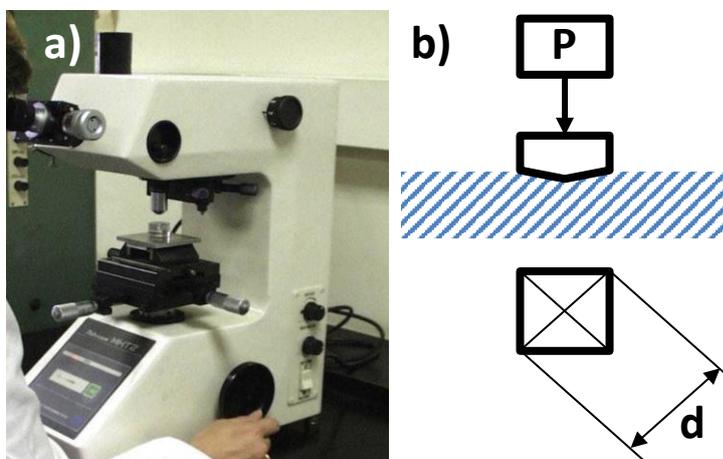


Figura 15. a) Microdurómetro. b) Esquema de la carga aplicada y la huella de indentación.

Durante el proceso de microindentación, se aplica gradualmente una carga determinada al indentador, que en este caso ha sido de 0,5 kg durante 10 segundos, y se mide la profundidad de la indentación resultante. La dureza Vickers tiene dependencia con la carga aplicada y la distancia media entre diagonales, como se muestra en la Ecuación 3, donde P corresponde a la carga aplicada (en gramos) y D a la distancia media de las dos diagonales (en micras). El ángulo de penetración es de 136 °.

$$H = 1.8544 * \frac{P}{D^2} \text{ (GPa)}$$

Ecuación 3. Expresión para cálculo de dureza Vickers.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

3.1. Análisis, caracterización y procesamiento de polvos de KNN

3.1.1. Estudio de los precursores y mezcla KNN

3.1.1.1. Tamaño de partícula

En vista de que el tamaño de partícula de los precursores iniciales recibidos en el laboratorio no es homogéneo, tal y como se puede observar en la Figura 16, se ha procedido a realizar una molienda durante 2 h con bolas de alúmina (ratio 1:10) para su homogeneización y reducción del tamaño inicial.

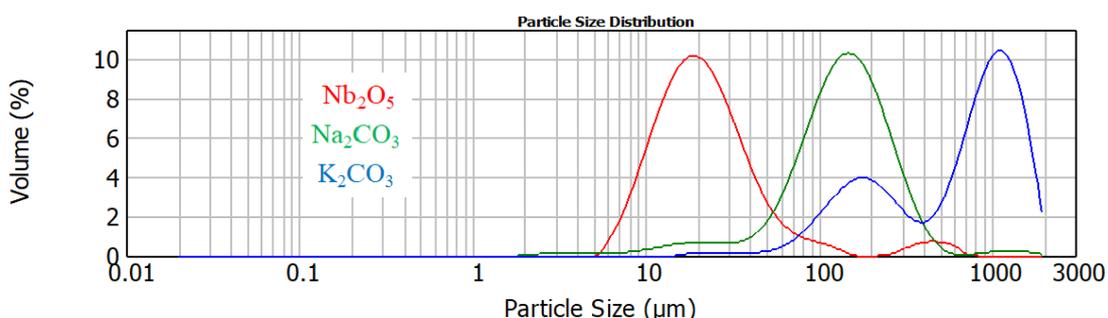


Figura 16. Tamaño de partícula inicial de los precursores.

En la Tabla 8 se muestra la comparación del $d(0.500)$ de los precursores iniciales y se observa que el tamaño obtenido no es homogéneo ni se puede considerar que sea un tamaño pequeño.

Tabla 8. Diámetro medio de los precursores iniciales.

| Precursores iniciales | $d(0.500)$ (μm) |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Nb ₂ O ₅ | 20.44 ± 0.69% |
| Na ₂ CO ₃ | 139.51 ± 2.06% |
| K ₂ CO ₃ | 788.58 ± 8.56% |

En la Figura 17 se muestran los tamaños de partícula obtenidos para los carbonatos y el óxido tras la molienda de 2 horas con bolas de alúmina (ratio 1:10) y el tamizado por una malla de 63 μm .

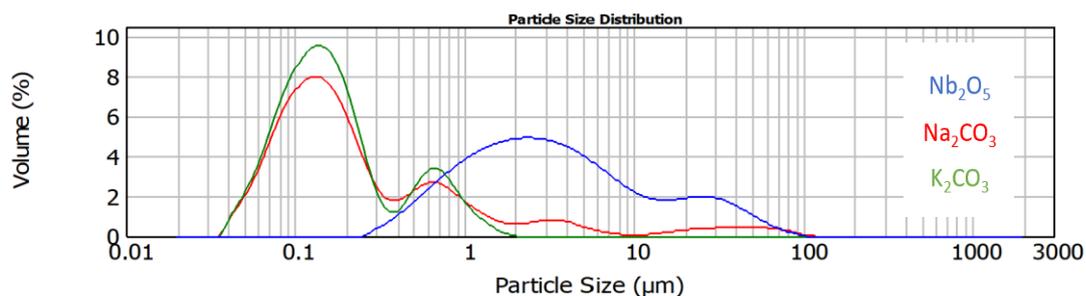


Figura 17. Distribución del tamaño de partículas de los precursores tras el proceso de molienda.

En la Tabla 9 se muestra el d(0.500) obtenido para cada precursor tras la molienda, y el porcentaje que se ha reducido respecto a los precursores iniciales.

Tabla 9. Diámetro medio de los precursores molidos.

| Precursores molidos | d(0.500) (µm) | % reducción de tamaño |
|---------------------------------|---------------|-----------------------|
| Nb ₂ O ₅ | 3.02 ± 1.89% | 85.24% |
| Na ₂ CO ₃ | 0.17 ± 2.72% | 99.87% |
| K ₂ CO ₃ | 0.15 ± 0% | 99.98% |

Se comprueba que se ha producido una reducción significativa del tamaño tras la molienda de los precursores, con porcentajes de entre el 85% y el 100%.

Posteriormente se procedió a moler también la mezcla de los polvos KNN según tres tipos de molienda, 2 h con bolas de alúmina (referenciada como **2hAl**), 3 h con bolas de alúmina (referenciada como **3hAl**) y 2 h con bolas de circonita (referenciada como **2hZr**) y tamizarlos con un tamiz de 63 micras. El objetivo que se persigue es obtener un tamaño de partícula lo más pequeño posible.

En la Figura 18, se muestran los resultados de la distribución del tamaño de partícula obtenido para la mezcla KNN según el tipo de molienda.

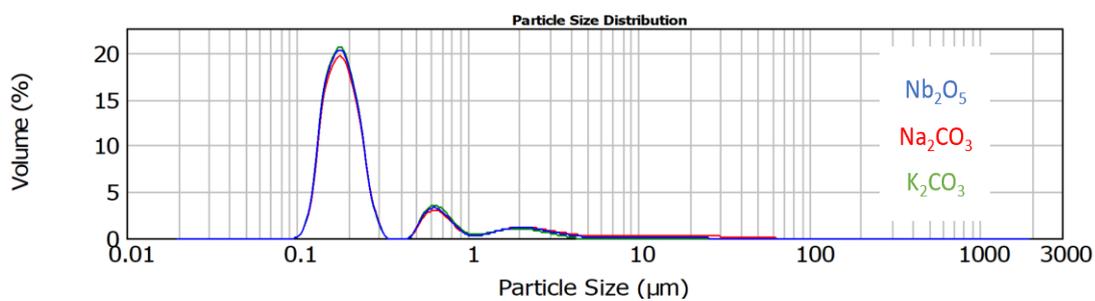


Figura 18. Distribución del tamaño de partículas del KNN tras los procesos de molienda.

Tabla 10. Diámetro medio del KNN tras los procesos de molienda.

| Mezcla KNN | d(0.500) (µm) |
|-------------------|----------------------|
| 2h Al | 0.19 ± 0% |
| 3h Al | 0.19 ± 0% |
| 2h Zr | 0.19 ± 0% |

Se observa un tamaño de partícula aproximadamente de 0.19 micras, obteniendo el menor tamaño de partícula con la molienda de 2 h con bolas de circonita (Tabla 10).

3.1.1.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

Con el objetivo de analizar la degradación de las muestras con la temperatura, se ha realizado un análisis termogravimétrico tanto a los precursores iniciales como a la mezcla KNN previa a su calcinación.

La Figura 19, muestra el análisis realizado a los precursores para comprobar su comportamiento ante altas temperaturas.

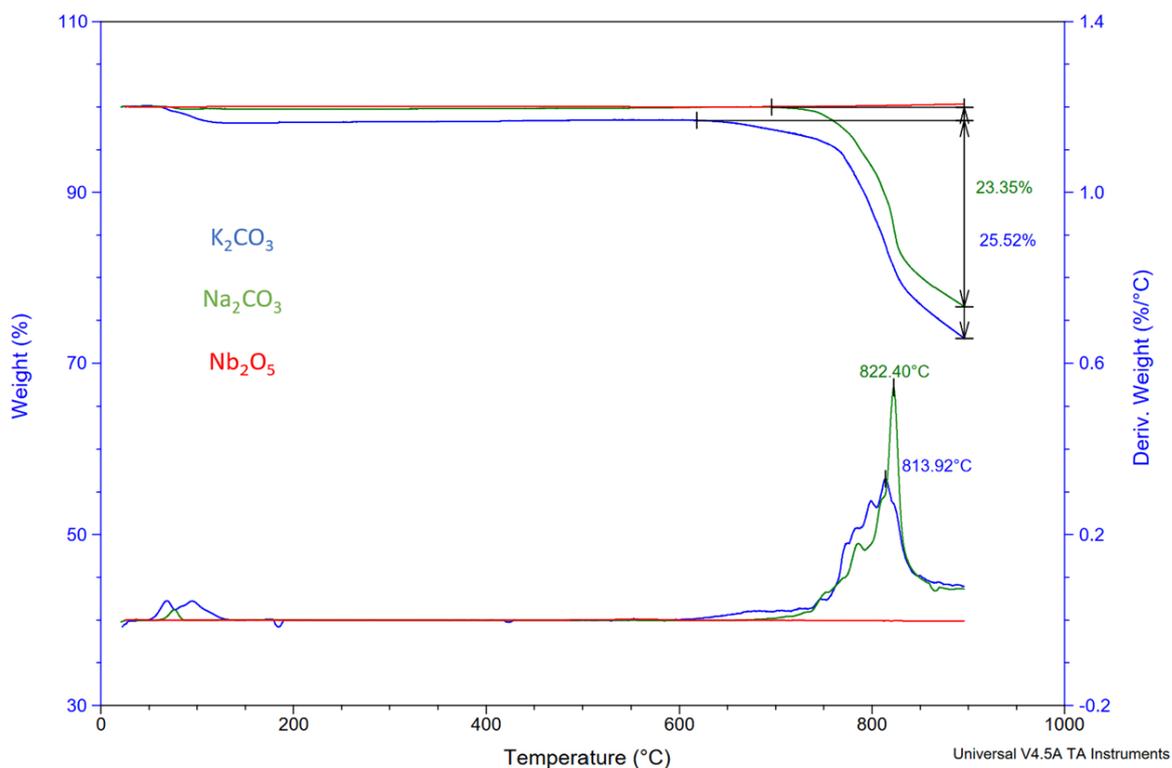


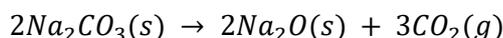
Figura 19. Análisis TGA de los precursores iniciales.

La pérdida de peso de los carbonatos a altas temperaturas se debe a su naturaleza química y sus propiedades térmicas. Cuando se calientan los carbonatos, experimentan un proceso conocido como descomposición térmica, en el cual se descomponen en los óxidos correspondientes y dióxido de carbono (CO_2).

Durante la descomposición térmica de los carbonatos, el CO_2 se libera en forma de gas, lo que resulta en una pérdida de masa significativa. Por otro lado, los óxidos no contienen CO_2 en su estructura, por lo que no experimentan una pérdida de masa similar durante el calentamiento, como se observa en el análisis termogravimétrico realizado.

Esto se puede entender mejor con las reacciones de descomposición de los carbonatos:

- Descomposición térmica del carbonato de sodio (Na₂CO₃)



Ecuación 4. Reacción de descomposición del carbonato de sodio.

Al calentar el carbonato de sodio, se descompone en óxido de sodio (Na₂O) y dióxido de carbono (CO₂). Se libera CO₂ como gas, lo que provoca una pérdida de masa significativa.

- Descomposición térmica del carbonato de potasio (K₂CO₃)



Ecuación 5. Reacción de descomposición del carbonato de potasio.

Similar al caso del carbonato de sodio, el carbonato de potasio se descompone en óxido de potasio (K₂O) y dióxido de carbono (CO₂) al ser calentado. También hay una liberación de CO₂ como gas, lo que resulta en una pérdida de masa.

Posteriormente, se realizó también un análisis termogravimétrico a la mezcla KNN molida según las tres condiciones establecidas, con 2 y 3 horas con bolas de alúmina y 2 horas con bolas de zircona, para observar el efecto de la molienda en el compuesto KNN. Este análisis se muestra en la Figura 20.

En teoría, la pérdida de peso (correspondiente a la eliminación de CO₂) durante la reacción de síntesis del KNN es de 11.35% [27]. Se obtienen valores próximos al teórico como se observa en la Tabla 11.

Tabla 11. Porcentaje de pérdida de peso del KNN tras el análisis TGA hasta 900 °C.

| Mezcla KNN | % Pérdida de peso |
|-------------------|--------------------------|
| 2h Al | 11.49 ± 0.5 |
| 3h Al | 12.91 ± 0.5 |
| 2h Zr | 12.43 ± 0.5 |

En el análisis TGA realizado se presentan varios picos de interés. El primero, entre 70 y 80 °C, corresponde a la eliminación de agua ambiente, ya que los carbonatos presentan un carácter higroscópico, es decir, tienden a tener afinidad por el agua y pueden absorberla o adsorberla

del aire circundante, lo que puede afectar a sus propiedades físicas y químicas. Este pico indica la cantidad de humedad presente en el material antes de la etapa de descomposición.

En el rango de temperatura entre 200 y 600 °C, es común observar uno o varios picos de pérdida de peso que corresponden a la descomposición de los carbonatos presentes en el KNN. Estos picos indican la liberación del dióxido de carbono (CO_2). A partir de 600 °C se presenta el pico final que da por finalizada la reacción de síntesis del KNN.

Como se observa en la Figura 20, con la molienda de 2 horas con bolas de circona aparecen más picos, esto es debido al menor tamaño de partícula conseguido con esta molienda, que proporciona una mayor área de superficie específica disponible para las interacciones con el ambiente, como la adsorción de agua.

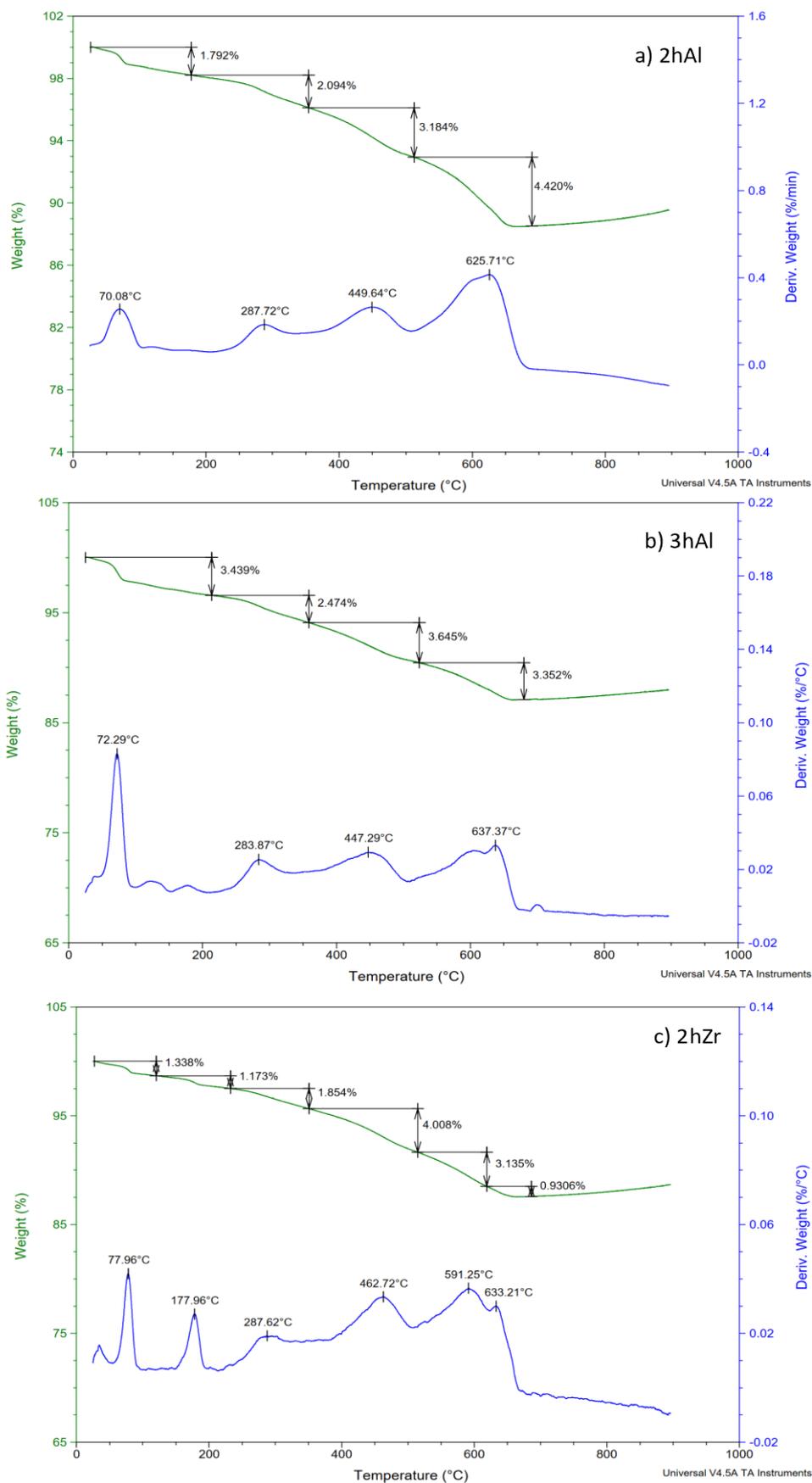


Figura 20. Análisis TGA para los tres tipos de molienda. a) 2hAl; b) 3hAl; c) 2hZr

3.1.2. Calcinación

3.1.2.1. Tamaño de partícula

Posteriormente, se analizó el tamaño de partícula tras la primera calcinación (700 °C – 2h) con los tres tipos de molienda como se representa en la Figura 21.

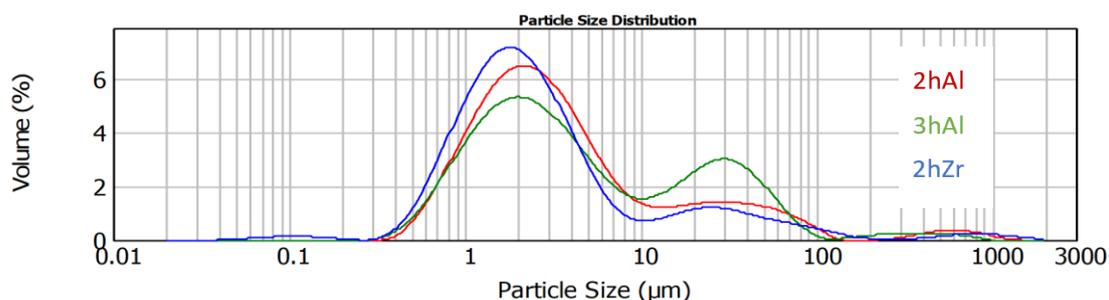


Figura 21. Distribución del tamaño de partícula tras la calcinación a 700 °C - 2h.

Los diámetros característicos para esta calcinación se muestran en la Tabla 12, donde se observa que el menor tamaño se obtiene con la molienda de 3 horas con alúmina y el mayor con la molienda de 2 horas con bolas de circonia.

Tabla 12. Diámetro medio del KNN tras la calcinación 700 °C - 2h para los tres tipos de molienda.

| 700 °C-2h | d(0.500) (µm) |
|-----------|---------------|
| 2hAl | 2.84 ± 8.31% |
| 3hAl | 2.19 ± 7.40% |
| 2hZr | 3.48 ± 7.72% |

Para comparar el efecto de la temperatura y el tiempo, se analizó la molienda de 2 horas de alúmina, donde se obtuvo el tamaño intermedio, para las otras dos calcinaciones (Figura 22).

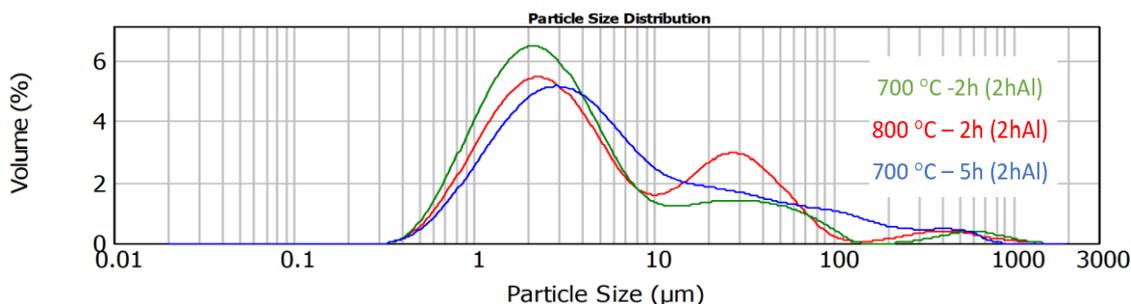


Figura 22. Distribución del tamaño de partícula tras las calcinaciones para el mismo tipo de molienda.

Por último, se han recogido en la Tabla 13 las distintas distribuciones de tamaño para la molienda de 2 horas con bolas de alúmina para las 3 calcinaciones.

Tabla 13. Distribución del tamaño de partícula tras las calcinaciones para el mismo tipo de molienda.

| Calcinación | d(0.500) (µm) |
|----------------|---------------|
| 700 °C-2h 2hAl | 2.88 ± 9.82% |
| 800 °C-2h 2hAl | 3.85 ± 12.61% |
| 700 °C-5h 2hAl | 4.56 ± 10.40% |

Como se extrae de la tabla, al aumentar la variable temperatura de 700 a 800 °C, el tamaño de partícula aumenta en un 33%. Por otro lado, si se incrementa el tiempo de 2 hasta 5 horas el tamaño de grano también aumenta, como se esperaba. En este caso el aumento es de un 60%.

3.1.2.2. Pérdida de peso tras la calcinación

Para comprobar el efecto de las altas temperaturas en la pérdida de masa de las muestras, se procedió a pesarlas antes y después de los procesos de calcinación y sinterización.

En la Tabla 14, se muestra el porcentaje de peso perdido para las muestras de los tres tipos de calcinación con sus tres tipos de molienda. En total, se han analizado 9 muestras.

Tabla 14. Porcentaje de pérdida de peso tras el calcinado para cada tipo de molienda y calcinación.

| Tipo de calcinación | Tipo de molienda | % Pérdida de peso |
|---------------------|------------------|-------------------|
| 700 °C-2h | 2hAl | 11.94 ± 0.5 |
| | 3hAl | 13.34 ± 0.5 |
| | 2hZr | 12.03 ± 0.5 |
| 800 °C-2h | 2hAl | 15.34 ± 0.5 |
| | 3hAl | 15.93 ± 0.5 |
| | 2hZr | 16.20 ± 0.5 |
| 700 °C-5h | 2hAl | 15.30 ± 0.5 |
| | 3hAl | 15.91 ± 0.5 |
| | 2hZr | 15.20 ± 0.5 |

En la Figura 23 se observan los porcentajes de pérdidas según el tipo de molienda y calcinación representados gráficamente.

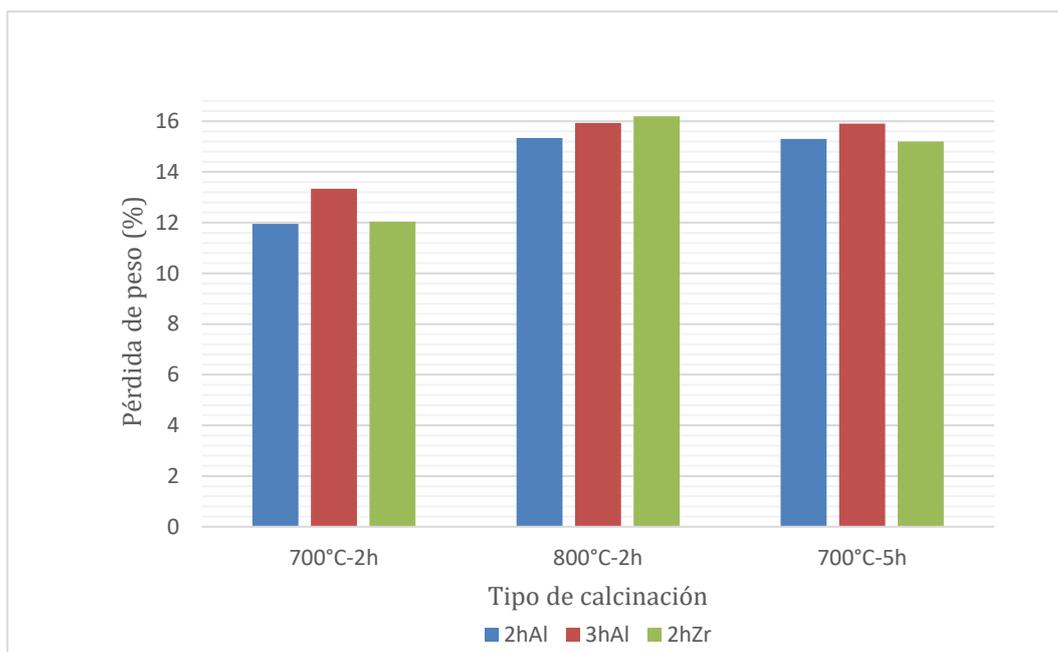


Figura 23. Pérdida de peso tras calcinado según el tipo de molienda y de calcinación.

Tal y como se esperaba, se observa una pérdida menor en la calcinación en la que las muestras han soportado la menor temperatura en el menor tiempo, la realizada a 700 °C durante 2 horas. Esto es debido a que a medida que aumenta la temperatura, se favorece una descomposición más completa, lo que conduce a una mayor pérdida de peso.

3.1.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

Posteriormente se realizó el análisis termogravimétrico en aire a las moliendas de la calcinación de 700 °C durante 2 horas y el análisis de una de las moliendas (2hAl) para las otras dos calcinaciones, en pro de constatar el efecto del tiempo y la temperatura. Este análisis se ha realizado para comprobar que la eliminación del CO₂ ha sido completada y así se verifica con las pruebas llevadas a cabo, registrándose pérdidas de entre el 0.6 y el 1%, por lo que se considera que la calcinación se ha llevado a cabo de forma correcta.

3.1.2.4. Microscopía electrónica de barrido

Se realizó un análisis de microscopía electrónica de barrido para comprobar la microestructura de las muestras antes de sinterizar. En este caso se realizó a los tres tipos de moliendas de la calcinación 700 °C durante 2 horas (Figura 24).

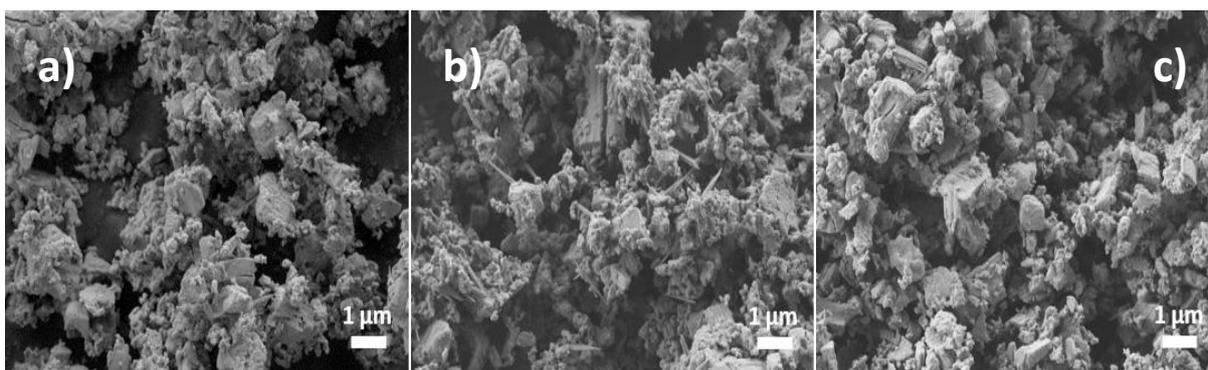


Figura 24. Imágenes FESEM para muestras calcinadas a 700 °C - 2h. a) 2hAl; b) 3hAl; c) 2hZr

En la muestra analizada, se puede constatar que los polvos sometidos al método convencional de calcinación presentan una estructura formada por aglomerados. Además, se pueden visualizar partículas aciculares que indican el inicio del proceso de cristalización. Sin embargo, la temperatura a la que han sido expuestos no ha sido suficiente para generar partículas con forma cúbica, siendo necesario alcanzar temperaturas más altas para lograr la estructura deseada. Asimismo, se evidencia que en el caso de un tamaño de partícula más fino (Figura 24. b) 3hAl), existe una mayor área superficial específica, lo cual facilita la observación de dichos cambios.

3.1.3. Sinterización

3.1.3.1. Pérdida de peso tras la sinterización

Tras la calcinación se procedió a comprimir en forma de probeta cilíndrica cada muestra, en total, 9 muestras que fueron sinterizadas durante 2 horas a 1100 °C.

En la Tabla 15, se muestra el porcentaje de peso perdido tras la sinterización para cada una de las muestras. Se representan también en la Figura 25.

Tabla 15. Porcentaje de pérdida de peso de las muestras tras la sinterización.

| Tipo de calcinación | Tipo de molienda | % Pérdida de peso |
|---------------------|------------------|-------------------|
| 700 °C-2h | 2hAl | 17.03 ± 0.5 |
| | 3hAl | 18.65 ± 0.5 |
| | 2hZr | 7.08 ± 0.5 |
| 800 °C-2h | 2hAl | 10.67 ± 0.5 |
| | 3hAl | 12.58 ± 0.5 |
| | 2hZr | 13.84 ± 0.5 |
| 700 °C-5h | 2hAl | 11.43 ± 0.5 |
| | 3hAl | 11.54 ± 0.5 |
| | 2hZr | 21.02 ± 0.5 |

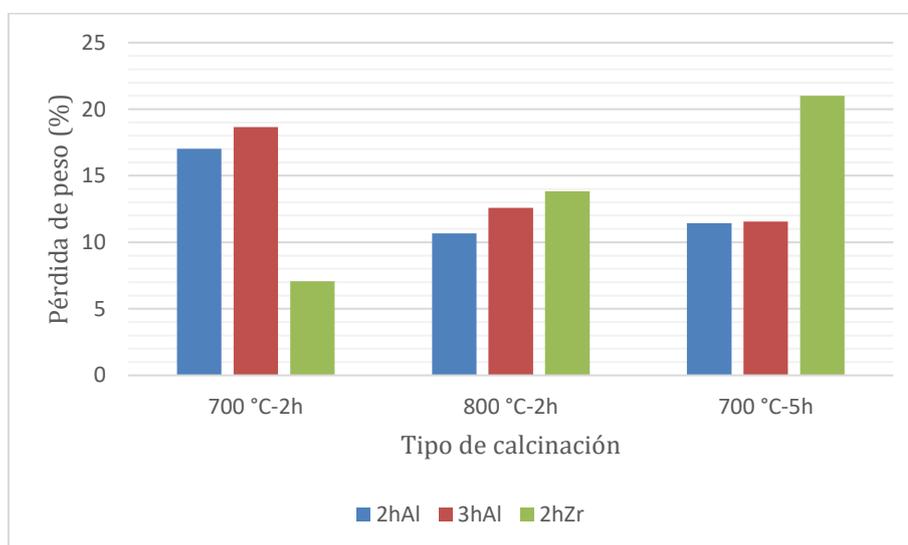


Figura 25. Pérdida de peso tras sinterización según el tipo de molienda y de calcinación.

Mientras que con las moliendas realizadas con bolas de alúmina el porcentaje de pérdida de peso disminuye al aumentar la temperatura y dilatar la calcinación, la molienda realizada con bolas de zircona aumenta en pérdidas a mayor exposición a altas temperaturas.

3.1.3.2. Densidad aparente y relativa

Partiendo de la densidad teórica de 4.506 g/cm³ [28] se obtuvieron los valores de densidad aparente y relativa de todas nuestras muestras, según la Ecuación 2 y el método de Arquímedes desarrollado en el capítulo anterior. Se toma como densidad del agua su valor a 25 °C, 0.9971 g/cm³. Los valores obtenidos pueden ser observados en la Tabla 16.

Tabla 16. Densidades aparentes y relativas de las muestras sinterizadas.

| Calcinación | Molienda | Densidad aparente (g/cm³) | Densidad relativa (%) |
|--------------------|-----------------|---------------------------------------------|------------------------------|
| 700 °C - 2h | 2hAl | 4.1273 | 91.6 |
| | 3hAl | 4.1531 | 92.2 |
| | 2hZr | 4.1330 | 91.7 |
| 800 °C - 2h | 2hAl | 4.3429 | 96.4 |
| | 3hAl | 4.3699 | 96.9 |
| | 2hZr | 4.3238 | 95.9 |
| 700 °C - 5h | 2hAl | 4.3001 | 95.4 |
| | 3hAl | 4.2830 | 95.0 |
| | 2hZr | 4.2964 | 95.3 |

Se obtienen polvos más cercanos a la densidad real al incrementar la temperatura o aumentar la exposición a esta respecto a la calcinación original de 700 °C durante 2 h.

En la Figura 26, se muestran los datos de las densidades obtenidas tras la calcinación de 700 °C - 2h para cada tipo de molienda, así como en la Figura 27 los de la calcinación 800 °C - 2h y, en la Figura 28, los de la calcinación de 700 °C - 5h. La comparación de las tres calcinaciones con sus tres moliendas se representa en la Figura 29.

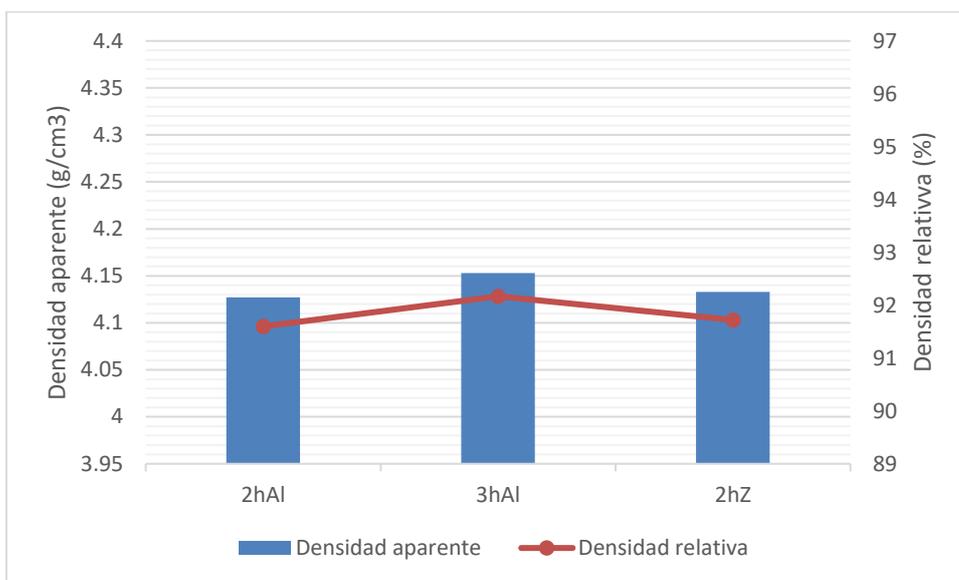


Figura 26. Densidad aparente y relativa para los diferentes tipos de molienda de las muestras sinterizadas tras la calcinación 700 °C - 2h

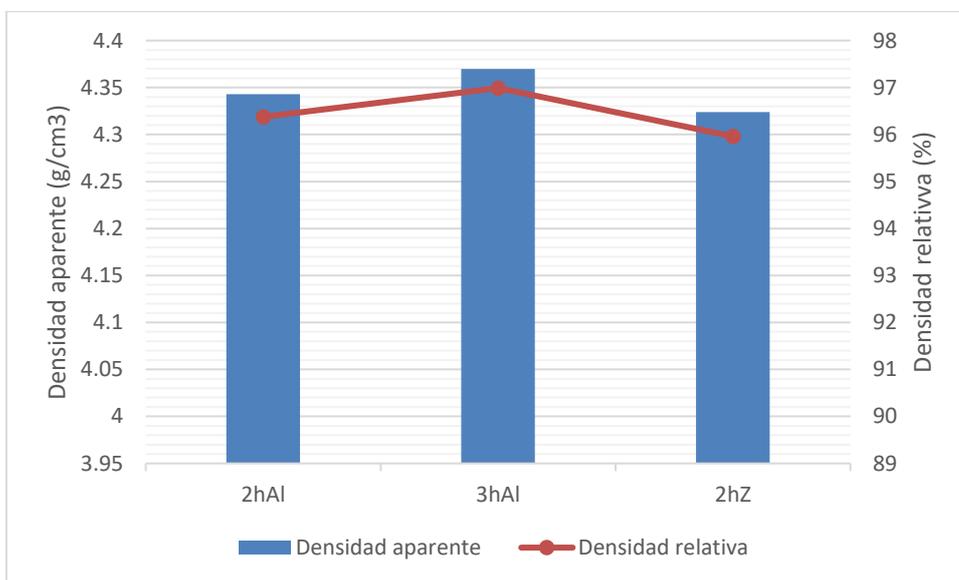


Figura 27. Densidad aparente y relativa para los diferentes tipos de molienda de las muestras sinterizadas tras la calcinación 800 °C - 2h

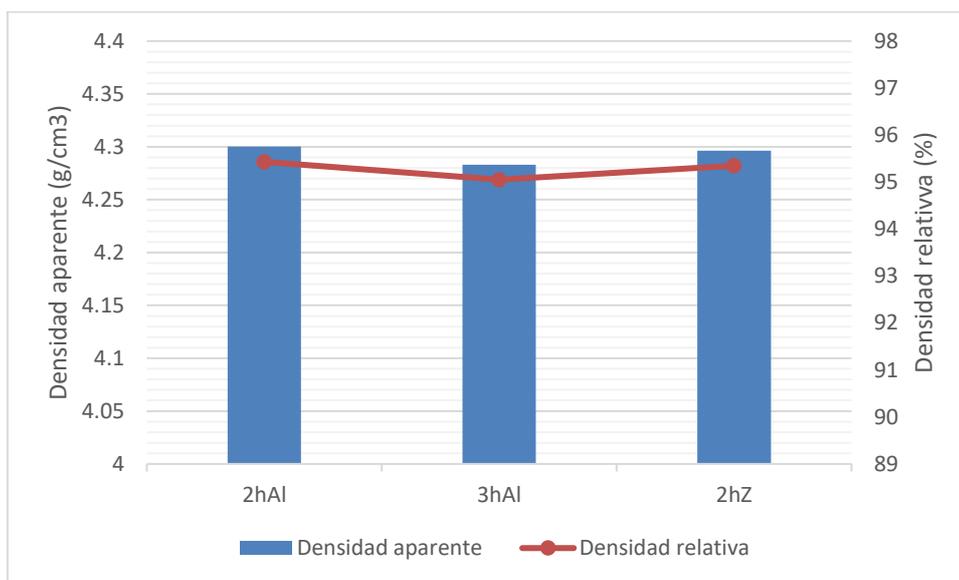


Figura 28. Densidad aparente y relativa para los diferentes tipos de molienda de las muestras sinterizadas tras la calcinación 700 °C - 5h.

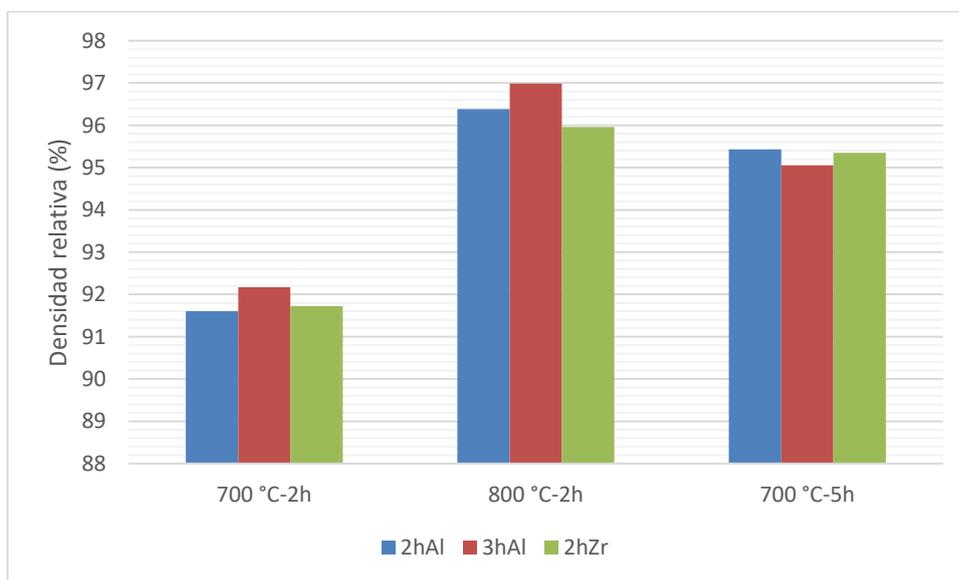


Figura 29. Densidad relativa en función del tipo de calcinación y el tipo de molienda de las muestras sinterizadas.

3.1.3.3. Difracción de Rayos X

El análisis de DRX a las muestras sinterizadas permite la identificación de las fases presentes en el material, así como la determinación de su estructura cristalina y la confirmación de su ajuste a la estructura esperada para el KNN. Este análisis servirá también para en un trabajo futuro investigar cómo influye la estructura cristalina en las propiedades del material, como la conductividad eléctrica, la capacidad dieléctrica o la respuesta piezoeléctrica.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras sinterizadas a 1100 °C durante 2 horas son mostrados en la Figura 30. En los polvos, procesados con métodos convencionales, no se evidencia presencia de precursores ni fases intermedias, lo que indica que la reacción de óxidos y carbonatos se ha completado. Se amplían para su mejor visualización los picos de interés en este estudio, que corresponden a los planos (002) y (200), comprendidos entre los ángulos 44-47°.

En el caso del pico (200), los índices de Miller (hkl) indican que los planos de difracción están espaciados en dirección perpendicular al eje c en una estructura cristalina tetragonal.

Por otro lado, el pico (002) indica que los planos de difracción están espaciados en dirección perpendicular a un eje a en una estructura ortorrómbica en el KNN.

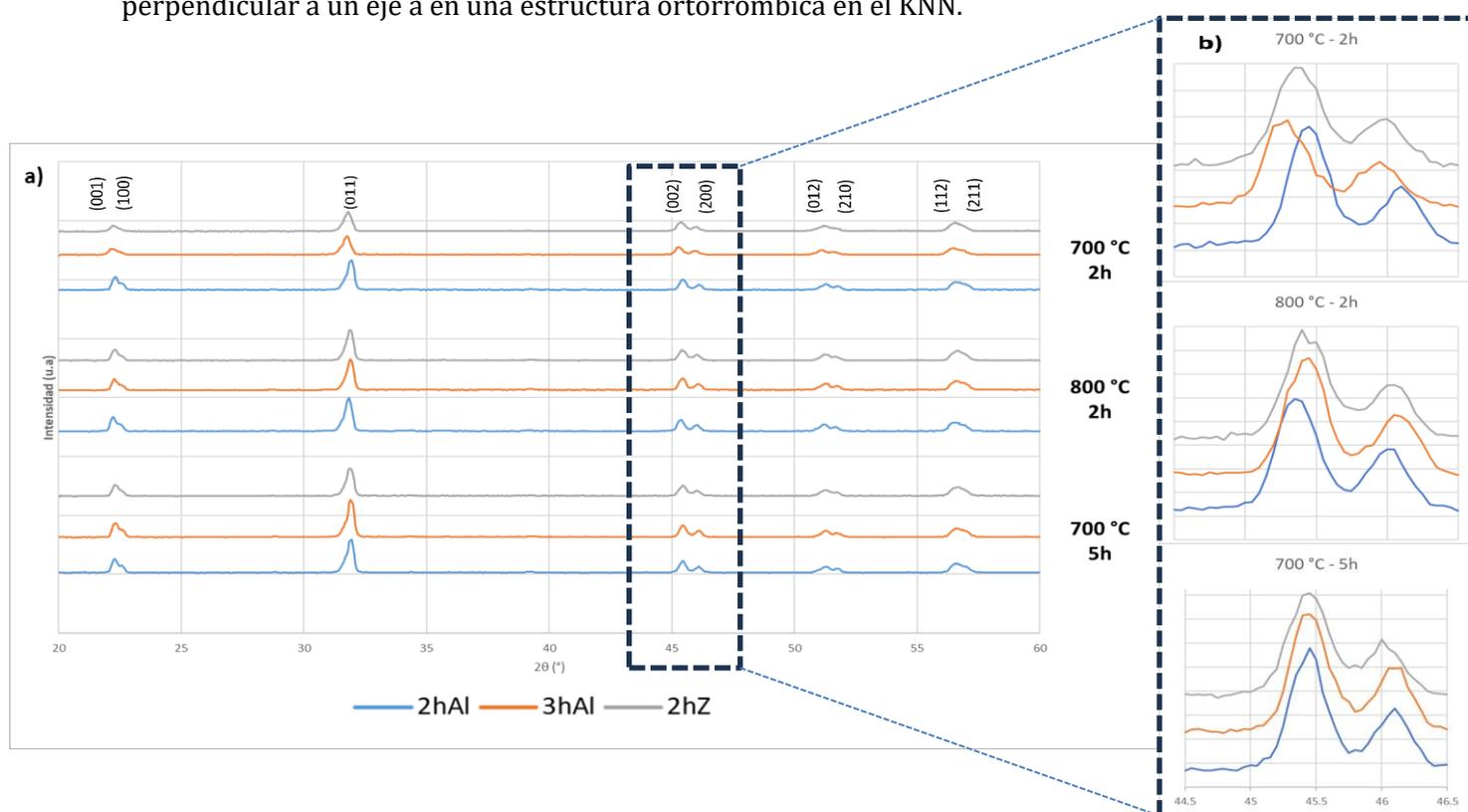


Figura 30. a) Patrones de difracción de rayos X de los KNN sinterizados a 1100 °C - 2h. b) Ampliación de los picos de interés: estructura ortorrómbica y tetragonal.

En la práctica totalidad de las muestras, se observan picos más intensos en las moliendas realizadas con bolas de alúmina que con bolas de zircona. Una mayor altura indica una mayor cristalinidad y una mejor formación de la fase ortorrómbica.

El ancho de los picos puede estar influenciado por la cristalinidad, el tamaño de cristal y las tensiones internas en la estructura. Un pico más estrecho puede sugerir una mayor cristalinidad y una estructura más ordenada, mientras que un pico más ancho puede indicar una mayor presencia de defectos o tensiones en la estructura cristalina. En este sentido la anchura de los picos para las muestras es bastante similar entre sí.

Por otra parte, el desplazamiento de los picos hacia valores de mayor ángulo indica una compresión de la estructura cristalina, mientras que un desplazamiento hacia valores de menor ángulo indica una expansión de la estructura.

Para las muestras que fueron calcinadas durante más tiempo (700 °C – 5h), el ancho de los picos es prácticamente igual para las tres moliendas y no están desplazados entre sí.

Para las muestras que fueron calcinadas a la misma temperatura, pero menos tiempo (700 °C – 2h) el pico más desplazado a ángulos mayores es el de la molienda con 2 horas con bolas de alúmina, mientras que para la calcinación a mayor temperatura (800 °C – 2h) lo es el de la molienda con 3 horas con bolas de alúmina.

En general, este análisis reveló que las variaciones en los picos de difracción, específicamente en los picos (200) y (002), son mínimas con las variaciones de procesamiento realizadas. Se comprueba que el material KNN se comporta como se esperaba. El enfoque principal de este estudio era asegurar que todos los procesos de molienda y calcinación cumplieran con los requisitos establecidos y que se mantuviera la predominancia ortorrómbica en todas las muestras.

3.1.3.4. Microscopía electrónica de barrido

Se realizó un análisis FESEM de las muestras sinterizadas (Figura 31) con el propósito de visualizar y caracterizar las partículas cúbicas características de la estructura perovskita. La microscopía electrónica de barrido nos permite obtener imágenes de alta resolución de la superficie de las muestras, lo que nos facilita la identificación y observación directa de las partículas perovskita presentes en la muestra. La visualización de estas partículas cúbicas es esencial para confirmar la formación exitosa de la estructura perovskita en las muestras sinterizadas. Combinado con el análisis de difracción de rayos X, el análisis FESEM nos

Estudio y obtención de materiales piezoeléctricos libres de plomo basados en $(K,Na)NbO_3$

proporciona una comprensión más completa de la morfología y estructura de las muestras, permitiéndonos validar la presencia y la calidad de la fase perovskita en los materiales sinterizados.

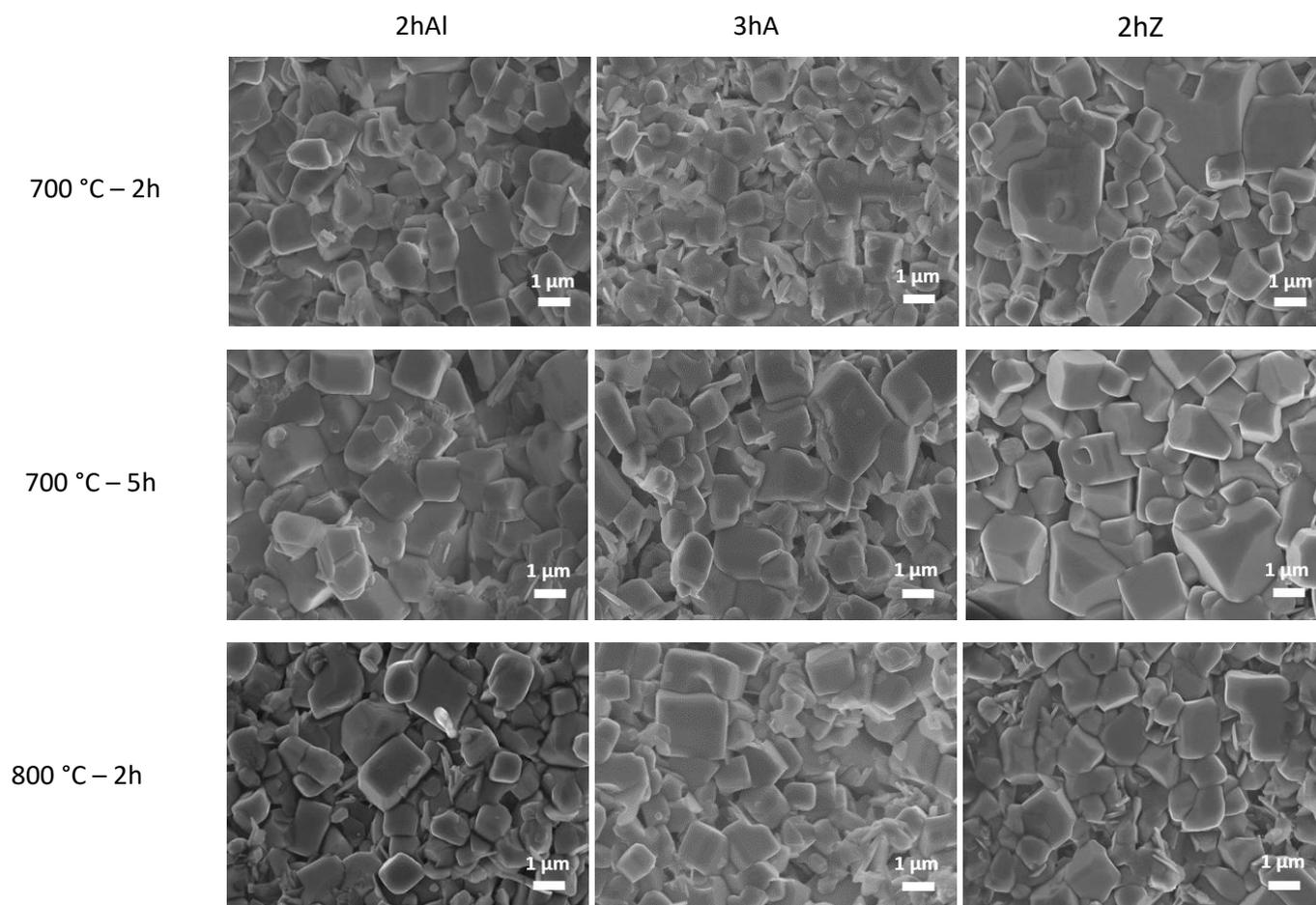


Figura 31. Imágenes FESEM de las muestras sinterizadas. Distinción según tipo de calcinación y molienda.

A diferencia de las imágenes de microscopía del KNN sin sinterizar, donde aún no se habían producido las reacciones químicas y transformaciones estructurales que se producen durante el proceso de sinterización; tras someter las muestras a este proceso de dos horas a 1100 °C, es posible identificar las partículas cuboides asociadas a la formación de perovskita. La estructura cristalina perovskita puede presentar formas similares a las de un cubo debido a la disposición de los iones en su estructura tridimensional. Estas partículas cuboides son evidencia visual de que los iones han adoptado la estructura cristalina deseada.

Ahora bien, aunque las variaciones son pequeñas, se ha de distinguir cuales de las condiciones de procesado han resultado más beneficiosas para que se produzca esta formación.

Se observa que con las calcinaciones a temperatura más alta y durante periodos más prolongados conducen al desarrollo de una morfología cúbica distintiva en el material.

3.1.3.5. Microindentación

La microdureza Vickers obtenida para cada una de las muestras se ve reflejada en la Tabla 17.

Tabla 17. Microdureza de las muestras sinterizadas a 1100 °C durante 2 horas.

| Calcinación | Tipo de molienda | | |
|-------------|---------------------|--------|--------|
| | 2h Al | 3h Al | 2h Zr |
| | Dureza Vickers (HV) | | |
| 700 °C-2h | 134.77 | 130.03 | 127.90 |
| 800 °C-2h | 139.30 | 131.83 | 117.52 |
| 700 °C-5h | 134.40 | 130.13 | 122.67 |

Según los resultados de la tabla, se observa que el KNN molido con alúmina muestra microdurezas más elevadas en comparación con el KNN molido con circonia en la mayoría de las condiciones evaluadas.

Al analizar los resultados para cada tipo de molienda, se aprecia que el KNN molido con alúmina tiende a presentar un aumento en la microdureza a medida que la temperatura de calcinación aumenta. Esto indica que la molienda del KNN con alúmina a temperaturas más altas puede resultar en una mayor microdureza.

Es importante tener en cuenta que estos resultados de microdureza Vickers son una medida indirecta de las propiedades mecánicas del KNN y se recomienda realizar análisis adicionales para obtener una comprensión más completa de las características del material.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

Tras la realización del presente Trabajo Fin de Máster se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Se ha observado que, a menor temperatura de calcinación, el tamaño de partícula resultante es más pequeño. A medida que se incrementó la temperatura, el tamaño de partícula aumentó, teniendo un efecto similar el aumentar el tiempo de calcinado.
- Se determinó que el tipo de molienda no fue un factor determinante en la pérdida de peso después de la calcinación. Sin embargo, durante la sinterización, se observó una mayor pérdida de peso en las muestras molidas con circonita en comparación con las demás.
- Eliminación del CO₂ mediante calcinación: Se comprobó que las temperaturas de calcinado fueron suficientes para la descomposición de los carbonatos.
- Se obtuvieron muestras más densas a temperaturas y tiempos de calcinación más altos. Esto indica que la densidad del material está relacionada con estos parámetros de procesamiento.
- En general, se observó que las muestras molidas con bolas de alúmina presentaron mejores resultados, lo que indica una mayor calidad estructural del material.
- Las imágenes FESEM mostraron partículas cuboides perovskita en las muestras sinterizadas.

A pesar de las variaciones en los parámetros de procesamiento, se observaron variaciones relativamente pequeñas en los resultados obtenidos. No obstante, se sugiere que, para futuras investigaciones, se seleccionen temperaturas de calcinación más altas o períodos de tiempo más largos para seguir explorando y mejorando el proceso.

En resumen, este estudio demuestra la factibilidad de obtener materiales KNN utilizando métodos convencionales de procesamiento. Además, se proporcionan observaciones significativas sobre el efecto de la temperatura y el tiempo de calcinación, el tipo de molienda y la densidad del material. Estas conclusiones proporcionan una base sólida para futuras investigaciones en el campo del procesamiento de materiales KNN.

CAPÍTULO 5. TRABAJO FUTURO

Como trabajo futuro de este estudio, se podrían explorar diversas estrategias para ampliar nuestro conocimiento sobre el proceso de síntesis y sinterización de los KNN.

Para comprender las propiedades eléctricas y piezoeléctricas del KNN, sería necesario realizar mediciones dieléctricas y piezoeléctricas. Estas mediciones nos proporcionarían información valiosa sobre las constantes dieléctricas o la sensibilidad a los campos eléctricos.

Sería interesante llevar a cabo el estudio abarcando más temperaturas de sinterización, esto nos permitiría investigar cómo varían las propiedades estructurales y ferroeléctricas del material en condiciones térmicas. Además, se podrían analizar los efectos de la temperatura en la densificación y la estabilidad de las fases cristalinas presentes.

La aplicación de la tecnología de microondas en el proceso de síntesis y sinterización del KNN es un camino aún por explorar. El uso de microondas como fuente de energía puede acelerar el proceso de calentamiento y mejorar la eficiencia energética. Esto abriría la posibilidad de obtener muestras con propiedades mejoradas, con una mayor densidad y menor formación de fases indeseadas.

El método no-convencional de *Cool Sintering*, también conocido como sinterización en frío, es una técnica novedosa que implica la sinterización a bajas temperaturas y en un tiempo reducido. Resultaría interesante evaluar la aplicabilidad de esta técnica en el proceso de sinterización del KNN. Esto podría ayudar a reducir los efectos adversos del calentamiento en las muestras y mejorar las propiedades ferroeléctricas y estructurales.

Por último, convendría realizar un análisis de cuantificación por Rietveld para el espectro de interés del KNN (entre 44 y 47 °) tanto en el análisis del KNN sintetizado como sinterizado, con el fin de determinar las proporciones relativas de las fases y monitorear posibles impurezas o fases secundarias indeseadas.

Llevando a cabo estas estrategias, se podría obtener una compresión más completa del KNN y sus propiedades. Esto nos permitiría avanzar en la optimización del proceso de síntesis y sinterización, así como en la caracterización precisa de las propiedades estructurales, dieléctricas y piezoeléctricas para su aplicación en dispositivos electrónicos.

CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. M. German, «Sintering theory and practice.,» *John Wiley & Sons, Inc*, 1995.
- [2] S.-J. Kang, «Sintering: densification, grain growth, and microstructure.,» *Elsevier Butterworth-Heinemann*, 2005.
- [3] D. A. Lagunas Chavarría, «Estudio de cerámicas piezoeléctricas libres de plomo procesadas por microondas,» Tesis Doctoral, Valencia, 2019.
- [4] G. Wang, W. Xu, S. Gao, B. Yang y G. Lu, «An energy harvesting type ultrasonic motor,» *Ultrasonics*, vol. 75, pp. 22-27, 2017.
- [5] B. Jaffe, W. R. Cook y H. L. Jaffe, «Piezoelectric Ceramics,» *New York: Academic Press*, vol. 41, 1971.
- [6] I. Coondoo, N. Panwar y A. Khalkin, «Lead-free piezoelectrics: Current status and perspectives,» *Journal of Advanced Dielectrics*, vol. 03, nº 02, p. 22, 2013.
- [7] Y. Saito y Otros, «Lead-free piezoceramics,» *Nature*, vol. 432, nº 7013, pp. 84-87, 2004.
- [8] M. Keshavarzi, H. Rahmani, A. Nemati y M. Hashemi, «Conventional and two step sintering of PZT-PCN ceramics,» *Appl. Phys. A*, vol. 124, nº 2, 2018.
- [9] D. Brzezinska y Otros, «The magnetic and electric properties of PZT-PFW-PFN ceramics,» *J. Alloys Compd.*, vol. 737, pp. 299-307, 2018.
- [10] L. Eyraud, P. Eyraud, S. Rey y M. Troccaz, «Elaboration process and study of Nb-Ni substituted PZT ceramics with high d_{33} and epsilon coefficients,» *Proceedings of the Eighth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, pp. 533-536, 1992.
- [11] E. F. Alberta y A. S. Bhalla, «Piezoelectric and dielectric properties of transparent $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$ ceramics prepared by hot isostatic pressing,» *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 3, nº 7, pp. 987-995, 2001.

- [12] Z. Li, L. Zhang y X. Yao, «Dielectric, pyroelectric and piezoelectric properties in Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ system near morphotropic phase boundary,» *Kuei Suan Jen Hsueh Pao / J. Chinese Ceram. Soc.*, vol. 28, n° 3, 2000.
- [13] C. W. Ahn y Otros, «Low-temperature sintering and piezoelectric properties of ZnO-added 0.41Pb(Ni_{1/3} Nb_{2/3})O₃-0.36PbTiO₃-0.23PbZrO₃ ceramics,» *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 9A, pp. 5676-5680, 2003.
- [14] S. Mahajan, C. Prakash y O. P. Thakur, «Piezoelectric properties of 0.5(PbNi_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.5Pb(Zr_{0.32}Ti_{0.68})O₃ ceramics prepared by solid state reaction and mechanochemical activation-assisted method,» *J. Alloys Compd.*, vol. 471, n° 1-2, 2009.
- [15] C. H. Nam y Otros, «Low - Temperature Sintering and Piezoelectric Properties of 0.65Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃-0.35Pb(Ni_{0.33}Nb_{0.67})O₃ Ceramics,» *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, n° 10, pp. 3442-3448, 2011.
- [16] T. G. Lee y Otros, «Relation between structure and piezoelectric properties of (1-x-y)PbZrO₃-xPbTiO₃-yPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics near triple point composition,» *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, n° 16, pp. 4049-4057, 2016.
- [17] L. H. Mason, J. P. Harp y D. Y. Han, «Pb neurotoxicity: Neuropsychological effects of lead toxicity,» *BioMed Research International*, vol. 2014, 2014.
- [18] «Restriction of the use of certain hazardous substances,» 2011.
- [19] H. Du, S. Qu, J. Che, Z. Liu, X. Wei y Z. Pei, «The effect of composition on microstructure and properties of PNW-PMS-PZT ceramics for high-power piezoelectric transformer,» *Mater. Sci. Eng. A.*, vol. 393, n° 1-2, pp. 36-41, 2005.
- [20] T. Takenaka, H. Nagata y Y. Hiruma, «Current Developments and Prospective of Lead-Free Piezoelectric Ceramics,» *Jpn. J. Apply. Phys.*, vol. 47, n° 5, pp. 2787-3801, 2008.
- [21] G. Shirane, R. Newnham y R. Pepinsky, «Dielectric properties and phase transitions of NaNbO₃ and (Na,K)NbO₃,» *Phys. Rev.*, vol. 96, n° 3, pp. 581-588, 1954.

- [22] S. Tashiro y K. Nagata, «Influence of Mixing Condition and Nonstoichiometry on Piezoelectric Properties of (K,Na,Pb)NbO₃ Ceramics,» *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, nº 9B, pp. 6711-6715, 2004.
- [23] F. Rubio Marcos, «Estudio de materiales cerámicos basados en el sistema (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃: relación entre la estructura y las propiedades eléctricas,» *Universidad Autónoma de Madrid*, 2009.
- [24] H. Wang, X. Zhai, J. Xu y L. Yang, «Effect of Sintering Time on Structure and Properties in CuO-doping KNN-LS-BF Piezoelectric Ceramics,» *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, vol. 34, nº 2, pp. 308-311, 2019.
- [25] K. R. Kambale, S. Schroff, S. P. Butee, R. Singh y A. R. Kulkarni, «Effect of addition of V₂O₅ on the densification, dielectric and ferroelectric behavior of lead free potassium sodium niobate ceramics,» *Ferroelectrics*, vol. 518, nº 1, pp. 94-102, 2017.
- [26] J. Pérez, «Fundamentos y aplicaciones de la difracción de Rayos X,» *Programa de Doctorado "Tecnologías Industriales". Universidad Politécnica de Cartagena.*, 2008.
- [27] J. Hrescak, B. Malic, J. Cilensek y A. Bencan, «Solid-state synthesis of undoped and Sr-doped K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃,» *Thermal Analysis and Calorimetry*, nº 127, pp. 129-136, 2017.
- [28] T. Maeda, N. Takiguchi, M. Ishikawa, T. Hensel y T. Morita, «(K,Na)NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics synthesized from hydrothermal powders,» *Mater. Lett.*, vol. 64, nº 2, pp. 125-128, 2010.
- [29] Cengiz Toklu, Yusuf ; Akpınar, Pınar, «Lunar soils, simulants and lunar construction materials: An overview,» *Advances In Space Research*, p. 18, 2022.
- [30] A. Taylor, Lawrence ; T. Meek, Thomas, «Microwave Sintering of Lunar Soil: Properties, Theory, and Practice,» vol. 18, nº 3, p. 9, 2005.
- [31] Leriche, Anne; Cambier, Francis; Hampshire, Stuart, «Sintering of Ceramics: An Overview,» *Elsevier*, p. 16, 2021.
- [32] R. Clendenen, Ashley; Aleksandrov, Aleksandr; M. Jones, Brant; G. Loutzenhiser, Peter; T. Britt, Daniel; M. Orlando, Thomas, «Temperature programmed desorption comparison

of lunar regolith to lunar regolith simulants LMS-1 and LHS-1,» *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 592, p. 8, 2022.

- [33] Borrell Tomás, M^a Amparo; Salvador Moya, M^a Dolores,, *Materiales cerámicos avanzados: procesado y aplicaciones*, Vlanecia: Universidad Politécnica de Valencia, 2018.
- [34] L. Taylor, Shannon; E. Jakus, Adam; D. Koube, Katie; J. Ibeh, Amaka; R. Geisendorfer, Nicholas; N. Shah, Ramille; C. Dunand, David, «Sintering of micro-trusses created by extrusion-3D-printing of lunar regolith inks,» *Acta Astronautica*, n^o 143, p. 8, 2018.
- [35] W. Farries, Kevin; Visintin, Phillip; T. Smith, Scott; van Eyk, Philip,, «Sintered or melted regolith for lunar construction: state-of-the-art review and future research directions,» *Construction and Building Materials*, p. 31, 2021.
- [36] Srivastava, Vibha; Lim, Sungwoo; Anand, Mahesh,, «Microwave processing of lunar soil for supporting longer-term surface exploration on the Moon,» *Space Policy*, n^o 37, p. 5, 2016.
- [37] S. Schreiner, Samuel; Sibille, Laurent; A. Domínguez, Jesús; A. Hoffman, Jeffrey,, «Thermophysical property models for lunar regolith,» *Advances in Space Research*, pp. 1209-1222, 2016.

CAPÍTULO 7. ANEXOS

ANEXO I. PRESUPUESTO

Este anexo ha sido dividido en dos apartados. Por un lado, se ha desglosado el presupuesto parcial, que comprende el importe empleado en reactivos, equipos, material de uso prolongado y mano de obra. Finalmente se ha realizado un apartado donde queda recogido el importe total de la realización de este proyecto.

7.1. PRESUPUESTO PARCIAL

El presupuesto parcial de este trabajo de Fin de Máster está dividido en reactivos, equipos, materiales de uso continuo e ingeniería.

De los catálogos proporcionados por los fabricantes se han extraído los precios unitarios de los reactivos.

7.1.1. Reactivos

Tabla 18. Precios de los reactivos.

| Ref. | Cantidad | Descripción | Importe (€) |
|------------------------|-----------------|------------------------------------------|--------------------|
| R1 | 1 | Agua destilada (20L) | 75 |
| R2 | 1 | Etanol (1L) | 34 |
| R3 | 1 | K ₂ CO ₃ (500 gr) | 25 |
| R4 | 1 | Na ₂ CO ₃ (500 gr) | 45 |
| R5 | 1 | Nb ₂ O ₅ (50 gr) | 135 |
| R6 | 1 | Resina epoxi (150 gr) | 14 |
| TOTAL REACTIVOS | | | 328€ |

7.1.2. Equipos

Los servicios de difracción de Rayos X y microscopía FESEM han sido subcontratados, por lo que se tiene en cuenta el coste por hora, siendo de 10 € y 25 €, respectivamente.

Para los equipos de disposición propia, se ha tenido en cuenta el precio unitario en el momento de la adquisición.

Tabla 19. Precios de los equipos empleados.

| Ref. | Cantidad | Descripción | Precio adquisición (€) |
|------------------------------|----------|----------------------------------------------------------|------------------------|
| E1 | 1 | Láser Mastersizer 2000 | 40000 |
| E2 | 1 | Horno eléctrico (Carbolite Gero, 30-3000°C) | 18000 |
| E3 | 1 | Estufa (J.P. Selecta) | 4000 |
| E4 | 1 | Prensa compresión uniaxial | 3500 |
| E5 | 1 | Embutidora (Labopress -3, Struers) | 6000 |
| E6 | 1 | Microdurómetro con punta de diamante con forma piramidal | 20000 |
| E7 | 1 | Balanza analítica de alta precisión de 0.0001 g | 2000 |
| E8 | 1 | Set para determinación de densidad de sólidos | 2500 |
| E9 | 1 | Equipo para lapeado y pulido | 8000 |
| E10 | 1 | Molino planetario Firtsch | 50000 |
| TOTAL EQUIPOS PROPIOS | | | 154000 € |

Tabla 20. Precios de los servicios subcontratados.

| Ref. | Cantidad | Unidad | Descripción | Importe (€) |
|------------------------------------|----------|--------|------------------------------------------------------|-------------|
| S1 | 1 | h | Difracción Rayos X | 10 |
| S2 | 1 | h | Microscopio electrónico de transmisión de electrones | 25 |
| TOTAL EQUIPOS SUBCONTRTADOS | | | | 35 € |

7.1.3. Material de uso prolongado

Tabla 21. Precios de los materiales de uso prolongado.

| Ref. | Cantidad | Unidad | Descripción | Precio unitario (€) | Importe (€) |
|-------------------------------------------|----------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------|
| M1 | 20 | ud | Vaso de precipitado con pico con capacidad de 25 mL y con un diámetro de 30 mm y 55 mm de altura | 4 | 80 |
| M2 | 2 | ud | Espátula cuchara plana con longitud de 230 mm | 3 | 5 |
| M3 | 2 | ud | Pinza de punta fina en acero inoxidable | 2 | 4 |
| M4 | 5 | ud | Paños de lapeado y pulido | 200 | 1000 |
| M5 | 1 | ud | Caja de guantes de látex | 4 | 4 |
| M6 | 2 | ud | Tamiz y malla de 63 micras | 150 | 350 |
| M7 | 1 | ud | Bolas para molienda (100 gr) | 300 | 300 |
| M8 | 9 | ud | Crisol cerámico | 3 | 27 |
| TOTAL MATERIALES DE USO PROLONGADO | | | | | 1770 € |

7.1.4. Ingeniería

En este apartado se tomarán en consideración las horas de mano de obra necesarias para realizar este estudio, sin tener en cuenta tiempos de espera. El proyecto ha sido supervisado por dos tutoras, cuyo precio unitario es de 52 €. Para la estudiante se ha considerado un salario de ingeniero de 30 €/h.

Tabla 22. Precios de Ingeniería.

| Ref. | Cantidad | Unidad | Descripción | Precio unitario (€) | Importe (€) |
|-------------------------|----------|--------|-----------------------------------------------|---------------------|---------------|
| I1 | 30 | h | Estudio bibliográfico | 30 | 900 |
| I2 | | | Procedimiento experimental: | | |
| I2.1 | 2 | h | Tamaño de partícula | 30 | 60 |
| I2.2 | 2 | h | Compactación | 30 | 60 |
| I2.3 | 8 | h | Calcinación y sinterización | 30 | 240 |
| I2.4 | 3 | h | Densidad de las muestras | 30 | 90 |
| I2.5 | 8 | h | Microestructura y tamaño de grano | 30 | 240 |
| I2.6 | 8 | h | Propiedades mecánicas | 30 | 240 |
| I2.7 | 5 | h | Molienda | 30 | 150 |
| I2.8 | 1 | h | Determinación de DRX | 42 | 42 |
| I3 | 40 | h | Análisis de resultados y redacción de trabajo | 30 | 1200 |
| I4 | 50 | h | Tutora del proyecto | 52 | 2600 |
| I5 | 50 | h | Cotutora del proyecto | 52 | 2600 |
| TOTAL INGENIERÍA | | | | | 8422 € |

7.2. PRESUPUESTO TOTAL

A continuación, se presenta el presupuesto total del estudio como la suma del presupuesto de ejecución del material, los costes indirectos y el IVA. Se ha estimado que los costes indirectos, aquellos no imputables directamente al proyecto, suponen un 15% de los costes del proyecto.

Tabla 23. Presupuesto de Ejecución Material (PEM).

| Ref. | Descripción | Importe (€) |
|---------------------------------------------------|----------------------------|--------------------|
| R | Reactivos | 328 |
| E | Equipos propios | 154000 |
| S | Equipos subcontratados | 35 |
| M | Material de uso prolongado | 1770 |
| I | Ingeniería | 8422 |
| TOTAL PRESUPUESTO EJECUCIÓN MATERIAL (PEM) | | 164555 € |

Tabla 24. Presupuesto de licitación.

| Descripción | Importe (€) |
|--------------------------------------------------------|--------------------|
| PEM | 164555 |
| % 15 Gastos Generales (GG) | 24863 |
| Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC) = PEM + GG | 189238 |
| 21% IVA | 39740 |
| PRESUPUESTO DE LICITACIÓN | 228978 € |

El presupuesto de licitación de este proyecto asciende a DOSCIENTOS VEINTIOCHO MIL NOVECIENTOS SETENTA Y OCHO EUROS.

ANEXO II. RELACIÓN DEL TRABAJO CON LOS OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE DE LA AGENDA 2030

7.3. GRADO DE RELACIÓN DEL TRABAJO CON LOS OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE (ODS)

La búsqueda de nuevos materiales piezoeléctricos libres de plomo, como las piezocerámicas basadas en KNN, está estrechamente relacionada con varios Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS). A continuación, se describe cómo estos ODS se vinculan con esta investigación:

1. *ODS 3: Salud y Bienestar.* Al desarrollar nuevos materiales piezoeléctricos libres de plomo, se contribuye al ODS 3 al promover la salud y el bienestar. Los materiales libres de plomo son menos tóxicos y, por lo tanto, reducen los riesgos asociados con la exposición al plomo, que puede tener efectos dañinos en la salud humana y el medio ambiente.
2. *ODS 7: Energía asequible y no contaminante.* La investigación en nuevos materiales piezoeléctricos, como las piezocerámicas KNN, apoya al ODS 7 al permitir el desarrollo de dispositivos y sistemas de conversión de energía más eficientes y sostenibles. Estos materiales tienen aplicaciones en la generación y captura de energía, lo que contribuye a una mayor disponibilidad de energía asequible y sostenible.
3. *ODS 9: Industria, innovación e infraestructura.* Estos avances tecnológicos permiten el desarrollo de dispositivos más eficientes y respetuosos con el medio ambiente, como sensores, actuadores y transductores piezoeléctricos utilizados en una amplia gama de aplicaciones industriales.
4. *ODS 12: Producción y consumo responsables.* Al buscar alternativas libres de plomo en los materiales piezoeléctricos, se promueve la producción y el consumo responsables. La reducción del uso del plomo en la fabricación de dispositivos piezoeléctricos contribuye a la disminución de los desechos tóxicos y a la promoción de prácticas sostenibles en la cadena de suministro.
5. *ODS 15: Vida de ecosistemas terrestres.* La adopción de estos nuevos materiales tiene un impacto positivo en el ODS 15. Al reducir el uso de plomo, se minimizan los efectos perjudiciales en los ecosistemas terrestres y se protege la biodiversidad.

Estudio y obtención de materiales piezoeléctricos libres de plomo basados en (K,Na)NbO₃

En conclusión, la búsqueda de nuevos materiales piezoeléctricos libres de plomo, como las piezocerámicas KNN, se alinea con los ODS 3, 5, 7, 9, 12 y 15 al promover la salud y el bienestar, la energía asequible y no contaminante, la industria responsable, la producción y el consumo sostenibles y la preservación de los ecosistemas terrestres. Esta investigación contribuye al desarrollo de soluciones tecnológicas beneficiosas para el logro de los Objetivos de Desarrollo Sostenible.