

301926

P.- 27.106

PH 18.499

REHECHA I

29 02 1954



301926

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

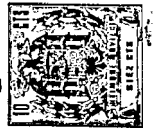
por VEINTE años

a nombre de N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, entidad holandesa, establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda, por:

"METODO DE PRODUCCIÓN DE MATERIAL DIELECTRICO CERAMICO"

La invención se refiere a material dieléctrico, cerámico, que consiste principalmente de titanato de bario cristalino fino, sinterizado hasta compacticidad, con una constante dieléctrica elevada y a objetos obtenidos con el uso de este material.

El titanato de bario ($BaTiO_3$) es una substancia ferro-eléctrica conocida. Las propiedades ferro-eléctricas son desventajosas en los usos esenciales como dieléctricos. Es sabido que el titanato de bario fino que tiene diámetros de los cristales individuales del orden de 1 micrón o meno-



res, substancialmente no tiene propiedades ferro-electricas. También es sabido que tal titanato de bario cristalino fino muestra valores elevados para la constante dieléctrica, esto es de 2.300 a 3.000 y mayores.

5 Además es sabido que tal titanato de bario cristalino fino puede ser obtenido usando una cantidad en exceso de dióxido de titanio durante la producción. Se supone que al menos parte de la cantidad en exceso de dióxido de titanio, forma una segunda fase cristalina, que evita el crecimiento
10 de los cristales de titanato de bario a temperaturas más elevadas (temperaturas de sinterización). A temperaturas aún mayores el crecimiento de los cristales no es impedido. Probablemente el dióxido de titanio es disuelto entonces en el titanato de bario.

15 El método descrito para obtener titanato de bario cristalino fino, substancialmente no ferro-eléctrico, con una constante dieléctrica elevada, usando una cantidad en exceso de dióxido de titanio tiene desventajas. Cuando se usa una cantidad en exceso comparativamente pequeña
20 de dióxido de titanio - hasta 2% en peso en exceso - es pequeña la diferencia entre la temperatura a la cual el material sinterizado hasta compactidad es justamente obtenido en el grado deseado, y la temperatura a la cual justamente aun no ocurre un crecimiento apreciable de los
25 cristales de titanato de bario (a continuación llamada región de sinterización). Esta región es de solamente 10°C, a 15°C lo que es una desventaja en un proceso industrial. Cuando se usa una cantidad en exceso mayor de dióxido de titanio, por ejemplo 4% en peso, la región de sinterización
30 aumenta a aproximadamente 35°C. Los materiales obtenidos



25 05
nidos por este método conocido, son muy sensibles a las impurezas que podrían ser introducidas durante el proceso de producción. Esto resulta en una reducción de la región de sinterización. En un caso práctico, por ejemplo, la región de sinterización de 35°C fué reducida a 25°C por una impureza de 0,1% en peso de SiO_2 .

Se ha encontrado ahora un método para la producción de un material que consiste principalmente de titanato de bario cristalino fino sinterizado hasta compacticidad en que se evitan las desventajas mencionadas del método conocido.

De acuerdo con la invención se obtiene un material dieléctrico, cerámico, que consiste principalmente de titanato de bario cristalino fino sinterizado hasta compacticidad, con una constante dieléctrica elevada ϵ ($\epsilon = 2300$ a 3000) y que substancialmente no tiene propiedades ferroeléctricas, material que tiene una región de sinterización considerablemente mayor que el material conocido, estando ubicada una parte apreciable de dicha región de sinterización por debajo de la del material conocido.

Esta sorprendente ventaja es obtenida, entre otras, agregando antes de la sinterización hasta compacticidad, una mezcla de óxido de zinc y dióxido de titanio al titanato de bario finamente dividido.

Es conocido producir material dieléctrico cerámico que consiste principalmente de titanato de bario que contiene, como adición, un compuesto de zinc. En este método conocido, sin embargo, se obtiene un material cristalino basto, que tiene valores comparativamente bajos de la constante dieléctrica ϵ ($\epsilon = 650$ a 1120), de modo que el material



obtenido por este método es menos adecuado como dieléctrico para muchos usos.

Con este método conocido el material de partida era una mezcla de 312 gr. de hidróxido de bario ($Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$), intimamente mezclado con 0,2 gr. de óxido de zinc y 80 gr. de dióxido de titanio. Se hicieron placas de esta mezcla mediante compresión y calentamiento en aire a $1385^{\circ}C$ durante dos horas. Se ha establecido que los productos así obtenidos consisten de una solución sólida de 1 mol. % de $ZaTiO_3$ en 99 mol% de $BaTiO_3$. La constante dieléctrica del material obtenido era 1120. Con un material que contenía 2,5 mol% de $ZaTiO_3$, ϵ era 760. Con 5 mol% de $ZaTiO_3$ ϵ era 650.

De acuerdo con el método de la invención se obtiene un material que consiste principalmente de titanato de bario cristalino fino sinterizado hasta compacticidad, que tiene un contenido de uno o más compuestos del grupo que consiste en óxido de zinc, titanato de zinc y titanatos de bario-zinc o de uno o más de estos compuestos y dióxido de titanio, que tiene propiedades ferro-eléctricas muy pobres y valores elevados de la constante dieléctrica, siendo permitida la sinterización durante la producción en una región de temperatura de al menos $60^{\circ}C$ y frecuentemente de $100^{\circ}C$ o más, estando ubicada una parte considerable de dicha región por debajo de la temperatura a la que puede ser obtenido en el método conocido, titanato de bario cristalino fino sinterizado hasta compacticidad, conteniendo o no una cantidad en exceso de dióxido de titanio.

La invención se refiere a un método de producción de material dieléctrico, cerámico, que consiste principal-

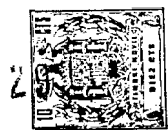
301926



mente de titanato de bario cristalino, fino, sinterizado hasta compacticidad y a objetos fabricados usando tales materiales, mezclando un material finamente dividido que consiste total o principalmente de titanato de bario y en lo demás de uno o más compuestos del grupo que consiste de carbonato de bario, óxido de bario, dióxido de titanio y compuestos de dichos óxidos con un tamaño de partícula de aproximadamente 1 micrón o menor, con una adición finamente dividido, y sinterizando la masa obtenida hasta compacticidad, caracterizándose dicho método porque la adición consiste principalmente de uno o más compuestos del grupo que consiste en óxido de zinc, titanato de zinc y titanatos de bario-zinc o uno o más de estos compuestos y dióxido de titanio, siendo la cantidad de dicha adición usada y su composición tales que en el material obtenido luego de sinterización hasta compacticidad, la relación molar de $BaO : TiO_2$ es igual a, o está ubicada entre los valores $100 : 100$ y $100 : (100 + 7,0x)$, mientras que el contenido de ZnO libre y/o ligado expresado en mol% es igual a x , siendo x 0,5 a 5.

El material finamente dividido que consiste principalmente de titanato de bario puede ser obtenido de una manera ya conocida, por ejemplo calentando una mezcla íntima de carbonato de bario y dióxido de titanio a una temperatura comprendida entre 1000 y $1260^{\circ}C$, siendo el material así obtenido pulverizado de una manera conocida hasta un tamaño de partículas de aproximadamente 1 micrón o menor. El material puede contener, aparte de titanato de bario ($BaTiO_3$) y los compuestos antes mencionados, otros titanatos de bario tales como Ba_2TiO_4 , $Ba_2Ti_5O_{12}$ y $BaTi_3O_7$.

301926



La composición del material finamente dividido que consiste principalmente titanato de bario es elegida preferiblemente de modo que la relación molar de BaO : TiO_2 - 100 : 96 a 108 y particularmente 100 : 98 - 104.

5 La composición total del material obtenido por el método de acuerdo con la invención está comprendida en el cuadrángulo AA'D'D de un diagrama ternario como se muestra en la figura 1. del mismo se verá que el material puede contener zinc en la forma de uno o dos de los siguientes
10 compuestos: ZnO , Zn_2TiO_4 , $BaZn_2Ti_4O_{11}$ (compuestos Q) o $Ba_2ZnTi_5O_{13}$ (compuesto W). Parte de la figura 1 es mostrada en una escala aumentada en la figura 2.

La adición puede consistir de uno o más de los mencionados compuestos que contienen zinc y titanio que pueden ser contenidos de acuerdo con el diagrama ternario da-
15 do, en el material sinterizado hasta compacticidad. Particularmente adecuadas son las adiciones que consisten de uno o más de estos compuestos y dióxido de titanio libre y/o óxido de zinc libre. Preferentemente se hace uso de
20 adiciones que contienen óxido de zinc libre. Los materiales así obtenidos tienen propiedades mecánicas particularmente satisfactorias.

Se encuentran regiones de sinterización largas particularmente con materiales que tienen una composición total
25 ubicada en el cuadrángulo BB'D'D y particularmente con aquellas ubicadas en el cuadrángulo CC'D'D de los diagramas mostrados en las figuras 1 y 2 y además particularmente con las composiciones en que el contenido de ZnO libre y/o ligado es de 1 a 4 mol%.

30 El método de acuerdo con la invención puede llevarse



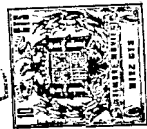
a la práctica de la manera siguiente.

5 Titanato de bario finamente dividido fué obtenido molliendo 71 partes en peso de carbonato de bario y 29 partes en peso de dióxido de titanio durante 4 horas en un moli-
no de bolas de porcelana dura con 120 partes en peso de
agua secando la mezcla obtenida y calentándola en una at-
mósfera oxidante a una temperatura comprendida entre 1000
y 1260°C, por ejemplo a 1150°C. La masa así obtenida fué mez-
clada con una adición del tipo precedente. La mezcla resul-
10 tante fué molida durante 16 horas en un molino de bolas de porcelana duras, después de agregar otras 70 partes en peso de agua. Después de molida, secada y tamizada, la mezcla pul-
verulenta fué trabajada para formar objetos que tenían la
forma deseada después de sinterización. Los objetos fue-
15 ron calentados en una atmósfera oxidante hasta que el ma-
terial se había sinterizado hasta una compacticidad ade-
cuada. La temperatura de sinterización y la duración de
la misma, dependían de la composición del material; la tem-
peratura estaba comprendida prácticamente siempre, entre
20 1260 y 1460°C.

En el experimento que condujo a la presente inven-
ción dicho material en polvo fué comprimido para formar
placas bajo una presión de aproximadamente 1200 kg/cm² o
extruido para obtener tubos siendo dichos objetos utiliza-
25 dos para los experimentos de sinterización.

Las propiedades eléctricas del material sinterizado
fueron determinadas de la siguiente manera.

La Tabla que sigue a continuación indica los resul-
tados de un número de pruebas. La columna 1 da los núme-
30 ros de los ejemplos, la columna 2 la relación de BaO : TiO₂ :



ZnO. en el material sinterizado (los números indican los contenidos de BaO ligado TiO₂ ligado y libre y ZnO ligado y libre en m91%), la columna 3 los constituyentes de la mezcla, la columna 4 la región de temperatura en grados centí-
5 grados, dentro de la cual se obtenía material cristalino fino sinterizado hasta compacticidad (la región de sinterización en que tal material puede ser obtenido frecuentemente es mas grande que la región indicada, esto es válido particularmente para los Ejemplos 1 a 12), la columna 5
10 el peso específico del material cristalino fino sinterizado hasta compacticidad a 20°C, la columna 6 la constante dieléctrica ϵ y la columna 7 las pérdidas dieléctricas $\tan \delta$. Las dos últimas magnitudes mencionadas fueron determinadas a 1 kc/s y 20°C.

15

301926



Ejemplo	Bao : TiO_2 : ZnO	Mezcla	Región de sinte- zación en PC	Peso específico	ϵ	$\frac{\text{Pesa}}{\text{x } 10^4}$
1	49,6:49,7:0,70	Zn_2TiO_4	1260-1340	5,90	2600	80
2	48,2:48,7:3,1	Zn_2TiO_4	1260-1340	5,92	2620	83
3	48,0:48,9:3,1	Zn_2TiO_4	1260-1340	5,89	2740	89
4	47,8:49,1:3,1	Zn_2TiO_4	1260-1340	5,89	3000	127
5	47,5:49,4:3,1	Zn_2TiO_4	1260-1340	5,78	2980	122
6	47,3:49,5:3,1	Zn_2TiO_4	1260-1340	5,83	2850	120
7	46,7:50,2:3,1	$\text{Ba}_2\text{ZnTi}_5\text{O}_{11}$	1260-1340	5,80	2580	95
8	48,2:50,6:1,2	$\text{ZnO} + \text{TiO}_2(2:1)$	1260-1380	5,70	2700	100
9	48,4:49,8:1,8	$\text{ZnO} + \text{TiO}_2(2:1)$	1260-1380	5,87	2680	98
10	48,8:49,2:2,0	$\text{ZnO} + \text{TiO}_2(2:1)$	1260-1380	5,90	2720	112
11	49,0:49,0:2,0	ZnO	1260-1380	5,80	2490	110
12	49,6:49,6:0,8	$\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$	1260-1360	5,85	2590	115
13	48,9:49,8:1,3	$\text{Zn}_2\text{TiO}_4 + \text{ZnO}(2:1)$	1280-1460	5,63	2460	140
14	48,6:49,5:2,0	$\text{Zn}_2\text{TiO}_4 + \text{ZnO}(1:1)$	1280-1460	5,76	2440	140
15	49,0:49,8:1,4	$\text{ZnO} + \text{TiO}_2(1,4:0,6)$	1280-1460	5,71	2665	140
16	48,5:49,5:2,0	$\text{ZnO} + \text{TiO}_2(2:1)$	1280-1460	5,83	2480	140
17	48,1:50,2:1,7	$\text{Zn}_2\text{TiO}_4 + \text{TiO}_2(3:1)$	1284-1447	5,79	> 2600	> 200
18	48,6:50,5:0,9	$\text{Zn}_2\text{TiO}_4 + \text{TiO}_2(4:1)$	1211-1434	5,81	> 2600	> 200

1022



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda con fecha 12 de julio de 1.963 y bajo el número 295.254. se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

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

15 1ª. -Método de producción de material dieléctrico cerámico, que consiste substancialmente de titanato de bario cristalino fino, sinterizado hasta compacticidad, mezclando un material finamente dividido que consiste total o principalmente de titanato de bario y en lo demás de uno o más compuestos del grupo que consiste en carbonato de bario,
20 óxido de bario, dióxido de titanio y compuestos de dichos óxidos, con un tamaño de partícula de aproximadamente 1 micrón o menor, con una adición finamente dividida, y sinterizando la masa resultante hasta compacticidad, caracterizado porque la adición consiste principalmente de uno o más
25 compuestos del grupo que consiste en óxido de zinc, titanato de zinc, y titanatos de bario-zinc o de uno o más de estos compuestos y dióxido de titanio y usando la adición en una cantidad y con una composición tal que en el material obtenido después de sinterización hasta compacticidad, la
30 relación molar de $BaO : TiO_2$ es igual a o está comprendida

entre los valores $100 : 100$ y $100 : (100 + 7.0x)$, siendo el contenido de ZnO libre y/o ligado expresado en mol%, igual a x , siendo x 0,5 a 5.

5 2º. - Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en el material finamente dividido que consiste total o principalmente de titanato de bario, la relación molar de BaO: TiO₂ es 100 : 96 a 108.

10 3º. - Método de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque en el material finamente dividido la relación molar de BaO : TiO₂ es 100 : 98 a 104.

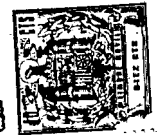
15 4º. - Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las cantidades y la composición del material finamente dividido que consiste principalmente de titanato de bario y de la adición, son elegidas de modo que la composición del material sinterizado hasta compacticidad, está comprendida en el cuadrángulo BB'D'D de los diagramas mostrados en las figuras 1 y 2.

20 5º. - Método de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque las cantidades y la composición del material finamente dividido que consiste principalmente de titanato de bario y de la adición, son elegidas de modo que la composición del material sinterizado está comprendida en el cuadrángulo CC'D'D de los diagramas mostrados en las figuras 1 y 2.

25 6º. - Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la cantidad y la composición de la adición son elegidas de modo que el contenido de ZnO libre y/o ligado en el material sinterizado es de 1 a 4 mol%.

30 7º. - Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, en que la adición contiene óxido de zinc libre.

301926



8ª. - Método de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque la adición contiene óxido de zinc libre y dióxido de titanio libre.

5 9ª. - Mejoras introducidas en la fabricación de objetos caracterizadas porque se usa un material obtenido por un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

10 10ª. - Mejoras introducidas en la fabricación de un material dieléctrico cerámico, caracterizadas porque el mismo consiste substancialmente de titanato de bario cristalino fino, y de una composición en que la relación molar $BaO:TiO_2$ es igual o está comprendida entre los valores 100 : 100 y 100 : $(100 \pm 7.0x)$, siendo el contenido de ZnO libre y/o ligado, expresado en mol%, igual a \underline{x} , siendo \underline{x} de 0,5 a 5,0.

15 11ª. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 10, según las cuales la relación molar de $BaO : TiO_2$ es 100 : 96 a 108.

20 12ª. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 11, según las cuales la relación molar de $BaO : TiO_2$ es 100 : 98 a 104.

25 13ª. - Mejoras introducidas en la fabricación de un material dieléctrico cerámico, caracterizadas porque el mismo ha sido producido por un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

14ª. - Método de producción de material dieléctrico cerámico.

30 Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

301926

29



Esta memoria consta de trece hojas escritas a máquina
por una sola de sus caras.

Madrid,

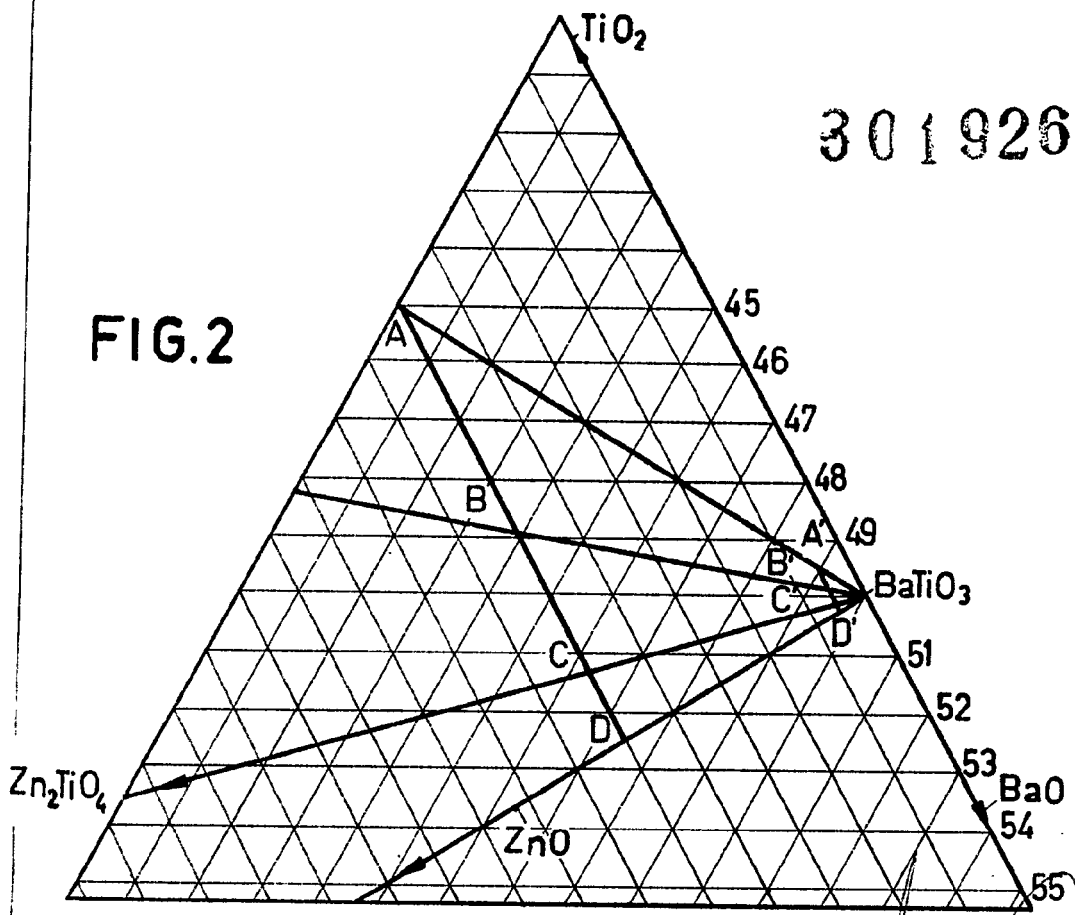
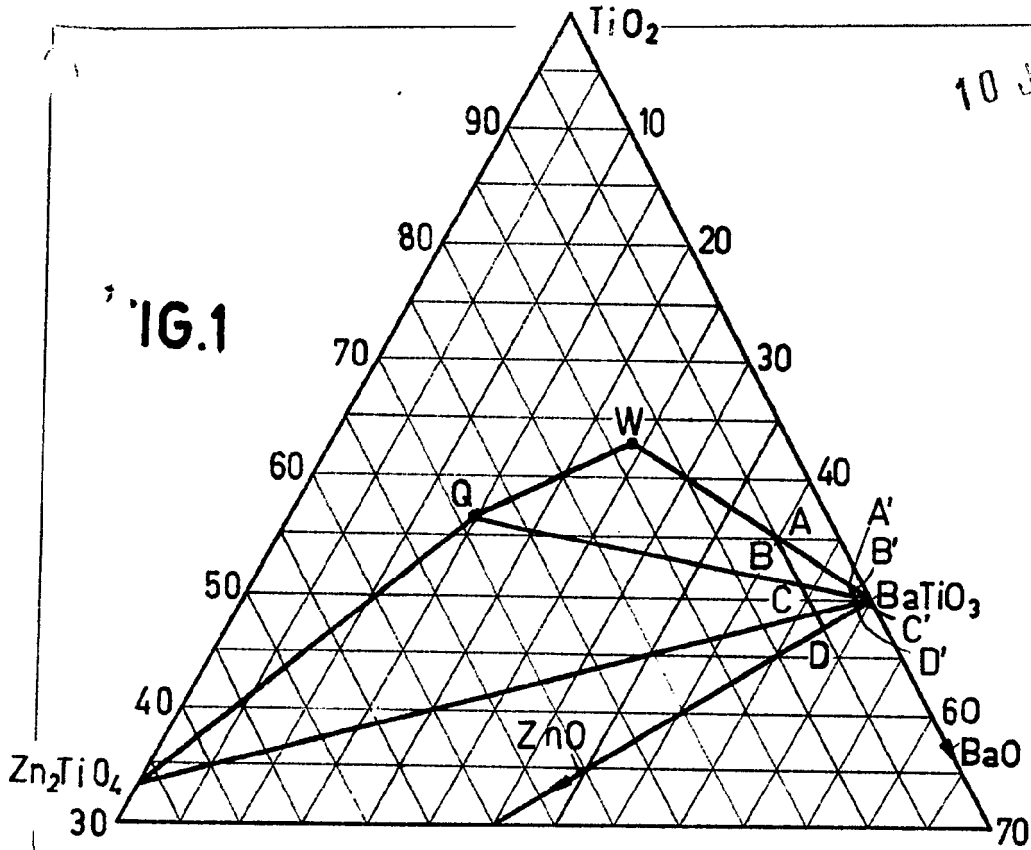
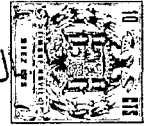
29 OCT. 1964

P.A.

Alberto de Elzabur
Prof. Pinar
Arle

MIG/. *am am*

301926



Alberto de Elizaburu
Por Fuder