

228717

P. - 14.559.

88X 40807

REHECHA I

228717

79



1956

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de BRITISH DIELECTRIC RESEARCH LIMITED, entidad británica, establecida en Norfolk House, Norfolk Street, Londres, por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE UN MATERIAL CERAMICO".

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

El titanio bórico cerámico que no contiene aditivos introducidos deliberadamente para alterar el coeficiente de temperatura de la constante dieléctrica, tiene la propiedad que el valor de su constante dielectrica se eleva a un máximo muy marcado a unos 123°C. Se han propuesto muchos procedimientos para achacar este máximo y desplazarlo a una temperatura más baja, comprendida en el intervalo normal de temperaturas de trabajo de los condensadores que tienen dieléctricos a base de titanato de bario. Entre estas propuestas figuras la adición de una pequeña



228717

cantidad de circonato de calcio, que forma cristales mixtos con el titanato de bario. El objeto de la presente invención es no sólo achacar y desplazar el máximo de la curva de la constante dieléctrica a una temperatura más baja, sino también aumentar las cualidades eléctricas del producto cerámico.

La presente invención se fundamenta en el descubrimiento de que la adición de pequeñas cantidades de oxido de magnesio a los materiales cerámicos que contienen titanato de bario y circonato de calcio, no solo produce un mayor achacamiento del máximo de la curva de la constante dieléctrica, con mayor desplazamiento hacia temperaturas más bajas, sino que también permite obtener materiales de mayor densidad, en condiciones de cocción equivalentes (o bien, materiales de la misma densidad, se pueden obtener a temperatura más baja). Las propiedades eléctricas de los materiales mejoran al aumentar la densidad y disminuir la porosidad.

De acuerdo con la invención, un material dieléctrico cerámico consta de una mezcla cocida formada por titanato de bario con una pequeña proporción de circonato de bario con una pequeña proporción de circonato cálcico, a la que se ha añadido hasta un 1% de óxido magnésico. Con otras palabras, el material contiene, según el análisis como ingredientes; óxido bórico, óxido cálcico, óxido magnésico, óxido de titanio y óxido circonico; la relación entre las proporciones de óxido de



228717

bario de titanio es prácticamente la estequiométrica para formar titanato de bario; la relación entre las proporciones de óxido cálcico y de circonio es prácticamente la estequiométrica para formar circonato cálcico (en menor cantidad que el titanio de bario) y el contenido en óxido de magnesio es hasta el 1% del peso total de óxido cálcico de circonio, óxido bórico y de titanio. Una proporción tan pequeña como 1/4% de óxido de magnesio produce una mejora útil en las propiedades de material, Nuestros límites preferidos son: 1/4 a 3/4%, pero entre estos límites, preferimos emplear 1/2%.

Es bien sabido que se puede también obtener materiales cerámicos útiles para este objeto, a partir del sistema $BaO \cdot CaO \cdot TiO_2 \cdot ZrO_2$ con tal de que

a) la diferencia entre las relaciones molares

$$\frac{BaO}{BaO + CaO} \quad y \quad \frac{TiO_2}{TiO_2 + ZrO_2}$$

esté comprendida en los límites $\pm 0,05$

y b) la relación molar

20

$$\frac{BaO + CaO}{TiO_2 + ZrO_2}$$

no difiera de la unidad en más de 0,02.

25

Aunque preferimos conservar las relaciones a que se refiere a) iguales entre sí, y la relación b) igual a la unidad, las variaciones entre los límites es-



228717

pecíficos quedan incluidos en el objeto de la presente invención.

5 Una ventaja importante de la presente invención es que se puede utilizar las técnicas de fabricación normales en la actualidad para la fabricación de productos cerámicos de titanato de bario; p. ej.; preferimos hacer el material cerámico mezclado carbonato bórico, óxido de titanio, carbonato cálcico, óxido de circonio y óxido de magnesio, precocer la mezcla, molerla de nuevo y, después de darle la forma deseada, con adición de un aglutinante transitorio, si es necesario, cocerlo a una temperatura comprendida entre 1300° y 1400°C.

15 Además de un efecto sobre la densidad del material cerámico cocido, el óxido de magnesio actúa sobre el coeficiente de temperatura de la constante dieléctrica del material. De forma análoga a la adición de carbonato cálcico, achaca el máximo y lo desplaza a una temperatura más baja. Las proporciones de óxido magnésico y de carbonato cálcico añadidas, tienen que elegirse, por lo tanto, dentro de los límites
20 especificados anteriormente, para obtener el aumento óptimo de la densidad (o disminución de la temperatura de cocción) compatible con una variación mínima de la constante dieléctrica, dentro de un intervalo de temperaturas deseado. Preferimos usar, aproximadamente, 1/2%, en peso, de óxido de magnesio, respecto al peso de todos los demás ingredientes y ajustar
25 la proporción de carbonato cálcico para obtener el coeficiente de temperatura deseado de las constantes dieléctricas. Con excepción de las aplicaciones especiales, la proporción de



228717

5 circonato cálcico no pasará, generalmente, del 20,5%, en peso, del peso total de titanato bórico y circonato cálcico (equivalente a 25 moles por ciento). Por ejemplo, con la adición de 1/2% de óxido de magnesio, una relación de tetanato bórico a circonato cálcico de 95:5, en peso, desplaza el pico o máximo a unos 20°C.

10 Las propiedades de otros ejemplos de materiales cerámicos de acuerdo con la invención, están indicadas en las láminas adjuntas en que la figuras 1 y 2 son gráficas que muestran la capacidad específica de inducción en función de la temperatura, las figuras 3, 4 y 5 son gráficas que muestran la densidad en función de la temperatura de cocción, para varias composiciones, y la figura 6 muestra las variaciones que pueden hacerse en la composición de los

15 materiales.

Todas las composiciones se prepararon a partir de materias primas comerciales como sigue:

	Carbonato bórico	= Laport "puro"
6	Óxido de titanio	= Kronos E Anatase, suministrado por British Titan Products.
20	Carbonato cálcico	= British Drug Houses, Precipitado y óxido de circonio vendido por la Titanium Alloy División de la National Lead Co., como "C.P."

25 Se utilizó óxido de magnesio B.D.H. Analer Grade, porque pareció tener partículas de tamaño más pequeño que el B.D.H. grado "pesado". Se mezclaron las cantidades de



228717

5 polvo calculadas para obtener 100 gr. después de eliminar el anhídrido carbónico, en un molino de bolas de pedernal revestido con caucho de 750 cm³ de capacidad, utilizando 150 cm³ de una disolución al 0,1% de goma arábiga en agua como medio dispersante. El molino estuvo funcionando durante 6 horas a 69 r.p.m., se filtró la masa resultante, y la torta de filtración se secó y calcinó durante 3 horas a 1120°C. Después de la calcinación se agregó 10 - 15% de agua como aglomerante, usando una mano de almirez y un mortero para incorporar el agua y desmenuzar el polvo hasta pasar un cedazo de 25 mallas.

10 Este polvo se comprimió a 140 Kgs/cm² para formar discos de 22 cm y 2mm. de espesor, aproximadamente, que se sometieron a temperaturas distintas durante 3 horas. La velocidad de calentamiento fué aproximadamente de 130°C por hora.

15 Sobre los discos se colocaron electrodos de plata que se cocieron juntos, y se determinó la capacidad específica de inducción (a 50 ciclos/seg.) en función de la temperatura. Se varió el intervalo de temperatura para incluir el máximo de capacidad específica en el grafico.

20 Se determinó la densidad aparente de los discos cocidos utilizando el principio de Arquímedes, y se calculó la porosidad a partir de la relación de la densidad aparente a la densidad óptima cristalina deducida de datos obtenidos por rayos X.

25 En las láminas adjuntas, los ejemplos de las composiciones para las cuales se han trazado las curvas, se designan con un número cada figura, seguido de la letra a, b, c, etc., junto a la curva a cuya composición corresponde.



Las composiciones (en peso%) son las siguientes.

228717

TABLE I

Ejemplos	BaTiO ₃	CaZnO ₃	MgO
1a, 3a	100	-	-
1b, 3b	100	-	-
1c, 4a	98	2	-
1d, 4b	98	2	-
1e, 4c	98	2	-
2a, 3c	95	5	-
2b, 3d	95	5	-
2c, 5a	91	9	-
2d, 5b	91	9	-
4d	98	2	-
5c	87,5	12,5	-
5d	87,5	12,5	-

20

En todos los casos, la cifra dada para el óxido de magnesio y la cifra dada para el circonato cálcico es el porcentaje del contenido total de titanato bórico más circonato cálcico.

25

A continuación se dan las densidades y porosidades aparentes, a las temperaturas de cocción que se indica, de las composiciones que figuran en la table I:



TABLA II

228717

Ejemplos	Temperatura de cochura	Densidad	Porosidad aparente %
5 1a, 3a	1450°C	5.76	4.5
1b, 3b	1500°C	5.87	1.9
1c, 4a	1400°C	5.56	7.2
1d, 4b	1400°C	5.78	3.2
1e, 4c	1400°C	5.87	1.2
10 2a, 3c	1400°C	5.60	5.5
2b, 3d	1400°C	5.76	2.0
2c, 5a	1400°C	5.40	7.5
2d, 5b	1350°C	5.64	2.5
4d,	1350°C	5.84	0.8
15 5c	1500°C	5.34	7.4
5d	1400°C	5.54	3.0

20

En las figuras 1 y 2, los valores indicados se midieron a temperaturas crecientes, desde el valor más bajo que se registro. De las curvas b y c de la figura 1, se deduce que, tanto el óxido de magnesio como el circonato cálcico, si se añaden, desplazan el máximo hacia temperaturas más bajas, y que si se emplea 1/4 % de óxido de magnesio, junto con 2% de circonato cálcico (curva d) aunque se produce

25



228717

algo de achatamiento y desplazamiento del máximo, éste es menor que si se agrega 1/2 % de óxido de magnesio sólo. Se obtiene mejor resultado usando 1/2 % de óxido de magnesio con 2% de circonato cálcico (curva e).

5 La figura 2 muestra el efecto de cantidades mayores de circonato cálcico con 1/2 % de óxido de magnesio. Las curvas b y d muestran que variando las cantidades de circonato cálcico se puede obtener materiales que tengan una capacidad específica máxima a unos 20°C respectivamente.

10 De la figura 3 (c y d), se deduce que la adición de 1/2 % de óxido de magnesio a un material que contiene 5% de circonato de calcio, aumenta su densidad, cuando se cuece a 1.300°C, de 4,47 a 5,42, es decir, 21 %.

15 De la figura 4 y Tabla II se deduce que la adición de 1/2 % de óxido de magnesio a un material cuya composición es 98% de titanato de bario y 2% de circonato de calcio, produce un aumento de la densidad del material, si se hace la cochura a 1.400°C, de 5,57 a 5,87 lo que corresponde a una disminución de la porosidad de 7,2% a 1,2%. Se obtiene aumentos de la densidad mayores, a temperaturas de cochura más bajas.

20 La figura 5 muestra que se obtiene efectos similares si se usan cantidades mayores de circonato cálcico.

25 De la figura 3 se deduce que, sorprendentemente, mientras que una adición de óxido de magnesio solo



228717

al titanato de bario (h) disminuye la densidad a temperaturas más bajas, y una adición de circonato de calcio sólo (o) produce un cambio pequeño en la densidad, a temperaturas de cocción más bajas, se obtiene un aumento de densidad muy marcado a temperaturas de cocción de 1.300°C a 1.400°C, por adición de ambos: óxido de magnesio y circonato de calcio (d).

La figura 6 es un diagrama que muestra gráficamente el contenido en moles por ciento, de titanato de bario, titanato de calcio, circonato de calcio y circonato de bario. La diagonal de puntos y trazos representa composiciones que contienen titanato de bario y circonato de calcio. Como se ha explicado, la relación entre los porcentajes de óxido de bario y de titanio y entre porcentajes de óxido de calcio y circonato basta con que sea prácticamente la estequiométrica, y estas relaciones pueden variarse dentro de los límites especificados. También se ha explicado anteriormente, que la proporción máxima preferida de circonato de calcio es 20,5%, en peso, lo que equivale a 25 moles por ciento. El área rayada ABCDEF en la figura 6 representa las composiciones de acuerdo con la invención, en que las proporciones de BaO, TiO₂, CaO y ZrO₂ varían dentro de estos límites.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 24 de Mayo de 1.955, bajo el Núm. 14.965, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley, sobre Propiedad Industrial.



----- 228717

----- N O T A -----

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º.- Mejoras introducidas en la fabricación de un material cerámico caracterizadas porque contiene titanato de bario, una pequeña proporción de circonato de calcio y hasta 1%, en peso, de óxido de magnesio, referido al peso total de titanato de bario y circonato de calcio.

10 2º.- Mejoras introducidas en la fabricación de un material cerámico caracterizadas porque contiene titanato de bario, una pequeña proporción de circonato de calcio y $1/4\%$ - $3/4\%$ de óxido de magnesio referido al peso total de titanato bórico y circonato cálcico.

15 3º.- Mejoras introducidas en la fabricación de un material cerámico caracterizada porque contiene titanato de bario, no más de 20, 5%, en peso, de circonato cálcico, referido al peso de titanato bórico y circonato cálcico y no más del 1% de óxido de magnesio, referido al peso total
20 de titanato de bario y circonato de calcio.

4º.- Mejoras introducidas en la fabricación de un material cerámico caracterizadas porque, según el análisis, contiene como ingredientes: óxido bórico, óxido cálcico



228717

cico, óxido magnésico, óxido de titanio y óxido de circonio; la relación entre el contenido de óxido de bario y el de titanio es la estequiométrica para formar circonato cálcico, en cantidad menor que la de titanato bórico y la proporción de óxido de magnesio es hasta del 1% del peso total de óxido cálcico, de circonio de bario y de titanio.

59.- Mejoras introducidas en la fabricación de un material cerámico caracterizada porque, según el análisis, contiene como ingredientes: óxido de bario, óxido cálcico, óxido magnésico, de titanio y de circonio; la relación entre la proporción de óxido de bario y el de titanio es la estequiométrica para la formación de titanato de bario; la relación entre las proporciones del óxido de calcio y de circonio es la estequiométrica para la formación de circonato de calcio, en cantidad menor que la de titanato de bario, y la proporción de óxido magnésico es $1/4\%$ - $3/4\%$ del peso total de óxido cálcico, de circonio, de bario y de titanio.

60.- Mejoras introducidas en la fabricación de un cerámico caracterizada porque según el análisis contiene como ingredientes: óxido de bario, óxido cálcico, óxido magnésico, de titanio y de circonio. La relación entre las proporciones de óxido bórico y de titanio en la estequiométrica para la formación de titanato bórico; la relación entre las proporciones de óxido de calcio y de circonio es la estequiométrica para la formación de circonato de calcio, en cantidad menor del 20,5% de la cantidad de titanato bórico y circonato cálcico, y el óxido magnésico está en proporción



228717

hasta del 1% del peso total de óxido cálcico, de circonio, de bario y de titanio.

5 79. Mejoras introducidas en la fabricación de un material cerámico que incluye: la mezcla del óxido bárico, de titanio, de calcio, óxido de circonio y óxido de magnexio (o materiales que, en la cochura produzcan estos óxidos), la cochura de esta mezcla molienda de la misma, darle forma (con ayuda de aglomerantes transitorios si es necesario) y someterlo a cochura para formar un material cerámico; las cantidades de los ingredientes utilizados son tales que se forma titanato de bario, una proporción menor de circonato cálcico y hasta el 1% de óxido de magnesio, referido al peso total de titanato bárico y circonato cálcico.

15 82.- Mejoras introducidas en la fabricación de un material cerámico que comprende: la mezcla de óxido de bario, de titanio, de calcio, óxido de circonio y óxido de magnesio (o materiales que en la cochura produzcan estos óxidos), la cochura de esta mezcla, molienda de la misma, y moldeo (con ayuda de aglomerantes transitorios si es necesario) y cochura para formar un material cerámico; las cantidades de los ingredientes utilizadas son las necesarias para formar titanato de bario, una proporción menor de circonato cálcico y $1/4\%$ - $3/4\%$ de óxido de magnesio, referido al peso total de titanato de bario y circonato de calcio.

25 99.- Mejoras introducidas en la fabricación de un material cerámico que comprende: la mezcla de óxido de bario, de titanio, de calcio, de óxido de circonio y óxido



228717

de magnesio (o materiales que en la cochura proporcionen estos óxidos), cochura de esta mezcla, molienda y moldeo de la misma, (con ayuda de un aglomerante transitorio si es necesario) y cochura, para formar un material cerámico; las cantidades de los ingredientes utilizados son las necesarias para formar titanato de bario, hasta el 20,5% de circonato de calcio, referido al peso de titanato de bario y circonato de calcio, y hasta el 1% de óxido de magnesio, referido al peso total de titanato de bario y circonato de calcio.

10 109.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2,3,5,6,8, ó 9, en que la proporción de óxido de magnesio es 1/2%.

15 119.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, en que la relación de BaO a TiO₂ y/o de CaO a ZrO₂ varías de la estequiométrica dentro de los límites definidos por el área rayada ABCDEF en la figura 6.

20 129.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10 en que la relación (BaO + CaO) : (ZrO₂ + TiO₂) varía de 1:1 dentro de los límites: 0,98 : 1 y 1,02 : 19.

139.- Mejoras introducidas en la fabricación de un material cerámico.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de catorce hojas, escritas a máquina, por una sola de sus caras.

Madrid, 7 SEP. 1956
P.A.

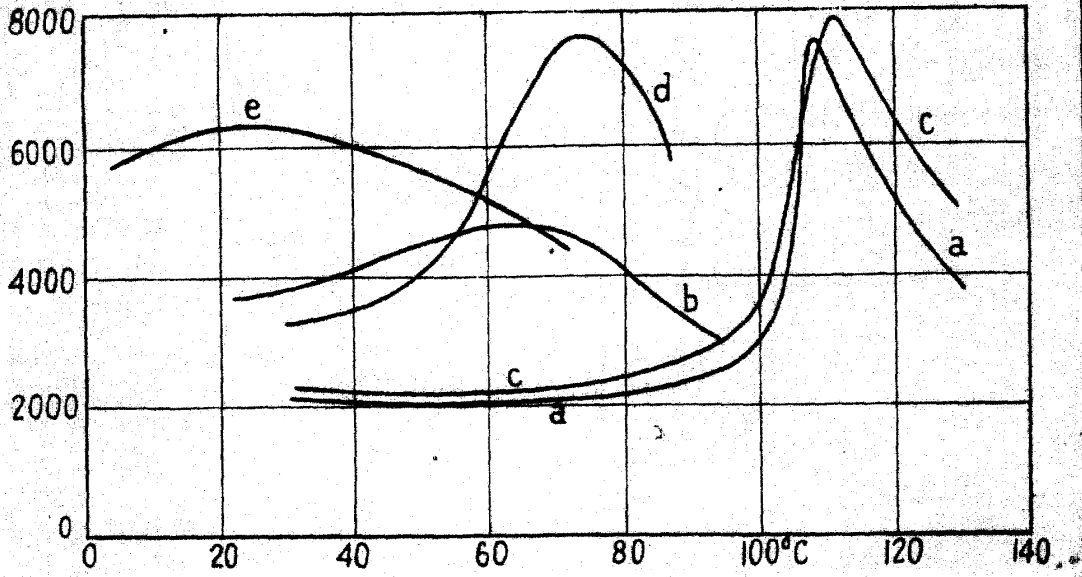
Alberto de Eizaburu
Por Poderes

11459

23

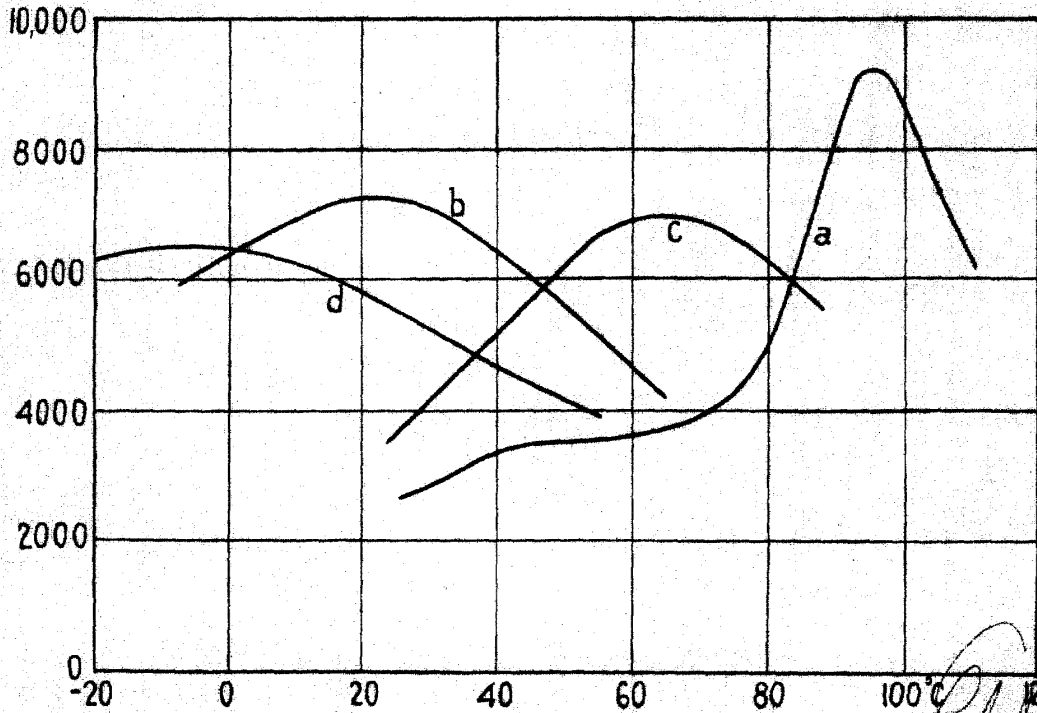


Fig. 1



228717

Fig. 2



Alberto de Elzaburu

01/11/57



Fig. 3.

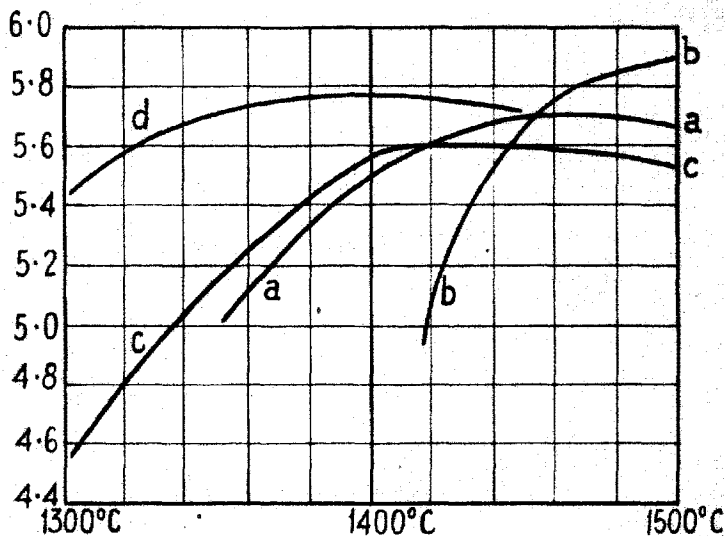
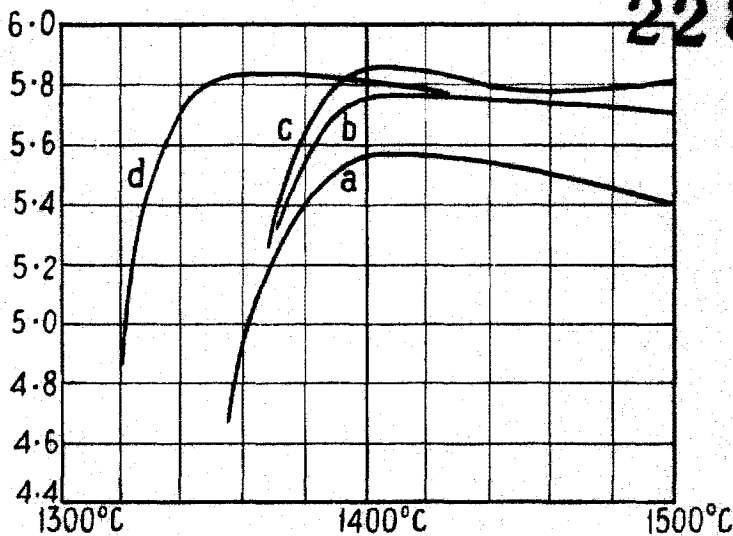
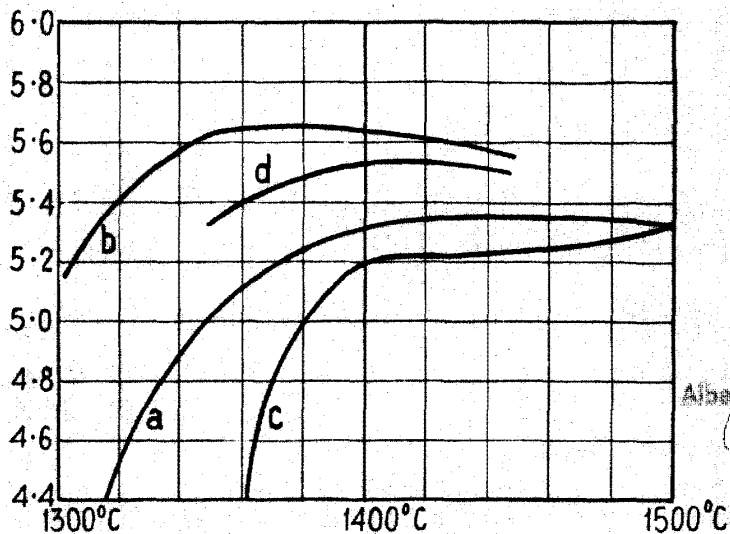


Fig. 4.



228717

Fig. 5.

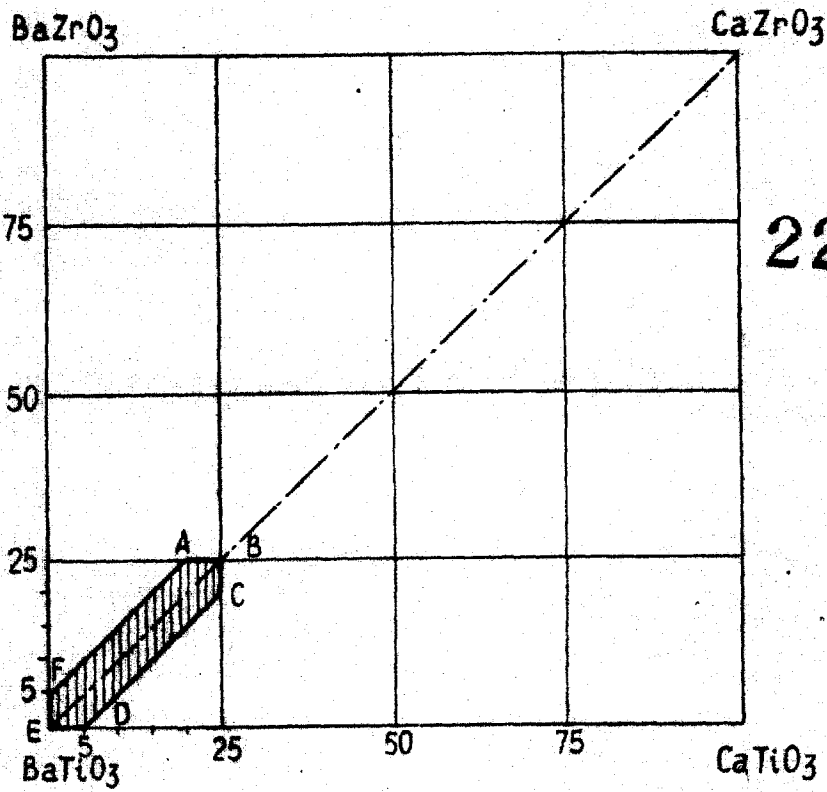


Albert de Laubner
1957

29



Fig. 6.



228717

Alberto de Elizabury
For Power