

336971



MEMORIA DESCRIPTIVA

QUE SE ACOMPAÑA A LA SOLICITUD DE REGISTRO DE

PATENTE DE INVENCION

por 20 años en España y Provincias de Ultramar

a favor de:

CENTRO DE ESTUDIOS TECNICOS DE MATERIALES ESPECIALES

"INSTITUTO NACIONAL DE INDUSTRIA" y Don CARLOS GANDARA

ROMERO, domiciliados en Padilla 46, Madrid.

por:

"UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CERAMICAS
PIEZOELECTRICAS"

INVENTOR: Don CARLOS GANDARA ROMERO

Licenciado en Ciencias Químicas

Padilla 46, Madrid.

+++++



336971

La presente solicitud de registro de Patente de Invención se refiere como su enunciado indica, a un nuevo procedimiento de fabricación de elementos piezo-eléctricos cuyos componentes principales son los titanatos y circonatos de alta pureza.

INTRODUCCION

Desde el descubrimiento de las propiedades piezo-eléctricas de las sales con las que el Ti y el Zr entran como componentes anionicos, se ha desarrollado una amplia gama de compuestos destinados a satisfacer las exigencias cada vez mayores de la técnica moderna.

Los primeros elementos piezoeléctricos utilizados fueron hechos de cuarzo que en la actualidad están siendo desplazados por las cerámicas de titanatos y circonatos.

La variación de las propiedades, ya sea aprovechando el efecto directo como es la transformación de la energía mecánica en eléctrica, ya sea el efecto inverso, transformación de la energía eléctrica en mecánica y la posibilidad de variar, dentro de ciertos límites el rendimiento de la una en la otra, las hacen muy aptas para aplicaciones que van desde los usos militares a los médicos. Así se fabrican artificios piezoeléctricos y aparatos productores de ultrasonidos empleados en el tratamiento de las enfermedades reumáticas. Encuentran aplicación en aparatos domésticos, como lavadoras en el decapado de piezas metálicas pequeñas de diseño complicado que de otro modo sería difícil y laborioso. En cabezas de tocadiscos, acelerómetros, etc.

Dado que los titanatos y circonatos usados en la fabricación de estas cerámicas no se encuentran en la naturaleza, la primera operación es obtenerlos para lo cual pueden

336971



35 seguirse dos caminos: 1º) Por vía seca, haciendo reaccio-
nar dos compuestos reactivos de bario o plomo por un lado
y de titanio o circonio por el otro y, 2º) Por vía húme-
da, obteniendo por precipitación una sal compleja que
por calcinación nos conduzca al titanato deseado. Este
último procedimiento da una sal mucho mas pura.

40 El titanato obtenido en forma de polvo microcristali-
no se muele evitando contaminaciones hasta el tamaño de
partícula deseado y se le añaden los aditivos minorita-
rios convenientes y se procede a dar la forma requerida
bien sea por prensado en seco, bien por colage. Seguida-
mente se cuece siguiendo un ciclo previsto y siempre
45 idéntico, con el fin de lograr un tamaño de cristal homo-
géneo dentro de ciertos límites, pues las propiedades
piezoeléctricas dependen en gran manera de dicho tamaño
en el producto acabado.

50 Una vez logrado el cuerpo cerámico en su forma defi-
nitiva, se procede a la colocación de los electrodos
metálicos de plata, oro, aluminio, etc.

55 Para conseguir una buena calidad de los elementos
piezoeléctricos, es necesario controlar exactamente to-
das y cada una de las operaciones que componen el proce-
so, pues la variación de cualquiera de los factores: con-
centración, temperatura, tamaño de grano, tiempo, etc.
varían las características piezoeléctricas o las inutili-
lizan.

60 La presente invención expone un procedimiento de ob-
tención de cerámicas piezoeléctricas (especialmente a
base de titanatos) de gran pureza y características homo-
géneas.



DESCRIPCION DEL PROCESO DE LA INVENCION

En un reactor provisto de agitación se prepara una disolución de cloruros de titanio y el cloruro metálico deseado. Esta disolución debe ser clara.

65 En otro reactor con agitación y regulación automática de temperatura se prepara una disolución de ácido oxálico. La concentración de ambas disoluciones debe guardar la relación exacta para que la precipitación del oxalato doble sea completa por lo que se refiere al cloruro de
70 titanio.

Se añade la primera disolución sobre la segunda y se mantiene la agitación unos 20 minutos después de haber terminado la adición.

75 La velocidad de adición debe ser la adecuada para que el precipitado que se forma al ponerse en contacto las dos disoluciones se disuelva. Mas tarde empieza a precipitar el oxalato doble.

Una vez terminada la reacción se filtra el precipitado y se lava hasta reacción negativa de cloruros. Se escurre bien el agua y se seca.
80

A continuación se calcina a la temperatura necesaria para que la conversión del titanato doble de titanilo y bario sea completa. El mecanismo de esta conversión del oxalato doble en metatitanato aún no está esclarecido en su totalidad.
85

A este metatitanato obtenido en forma de polvo microcristalino muy fino, se le añaden los aditivos minoritarios, se muele finamente, porque la temperatura de sinterización durante la cocción depende del tamaño de partícula y se
90 procede a preparar la barbotina añadiendo un desfloculante



95 / adecuado cuando se utiliza el método de colage o al preparar la pasta agregando un aglomerante como dextrina, almidón, alcohol, polivinilivo, metil-celulosa, Carbowax, etc. Simultáneamente, si es posible se le añade un lubricante que puede ser ácido esteárico y eventualmente un agente humectante para mejorar el contacto del titanato con el aglomerante y con el lubricante.

100 La operación siguiente es el granulado, después se seca, y tamiza despreciando los finos impalpables para unirlos a operaciones posteriores. Ahora se procede al prensado de las formas requeridas.

También puede procederse a un pre-prensado que en ocasiones da mejor resultado.

105 La cocción puede hacerse en horno de gas o eléctrico pero siempre en atmósfera oxidante. Se logra una pequeña mejora en las características piezoeléctricas pasando una corriente débil de aire, oxígeno o la mezcla de ambos durante la última fase de la cocción.

110 El ciclo térmico depende del tamaño de las piezas, pero debe regularse de forma que se logre el máximo de compacidad. Las piezas buenas tienen una porosidad de cero. El enfriamiento puede hacerse al régimen peculiar del horno y a unos 100°C se descarga. A las piezas ya acabadas cerámicamente, se les colocan los electrodos metálicos por los procedimientos usuales: evaporación en
115 vacío, pintura, inmersión, etc.

Finalmente se polarizan aplicando a los electrodos una diferencia de potencial de unos 600 a 2000 v/cm. dependiendo de que se haga a la temperatura ambiente o por
120 encima del punto de Curie. Esta polarización se realiza en el seno de un aceite de alta constante dieléctrica



que puede ser aceite de silicona o en su defecto de transformador. Naturalmente la corriente empleada es continua.

125 EJEMPLO N^o 1

En un reactor provisto de agitación se disuelven en 1156 cm³ de agua a 80°C 241 grs. de ácido oxálico y sobre esta disolución se añade una mezcla de 191 grs. de cloruro bórico en 1852 cm³ de agua y 378 cm³ de una disolución de tetracloruro de titanio hecha diluyendo 130 1 parte de tetracloruro en 4 partes de agua.

Terminada la adición se continúa la agitación unos 20 minutos y se filtra el precipitado formado, se lava hasta ausencia de cloruros y se seca al aire. Cuando está seco se calcina a 850-900°C durante 8 horas. 135

Si el producto está correctamente obtenido el análisis dará una relación molar de TiO₂/BaO prácticamente de 1.

Este polvo se muele conjuntamente con un 4% de titanato de plomo hasta un tamaño de partícula de 3 micras o inferior. Se le añade un 5% de ácido esteárico disuelto en alcohol, acetona u otro disolvente, se mezcla bien y se elimina el disolvente. 140

Cuando la pasta está seca, se prensa a unos 350 Kgr/cm². Los cuerpos formados se muelen ligeramente, se tamiza por un tamiz de 0,5 a 0,7 mm. de luz de malla y se separan los finos impalpables. 150

Con el polvo seleccionado se prensan los cuerpos requeridos a una presión superior a la anterior, pero que nunca debe pasar de los 900 Kgr./cm² y se llevan al horno. 155

Es importante la elección del soporte sobre el que



160

se colocan las piezas, pues no debe ni reaccionar con el cuerpo cerámico ni impurificarle ni reaccionar con los refractarios del horno. El material ideal es el platino, pero a causa de su precio elevado resulta prohibitivo y puede ser sustituido por el titanato de bario con circonia. En caso de necesidad puede ser usado el óxido de aluminio que reacciona apreciablemente con el lecho pulverulento interpuesto entre el soporte y la pieza a cocer.

165

170

El ciclo térmico puede variar según las dimensiones de las piezas, siendo tanto mas lento cuanto mayor es el tamaño de las mismas. La temperatura no conviene que pase de los 1400°C pues el tamaño del cristal aumenta con detrimento de las propiedades piezoeléctricas. Para piezas de tamaño medio puede usarse 150°C/h. Se deja enfriar el horno y a unos 100°C se descarga.

175

El material utilizado para los electrodos fué plata y el procedimiento de fijación, evaporación en vacío.

180

Finalmente se polarizan aplicando a los electrodos una diferencia de potencial de 2000 V. por mm. de grueso en el seno de aceite de silicona a la temperatura ambiente y se mantiene el campo durante 30 minutos.

185

El ejemplo anterior no tiene caracter limitativo y se entiende que las diversas formas de realizar las diferentes operaciones de los procesos de que constan, pueden cambiarse indistintamente o combinarse con otras variantes que están implícitamente aceptadas en la descripción general del proceso básico objeto de esta Patente y de la cual el ejemplo citado es meramente ilustrativo.

Considerando por todo ello suficientemente expuesta

336971



190 la invención, es por lo que a continuación se especifican las siguientes:

REIVINDICACIONES
=====

195 1a) Un procedimiento de fabricación de cerámicas piezoeléctricas, caracterizado por la obtención intermedia de oxalato de titanilo y bario, consistente en precipitarlo en una disolución de ácido oxálico con una mezcla de cloruros de titanio y bario para su conversión subsiguiente por calcinación, en metatitanato bórico de alta pureza.

200 2a) Un procedimiento de fabricación de cerámicas piezoeléctricas, cuyo componente mayoritario es el metatitanato de bario, al cual se le han adicionado otros elementos minoritarios, como titanato de plomo, titanato de calcio o circonato de plomo.

205 La presente solicitud de registro de Patente de Invención debe recaer sobre:

3a) "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CERAMICAS PIEZOELECTRICAS".

210 Todo ello según queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y Reivindicaciones para los fines especificados.

Madrid, 17 de Febrero de 1.967

El Ingeniero-Agente.

Sebastián Helguera