

Estudio de las condiciones de procesamiento de $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$

J. CAMARGO¹, L. RAMAJO¹, F. RUBIO-MARCOS² Y M. CASTRO¹

¹Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)
Av. Juan. B. Justo 4302, (7600) Mar del Plata, Argentina

²Departamento de Electrocerámicas, Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), Kelsen, 5, 28049, Madrid, España.

*Autor responsable: TE: +54 223 481-6600. FAX: +54 223 481-0046. E-mail: lramajo@fi.mdp.edu.ar

En este trabajo se estudian las condiciones de procesamiento de sistemas $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKT) que permitan obtener materiales cerámicos con buenas propiedades ferroeléctricas. Los reactivos de partida fueron activados mecanoquímicamente y mediante análisis térmico diferencial y termogravimetría (ATD-ATG) se determinaron las temperaturas de descomposición, mientras que por difracción de Rayos X (DRX) se identificaron las diferentes fases cristalinas. El efecto de la temperatura de sinterización en el sistema BNKT fue caracterizado mediante microespectroscopía Raman y espectroscopía de impedancia. Se determinó que las muestras sinterizadas a 1100 °C no presentan fases secundarias, y proporcionan los mayores valores de densidad, y las menores pérdidas dieléctricas. En estas muestras mediante DRX no se registró la presencia de fases secundarias.

Palabras clave: Piezoelectricidad, procesamiento, propiedades dieléctricas.

Study of processing conditions of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$

In this paper, the improvement of the ferroelectric properties of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics through the implementation of different processing conditions is studied. Ceramic powders were obtained by solid state reaction, after mechanochemical activation of the starting reagents. Thermal evolution of starting powders was analyzed by differential thermal analysis and thermogravimetry (DTA-TGA). Crystalline phases of powders, thermally treated at temperatures ranging between 550 and 800 °C, were characterized by X-ray diffraction (XRD). The influence of the sintering temperature on the BNKT-system was characterized by Raman microspectroscopy, and impedance spectroscopy. It was found that samples sintered at 1100 °C showed the highest density and the lowest dielectric loss values. Moreover, in these samples, secondary phases were not detected by XRD.

Keywords: Piezoelectricity, processing, dielectric properties.

1. INTRODUCCIÓN

Los cerámicos basados en el sistema circonato-titanato de plomo ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ -PZT) son los materiales más utilizados para aplicaciones tales como actuadores, sensores, transductores o vibradores (1-3). En general, se caracterizan por tener alta sensibilidad, confiabilidad y la capacidad de operar en un amplio intervalo de temperaturas. Si bien, estos materiales se fabrican generalmente a partir de la técnica de mezcla de óxidos, que es relativamente simple y económica, emplean un alto contenido de óxido de plomo (aprox. 70 %) (4). En la actualidad existe la necesidad de buscar materiales alternativos a los tradicionales PZT, debido a la volatilización del óxido de plomo durante el proceso de sinterización, a la extensa permanencia del plomo en el medio ambiente y a la acumulación de este elemento en los organismos que provoca daños en el sistema neurológico. Por este motivo, el plomo está siendo retirado de los procesos industriales según una normativa publicada por la Unión Europea (5). Sin embargo, los sistemas piezoeléctricos están fuera de esta

normativa debido a la falta de una alternativa real al PZT. En base a estas premisas, en los últimos años la búsqueda de una alternativa real al PZT se ha focalizado entre otros en sistemas basados en niobatos alcalinos. En este sentido, los cerámicos basados en el sistema $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (KNN) son considerados como posible reemplazo de los PZT, dado que presentan una transición de fase morfológica que incrementa las propiedades dieléctricas. Sin embargo, las principales desventajas del sistema $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ son la sensibilidad de sus propiedades con la composición y el complejo proceso de densificación (6-8). El uso de diversos aditivos, tales como LiSbO_3 (LS), LiTaO_3 (LT), o SrTiO_3 (9-11), constituye una vía alternativa para incrementar la densificación y sus propiedades piezoeléctricas con métodos tradicionales de sinterizado.

Otras composiciones con comportamiento piezoeléctrico, tales como $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) y $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BKT), han recibido gran atención debido a sus excelentes propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas en el borde de su fase

morfotrópica romboédrica-tetragonal. Si bien el sistema BNT posee buenas propiedades piezoeléctricas, su alto campo coercitivo dificulta su polarización. Como alternativa, se estudia el uso de ciertos aditivos que disminuyan este campo o el uso de sistemas más complejos que involucren la formación de una solución sólida. Al respecto, el sistema binario BNT-BKT, en estado tetragonal, presenta propiedades piezoeléctricas similares a las de los compuestos ricos en plomo y, por lo tanto, pueden ser considerados como posibles sustitutos (12). Recientemente se ha reportado el uso de aditivos que permitan reducir las temperaturas de sinterizado o potenciar los efectos piezoeléctricos del material (13-15).

Este trabajo tiene como objeto analizar el efecto de diferentes condiciones de procesamiento sobre la evolución estructural y microestructural de estos cerámicos y su reflejo en las propiedades eléctricas finales. Para lograr este objetivo, se implementó el método de activación mecanoquímica de los precursores con posterior reacción en estado sólido. Se analizaron las principales condiciones de procesamiento (temperaturas de calcinación y sinterización), y se determinaron las propiedades dieléctricas y microestructurales de cada sistema.

2. EXPERIMENTAL

Se sintetizó $\text{Bi}_{0.5}(\text{K}_{0.2}\text{Na}_{0.8})\text{TiO}_3$ mediante reacción en estado sólido, a partir de K_2CO_3 (Cicarelli 99,99 %; Argentina), Na_2CO_3 (Cicarelli 99,99 %; Argentina), Bi_2O_3 (Aldrich 99,8 %; USA) y TiO_2 (Aldrich 99,9 %; USA). Los carbonatos fueron secados en estufa a 150 °C por 2h previo a su utilización. Posteriormente, los precursores de partida fueron molidos durante 5h en un molino planetario (Fritsch, Pulverisette 7, 1450rpm) en medio alcohólico usando recipientes de circonia. El polvo resultante fue secado a 150 °C y tamizado. El material obtenido fue analizado mediante Análisis Térmico Diferencial (ATD, Shimadzu DTA-50) y Análisis Termogravimétrico (ATG, Shimadzu TGA-50) entre 25 y 1000 °C para establecer la temperatura del tratamiento térmico que permita la formación de la fase deseada. Finalmente, las mezclas fueron calcinadas a temperaturas que variaron entre 500 y 800 °C durante 2h.

Con los polvos cerámicos tratados a 700 °C se conformaron pastillas de 7 mm de diámetro y 0,8 mm de espesor por prensado uniaxial a 150 MPa, las que fueron sinterizadas a 1075, 1100, 1125 y 1150 °C durante 2h, en atmósfera de aire, a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min. Las pastillas sinterizadas fueron rectificadas con lijas de granulometría 320 y 600, a fin de eliminar desviaciones en la composición generadas por la pérdida de alcalinos en la superficie y mantener una superficie plana para el contacto eléctrico.

La densidad aparente de las pastillas se determinó mediante el método de Arquímedes con agua destilada como medio de inmersión. La porosidad abierta se calculó teniendo en cuenta la densidad aparente medida y la densidad teórica del material. La estructura cristalina y la microestructura de las muestras sinterizadas se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX, Philips PW1830, $\text{CuK}\alpha$) y microscopía electrónica de barrido (SEM, JEOL 6460LV), respectivamente. A fin de obtener un buen revelado térmico de las muestras para microscopía electrónica de barrido, las

mismas fueron pulidas a espejo y tratadas térmicamente a 50 °C por debajo de la temperatura de sinterizado, durante 20 min. Se obtuvieron espectros Raman mediante el uso de un equipo Renishaw in Via Raman Microscope, con un láser de Argón de 514 nm y rendijas de difracción de 2400 líneas por milímetro.

El comportamiento dieléctrico fue analizado sobre los discos, con electrodos de plata pintados sobre la superficie, a través de espectroscopía de impedancia entre 100 mHz y 10 MHz, a temperatura ambiente mediante el uso de impedancímetros Hioki 3522-50 y 3535 y una celda Novocontrol BDS 1200 con cables compensados.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La figura 1 muestra las curvas de análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) correspondiente a la mezcla inicial de los polvos para formar la fase BNKT. En el rango de temperaturas de 25–1000 °C, la muestra presenta una pérdida de peso total de ~5,7 %. Para una mejor determinación de las temperaturas a las cuales se producen los fenómenos de descomposición asociados a la pérdida de peso, se representa la derivada de la curva de termogravimetría. En la figura se aprecian cuatro pérdidas de peso principales asociadas a reacciones endotérmicas que tienen lugar a 60 °C, 200 °C, 500 °C y 580 °C, respectivamente. El primer pico endotérmico se asocia a la eliminación de H_2O presente en los polvos de partida (~1,0 % en peso). El pico endotérmico a 200 °C está relacionado con la pérdida simultánea de H_2O y CO_2 , proceso que ha sido estudiado previamente (16). En este sentido, la descomposición de los carbonatos AHCO_3 (donde A es K^+ , Na^+) para dar A_2CO_3 tiene lugar en el rango de temperaturas 100–180 °C (17), con una pérdida de peso asociada de ~1,7 %. Los picos endotérmicos a 315 °C y 460 °C concuerdan con las temperaturas de transición polimórfica del A_2CO_3 (18). Por lo tanto, los polvos precursores de BNKT pierden CO_2 en distintas etapas entre las temperaturas de 200 °C y 530 °C. La pérdida de peso total, 5,70 %, es consistente con la pérdida de peso teórica calculada para los polvos precursores de BNKT. La principal pérdida de peso de las muestras se encuentra en

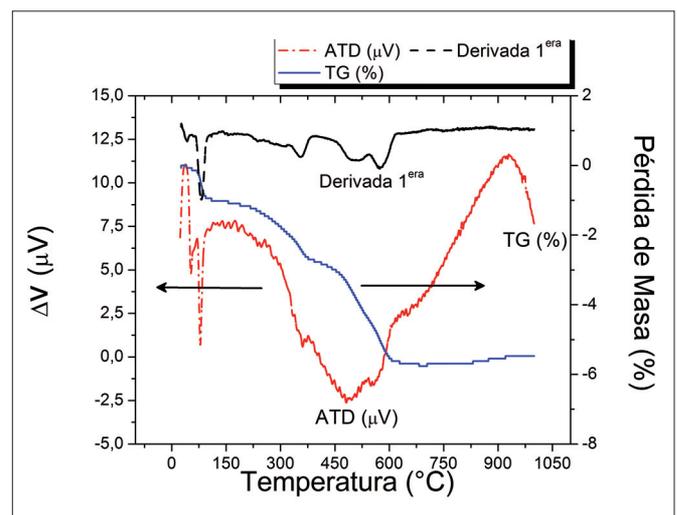


Figura 1. Curvas de ATD-TG de los precursores de BNKT activados mecanoquímicamente.

el rango de temperaturas entre 400 y 600 °C, ~ 3,0 % en peso. A temperaturas superiores a 650 °C no se detectaron pérdidas de peso relacionadas con la descomposición de los carbonatos donde la derivada de la pérdida de peso es nula, (ver Fig.1). Esta baja temperatura de descomposición es debida a la adecuación del tamaño de partícula de los precursores provocada por el proceso activación mecanoquímica.

A la vista de los resultados, para estudiar el efecto de la temperatura de calcinación sobre la estructura cristalina del sistema BNKT, se seleccionaron diferentes temperaturas para realizar tratamientos térmicos isoterms de 2h. Los polvos se trataron térmicamente a temperaturas desde 550 °C, temperatura en la que la reacción de descomposición de los carbonatos no es aún completa, hasta 800 °C, que es la temperatura habitual donde se sintetizan este tipo de materiales (19).

La Figura 2 representa los patrones de difracción de rayos X del polvo tratado térmicamente durante 2h a diferentes temperaturas. Se aprecia en los sistemas tratados a 550, 600 y 650 °C que la fase cristalina con estructura perovskita es mayoritaria y está presente junto con una fase secundaria, atribuida a un carbonato hidratado. La presencia de carbonatos sin reaccionar sugiere que la formación de solución sólida no se ha completado a estas temperaturas. Para tratamientos térmicos a temperaturas cercanas a 700 °C la fase perovskita es la única fase cristalina observable. Con el incremento de la temperatura del tratamiento térmico se aprecia una reducción en el ancho de los picos de DRX que se traduce en el aumento en el grado de cristalinidad y del tamaño de partícula de la fase perovskita.

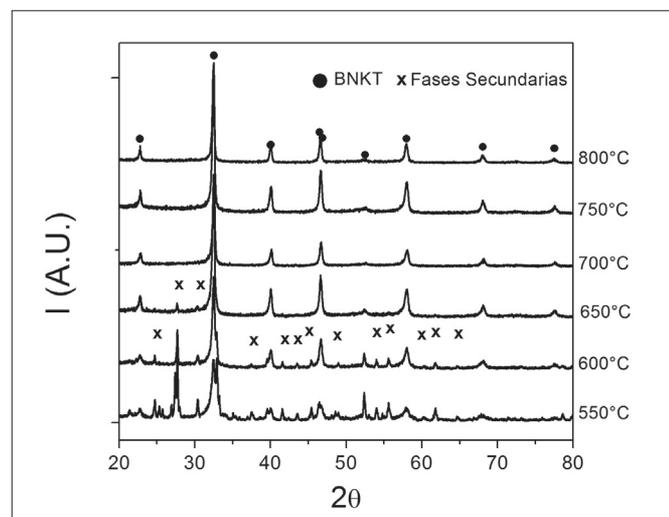


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de los polvos de BNKT calcinados a diferentes temperaturas.

A partir de la información obtenida por DRX y TGA se determinó que una temperatura de calcinación de 700 °C es suficiente para poder obtenerla fase de BNKT libre de fases secundarias o de materias primas sin reaccionar. Por ello, se realizó un análisis de difracción de rayos X (Fig. 3) de las muestras calcinadas a 700 °C por 2h y sinterizadas a diferentes temperaturas (1075 a 1150 °C durante 2h en atmósfera de aire) a fin de determinar la evolución estructural durante el proceso de densificación del sistema BNKT. Se puede observar en la figura 3 que los sistemas sinterizados a temperaturas

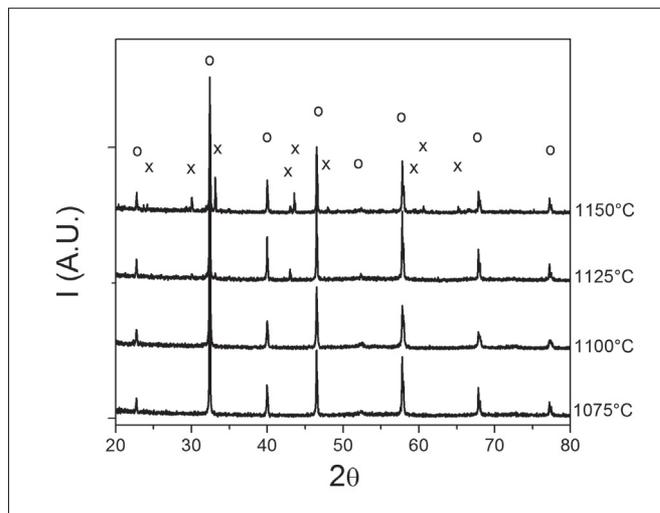


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X de las pastillas de BNKT sinterizadas a diferentes temperaturas (1075, 1100, 1125 y 1150 °C). ○ BNKT, x Fase secundaria.

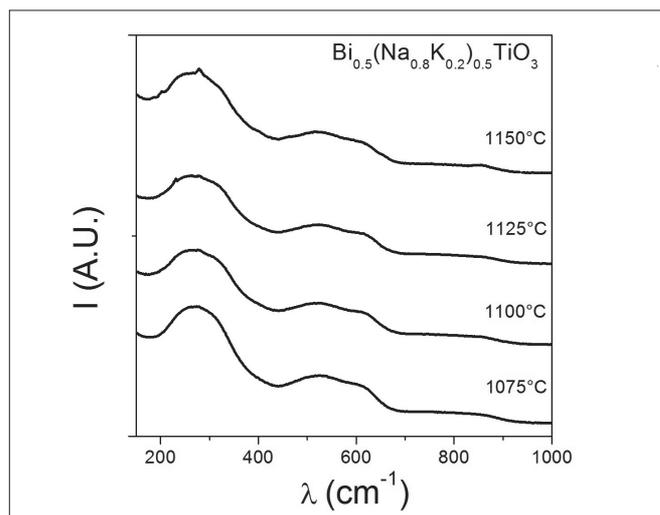


Figura 4. Espectros Raman de pastillas sinterizadas a 1075, 1100, 1125 y 1150 °C.

superiores a los 1100 °C registran la presencia de fases secundarias, que pueden ser asignadas a la fase $\text{K}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. La existencia de estas fases secundarias, a pesar de que se encuentran en baja proporción, indica la desproporción de la fase BNKT a las más altas temperaturas de sinterizado.

A fin de obtener información complementaria de la estructura del sistema BNKT sinterizado, las muestras se analizaron mediante microespectroscopía Raman, en el rango entre 150 a 1000 cm^{-1} (Figura 4). Se pueden observar en la gráfica seis bandas de vibración, aunque la simetría tetragonal permite quince modos de Raman activos ($3A_1 + 3B_1 + 2B_2 + 7E$), incluyendo tres modos acústicos (20). La amplitud y la superposición de las bandas de Raman refleja la fuerte anarmonicidad y el inherente desorden de los sitios-A de la estructura perovskita. En los sistemas sinterizados a mayores temperaturas se puede observar sobre el modo de vibración A_1 correspondiente al Ti-O (~270 cm^{-1}) dos pequeños picos a ~240 y ~280 cm^{-1} , que corresponden a la fase secundaria, confirmada anteriormente por DRX en la figura 3.

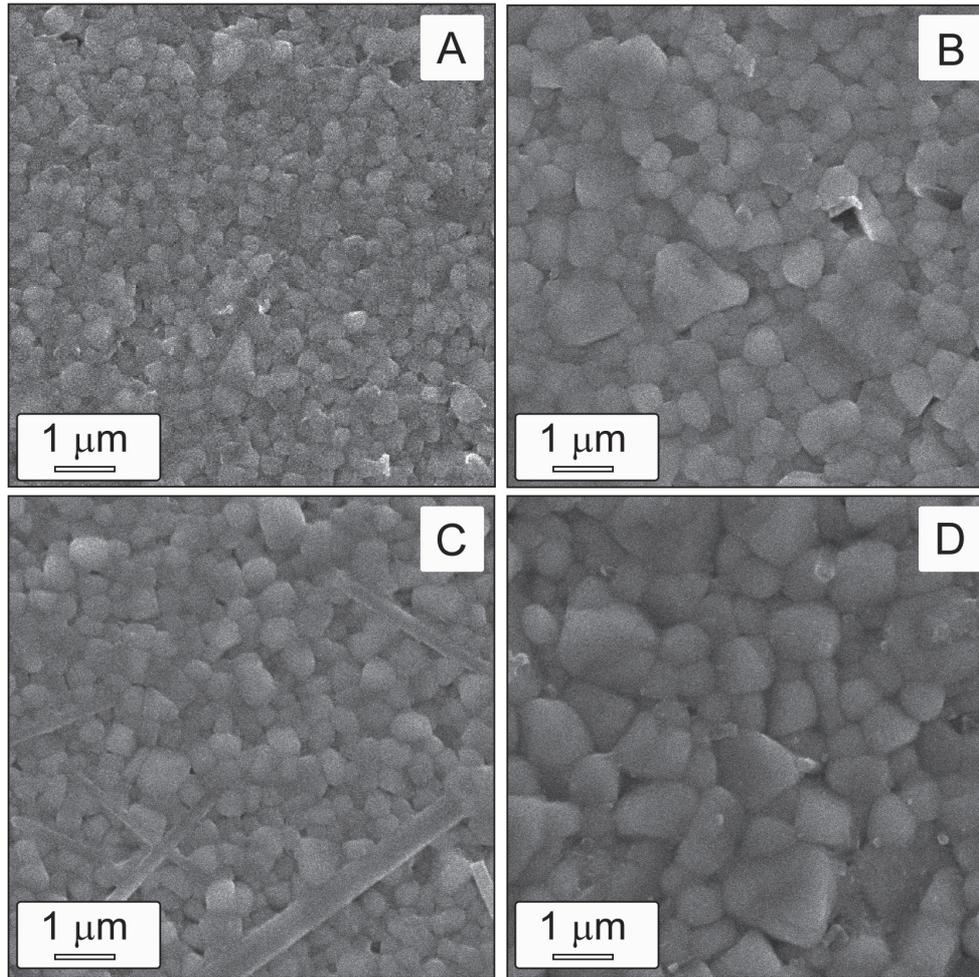


Figura 5. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de pastillas obtenidas a diferentes temperaturas de sinterizado A) 1075, B) 1100, C) 1125 y D) 1150 °C.

Con el objeto obtener información sobre la microestructura se realizaron micrografías electrónicas de barrido de las pastillas sinterizadas a diferentes temperaturas. En la Figura 5, se puede observar que la temperatura de sinterizado influye en el tamaño de grano y en el contenido de fases secundarias. En este sentido, los sistemas tratados a 1150 °C, presentaron una fase secundaria en forma de bastones, asociada a la formación de $K_{2-x}Na_xTi_6O_{13}$, tal como fue detectado mediante DRX y microespectroscopia Raman. Todos los sistemas muestran granos pequeños ($\leq 1\mu\text{m}$) que resultan más finos a menores temperaturas de sinterizado. Por otro lado, a partir de la observación microestructural y los análisis de difracción de rayos X, se confirma que las muestras sinterizadas a temperaturas menores a 1100 °C no presentan fases secundarias o el límite de detección de las técnicas no permiten su observación. En estas muestras, el tamaño de grano aumenta a medida que se incrementa la temperatura de sinterizado.

La Tabla 1 muestra los valores de densidad, porosidad, permitividad real y pérdida dieléctrica de las cerámicas sinterizadas a diferentes temperaturas. A partir de los resultados, se observa que los materiales sinterizados a 1100 °C presentaron los valores más bajos de porosidad y de pérdida dieléctrica. En base a estos resultados, se estableció la temperatura de 1100 °C como la temperatura óptima de sinterización de este sistema, ya que estabiliza la fase perovskita, limita la aparición de la fase secundaria y presenta los mejores valores de densificación,

premisas necesarias para un desarrollo adecuado de sus propiedades dieléctricas (mínimas pérdidas dieléctricas).

Tabla 1. VALORES DE DENSIDAD, POROSIDAD, PERMITIVIDAD REAL (ϵ') Y PÉRDIDA DIELECTRICA (ϵ'') DE MUESTRAS SINTERIZADAS A 1075, 1100, 1125 Y 1150 °C (A 25 °C Y 2500Hz). DENSIDAD TEÓRICA 5,97G/CM³ (19), DENSIDAD EXPERIMENTAL DETERMINADA POR EL MÉTODO DE ARQUÍMEDES Y LA POROSIDAD DETERMINADA A PARTIR DE DENSIDAD EXPERIMENTAL Y TEÓRICA.

Temperatura de Sinterización (°C)	Densidad (g/cm ³)	Porosidad (%)	ϵ'	ϵ''
1075	5,64±0,15	5,58	674	33,7
1100	5,79±0,13	2,94	760	29,5
1125	5,65±0,10	5,30	879	36,8
1150	5,59±0,10	6,33	1014	43,9

En la Figura 6 se representan los valores permitividad real e imaginaria de cada sistemas, obtenidos a temperatura ambiente. Se observa que los valores de permitividad y pérdida dieléctrica están influenciados por la frecuencia, siendo estos últimos relativamente altos a bajas frecuencias. Probablemente debido a efectos de conductividad *dc* favorecidos por un exceso de vacancias de oxígeno que no pudieron ser eliminadas durante el proceso de sinterizado. En general, la permitividad real se incrementó con el aumento de la temperatura de sinterizado,

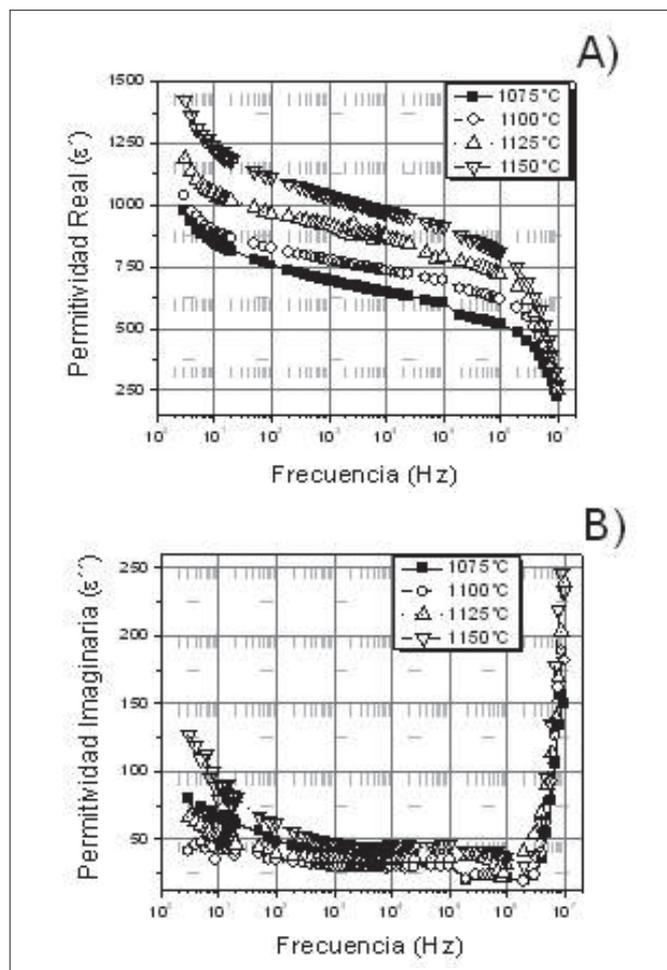


Figura 6. Permitividad real e imaginaria a 30 °C de sinterizadas a 1075, 1100, 1125 y 1150 °C durante 2h en atmósfera de aire.

registrando una fuerte caída a altas frecuencias, que pueden asociarse a efectos de relajación.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se puede enunciar lo siguiente:

- La activación mecanoquímica de los precursores favoreció la obtención de la fase BNKT a temperaturas cercanas a 700 °C, sin presencia de fases secundarias.
- En general, los especímenes analizados están influenciados por la frecuencia, y registran valores de pérdida dieléctrica relativamente bajos.
- Finalmente, el análisis de la temperatura de sinterización permite determinar que la temperatura óptima es de 1100 °C, por presentar densidades superiores al 95 % de la densidad teórica y la ausencia de de fases secundarias. Para temperaturas mayores a 1100 °C las cerámicas presentan densidades inferiores, y su microestructura está compuesta por importante cantidad de fases secundarias. Por otro lado, para las cerámicas sinterizadas a temperaturas menores a 1100 °C no se detectó la aparición de fases secundarias susceptibles de provocar cambios composicionales en el sistema. Sin embargo, los niveles de porosidad y las

propiedades dieléctricas fueron inferiores a las de las muestras sinterizadas a 1100 °C.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico e institucional del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) y la Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP). F. Rubio-Marcos quiere agradecer al CSIC la concesión del contrato JAE "Junta de Ampliación de Estudios" (ref. JAEDOC071), así como al apoyo económico del MICINN (proyecto MAT 2010-21088-C03-01).

REFERENCIAS

1. Chu B.J., Chen D.R., G.R. Li G.R., Yin Q.R. 2002. Electrical properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 22, 2115-2121.
2. Li Y., Chen W., Xu Q., Zhou J., Wang Y., Sun H. 2007. Piezoelectric and dielectric properties of CeO_2 -doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.44}\text{K}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics. *Ceram. Int.* 33, 95-99.
3. Ramajo L., Reboledo M.M., Castro M.S. 2011. Influencia de las condiciones de procesamiento sobre las propiedades dieléctricas y microestructurales de cerámicos de $\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{NbO}_3$. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio.* 50, 9-11.
4. Ringgaard E., Wurlitzer T. 2005. Lead-free piezoceramics based on alkali niobates. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25, 2701-2706.
5. RoHS 2002/95/CE. http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/index_en.htm
6. Rubio-Marcos F., Ochoa P., Fernandez J.F. 2007. Sintering and properties of lead-free $(\text{K},\text{Na},\text{Li})(\text{Nb},\text{Ta},\text{Sb})\text{O}_3$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 4125-4129.
7. Wu L., Xiao D., Wu J., Sun Y., Lin D., Zhu J., Yu P., Zhuang Y., Wei Q. 2008. Good temperature stability of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ based lead-free ceramics and their applications in buzzers. *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 2963-2968.
8. Zhang S., Xia R., Shrout T.R., Zang G., Wang J. 2007. Characterization of lead free $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiSbO}_3$ piezoceramic. *Solid State Commun.* 141, 675-679.
9. Kim M.S., Lee D.S., Park E.C., Jeong S.J., Song J.S. 2007. Effect of Na_2O additions on the sinterability and piezoelectric properties of lead-free $95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-5LiTaO}_3$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 4121-4124.
10. Higashide K., Kakimoto K., Ohsato H. 2007. Temperature dependence on the piezoelectric property of $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-xLiNbO}_3$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 4107-4110.
11. Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., T. Homma, Nagoya T., Nakamura M. 2004. Lead-free piezoceramics. *Nature*, 432, 84-87.
12. Ullah A., Ahn C.W., Hussain A., Kim I.W. 2010. The effects of sintering temperatures on dielectric, ferroelectric and electric field-induced strain of lead-free $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics synthesized by the sol-gel technique. *Curr. Appl. Phys.* 10, 1367-1466.
13. Lin D., Kwok K.W., Chan H.L.W. 2008. Structure and electrical properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Solid State Ionics* 178, 1930-1937.
14. Jiang M., Liu X., Liu C. 2010. Effect of BiFeO_3 additions on the dielectric and piezoelectric properties of $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.16}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ ceramics. 2010. *Mater. Res. Bull.* 45, 220-223.
15. Wang B., Luo L., Ni F., Du P., Li W., Chen H. 2012. Piezoelectric and ferroelectric properties of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{La}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics. *J. Alloys Compd.* 526, 79-84.
16. Rojac T., Kosec M., Šegedin P., Malič B., Holc J. 2006. The formation of a carbonate complex during the mechanochemical treatment of a $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ mixture. 2006. *Solid State Ionics.* 177, 2987-2995.
17. Heda P. K., Dollimore D., Alexander K. S., Chen D., Law E., Bicknell P. 1995. A method of assessing solid state reactivity illustrated by thermal decomposition experiments on sodium bicarbonate. *Thermochim. Acta.* 255, 255-272.
18. Harris M. J., Salje E. K. H. 1992. The incommensurate phase of sodium carbonate: an infrared absorption study. *J. Phys. Cond. Matter.* 4, 4399-4408.
19. Tae H-K, Seiji K., Chang W-A, Won K., Jae-Hyeon K. 2013. Raman, and Brillouin-scattering Studies on Lead-free Piezoelectric $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5-x}\text{TiO}_3$ Ceramics with A-site Vacancies. *J. Korean Phys. Soc.* 62, 1009-1013.
20. Trelcat J. F., Courtois C., Rguiti M., Leriche A., Duvigneaud P.H., Segato T. 2012. Morphotropic phase boundary in the BNT-BT-BKT system. *Ceram. Int.* 38, 2823-2827.

Recibido: 16/06/2013

Recibida versión corregida: 12/01/2014

Aceptado: 12/01/2014