

11 AGO 6



223461

223461

MEMORIA DESCRIPTIVA.
=====

PATENTE DE INVENCION.

PAIS : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN
PRODUCTO CERAMICO FERROELECTRICO". ✓

=====

A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

Residente en : SCHENECTADY (New York), 1 River Road.

Nacionalidad : NORTEAMERICANA.

(P. 1.137 A9R)
(Docket 15D-181).



223461

La presente invención se refiere a materiales dieléctricos policristalinos y, más particularmente, a materiales cerámicos constituidos por metaniobatos de plomo modificados susceptibles de ser activados eléctricamente y revelar

5.- propiedades piezoeléctricas remanentes.

Se ha comprobado que tales materiales dieléctricos policristalinos polarizables poseen propiedades de polarización eléctrica análogas a las propiedades de inducción magnética y se conoce ahora a los mismos, de manera general,

10.- con el nombre de "materiales ferroeléctricos".

Una propiedad de estos materiales ferroeléctricos es la de que, a una temperatura particular llamada "punto Curie", hay una definida transformación de la estructura cristalina.

Los materiales cerámicos ferroeléctricos hasta aquí conocidos, tales como los titanatos de tierra alcalina, poseen la estructura cristalina del mineral perovskita y experimentan una transición de estructura cristalina, tal como, por ejemplo, la transformación de una estructura tetragonal en una

15.- estructura cúbica cuando la temperatura del material es elevada pasando por su "punto Curie". Una vez polarizadas las

20.- cerámicas de estos materiales poseen propiedades piezoeléctricas remanentes sólo cuando son mantenidas en estado tetragonal u otro estado cristalino a una temperatura inferior a su temperatura Curie. Si la temperatura interna de la cerámica ferroeléctrica polarizada es elevada por encima de di-

25.-



cho punto Curie, la propiedad piezoeléctrica resulta destruida y el material tiene que ser reactivado mediante la aplicación de un campo eléctrico polarizador si tiene que volver a revelar propiedades piezoeléctricas remanentes en su estado cristalino inicial por debajo del punto Curie.

Desgraciadamente, el punto Curie de los compuestos de perovskita ferroeléctricos excede rara vez de los 120° C. (punto Curie del titanato de bario). La utilidad de estas cerámicas como elementos piezoeléctricos en varios trans-

ductores electromecánicos resulta así grandemente reducida por este límite superior de temperatura. Cuando se emplean transductores cerámicos como generadores de ondas de compresión, por ejemplo, el rendimiento máximo de potencia obtenible resulta limitado a veces por el aumento de tempe-

ratura resultante en el transductor. Además, se desea a menudo emplear transductores cerámicos para identificar vibraciones mecánicas en aplicaciones como los motores de reacción, cuyas temperaturas son muy superiores a los 120° C.

En la solicitud pendiente estadounidense nº. 230.788, depositada el 9 de Junio de 1.951 por el mismo solicitante, y transferida al cesionario de la presente solicitud, se habla de materiales dieléctricos policristalinos en forma de cerámicas que tienen temperaturas de transición muy superiores a las de los compuestos ferroeléctricos de perovskita.

Estos materiales cerámicos se componen principalmente de metaniobato de plomo vitrificado de fórmula general $Pb(NbO_3)_2$, que puede ser fundido con un óxido de un metal elegido en el grupo constituido por el titanio y el circonio y las mezclas de los mismos. El fundente mejora la resistencia mecánica y la densidad de los cuerpos cerámicos de metaniobato de plomo



- y es por tanto deseable para ciertas aplicaciones. Según se explica en la solicitud pendiente mencionada, los materiales dieléctricos cerámicos hechos de acuerdo con la misma poseen constantes dieléctricas moderadamente elevadas y bastante constantes en una amplia zona de temperatura que va de la temperatura ambiente normal hasta temperaturas del orden de 540° C. Además, la constante piezoeléctrica medida de estos metaniobatos de plomo se encuentra en proximidad de 5×10^{-11} coulombs/newton a temperatura ambiente.
- 60.-
- 65.- Para comunicarle propiedades piezoeléctricas de masa a una cerámica ferroeléctrica, los campos de sus cristales componentes tienen que recibir una neta orientación común. Esto se hace sometiendo la cerámica a un gradiente de campo eléctrico que, a la temperatura Curie o cerca de ella, puede ser relativamente pequeño. Sin embargo, en el caso de la elevada temperatura Curie (540° C) de cerámica de metaniobato de plomo conundante, la polarización al punto Curie es impracticable debido a la baja resistividad del material a su punto Curie o cerca de él, y es necesario realizar la activación piezoeléctrica a una temperatura del orden de 250°.
- 70.-
- 75.- En esta zona de más baja temperatura se requieren mayores intensidades de campo para vencer la elevada fuerza coercitiva del metaniobato de plomo. A elevadas temperaturas de este orden, la resistividad eléctrica de la cerámica adquiere importancia porque gobierna el voltaje que resistirá una determinada muestra de material. Por ejemplo, los voltajes de polarización que pueden ser aplicados a las cerámicas mencionadas en la solicitud pendiente a que se ha hecho anteriormente referencia están limitados al orden de 20 voltios
- 80.-
- 85.- por milésima de pulgada a una temperatura del orden de 250° C,



más allá de la cual se verifica una caída dieléctrica de la intensidad de campo. En tales condiciones, se conseguirá una parte, pero no el grado máximo, de activación. Por consiguiente, es deseable activar materiales cerámicos piezo-
90.- eléctricos de este tipo a una intensidad de campo lo más alta posible, con el fin de conseguir propiedades electro-mecánicas máximas.

Por consiguiente, un objeto principal de la presente invención es la de crear un nuevo material dieléctrico pol-
95.- licristalino en forma de una cerámica que tenga temperaturas de transición mucho más elevadas que las de los compuestos ferroeléctricos de perovskita, teniendo los materiales cerámicos ferroeléctricos de la presente invención un punto Curie próximo a los 540°C. Otro objeto de la presente in-
100.- vención es el de crear un material cerámico polarizado que revele propiedades piezoeléctricas remanentes en una amplia zona de temperaturas superiores a los 540°C. Otro objeto de la presente invención es la creación de un material dieléctrico provisto de una constante dieléctrica moderadamente
105.- elevada y bastante constante en una amplia zona de temperatura que va de la temperatura ambiente normal hasta temperaturas del orden de 500°C. Otro objeto de la presente invención es el de crear un transductor cerámico adecuado para ser usado a temperaturas próximas a los 540°C. Otro objeto
110.- de la presente invención es la creación de nuevos compuestos cerámicos ferroeléctricos polarizados del tipo del metaniobato de plomo, que tengan elevados valores de constante piezoeléctrica.

Según la presente invención, se han producido compues-
115.- tos cerámicos distintos de la perovskita y del tipo del me-



taniobato de plomo que son ferroeléctricos y que pueden ser activados revelando más elevadas propiedades piezoeléctricas remanentes que las hasta aquí conocidas para tales compuestos. Los compuestos de la presente invención comprenden

- 120.- agregados policristalinos constituidos por combinaciones vitrificadas de óxido de plomo, pentóxido de niobio, un óxido de metal elegido en un primer grupo constituido por titanio, circonio y mezclas de los mismos y un óxido de un metal elegido en un segundo grupo constituido por cromo, tungsteno y mezclas de los mismos, de una relación molar entre los iones de metal del agregado que puede ser expresada por la proporción general $Pb:Nb_{2-(x+y)}:A_x:B_y$. En esta proporción, A representa un metal elegido en el grupo compuesto por titanio, circonio y mezclas de los mismos, y B
- 130.- representa un metal elegido en el grupo constituido por cromo, tungsteno y mezcla de los mismos. Estos compuestos cerámicos, que pueden convenientemente ser llamados metaniobatos de plomo modificados, tienen un punto Curie próximo a $540^{\circ}C$ y poseen una constante dieléctrica bastante elevada y plana desde la temperatura ambiente hasta $500^{\circ}C$, así como una constante piezoeléctrica moderadamente elevada de aproximadamente dos tercios de la del titanato de bario.
- 135.-

Como se ha expuesto en la solicitud pendiente, anteriormente mencionada, del mismo solicitante, el sulfato de

- 140.- plomo, $PbSO_4$, es empleado como fuente de óxido de plomo para la cerámica vitrificada. Los otros materiales brutos empleados son el pentóxido de niobio, el dióxido de circonio, el dióxido de titanio, cualquier óxido de cromo adecuado y cualquier óxido de tungsteno adecuado. Referente a los dos
- 145.- últimos óxidos, se ha comprobado que el sexquióxido de cromo

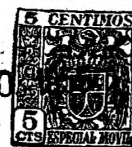
223461

11 AG



Cr_2O_3 , y en trióxido de tungsteno, WO_3 , son satisfactorios.

- Se cree que los efectos sobre las propiedades físicas de la cerámica básica de metaniobato de plomo originados por la sustitución del óxido de titanio, circonio, cromo y tungsteno en lugar del óxido de niobio es el resultado del hecho de que estos iones de metal ocupan el lugar de los iones de niobio sustituidos en el retículo cristalino. Se cree, por ejemplo, que cuando se hace una cerámica de metaniobato de plomo cociendo sulfato de plomo y pentóxido de niobio en presencia de pequeñas cantidades de fusión de dióxido de circonio iones de niobio son sustituidos por iones de circonio en el retículo cristalino del metaniobato de plomo. Teniendo cuatro cargas de valencia positiva el ion de circonio, es esencialmente del mismo tamaño que el ion de niobio que tiene cinco cargas de valencia positiva, pero lleva una carga electrostática inferior. Se deriva, por consiguiente, que toda sustitución de un ion de niobio por un ion de circonio introduce en el retículo cristalino un enlace sin satisfacer de valencia negativa. Se cree que estos enlaces sin satisfacer son responsables de la migración de iones bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado y se traducen en un descenso de la resistividad eléctrica de la cerámica. El uso del titanio como fundente produce un efecto similar sobre el retículo del metaniobato.
- 150.- tungsteno en lugar del óxido de niobio es el resultado del hecho de que estos iones de metal ocupan el lugar de los iones de niobio sustituidos en el retículo cristalino. Se cree, por ejemplo, que cuando se hace una cerámica de metaniobato de plomo cociendo sulfato de plomo y pentóxido de niobio en presencia de pequeñas cantidades de fusión de dióxido de circonio iones de niobio son sustituidos por iones de circonio en el retículo cristalino del metaniobato de plomo. Teniendo cuatro cargas de valencia positiva el ion de circonio, es esencialmente del mismo tamaño que el ion de niobio que tiene cinco cargas de valencia positiva, pero lleva una carga electrostática inferior. Se deriva, por consiguiente, que toda sustitución de un ion de niobio por un ion de circonio introduce en el retículo cristalino un enlace sin satisfacer de valencia negativa. Se cree que estos enlaces sin satisfacer son responsables de la migración de iones bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado y se traducen en un descenso de la resistividad eléctrica de la cerámica. El uso del titanio como fundente produce un efecto similar sobre el retículo del metaniobato.
- 155.- niobio en presencia de pequeñas cantidades de fusión de dióxido de circonio iones de niobio son sustituidos por iones de circonio en el retículo cristalino del metaniobato de plomo. Teniendo cuatro cargas de valencia positiva el ion de circonio, es esencialmente del mismo tamaño que el ion de niobio que tiene cinco cargas de valencia positiva, pero lleva una carga electrostática inferior. Se deriva, por consiguiente, que toda sustitución de un ion de niobio por un ion de circonio introduce en el retículo cristalino un enlace sin satisfacer de valencia negativa. Se cree que estos enlaces sin satisfacer son responsables de la migración de iones bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado y se traducen en un descenso de la resistividad eléctrica de la cerámica. El uso del titanio como fundente produce un efecto similar sobre el retículo del metaniobato.
- 160.- ion de niobio que tiene cinco cargas de valencia positiva, pero lleva una carga electrostática inferior. Se deriva, por consiguiente, que toda sustitución de un ion de niobio por un ion de circonio introduce en el retículo cristalino un enlace sin satisfacer de valencia negativa. Se cree que estos enlaces sin satisfacer son responsables de la migración de iones bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado y se traducen en un descenso de la resistividad eléctrica de la cerámica. El uso del titanio como fundente produce un efecto similar sobre el retículo del metaniobato.
- 165.- estos enlaces sin satisfacer son responsables de la migración de iones bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado y se traducen en un descenso de la resistividad eléctrica de la cerámica. El uso del titanio como fundente produce un efecto similar sobre el retículo del metaniobato.
- 170.- Se pensó que este descenso de las propiedades eléctricas introducido por el fundente podía ser remediado por la simultánea sustitución de iones de niobio por iones de otro metal con una carga de valencia positiva de seis, siempre que el ion de metal sustituido adicionalmente fuera esencialmente del mismo tamaño que el ion de niobio. Es decir, que para compensar el enlace de valencia sin satisfacer
- 175.- cialmente del mismo tamaño que el ion de niobio. Es decir, que para compensar el enlace de valencia sin satisfacer



introducido por cada ión de fundente metálico es deseable disponer de un ión de metal hexavalente por cada ión de fundente metálico tetravalente. La tabla siguiente ilustra la relación entre los distintos componentes de algunas cerámicas preparadas según este concepto y que han sido hechas cocidas y polarizadas con buenos resultados.

TABLE 1.

	Pb	Nb	Zr	Ti	Cr	W	k'*	d33**
180.-	A 1.0	1.898	0.051	---	0.052	---	275	8.7 x 10 ⁻¹¹
185.-	B 1.0	1.717	0.105	---	---	0.105	274	10.1 x 10 ⁻¹¹
	C 1.0	1.701	---	0.150	---	0.150	55	1 x 10 ⁻¹¹
	D 1.0	1.701	0.150	---	0.150	---	199	6.6 x 10 ⁻¹¹
	E 1.0	1.701	---	0.150	0.150	---	154	5.8 x 10 ⁻¹¹
	F 1.0	1.840	0.106	---	---	0.034	290	9.4 x 10 ⁻¹¹

190.- * Constante dieléctrica a temperatura ambiente.

** Constante piezoeléctrica en coulombs por newton.

La proporción molar de iones de metal de los varios compuestos de la Tabla 1 son ejemplos de cerámicas típicas de la presente invención. Estas proporciones de iones de metal han sido expuestas sobre la base de sustituciones de iones metálicos en el metaniobato básico de plomo, $Pb(NbO_3)_2$, en lugar de iones de niobio, según la proporción anteriormente expuesta $Pb:Nb_{2-(x+y)}:A_x:B_y$. Por ejemplo, el compuesto indicado con "A" en la Tabla tiene una proporción molar de iones de metal de $Pb_{1.0}:Nb_{1.898}:Zr_{0.051}:Cr_{0.052}$.

Aún cuando la teoría probable de la compensación de los enlaces de valencia sin satisfacer introducidos por la sustitución del metal A parecería requerir la sustitución de una igual sustitución de metal B (es decir, $x = y$ en la proporción anterior), se ha comprobado que pueden obtenerse propiedades

223461

11 AGO



- dieléctricas y piezoeléctricas completamente satisfactorias aunque haya un considerable exceso del ión de metal A presente. La serie de valores del compuesto indicado con "F" en la Tabla 1 ilustra tal cerámica. Además, los iones de
- 210.- metal B pueden estar presentes en cantidades de hasta el 50 por ciento en exceso de los iones de metal A. Sin embargo, las cantidades en exceso de ésta se traducen en cuerpos cerámicos porosos y, naturalmente, la dilución del metaniobato de plomo tiende de este modo a producir un descenso de las
- 215.- propiedades eléctricas totales. En vista del conocido comportamiento de los óxidos de titanio y de circonio como fundentes del metaniobato de plomo, resulta evidente para una persona experta en la materia que, según la presente invención, pueden prepararse cerámicas de metaniobato de plomo piezoeléctricamente activas en las que se sustituyen con mezclas de óxidos de titanio y de circonio el óxido de titanio o de circonio y con mezclas de óxidos de cromo y de tungsteno el óxido de cromo o de tungsteno. En vista del hecho de que la presencia de un agente de fusión como el óxido de titanio o
- 225.- de circonio depende hasta cierto punto del uso que ha de hacerse de estos materiales, puede ser deseable, en ciertas circunstancias, usar la menor cantidad posible de estos materiales. Por ejemplo, si la densidad no es una propiedad necesaria, la cantidad de adiciones de fundente puede ser reducida a un minimum.
- 230.-

En vista de lo anteriormente expuesto, las cerámicas de la presente invención pueden ser preparadas con óxidos según la proporción molar de iones metálicos $Pb:Nb_{2-(x+y)}:A_x:B_y$ en la que A representa un metal elegido en el grupo constituido

- 235.- por titanio y circonio y B representa un metal elegido en el



grupo compuesto por tungsteno y cromo. En esta proporción, x y y pueden variar entre 0.001 y 0.225 cuando A es circonio y B es cromo o tungsteno y cuando A es titanio y B es cromo, y x y y pueden variar entre 0.001 y 0.150 cuando A es titanio y B es tungsteno. Sin embargo, para cerámicas de mejores propiedades eléctricas y mecánicas, x y y pueden variar entre aproximadamente 0.20 y 0.070, preferiblemente cerca 0.045, cuando A es circonio y B es cromo, y cuando A es titanio y B es tungsteno, y x y y pueden variar entre aproximadamente 0.50 y 0.160, y preferiblemente cerca de 0.105, cuando A es circonio y B es tungsteno y cuando A es titanio y B es cromo.

Estos nuevos materiales tienen resistividades de volumen a elevadas temperaturas mucho más altas que los metaniobatos de plomo confundente sin modificar, por lo cual durante la activación permiten el uso de intensidades de campo eléctricos mucho más elevadas. A título de ilustración, la resistividad de volumen de una cerámica de metaniobato de plomo confundente modificada indicada con el nº. 1, hecha según la presente invención y de una proporción de ión metálico de

Pb:Nb_{1.898}:Zr_{0.051}:Cr_{0.052} medida a varias temperaturas elevadas, es comparada con la resistividad de volumen de una cerámica de metaniobato de plomo confundente pero por lo demás sin modificar, indicada con el nº 2, de una proporción de iones metálicos de Pb:Nb_{1.950}:Zr_{0.051} a la misma temperatura, en la

Tabla siguiente.

TABLA 2

Temperatura (°C)	Resistividad de volumen (megohmios cm.)	
	1	2
375	65.00	36.00
400	17.40	9.00
452	4.54	2.82
501	1.68	1.08



223461

- Las materias primas con preparadas para la cocción de acuerdo con los procedimientos cerámicos corrientes. Los materiales son primero mezclados en un líquido como la acetona o el acetado de amilo, en el cual los materiales no son solubles. Luego se seca y pulveriza la mezcla, por ejemplo en un molino de bolas, obteniéndose un polvo tan fino que las partículas más gruesas pasarán por un tamiz de 100 mallas. El polvo mezclado de óxido es comprimido luego en forma de gránulos por conveniencias de manejo y la reacción entre los óxidos componentes es realizada cociendo los gránulos en un horno de aire, a unos 1275° - 1300°C durante una hora aproximadamente. Los gránulos de metaniobato de plomo conundente modificado son retirados del horno, enfriados, aplastados nuevamente y vueltos a moer en molino de bolas hasta que pasan por un tamiz de 325 mallas. El polvo resultante recibe luego la forma deseada y es vuelto a cocer. Los pequeños elementos pueden hacerse prensando en seco el polvo a una presión de unas 10 toneladas por pulgada cuadrada. El polvo puede tambien ser mezclado con un adecuado agente de liga, tal como, por ejemplo, una solución de alcohol polivinílico en agua o similares, recibiendo su forma por prensado, extrusión o colada. El agua introducida con el agente de liga es eliminada luego de todo modo conveniente, por ejemplo calentando los elementos formados a unos 110°C durante varias horas. Los elementos secos son cocidos luego en un horno de aire. Para impedir que las tensiones térmicas les causen daños físicos a los elementos formados, se prefiere que el ciclo de cocción con el horno a tempera-
- 270.-
275.-
280.-
285.-
290.-
295.-



turas ambiente o próxima a la temperatura ambiente. La temperatura es elevada a cerca de 1250° - 1325°C ., preferiblemente unos 1260°C ., en unas tres a cinco horas, mantenida sobre ese valor durante unas dos horas y luego se deja que los elementos cerámicos se enfríen en el fondo del horno a temperatura ambiente. Naturalmente, el tiempo necesario para cocer estos elementos cerámicos dependerá de sus dimensiones y forma. La temperatura máxima de cocción es importante porque por debajo de 1250°C no se verifica sino poca o ninguna vitrificación o sinterización, y el compuesto se funde por encima de los 1325°C .

El contenido de plomo es introducido en forma de sulfato para aprovechar la elevada (1000°C) temperatura de descomposición del sulfato de plomo. El óxido de plomo PbO , por consiguiente, es puesto a disposición en estado altamente reactivo para su combinación con el pentóxido de niobio. El rápido aumento de temperatura durante la primera cocción, juntamente con el estado altamente reactivo del óxido de plomo, produce una acción mútua entre el óxido de plomo y el pentóxido de niobio con poca oportunidad de pérdida de plomo por la salida o la vaporización del óxido de plomo fundido. En el proceso no se pierde sino un 1 a 2 por ciento del contenido teórico de óxido de plomo. La cocción es realizada en un atmósfera oxidante como la de todo horno de aire, que impide la reducción del metaniobato de plomo, que se produce de haber insuficiencia de oxígeno.

Después de su enfriamiento, la cerámica de metaniobato de plomo puede ser activada piezoeléctricamente mediante la aplicación de un campo de polarización unidireccional de por lo menos 40 voltios por milésima de pulgada de espesor a tra-

34611



- vés de la pieza cerámica mientras se mantiene ésta a una temperatura comprendida entre 150°C y 350°C durante por lo menos media hora. Existen condiciones deseables para la activación piezoeléctrica en un campo de polarización de por lo menos 70 voltios por milésima de pulgada de espesor a 225°C durante 1 hora. La activación mediante la aplicación del campo polarizador mientras la cerámica es enfriada a través de su temperatura Curie de la manera frecuentemente empleada para el titanato de bario es impracticable con las cerámicas de la presente invención debido a la resistividad eléctrica demasiado baja de las cerámicas de metaniobato de plomo al elevado punto Curie (570°C). La activación a temperatura ambiente es también impracticable porque los campos de polarización muy intensos necesarios a la temperatura ambiente provocan la destrucción de la cerámica de metaniobato de plomo.
- 330.-
- 335.-
- 340.-

- Al hacer un transductor, es preferible activar una cerámica de metaniobato de plomo mediante la aplicación de un voltaje de polarización a electrodos previamente depositados sobre caras mayores opuestas de la pieza cerámica. El oro o la plata puros depositados en vacío sobre la cara de la cerámica hacen, como se ha comprobado, electrodos satisfactorios. Después, estos electrodos de activación funcionan también como los electrodos del transductor. También pueden usarse preparados de plateado comercial adecuados para ser cocidos sobre la superficie de la cerámica. Para impedir la formación de arcos, la polarización es realizada preferiblemente con la pieza cerámica en una atmósfera de un gas dieléctrico a una presión de 25-50 libras por pulgada cuadrada, mientras se la mantiene a temperatura de activación. Los ga-
- 345.-
- 350.-
- 355.-



223461

- gases electronegativos como, por ejemplo, el dióxido de azufre (SO_2), el hexafluoruro (SF_6), el diclorodifluorometano (CCl_2F_2), el decafluorobutano (C_4F_{10}), el octafluoropropano (C_3F_8) y el trifluorobromometano (CF_3Br), entre otros, son
- 360.- gases dieléctricos adecuados como atmósfera dieléctrica durante la activación. Estos gases, no sólo son químicamente inertes con respecto a la cerámica y al material del electrodo a las temperaturas y presiones usadas durante la activación, sino que tienen una elevada afinidad para electrones
- 365.- libres, por lo que actúan impidiendo la formación de arcos y sofocando todo arco que pudiera producirse. Además, el uso de un tal gas elimina la necesidad de quitar material dieléctrico de la superficie de la cerámica después de la activación, como es frecuente necesario si se emplea un líquido.
- 370.- Se ha comprobado que el hexafluoruro de azufre es una atmósfera excelente para estos fines.

La constante piezoeléctrica medida de metaniobatos de plomo de la invención activados de la manera anteriormente descrita se encuentra en proximidad de 10.1×10^{-11} coulombs

375.- por newton a temperatura ambiente. En otras palabras, 10.1×10^{-11} coulombs de carga eléctrica son producidos por el cuerpo cerámico sometido a una fuerza de compresión de 1 newton. Las propiedades piezoeléctricas remanentes de las cerámicas de metaniobato de plomo polarizadas parecen ser retenidas

380.- inderinidamente mientras no se supera la temperatura Curie de $540^\circ C$. del material. Además, los cambios de temperatura por debajo de los $540^\circ C$., parecen surtir poco efecto sobre el valor de la constante piezoeléctrica. Las piezas de metaniobato de plomo polarizado calentadas en media hora a $535^\circ C$. no

385.- revelaron cambio alguno de constante piezoeléctrica al volver



91 AG
223461

a la temperatura ambiente.

Las cerámicas dieléctricas mejoradas de metaniobato de plomo de la presente invención tienen una constante dieléctrica moderadamente elevada y que aumenta sólo progresivamente desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 500°C. Por ejemplo, la cerámica indicada con "B" en la Tabla 1 tiene una constante dieléctrica a temperatura ambiente de aproximadamente 274, que aumenta con la temperatura de manera aproximadamente lineal hasta un valor de aproximadamente 600 a 300°C. La constante dieléctrica a 540°C., punto Curie, aumenta a un valor de aproximadamente 3000. Debido a su característica de constante dieléctrica esencialmente plana en esta amplia zona de temperatura, estos compuestos cerámicos de niobato son particularmente adecuados para uso en transductores, aisladores o condensadores en los que se desea una característica de impedancia eléctrica esencialmente uniforme sin grandes fluctuaciones en la zona de temperatura interesada. La amplia zona de constante dieléctrica esencialmente plana contra las características de temperatura de los compuestos de niobato se aprecia más claramente cuando se compara con la zona muy estrecha de la constante dieléctrica plana contra la característica de temperatura de los titanatos metálicos de tierra alcalina, tales como el titanato de bario. En este material, la zona plana se extiende sólo entre aproximadamente 25°C. y aproximadamente 80°C., con una constante dieléctrica de aproximadamente 1200. Fuera de esta zona relativamente estrecha, la constante dieléctrica varía muy bruscamente con grados relativamente pequeños de cambio de temperatura. La constante dieléctrica máxima de titanato de bario se presenta a su



punto Curie, aproximadamente 120°C., y es de aproximadamente 6000.

Por lo anteriormente expuesto se verá que la presente invención proporciona nuevos compuestos ferroeléctricos

- 420.- adecuados como materiales dieléctricos o como materiales piezoeléctricos para una gran variedad de usos. Los anteriores ejemplos específicos de composición han sido dados a título de ilustración de la invención, quedando entendido que pueden introducirse varias modificaciones sin por ello
- 425.- apartarse de los verdaderos fines y espíritu de la presente invención.

N O T A.-
=====

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en

- 430.- España, por veinte años, son los siguientes:

1º.- Procedimiento para la obtención de un compuesto cerámico ferroeléctrico caracterizado por comprender principalmente una combinación vitrificada de óxido de plomo, pentóxido de niobio y un óxido de un metal elegido en un

- 435.- primer grupo compuesto de titanio y circonio y un óxido de un metal elegido en un segundo grupo compuesto de cromo y tungsteno, en proporciones tales que el contenido de metal se encuentra aproximadamente en la proporción molar

$Pb:Nb_2-(x:y):A_x:B_y$, donde A y B representa un metal elegido

- 440.- en el primero y respectivamente en el segundo grupo, y x y y tienen un valor mínimo de aproximadamente 0.001, un valor máximo de aproximadamente 0.225 cuando A es circonio y B es cromo, cuando A es circonio y B es tungsteno, cuando A es titanio y B es cromo, y un valor máximo de aproximadamente



445.- 0.150 cuando A es titanio y B es tungsteno.

2º.- Procedimiento según punto 1º, caracterizado por el hecho de que \underline{x} y \underline{y} tienen un valor mínimo de aproximadamente 0.020 y un valor máximo de aproximadamente 0.070 cuando A es circonio y B es cromo y cuando A es titanio y B es tungsteno,

450.- y un valor mínimo de aproximadamente 0.050 y un valor máximo de aproximadamente 0.160 cuando A es circonio y B es tungsteno y cuando A es titanio y B es cromo.

3º.- Procedimiento según el punto 1º, caracterizado por el hecho de que \underline{x} y \underline{y} tiene un valor de aproximadamente

455.- 0.045 cuando A es circonio y B es cromo y cuando A es titanio y B es tungsteno, y un valor de aproximadamente 0.105 cuando A es circonio y B es tungsteno y cuando A es titanio y B es cromo.

4º.- Procedimiento caracterizado por comprender principalmente una combinación vitrificada de óxido de plomo, pentóxido de niobio, óxido de circonio y óxido de cromo en proporciones tales que el contenido de metal se encuentra aproximadamente en la proporción $Pb:Nb_{2-(x+y)}:Zr_x:Cr_y$, en que \underline{x} y \underline{y} tienen cada uno un valor mínimo de aproximadamente

465.- 0.001 y un valor máximo de aproximadamente 0.225.

5º.- Procedimiento según punto 4º, caracterizado por el hecho de que \underline{x} y \underline{y} tienen cada uno un valor mínimo de aproximadamente 0.020 y un valor máximo de aproximadamente 0.070.

6º.- Procedimiento según punto 4º, caracterizado por el hecho de que \underline{x} y \underline{y} tienen cada uno un valor de aproximadamente 0.045.

7º.- Procedimiento, caracterizado por el hecho de que comprende principalmente una combinación vitrificada de óxido de plomo, pentóxido de niobio, óxido de circonio y óxido

475.- de tungsteno en proporciones tales que el contenido de metal

223461



se encuentra aproximadamente en la proporción $Pb:Nb_{2-(x+y)}:Zr_x:W_y$, donde x y y tienen cada uno un valor mínimo de aproximadamente 0.001 y un valor máximo de aproximadamente 0.225.

480.- 8^a.- Procedimiento según el punto 7^a, caracterizado por el hecho de que x y y tienen cada uno un valor mínimo de aproximadamente 0.050 y un valor máximo de aproximadamente 0.160.

9^a.- Procedimiento según punto 7^a, caracterizado por el hecho de que x y y tienen cada uno un valor de aproximadamente 0.105.

485.- 10^a.- Procedimiento, caracterizado por el hecho de comprender principalmente una combinación vitrificada de óxido de plomo, pentóxido de niobio, óxido de titanio y óxido de cromo en proporciones tales que el contenido de metal se encuentra aproximadamente en la proporción $Pb:Nb_{2-(x+y)}:Ti_x:W_y$, donde x y y poseen cada uno un valor mínimo de aproximadamente 0.001 y un valor máximo de aproximadamente 0.225.

11^a.- Procedimiento según punto 10^a, caracterizado por el hecho de que x y y tienen cada uno un valor mínimo de aproximadamente 0.050 y un valor máximo de aproximadamente 0.160.

495.- 12^a.- Procedimiento según punto 10^a, caracterizado por el hecho de que x y y tienen cada uno un valor de aproximadamente 0.105.

500.- 13^a.- Procedimiento, caracterizado por comprender principalmente una combinación vitrificada de óxido de plomo, pentóxido de niobio, óxido de titanio y óxido de tungsteno en proporciones tales que el contenido de metal se encuentra aproximadamente en la proporción $Pb:Nb_{2-(x+y)}:Ti_x:W_y$, donde x y y tienen cada uno un valor mínimo de aproximadamente 0.001 y un valor máximo de aproximadamente de 0.150.

505.- 14^a.- Procedimiento según punto 13^a, caracterizado por el

223461

71



por el hecho de que x y y tienen cada uno un valor mínimo de aproximadamente 0.020 y un valor máximo de aproximadamente 0.070.

15^o.- Procedimiento según punto 13^o, caracterizado por 510.- el hecho de que x y y tienen cada uno un valor de aproximadamente 0.045.

16^o.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COMPUESTO CERAMICO FERROELECTRICO", todo tal y conforme se describe en la presente memoria, la cual consta de 514 líneas.

Madrid, 11 de Agosto de 1.955.

GENERAL ELECTRIC COMPANY,

P. A. X