



254675

*Memoria Descriptiva*

*para*

una Patente de Invención  
por veinte años en España  
*a favor de*

Siemens & Halske Aktiengesellschaft  
(sociedad alemana)

*residente en*

Berlin y München (Alemania)

Dir. postal: München 2, Wittelsbacherplatz, 2

*por:*

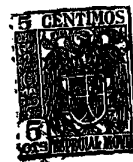
" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MEZCLAS DE TITANATO  
CON VALORES DK ELEVADOS Y BAJOS COEFICIENTES DE TEMPERA-  
TURA DEL DK Y PRACTICAMENTE SIN MAXIMO DK "

=====

INVENTORES: Gustav Wagner (alemanes)  
Otto Eberspacher

=====

PRIORIDAD: Sol. pte. alemana S 20537 IVc/80b del 10-10-50  
Sol. pte. alemana S 33986 IVc/80b del 20-6-53.



254675

El titanato de bario, por efecto de su elevada constante dielectrica, es un material nuevo muy apropiado para condensadores, pero su posibilidad de aplicación en la práctica se dificulta por el hecho de que la DK a 120° presenta un máximo pronunciado, a cuyos dos lados los valores o coeficientes dependen muy fuertemente de la temperatura.

Es de importancia desplazar este máximo a zonas de temperatura que no se alcancen al emplear titanatos o que prácticamente se hagan desaparecer, o sea, se ensanchen o aplanen. Esto constituye el objeto que sirve de base al presente invento.

Se ha dado ya a conocer el lograr, por adición de  $\text{SrTiO}_3$  a  $\text{BaTiO}_3$ , un desplazamiento del máximo de la DK a temperaturas tan bajas como se quiera. Por lo demás, los valores DK descenden entonces, por fuera de una composición optima de la mezcla, rápidamente a valores de pocos cientos. Este inconveniente lo evitan mezclas de por si conocidas de  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{BaZrO}_3$ . Por lo demás aquí el desplazamiento del máximo no tiene lugar a temperaturas suficientemente bajas.

Tambien es conocido el procedimiento de elaborar mezclas de  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{SrZrO}_3$ . Con esta elaboración se originan cristales mixtos y entonces el número de iones  $\text{Ba}^{2+}$  sustituidos en el  $\text{BaTiO}_3$  por  $\text{Sr}^{2+}$  es igual al número de los iones  $\text{Ti}^{4+}$  que se han reemplazado por iones  $\text{Zr}^{4+}$ . Si se determina de tales cristales mixtos la constante de dielectricidad o el ángulo de pérdida en dependencia de la temperatura, entonces se obtienen bandan de curvas que se caracterizan por un parámetro, a saber, por la relación de mezcla de  $\text{BaTiO}_3$  a  $\text{SrZrO}_3$ . No existen otros



254675

grados de libertad.

5 Según el invento el número de grados de libertad de que se dispone para la producción de un cristal mixto de titanato, se aumenta por el hecho de que en el titanato de bario se sustituyen al mismo tiempo iones  $Ba^{2+}$  en parte por iones  $Sr^{2+}$  o  $Pb^{2+}$  e iones  $Ti^{4+}$  en relación diversa de estos, en parte por iones  $Zr^{4+}$  o  $Sn^{4+}$ , para lo cual se mezclan  $BaCO_3$  y  $SrCO_3$  o  $PbO_2$  con  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  o  $SnO_2$  y se sinterizan.

10 Gracias a esto se pueden por ejemplo combinar con independencia recíproca los dos efectos arriba citados, esto es, el sustituir iones  $Ba^{2+}$  por iones  $Sr^{2+}$  e iones  $Ti^{4+}$  por iones  $Zr^{4+}$  y de este modo se obtienen valores DK elevados desplazando el máximo a  $70^{\circ}C$  y mas bajo.

15 Por consiguiente, si en los cristales mixtos obtenido según el invento se toma la constante dieléctrica o el ángulo de pérdida en dependencia de la temperatura, entonces se obtienen bandas de curvas hiparamétricas atendiendo al número de los grados de libertad existentes. Este aumento de la diversidad de cristales mixtos disponibles eleva en ciertas circunstancias la multiplicidad de mezclas ya conocidas de  $BaTiO_3$  y  $SrZrO_3$  en grado considerable y amplía el campo de los valores o coeficientes eléctricos asequibles.

25 Es relativamente difícil obtener cristales mixtos  $(x/y)$  de  $(Ba_{1-x}Sr_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$  partiendo de una mezcla de titanatos y circonatos que se preste para la producción de una mezcla según el invento, pues a una reacción se han de aplicar primeramente las energías de enlace de los óxidos tetravalentes a los óxi



254675

5 dos bivalentes y estas energías de enlace son relativamente elevadas. Por eso se mezclan  $BaCO_3$  y  $SrCO_3$ ,  $TiO_2$  y  $ZrO_2$ , se hacen reaccionar y se sinterizan. De este modo se obtienen cristales mixtos prácticamente puros, empleando temperaturas relativamente bajas y tiempos de caldeo relativamente breves; el equilibrio, el estado de cristal mixto, se establece prácticamente por completo.

10 En estas mezclas no resultaba satisfactorio el que el coeficiente de temperatura de la DK fuese todavía demasiado elevado. A base de ensayos establecidos siguiendo consideraciones teóricas atómicas, se comprobó que poseen iones de aproximadamente igual magnitud como los  $Sr^{2+}$  y  $Zr^{4+}$ , pero con 18 en lugar de 8 electrones en la órbita precedente a la órbita de electrones de valencia a saber que los iones  $Pb^{2+}$  y los iones  $Sn^{4+}$   
15 por efecto de su acción polarizadora mas enérgica contribuye muy favorablemente para conseguir el fin perseguido por el presente invento. Preparados de  $BaTiO_3$ , en los que tanto iones  $Ba^{2+}$  como tambien iones  $Ti^{4+}$  están sustituidos por iones  $Pb^{2+}$  y en relación distinta de estos por iones  $Sn^{4+}$ , presentan valores DK considerablemente mas elevados que los de  $BaTiO_3$  puro  
20 no demuestran prácticamente ninguna irregularidad en el desarrollo de la temperatura de la DK y poseen un coeficiente térmico bajo de la DK. La relación de mezclas  
iones  $Ba^{2+}$  : iones  $Pb^{2+}$  ó  
25 iones  $Ti^{4+}$  : iones  $Sn^{4+}$   
puede encontrarse entre unos 98:2 ó 2:98 átomos por ciento.

A continuación se describen algunos ejemplos de ejecución



254675

del procedimiento según el invento:

1.  $(Ba_{98}Sr_2)(Ti_{85}Zr_{15})O_3$   
 en peso: 85 g  $BaCO_3$   
 1,0 g  $SrCO_3$   
 21,7 g  $TiO_2$   
 6,2 g  $ZrO_2$

Los cuatro componentes se mezclan con agua durante 18 ho-  
 ras en un molino o mortero de ágata. Después de separar por  
 absorción, se realiza la transformación a 1000-C durante dos  
 horas en una corriente de oxígeno de próximamente 20 l/hora. A  
 continuación se realiza una segunda molienda en las mismas con-  
 diciones que la primera.

Del material molido se prensan tabletas con un espesor de  
 unos 2 mm y un diámetro de unos 12 mm y se sinterizan a 1325-C  
 durante dos horas en una corriente de oxígeno de 20 l/hora.

2 y 3

- $(Ba_{55}Pb_{45})(Ti_{70}Ba_{30})O_3$ ;  $(Ba_{65}Pb_{35})(Ti_{72}Sn_{28})O_3$   
 en peso:

108,55 g	128,29 g	$BaCO_3$
55,93 g	57,53 g	$TiO_2$
110,49 g	85,94 g	$PbO$
55,26 g	49,70 g	$SnO_2$

Se muelen los cuatro componentes durante 18 horas en un  
 molino de ágata en 400 cm<sup>3</sup> de acetona. Luego, después de separar  
 por absorción, se efectúa la transformación a 875-C durante  
 dos horas en una corriente de oxígeno de unos 20 l/hora.

A continuación se realiza una segunda molienda durante 18



254675

horas en 300 cm<sup>3</sup> de acetona.

Del material molido se prensan luego tabletas con un espesor de 2 mm y un diámetro de 12 mm, y se sinterizan en una corriente de oxígeno de 20 l/hora.

5 En ambos casos se emplearon temperaturas de sinterización de 1150°C, 1200°C o 1250°C y la sinterización duró 4 horas.

La velocidad de caldeo del horno fue en todos los tres casos de 300°/hora.

10 El procedimiento descrito ofrece ventajas especiales cuando según otra característica del invento se procura que el máximo relativamente plano de estas sustancias venga a caer aproximadamente en el centro de la zona de temperatura adecuada para el empleo de los condensadores hechos de cuerpos cerámicos según el invento y tenga una amplitud por lo menos de unos 80°C.

15 En efecto, mediante otros ensayos se ha comprobado que, sin variar esencialmente el valor de la DK, gracias a una variación adecuada de la composición porcentual del cuerpo cerámico, se puede mantener plana la curva temperatura-DK y desplazarla en amplios límites, aproximadamente paralela a la abscisa de la temperatura. De esta forma se tiene por ejemplo la posibilidad de

20 colocar el máximo de la DK de estas sustancias de manera que caiga aproximadamente a 20-30°C. A consecuencia de la caída relativamente plana de la DK hacia temperaturas más altas y más bajas, se puede además conseguir que en el campo requerido de

25 temperatura de en total unos 80°C y más, sea la DK del cuerpo todavía extraordinariamente elevada, a saber superior a 4.500 y especialmente superior a 6000.



254675

Sin embargo, debemos observar aquí lo siguiente: la producción de las sustancias, particularmente la transformación de los óxidos de partida en la perowskita, se realiza de modo que las sustancias de partida se mezclen entre sí y se calienten conjuntamente. Si ahora se procede de modo que las sustancias de partida se mezclen conjuntamente en conformidad a la estequiometría después requerida de la perowskita, entonces se comprueba que el cuerpo acabado no posee ya la composición requerida. Este fenómeno se debe a que durante la transformación y sinterización de la sustancia de partida en el cuerpo definitivo se volatilizan algunos componentes en una cantidad mas o menos grande. En un cuerpo de  $(Ba, Pb) (Ti, Sn) O_3$  es ante todo el óxido de plomo el que en los tratamientos térmicos, necesarios en el decurso de la obtención de los cristales mixtos, se volatiliza y conduce a perturbaciones de la estequiometría de la perowskita en el cuerpo acabado. Por eso, según otra característica del invento, se propone incorporar a la mezcla de partida las sustancias que se volatilizan durante el tratamiento térmico, especialmente el  $PbO$  en la mezcla de partida, con un exceso superior a la estequiometría. Esta cantidad en exceso se determina cada vez del mejor modo mediante ensayos y debe ser tan grande que en el cuerpo definitivamente calcinado se garantice de nuevo totalmente la estequiometría de la perowskita. En efecto, de este modo se asegura la elevada DK y su desarrollo plano con un ángulo de pérdida relativamente pequeño del cuerpo cerámico. En un cuerpo según el invento, cuya composición molar es como sigue:



254675

BaO	79%
PbO	21%
TiO <sub>2</sub>	79%
SnO <sub>2</sub>	21%

5 se ha comprobado como conveniente, por ejemplo, un exceso molar del PbO en la mezcla de partida de unos 5 a 10, particularmente 8% de la porción molar del PbO en la perowskita. Por consiguiente, para obtener la perowskita arriba indicada se agrega a la mezcla de partida, en lugar de 21% de PbO, 22 a 23% de PbO.

10 PbO.

En la figura se ha transportado en la horizontal la temperatura T y en la vertical la DK. El campo de temperaturas de servicio para el que debe aplicarse el condensador hecho del cuerpo cerámico, llega por ejemplo de - 30°C hasta +80°C. El desarrollo de la DK de un gran número de cuerpos fabricados por el procedimiento del invento queda ahora superado en la zona señalada en la figura por las líneas de puntos y trazos a, b. Como puede apreciarse, el máximo de la DK de las sustancias según el invento es relativamente plano. Además se encuentra apropiadamente en el centro del campo de temperatura de - 30 hasta +80°C y además la DK de estas sustancias cae en los límites de este campo de temperaturas solo a unos 4500 hasta 6000.

15

20

=====



254675

N O T A

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Procedimiento para la producción de cristales mixtos de titanato, con elevados valores DK y bajos coeficientes de temperatura de la DK, caracterizado porque en la molécula del titanato de bario se substituyen al mismo tiempo iones  $Ba^{2+}$  en parte por iones  $Sr^{2+}$  o  $Pb^{2+}$  y en relación distinta de estos se substituyen iones  $Ti^{4+}$  en parte por iones  $Zr^{4+}$  o  $Sn^{4+}$ , partien-  
10 do de una mezcla de carbonato de bario y de carbonato de estroncio, o de  $PbO_2$  con  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  o  $SnO_2$  y haciendo reaccionar esta mezcla y sinterizando.

15 2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque se mezclan  $BaCO_3$  y  $SrCO_3$  con  $TiO_2$  y  $ZrO_2$ , se hacen reaccionar y se sinterizan.

20 3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 ó 2, caracterizado porque, en lugar de los iones  $Sr^{2+}$  con ocho electrones en la órbita precedente a la órbita mas exterior de electrones, se sustituye a una parte de los iones  $Ba^{2+}$  en el  $BaTiO_3$ , por iones con dieciocho electrones en la órbita precedente a la órbita mas exterior de electrones, por ejemplo iones  $Pb^{2+}$ .

25 4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 ó 2, caracterizado porque, en el lugar de los iones  $Zr^{4+}$  con ocho electrones en la órbita precedente a la órbita mas exterior de electrones, se sustituye una parte de los iones  $Ti^{4+}$  en el  $BaTiO_3$  por iones con dieciocho electrones en la órbita precedente a la órbita mas exterior de electrones, por ejemplo iones



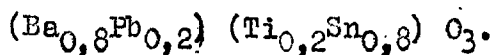
254675

Sn<sup>4+</sup>.

5 5.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 4, caracterizado porque en el BaTiO<sub>3</sub> se sustituyen al mismo tiempo los iones Sr<sup>2+</sup> y los iones Zn<sup>4+</sup> por iones con dieciocho electrones en la órbita precedente a la órbita mas exterior de electrones, por ejemplo por Pb<sup>2+</sup> y Sn<sup>4+</sup>.

6.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 5, caracterizado porque la composición de las mezclas se encuentra en los límites entre 98:2 y 2:98% de átomos.

10 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se sustituyen tanto iones de bario por iones de plomo y tanto iones de titanio por iones de estaño que la mezcla corresponde a la siguiente composición:



20 8.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 7, caracterizado porque, conservando lo mas completamente posible la estequiometría correspondiente al retículo de la perovskita, entre las sustancias bivalentes y las tetravalentes en el cuerpo completamente calcinado los óxidos bivalentes y tetravalentes y la relación molar entre los óxidos tetravalentes se escogen de manera que un máximo relativamente plano se situa aproximadamente en el centro (p. e. en unos 20-30°C) de un amplio campo de temperaturas de servicio de 80° o mas en números redondos, y en los límites de este campo de temperatura el valor  
25 DK sea por lo menos de unos 4500, especialmente de unos 6000.

9.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 8, caracterizado porque para mantener la relación molar requeri



315

254675

da en el cuerpo acabado, los componentes oxídicos volátiles en la transformación y sinterización del cuerpo se agregan a la mezcla de partida en una relación molar aumentada.

5 10.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 9, caracterizado porque los óxidos de Ba, Pb, Ti y Sn se transforman en el cuerpo perseguido y se sinterizan conjuntamente.

11.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 10, caracterizado porque el PbO se incorpora en exceso a la mezcla de partida.

10 12.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 11, caracterizado porque la proporción molar del PbO es de unos 5 a 10<sup>1/2</sup> mayor que la que corresponde a la proporción molar del PbO en el cuerpo acabado.

15 13.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 12, caracterizado porque se escoge una mezcla de partida tal que el cuerpo acabado posea las siguientes proporciones molares

de los óxidos:	BaO	79%
	PbO	21%
	TiO <sub>2</sub>	79%
	SnO <sub>2</sub>	21%

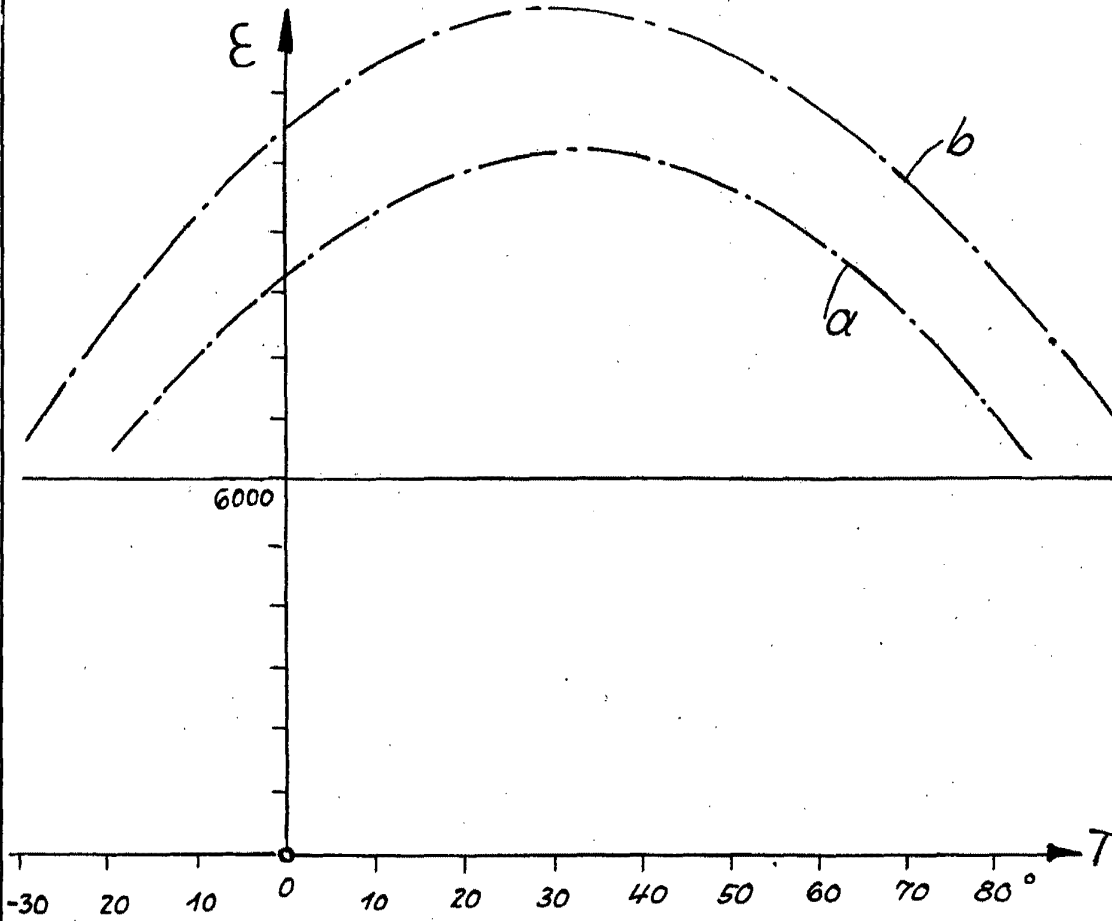
20 14.- Procedimiento para la obtención de mezclas de titanato con valores DK elevados y bajos coeficientes de temperatura del DK y prácticamente sin máximo DK.

25 Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva y se ilustra con los planos que a la misma se acompañan.

Consta la presente memoria de once hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 31 DIC. 1959  
*[Signature]*

254675



ESCALA VARIABLE

*Cerrada*