



351572

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

por DIEZ años

cuyo privilegio se solicita para España, sus territorios y plazas de soberanía, a favor de:

MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.

entidad japonesa, domiciliada en Kadoma, Osaka, Japón, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE MATERIALES CERAMICOS FERROELECTRICOS"

=====

Fuente de información: Patente norteamericana nº
3.268.453 presentada el
26 abril 1965.



MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la fabricación de composiciones cerámicas piezoeléctricas y a artículos de manufactura fabricados a partir de las mismas. Más particularmente la invención se refiere a la fabricación de unos productos cerámicos ferroeléctricos nuevos y mejorados que son agregados policristalinos de determinados constituyentes. Estas composiciones piezoeléctricas se sinterizan en productos cerámicos por medio de técnicas ordinarias en cerámica y después los productos cerámicos se polarizan por medio de la aplicación de una tensión continua entre los electrodos para impartirles propiedades electromecánicas de transducción similares al bien conocido efecto piezoeléctrico. La invención se refiere también al producto calcinado de ingredientes brutos y a los artículos de manufactura tales como transductores electromecánicos fabricados a partir del producto cerámico sinterizado. - - - - -

Los cuerpos cerámicos materializados por la presente invención existen básicamente en la siguiente solución



- sólida: (1) el sistema binario de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$,
(2) el sistema ternario de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$
en el que el átomo de niobio puede estar reemplazado por
tántalo, y (3) la solución sólida que comprende dicho siste-
ma ternario y el aditivo para el mismo, en forma de óxido, de
por lo menos un elemento elegido del grupo compuesto por man-
ganeso, cobalto, níquel, hierro y cromo hasta el 3 por ciento
en peso. Debido a su coste más bajo, facilidad de fabricación
en distintas formas y mayor duración a alta temperatura y/o
humedad que las sustancias cristalinas tales como la sal de
Rochelle se han hallado recientemente muchas aplicaciones de
los productos cerámicos piezoeléctricos con los transductores
electromecánicos o los filtros electromecánicos de ondas. Las
características piezoeléctricas de los productos cerámicos va-
rían aparentemente con los tipos de aplicaciones. Los transduc-
tores electromecánicos tales como un captador fonográfico y
un micrófono requieren una alta tensión de salida y una res-
puesta plana de las características de frecuencia. Por ello,
los materiales cerámicos piezoeléctricos deben tener un coe-
ficiente de acoplamiento electromecánico sustancialmente ele-
vado y una alta constante dieléctrica. Los filtros electrome-
cánicos de ondas para filtros de 455 kc IF de receptor de ra-
dio y para filtros IF de sonido de 4,5 mc de TV deben tener
un valor específico de coeficiente de acoplamiento, una baja
resistencia resonante y un elevado factor de calidad mecánica.
Además, los transductores requieren una gran estabilidad con
la temperatura y el tiempo en la frecuencia resonante y en o-
tras propiedades eléctricas. Además, es de desear que el mate-



rial cerámico tenga una elevada temperatura Curie para su uso a alta temperatura. - - - - -

- Como productos cerámicos más prometedores para estos requisitos se encuentran en amplio uso el titanato de plomo-circonato de plomo y el titanato de plomo-circonato de plomo-estannato de plomo, y sus propiedades se revelan en las patentes norteamericanas números 2.708.244 y 2,849.404. Se han realizado algunas modificaciones de los productos cerámicos a base de circonato-titanato de plomo por medio de substituciones y de adiciones de distintos elementos como se indica en las patentes norteamericanas números 2.906.710, 2.911.370, 3.006.857 y 3.068.177. Entre los productos cerámicos piezoeléctricos obtenidos a partir de estas patentes y los productos cerámicos clásicos a base de titanato-circonato de plomo no hay, sin embargo, materiales que satisfagan todas las características siguientes: que el factor de calidad mecánica Q_M sea mayor de 1.000, que la resistencia de resonancia sea baja, que el coeficiente de acoplamiento piezoeléctrico plano sea mayor del 30 por ciento y además que la estabilidad de las propiedades piezoeléctricas con la temperatura y/o el tiempo de funcionamiento sea excelente. Sin embargo, para un dispositivo electrónico especial se ha pedido recientemente un material cerámico que satisfaga estos requisitos. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

25. Un circuito mejorado captador del sonido de un aparato TV de transistores requiere un nuevo resonador cerámico



de 4,5 mc compuesto de un modo de cizallamiento en espesor que presenta preferentemente electrodos constituidos por de
 5. posición anelectrolítica a bajas temperaturas para evitar la despolarización. Por ello, los productos cerámicos piezoeléctricos para este nuevo dispositivo deben tener una buena resistencia a la solución de deposición anelectrolítica y una excelente adherencia para con los electrodos obtenidos por deposición. - - - - -

10. Por ello, el objetivo fundamental de la presente invención es proveer materiales cerámicos piezoeléctricos nuevos y mejorados que cumplan las propiedades indicadas anteriormente. - - - - -

15. Otro objetivo de la invención es proporcionar productos cerámicos piezoeléctricos nuevos caracterizados por una constante dieléctrica y por un coeficiente de acoplamiento piezoeléctrico relativamente elevados, así como por sus elevadas estabilidades a la temperatura de funcionamiento. - -

20. Otro objetivo de la invención es proporcionar productos cerámicos piezoeléctricos mejorados caracterizados por un factor de calidad mecánica muy elevado, por una resistencia resonante baja, por un coeficiente de acoplamiento piezoeléctrico relativamente elevado, por una alta estabilidad a la temperatura y al tiempo de funcionamiento y por su alta resistencia a la humedad y a las soluciones de deposición anelectrolítica.
 25. - - - - -



5. Aún otro objetivo de la invención es la provisión de transductores electromecánicos y de resonadores de disco de cizallamiento en espesor mejorados utilizando, como elementos activos, un cuerpo polarizado electrostáticamente de las nuevas composiciones cerámicas. - - - - -

10. Otro objetivo es la provisión de materiales cerámicos que presentan tanto un elevado efecto piezoeléctrico como una alta constante dieléctrica. Las composiciones cerámicas piezoeléctricas según la presente invención pueden servir plenamente al fin previsto y el proceso para obtenerlos aparecerá fácilmente de la descripción siguiente. - - - - -

15. La presente investigación se ha realizado de la siguiente manera: Se halló que se formaba una solución sólida según una estructura de tipo perovskita partiendo de una mezcla de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ y $PbTiO_3$ en todas las proporciones. La solución sólida tiene un límite de fases morfotrópicas en una composición de 59,0 moles por ciento de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ y 41,0 moles por ciento de $PbTiO_3$. El coeficiente de aceplamiento piezoeléctrico plano es el más elevado en la proximidad de la composición morfotrópica y se hace inferior cuando una composición se aparta de la morfotrópica. El descubrimiento en el presente sistema es el mismo que para el titanato-circonato de plomo. Además, se ha estudiado un sistema ternario de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $PbTiO_3$ y $PbZrO_3$ para hallar una buena composición piezoeléctrica. El sistema ternario existe también como solución sólida en todas

20.

25.



- las composiciones. La propiedad piezoeléctrica es considerablemente mejor en el sistema ternario que en el anterior sistema binario, y es excelente en la proximidad de la composición morfotrópica. La solución sólida del sistema ternario
5. existe en una estructura del tipo perovskita de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ que se modifica reemplazando parcialmente puntos de $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})$ con Ti y/o Zr. Dado que existe $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ en una estructura de tipo perovskita expresada por medio de la fórmula general $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ (en la que A es un ión divalente, B un ión tetravalente y O un ión de oxígeno), la relación atómica de Mg:Nb en el punto B debería ser 1:2 para que el cristal de solución sólida fuera eléctricamente neutro. Cuando la relación atómica de Mg:Nb se desvía de 1:2, la estructura existe como un compuesto no estequiométrico que forma puntos vacantes. Esto da por resultado una baja resistividad y una polarización pobre. Si la desviación es grande, el sistema ternario existe en dos fases que también dan por resultado una baja piezoelectricidad. La utilización de Ca, Sr ó Ba en vez de Mg hace bajar la piezoelectricidad.
10. -----
- 15.
- 20.

Según otra característica de la presente invención se añade al sistema ternario un óxido de por lo menos un elemento elegido del grupo que incluye manganeso, cobalto, níquel, hierro y cromo, para reducir la resistencia resonante, aumentar el factor de calidad mecánica Q_M y bajar la variación de temperatura de la frecuencia resonante. Es de desear

25.



que la cantidad de aditivo, en forma de óxido, sea de hasta 3% en peso. - - - - -

- La presente invención tiene varias ventajas por lo que se refiere al procedimiento de fabricación y a la aplicación a filtros cerámicos y otros artículos. Es conocido que la evaporación del PbO durante la cocción es un problema de la sinterización de compuestos de plomo tales como titanato-circonato de plomo. La composición inventada presenta, sin embargo, una cantidad menor de PbO evaporado respecto a la que presenta normalmente el titanato-circonato de plomo. El sistema ternario puede cocerse sin ningún control particular de la atmósfera de PbO. Se obtiene un cuerpo bien sinterizado de la presente composición cociendo en un crisol cerámico con una tapa de un producto cerámico de Al_2O_3 . Es deseable una alta densidad de sinterizado para una mejor resistencia a la humedad y para la constitución de cápsulas cuando el cuerpo sinterizado se aplica a un resonador y otros artículos. El cuerpo de densidad especialmente elevada de la presente invención tiene una alta resistencia a la corrosión con los reactivos de deposición electrolítica y juega una importante función en la formación de electrodos mecánicamente resistentes para resonadores de modo de cizallamiento en espesor, en forma de disco. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los cuerpos cerámicos fabricados por medio de la presente invención presentan un coeficiente de acoplamiento piezoeléctrico plano k_p superior al 30% y un factor de cali-
- 25.



- dad mecánica Q_M superior a 1000, mientras que los productos cerámicos clásicos de titanato-circonato de plomo, $Pb(Ti-Zr)O_3$, presentan un Q_M de aproximadamente 400. Los materiales cerámicos de bajo factor de calidad mecánica tienen un bajo potencial en aplicaciones para dispositivos electrónicos. Para aplicaciones en osciladores de banda estrecha se precisa un alto factor de calidad mecánica. El material cerámico de la presente invención da una resistencia resonante R inferior que la de los resonadores cerámicos piezoeléctricos que pueden obtenerse comercialmente y por lo tanto es adecuado para filtros cerámicos de 455 kc ó 4,5 mc. Por ejemplo, los resonadores de disco de cizallamiento en espesor de 4,5 mc con un diámetro de 2,8 mm que emplean materiales clásicos han presentado una resistencia resonante R de 2,5 ohms, y un factor de calidad mecánica Q_M de 200 y los resonadores de disco de 455 kc que emplean materiales similares han presentado una resistencia resonante R de 12 a 15 ohms, un factor de calidad mecánica Q_M de 400, 0,1% de cambio en la frecuencia resonante dentro de la gama de 20°C a 85°C
5. [$(\frac{fr(85^\circ C) - fr(20^\circ C)}{fr(20^\circ C)} \times 100\%)$, siendo $fr(85^\circ C)$ y $fr(20^\circ C)$ la frecuencia a 85°C y 20°C respectivamente] y un coeficiente de acoplamiento plano k_p de 35%. Por el contrario, el resonador de disco de cizallamiento en espesor de 4,5 mc que emplea la composición cerámica según la presente invención presenta una R de 1,0 ohms, y un Q_M superior a 700, y el resonador de disco de 455 kc que emplea los presentes materiales tiene una
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



5. R de 1,7 a 2,5 ohms, un Q_M de 1500 a 2400, un coeficiente de acoplamiento plano k_p de 38% y 0,6% de cambio de frecuencia resonante dentro del orden de 20°C a 85°C. Los materiales inventados tienen claramente características piezoeléctricas muy mejoradas en comparación con las de los materiales clásicos. - - - - -

La variación en el tiempo de la frecuencia resonante puede expresarse, de manera general, por medio de la fórmula: - - - - -

10.
$$\frac{\Delta f}{f_r} = A \log_{10} T + B$$

15. en donde T es el tiempo de envejecimiento, A una constante referida a una variación de tiempo a temperatura constante, y B una constante decidida por una condición inicial independiente del tiempo de envejecimiento. Mientras el mejor material que puede hallarse comercialmente tiene un 0,08% de A, los materiales de la presente invención tienen 0,065% a 50°C para un período de ensayo de 1.000 a 10.000 horas. El presente valor de A es más adecuado para resonadores. -

20. La presente invención se describirá ahora en detalle con referencia a los planos anexos, en los cuales: - - -

la fig. 1 representa un diagrama triangular de composición del sistema ternario utilizado en la presente invención; - - - - -



la fig. 2 es un diagrama que ilustra la estructura cristalina de las muestras según se determina por medio de análisis con rayos X; - - - - -

5. las figs. 3 y 4 son representaciones gráficas del efecto del cambio de composición sobre la constante dieléctrica (ϵ) y el coeficiente de acoplamiento plano (k_p) a 20°C y 1 kc para el nuevo sistema ternario básico $xPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - yPbTiO_3 - zPbZrO_3$ como parámetro de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, adoptándose los valores de sistema binario ($x=0$) de Jaffe y otros, publicados en el Journal of Research of the National Bureau of Standards, vol. 55, núm. 5, Noviembre 1955, páginas 239-254; - - - - -

15. la fig. 5 es una representación gráfica de la dependencia de la temperatura de la constante dieléctrica (ϵ) de unas composiciones básicas dadas a título de ejemplo, según la presente invención; - - - - -

20. la fig. 6 es una representación gráfica de la dependencia de la temperatura de la constante dieléctrica (ϵ) de las composiciones dadas a título de ejemplo con aditivos según la presente invención; - - - - -

la fig. 7 ilustra gráficamente la dependencia de la temperatura del coeficiente de acoplamiento plano (k_p) de las mismas probetas que las utilizadas en la fig. 5; - -

la fig. 8 ilustra gráficamente la dependencia de



la temperatura del coeficiente de acoplamiento plano (k_p) de las mismas probetas que las utilizadas en la fig. 6; -

5. la fig. 9 representa gráficamente la dependencia de la temperatura de la frecuencia resonante de las composiciones dadas a título de ejemplo según la presente invención; y - - - - -

10. la fig. 10 representa gráficamente las características de envejecimiento de la frecuencia resonante (f_r), coeficiente de acoplamiento plano (k_p) y capacitancia (C) de las composiciones dadas a título de ejemplo según la presente invención. - - - - -

15. Con referencia a la fig. 1 que representa el diagrama triangular de composición de la solución sólida ternaria $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$, en donde las distintas posiciones A-U tienen los valores siguientes: - - - - -



<u>Posición</u>	<u>Relación molar de la composición básica</u>			<u>Posición</u>	<u>Relación molar de la composición básica</u>		
	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	$PbTiO_3$	$PbZrO_3$		$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	$PbTiO_3$	$PbZrO_3$
A	0,875	0,125	0,000	L	0,010	0,615	0,375
B	0,875	0,000	0,125	M	0,125	0,625	0,250
C	0,050	0,000	0,950	N	0,250	0,625	0,125
D	0,010	0,040	0,950	O	0,500	0,500	0,000
E	0,010	0,813	0,177	P	0,500	0,375	0,125
F	0,187	0,813	0,000	Q	0,500	0,250	0,250
G	0,625	0,375	0,000	R	0,125	0,250	0,625
H	0,625	0,125	0,250	S	0,0625	0,3125	0,625
I	0,500	0,125	0,375	T	0,0625	0,500	0,4375
J	0,1875	0,1875	0,625	U	0,375	0,500	0,125
K	0,010	0,240	0,750				

5. el sistema de dentro de la región poligonal ABCDEF presenta un coeficiente de acoplamiento plano de aproximadamente 5% o superior. Dentro de la región poligonal GHIKLN los productos cerámicos presentan un coeficiente de acoplamiento plano de aproximadamente 20% o superior. Dentro de la región poligonal PQRSTU, que incluye composiciones de 50,0-6,25 mols por ciento de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, 50,0-25,0 mols por ciento de $PbTiO_3$



- y 62,5-12,5 moles por ciento de PbZrO_3 , los productos cerámicos presentan un coeficiente de acoplamiento plano de aproximadamente 30% o superior. Con referencia en particular a la fig. 2, las composiciones de cerca del límite de las fases morfotrópicas (M.P.B.⁻¹), particularmente las que contienen 37,5-12,5 moles por ciento de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, dan productos cerámicos que tienen un coeficiente de acoplamiento plano de 40% o superior. Este valor es más alto que el valor obtenible con las composiciones de la proximidad del límite de las fases morfotrópicas de la solución sólida ternaria PbTiO_3 - PbZrO_3 - PbSnO_3 , descrita en la patente norteamericana nº 2.849.404. Además, las composiciones de la región poligonal GHIKLNQ que contienen aditivos, tales como MnO_2 y similares, presentan una pequeña resistencia resonante, y también algunas composiciones de la región GHINO o JKIM presentan un pequeño cambio de la frecuencia resonante, menor del 0,5% dentro de la gama de temperaturas de 20 a 85°C. Estos productos son muy adecuados como materiales cerámicos piezoeléctricos tales como filtros cerámicos de 455 kc para uso radiofónico y filtros cerámicos de 4,5 mc para uso en TV. La región IJMN incluye una composición que presenta el mayor coeficiente de acoplamiento plano de entre todas las composiciones de la presente invención. La composición del mayor coeficiente de acoplamiento plano es 25,0 moles por ciento de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, 37,5 moles por ciento de PbTiO_3 y 37,5 moles por ciento de PbZrO_3 . Casi todas las composiciones de dentro
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



de la gama presentan un coeficiente de acoplamiento plano de más del 23%. - - - - -

EJEMPLOS PRACTICOS

- Para obtener materiales cerámicos según la presente invención, se mezclan íntimamente con agua destilada, en un molino de bolas forrado con caucho, los materiales de partida que incluyen PbO ó Pb_3O_4 , MgO ó $MgCO_3$, Nb_2O_5 ó $Nb(OH)_5$, TiO_2 y ZrO_2 y aditivos elegidos del grupo que incluye MnO_2 , CoO , NiO , Fe_2O_3 y Cr_2O_3 . Se obtiene el mismo efecto con la adición de aditivos antes y después de la calcinación de las composiciones básicas. Cada carga se dosifica de manera que proporcione aproximadamente 100 g de material calcinado. Las mezclas, después de secadas, se moldean en las formas deseables a una presión de 400 kg/cm^2 . Los bloques se calcinan a $850^\circ C$ durante dos horas, se pulverizan en húmedo en el molino de bolas y se secan. Los productos secos que contienen una pequeña cantidad de agua destilada se moldean en discos de 20 mm de diámetro y 2 mm de espesor a una presión de 700 kg/cm^2 . Los discos moldeados se cuecen a una temperatura deseable durante un tiempo conveniente. En esta invención se utiliza un período de calentamiento de 45 minutos. Según la presente invención no hay necesidad de cocer la composición en una atmósfera de PbO y no se requiere cuidado especial por lo que se refiere al gradiente de temperatura del horno, en contraposición
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.



- con la técnica anterior. Así, según la presente invención, pueden obtenerse fácilmente productos cerámicos piezoeléctricos uniformes y excelentes por simple recubrimiento de las muestras con un crisol de alúmina. Los productos cerámicos sinterizados se pulen por ambas superficies hasta el espesor de un milímetro. El disco pulido se recubre por ambas superficies con pintura de plata y se cuece a 800°C para formar electrodos. La probeta con los electrodos formados en la misma se ensaya para determinar su constante dieléctrica y los factores de disipación a 20°C con una humedad relativa del 50% y una frecuencia de 1 kc. Para la polarización, las probetas se imergen en un baño de aceite de siliconas a 100°C, se cargan por medio de una tensión continua de 4 kv/mm durante una hora, y se enfrían a temperatura ambiente durante treinta minutos. Se han medido las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de las probetas polarizadas y se indican en las tablas 1 y 2. Se hizo una medida de las propiedades piezoeléctricas por medio del circuito normal IRE y se determinó el coeficiente de acoplamiento plano por medio del método de la frecuencia resonante respecto a la frecuencia antirresonante. El análisis con rayos X se realizó a temperatura ambiente por medio del método del polvo.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
-

Los números de las probetas de las tablas 1 y 2 y las regiones de composición según la presente invención se ilustran en la fig. 1, que representa el diagrama triangular de composición de la solución sólida $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$.

25.



- Las composiciones definidas por el polígono ABCDEF tienen características como las descritas anteriormente y se ilustran en detalle en las tablas 1 y 2. Con composiciones cerámicas que contienen más de 87,5 moles por ciento de
5. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ la piezoelectricidad es débil y su coeficiente de acoplamiento plano es bajo. Por esta razón se excluyen del marco de la presente invención. Las composiciones que contienen una pequeña cantidad de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ existen en un cuerpo mal sinterizado lo que da por resultado bajas propiedades piezoeléctricas. Por ello, las composiciones cerámicas deberían contener más de un mol por ciento de
10. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. Es bien conocido añadir una pequeña cantidad de Nb_2O_5 al $Pb(Ti-Zr)O_3$ para mejorar las propiedades piezoeléctricas. Sin embargo, la presente invención deja claro que aquellas composiciones que contienen sólo una pequeña
15. cantidad de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ presentan poca capacidad de sinterización y por lo tanto tienen propiedades piezoeléctricas inferiores que las indicadas anteriormente. Esto indica que la adición de una pequeña cantidad de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ no
20. tiene efecto promotor en la sinterización de $Pb(Ti-Zr)O_3$. Por el contrario, las composiciones que contienen $PbTiO_3$ en 81,3 moles por ciento o más pueden sinterizarse difícilmente en productos cerámicos. Por ello, se han excluido del marco de la presente invención. Además, las composiciones cerámicas
25. que contienen 95 moles por ciento o más de $PbZrO_3$ presentan



sólo una baja piezoelectricidad a temperatura aproximadamente ambiente y se excluyen también del marco de la presente invención. - - - - -

5. En la fig. 2, que representa un diagrama que muestra las fases cristalinas de las composiciones cerámicas según la presente invención, como se determinan a temperatura ambiente por medio del método del polvo por análisis con rayos X, T representa la fase tetragonal (F. tetr.) que tiene una ferroelectricidad, R representa la fase romboédrica (F. romb.) que
10. tiene una ferroelectricidad, y P.C. representa la fase pseudo-cúbica (F. psc.) que también es ferroeléctrica. En este sistema ternario, existe un límite de transición morfotrópica que incluye composiciones próximas a las probetas números 5, 21, 12, 33 y 38. Así, el límite de transición pasa junto a una
15. composición que comprende 59,9 moles por ciento de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ y 41,0 moles por ciento de $PbTiO_3$, una composición que contiene 50,0 moles por ciento de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, 37,5 moles por ciento de $PbTiO_3$ y 12,5 moles por ciento de $PbZrO_3$, una composición que contiene 37,5 moles por ciento de
20. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, 37,5 moles por ciento de $PbTiO_3$ y 25,0 moles por ciento de $PbZrO_3$, una composición que contiene 25,0 moles por ciento de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, 37,5 moles por ciento de $PbTiO_3$ y 37,5 moles por ciento de $PbZrO_3$, y una composición que contiene 12,5 moles por ciento de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, 37,5
25. moles por ciento de $PbTiO_3$ y 50,0 moles por ciento de $PbZrO_3$.

Las figs. 3 y 4 indican que cuando se cambia una re-



lación molar (r.m.) de PbZrO_3 por PbTiO_3 con una proporción constante de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, las composiciones cerámicas de la invención de cerca del límite de transición morfotrópica (M.P.B.⁻¹) dan las constantes dieléctricas (ϵ) más elevadas y los coeficientes de acoplamiento plano (k_p) más altos. Ello es un ejemplo de morfotropismo entre las fases ferroeléctricas en solución sólida de un compuesto complejo con estructura de tipo perovskita. - - - - -

5.

Las figs. 5 y 6 muestran la variación de temperatura en la constante dieléctrica de las composiciones cerámicas según la presente invención sin aditivos (Comp. bas.) y con aditivos (Comp. c. ads.) tales como MnO_2 y CoO . Se observará de las figs. 5 y 6 que las composiciones cerámicas de la presente invención tienen una temperatura Curie relativamente alta.-

10.

Las figs. 7 y 8 muestran la variación con la temperatura del coeficiente de acoplamiento plano de las mismas probetas que las de las figs. 5 y 6. Se desprenderá de estas figuras que las composiciones cerámicas según la presente invención tienen evidentemente propiedades piezoeléctricas utilizables en una amplia gama de temperaturas. - - - - -

15.

La fig. 9 muestra la dependencia respecto a la temperatura de la frecuencia resonante (en ordenadas) de las composiciones cerámicas de la invención, medida dentro de la gama de temperaturas de 20° a 85°C. Queda claro de esta figura

20.



que las composiciones cerámicas de la invención tienen una pequeña variación de temperatura en la frecuencia resonante. - - - - -

5. La fig. 10 muestra las características de envejecimiento de varias composiciones dadas a título de ejemplo. En todos los casos el punto de arranque de la curva es 24 horas después de la polarización. Se observará de esta figura que las características de envejecimiento de estos materiales son excelentes en comparación con los datos de una
10. composición de titanato-circonato de plomo que pueda hallarse comercialmente. En esta figura las ordenadas del gráfico superior representan % de disminución de capacitancia, las del central % de disminución de coeficiente de acoplamiento plano y las del inferior % de aumento de la frecuencia resonante. - - - - -
15.

La tabla 1 muestra las propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y cerámicas de las presentes composiciones cerámicas con o sin el óxido de Mn, Co, Ni, Fe ó Cr en una cantidad de hasta el uno por ciento en peso. La adición de
20. un óxido a las composiciones básicas reduce evidentemente su resistencia resonante en un grado sustancial. La adición es también eficaz para incrementar su factor de calidad mecánica y mejorar su coeficiente de acoplamiento plano. Además la adición reduce la variación de temperatura de su frecuencia resonante. Así, estos aditivos mejoran no sólo la
25. capacidad de sinterización de los materiales cerámicos si-



- no también sus propiedades piezoeléctricas y en particular reducen su resistencia resonante mejorando su factor de calidad mecánica. Especialmente, la adición de óxido de manganeso o de un compuesto de manganeso térmicamente convertido en el óxido fomenta los efectos deseables mencionados anteriormente. Casi todas las composiciones cerámicas según la presente invención presentan un coeficiente de acoplamiento plano de más del 5% y, particularmente, las que están en la proximidad del límite de transición morfotrópica presentan
5. altos valores de 45 a 50%. Las composiciones que contienen aproximadamente 50,0 moles por ciento de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, 37,5 moles por ciento de $PbTiO_3$ y 12,5 moles por ciento de $PbZrO_3$, tienen una resistencia resonante relativamente pequeña. Esto significa que son adecuadas para filtros cerámicos de 455 kc ó 4,5 mc para utilizar en radio o TV. Con
10. o sin aditivos, los productos cerámicos en solución sólida ternaria presentan la menor resistencia resonante a lo largo del límite de transición morfotrópica y, cerca del límite, la resistencia aumenta lentamente. La adición de
15. los óxidos metálicos reduce eficazmente la resistencia resonante en toda la gama de composición y es particularmente eficaz para composiciones que contienen 37,5, 37,5 y 25,0 moles por ciento, aproximadamente, de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $PbTiO_3$ y $PbZrO_3$, respectivamente. Sin aditivos, el factor
20. de calidad mecánica Q_M cerca del límite de transición morfotrópica ($M.P.B.^{-1}$) es aproximadamente 100 y, con adición
- 25.



- del óxido de Mn, Co, Ni, Fe ó Cr, aumenta y en particular aumenta casi en un orden con la adición de óxido de manganeso. El cambio de temperatura en la frecuencia resonante dentro de la gama de 20° a 85°C es bajo con composiciones que presenten una relación molar de 0,500, 0,500 y 0,000; 5. ó 0,4375, 0,4375 y 0,125; ó 0,375, 0,375 y 0,250; ó 0,500, 0,375 y 0,125; ó 0,500, 0,250 y 0,250; ó 0,125, 0,500 y 0,375 ó 0,125, 0,250 y 0,625, aproximadamente, de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $PbTiO_3$ y $PbZrO_3$, respectivamente, con o 10. sin aditivos. Particularmente, cuando se añade uno por ciento en peso, aproximadamente, del óxido de Mn ó Co disminuye claramente el cambio de temperatura en la frecuencia resonante. - - - - -

- En la tabla 2 se muestran los datos de las composiciones cerámicas de la presente invención que incluyen 15. aditivos en menos del 3% (en algunos casos menos del 7%) en peso. La constante dieléctrica tiene tendencia a reducirse cuando aumenta la cantidad de aditivo. El coeficiente de acoplamiento plano aumenta con algunas composiciones 20. que contienen menor aditivo que el uno por ciento en peso pero se reduce lentamente a medida que aumenta la cantidad de aditivo por encima del uno por ciento. El uno por ciento en peso del aditivo da una resistencia resonante mínima y un factor de calidad mecánica Q_M máximo, pero 25. cuando el aditivo sobrepasa el 1% perjudica ambas cualidades. Cuando el óxido se añade en una cantidad que exceda del 3% en peso, aumenta la corriente de fuga durante la



polarización y es difícil de obtener una piezoelectricidad remanente satisfactoria. - - - - -

5. Se desprenderá de lo anterior que la solución sólida ternaria $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ según la presente invención y la solución sólida que incluye un aditivo apropiado forman excelentes cuerpos cerámicos piezoeléctricos. Si bien se han descrito las realizaciones de la invención que se consideran actualmente las preferidas, será obvio que pueden realizarse distintos cambios y modificaciones sin salir de la invención y se pretende, por ello, cubrir en las reivindicaciones anexas todos los mencionados cambios y modificaciones en tanto caen dentro del espíritu y marco reales de la invención. - - - - -
- 10.

TABLA 1

Ej	Relac. molar de comp. básica			Aditivo % en peso	Temp. cocido °C	Densidad g/cm ³	24 horas después polición.						Cambio temp. en frecuencia resonante, (1)%
	Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ x	PbTiO ₃ y	PbZrO ₃ z				Constante dieléctrica ε, a 1 kc/seg	Disipación, D, en % a 1 kc/seg	Frecuencia resonante f _r c/seg	Coef. atenuación k _p	Resistencia resonante R, Ω	Factor calidad mecánica Q _M	
1	0,938	0,062	0,000	Ninguno	1.150	6,95	4.986	1,25	131.828	0,04	1.591,0	41	1,97
2	0,875	0,125	0,000	(Ninguno) (MnO ₂ 0,2) (MnO ₂ 1,0)	1.250 1.250 1.230	7,24 7,36 7,41	2.847 2.696 2.553	1,23 1,14 1,50	143.524 142.415 142.008	0,046 0,074 0,080	139,2 35,7 28,9	404 1.411 1.266	0,96 (2)
3	0,750	0,250	0,000	(Ninguno) (MnO ₂ 0,2) (MnO ₂ 1,0)	1.270 1.270 1.230	7,27 7,49 7,48	2.689 2.027 1.761	3,66 2,83 0,35	140.055 138.381 131.591	0,144 0,182 0,373	95,0 62,2 4,0	109 134 644	0,32 0,28 0,22
4	0,625	0,375	0,000	(Ninguno) (MnO ₂ 1,0)	1.270 1.270	7,44 7,54	2.150 1.296	1,97 1,13	136.963 135.206	0,424 0,244	2,2 40,0	718 193	0,18
5	0,590	0,410	0,000	(Ninguno) (MnO ₂ 0,2) (MnO ₂ 1,0) (CoO 0,2) (CoO 1,0)	1.270 1.250 1.240 1.250	7,54 7,39 7,38 7,36	915 770 680 882	1,22 0,30 0,99 0,50	137.495 141.907 144.936 136.318	0,196 0,216 0,232 0,262	80,4 18,0 23,7 31,3	206 953 706 304	--- -0,26 -0,20 -0,16 -0,22 -0,15
6	0,500	0,500	0,000	(NiO 0,2) (NiO 1,0) (FeO ₃ 0,2) (FeO ₃ 1,0) (Cr ₂ O ₃ 0,2) (Cr ₂ O ₃ 1,0)	1.250 1.250 1.250 1.240 1.250 1.240	7,52 7,55 7,60 7,59 7,50 7,53	920 895 971 761 881 942	0,84 0,59 1,12 3,50 0,65 1,35	134.940 142.073 143.121 141.977 143.322 150.897	0,268 0,284 0,248 0,175 0,273 0,183	53,9 26,1 35,8 64,1 37,4 42,7	181 319 205 461 244 400	--- --- --- --- --- ---





TABLA 1 (Continuación)

Ej.	Relac. molar de comp. básica			Aditivo % en peso	Temp. coccido °C	Densidad g/cm ³	24 horas después polición.					Factor ca- lidad me- cánica Q _M	Cambio temp. en frecuen- cia re- (1) %
	Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3}) ₃ x	PbTiO ₃ y	PbZrO ₃ z				Constan- te die- léctri- ca ε, a 1 kc/seg	Disipa- ción, D, en % a 1 kc/seg	Frecuen- cia reso- nante f _r c/seg	Coef. a- copla- miento plano, k p	Resisten- cia reso- nante R, Ω		
7	0,375	0,625	0,000	Ninguno	1.240	7,41	397	1,09	122.811	0,098	373,0	410	-0,31
8	0,250	0,750	0,000	id.	1.230	7,33	263	1,60	141.026	0,059	1.394,0	300	0,28
9	0,187	0,813	0,000	id.	1.220	7,08	224	1,26	142.574	0,070	1.695,0	250	0,30
10	0,125	0,875	0,000	id.	1.200	6,54	137	3,20		No Detectable		156	--
11	0,4375	0,4375	0,125	(Ninguno)	1.260	7,40	1.356	1,70	136.339	0,257	--	450	-0,20
				(MnO ₂ 0,2)	1.250	7,56	1.247	0,33	136.326	0,375	11,6	0,05	
				(MnO ₂ 1,0)	1.230	7,64	1.167	0,87	143.157	0,380	2,8	0,04	
				(Ninguno)	1.280	7,60	1.587	2,32	127.488	0,480	18,9	-0,19	
				(MnO ₂ 0,2)	1.280	7,58	1.240	0,39	127.672	0,483	5,4	-0,16	
12	0,375	0,375	0,250	(MnO ₂ 1,0)	1.270	7,43	742	0,81	135.372	0,453	2,6	131	-0,15
				(CoO ₂ 0,2)	1.250	7,45	1.283	1,45	120.078	0,492	16,4	-0,17	
				(CoO 1,0)	1.250	7,40	1.106	1,46	125.327	0,513	6,5	-0,15	
				(NiO 0,2)	1.250	7,58	1.512	1,95	121.117	0,480	17,0	--	
				(NiO 1,0)	1.250	7,57	1.646	2,87	105.891	0,502	14,9	--	
				(Fe ₂ O ₃ 0,2)	1.250	7,56	1.525	1,94	127.718	0,476	16,2	--	
				(Fe ₂ O ₃ 1,0)	1.250	7,41	1.475	2,20	125.503	0,454	14,3	--	
				(Cr ₂ O ₃ 0,2)	1.270	7,58	1.507	1,83	127.663	0,472	17,1	--	
				(Cr ₂ O ₃ 1,0)	1.250	7,46	1.704	3,87	131.580	0,431	14,2	--	
				(Ninguno)	1.290	7,57	989	3,17	139.567	0,280	51,6	0,80	
13	0,3125	0,3125	0,375	(MnO ₂ 0,2)	1.280	7,59	613	0,38	137.849	0,362	13,2	600	0,35
				(MnO ₂ 1,0)	1.270	7,55	477	0,41	144.509	0,334	5,3	2.123	0,21

TABLA 1 (Continuación)

Ej.	Relac. molar de comp. básica			Aditivo % en peso	Temp. coci- do °C	Densi- dad ρ g/cm ³	24 horas después polción.						Factor ca- lidad me- cánica Q_M	Cambio temp. en fre- cuencia resonan- te, (1)%
	Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ x	PbTiO ₃ y	PbZrO ₃ z				Constan- te die- léctri- ca ϵ , a 1 kc/seg	Disipa- ción, D, en % a 1 kc/seg	Frecuen- cia reso- nante f_r c/seg	Coef. a- coplamiento plano, k_p	Resisten- cia reso- nante R, Ω			
14	0,250	0,250	0,500	(Ninguno) MnO ₂ 0,2 (MnO ₂) ₂ 1,0 (Ninguno) (MnO ₂) ₂ 0,2 (MnO ₂) ₂ 1,0 Ninguno	1.300 1.300 1.290 1.300 1.290 1.280 1.310	7,54 7,57 7,45 7,51 7,49 7,53 7,41	566 484 329 429 397 254 288	3,32 0,63 0,30 3,10 0,77 0,27 2,56	144.908 147.552 151.383 151.530 149.851 152.730 151.353	0,295 0,314 0,277 0,234 0,217 0,185 0,199	64,1 26,5 6,4 87,5 50,0 16,5 129,3	221 478 3.568 277 602 3.809 391	-0,54 -0,50 -0,48 0,78 -- -- --	
15	0,1875	0,1875	0,625	(Ninguno) MnO ₂ 0,2 (MnO ₂) ₂ 1,0 Ninguno	1.270 1.270 1.270 1.260 1.260 1.250	7,57 7,58 7,30 7,06 7,57 7,47	1.277 1.848 1.932 1.663 840 487	2,97 2,80 1,35 0,36 1,40 1,60 1,64	139.727 136.878 126.975 135.008 141.941 148.169	0,262 0,346 0,454 0,410 0,274 0,246	86,4 21,0 3,1 1,7 49,5 720,0	82 113 517 1.243 187 262	0,55 -0,18 -0,08 0,06 -0,33 --	
16	0,125	0,125	0,750	(Ninguno) MnO ₂ 0,2 (MnO ₂) ₂ 1,0 Ninguno	1.270 1.270 1.270 1.260 1.260 1.250	7,57 7,58 7,30 7,06 7,57 7,47	1.277 1.848 1.932 1.663 840 487	2,97 2,80 1,35 0,36 1,40 1,60 1,64	139.727 136.878 126.975 135.008 141.941 148.169	0,262 0,346 0,454 0,410 0,274 0,246	86,4 21,0 3,1 1,7 49,5 720,0	82 113 517 1.243 187 262	0,55 -0,18 -0,08 0,06 -0,33 --	
17	0,0625	0,0625	0,875	(Ninguno) MnO ₂ 0,2 (MnO ₂) ₂ 1,0 Ninguno	1.270 1.270 1.270 1.260 1.260 1.250	7,57 7,58 7,30 7,06 7,57 7,47	1.277 1.848 1.932 1.663 840 487	2,97 2,80 1,35 0,36 1,40 1,60 1,64	139.727 136.878 126.975 135.008 141.941 148.169	0,262 0,346 0,454 0,410 0,274 0,246	86,4 21,0 3,1 1,7 49,5 720,0	82 113 517 1.243 187 262	0,55 -0,18 -0,08 0,06 -0,33 --	
18	0,875	0,000	0,125	(Ninguno) MnO ₂ 0,2 (MnO ₂) ₂ 1,0 Ninguno	1.270 1.270 1.270 1.260 1.260 1.250	7,57 7,58 7,30 7,06 7,57 7,47	1.277 1.848 1.932 1.663 840 487	2,97 2,80 1,35 0,36 1,40 1,60 1,64	139.727 136.878 126.975 135.008 141.941 148.169	0,262 0,346 0,454 0,410 0,274 0,246	86,4 21,0 3,1 1,7 49,5 720,0	82 113 517 1.243 187 262	0,55 -0,18 -0,08 0,06 -0,33 --	
19	0,750	0,125	0,125	(Ninguno) MnO ₂ 0,2 (MnO ₂) ₂ 1,0 Ninguno	1.270 1.270 1.270 1.260 1.260 1.250	7,57 7,58 7,30 7,06 7,57 7,47	1.277 1.848 1.932 1.663 840 487	2,97 2,80 1,35 0,36 1,40 1,60 1,64	139.727 136.878 126.975 135.008 141.941 148.169	0,262 0,346 0,454 0,410 0,274 0,246	86,4 21,0 3,1 1,7 49,5 720,0	82 113 517 1.243 187 262	0,55 -0,18 -0,08 0,06 -0,33 --	
20	0,625	0,250	0,125	(Ninguno) MnO ₂ 0,2 (MnO ₂) ₂ 1,0 Ninguno	1.270 1.270 1.270 1.260 1.260 1.250	7,57 7,58 7,30 7,06 7,57 7,47	1.277 1.848 1.932 1.663 840 487	2,97 2,80 1,35 0,36 1,40 1,60 1,64	139.727 136.878 126.975 135.008 141.941 148.169	0,262 0,346 0,454 0,410 0,274 0,246	86,4 21,0 3,1 1,7 49,5 720,0	82 113 517 1.243 187 262	0,55 -0,18 -0,08 0,06 -0,33 --	
21	0,500	0,375	0,125	(Ninguno) MnO ₂ 0,2 (MnO ₂) ₂ 1,0 Ninguno	1.270 1.270 1.270 1.260 1.260 1.250	7,57 7,58 7,30 7,06 7,57 7,47	1.277 1.848 1.932 1.663 840 487	2,97 2,80 1,35 0,36 1,40 1,60 1,64	139.727 136.878 126.975 135.008 141.941 148.169	0,262 0,346 0,454 0,410 0,274 0,246	86,4 21,0 3,1 1,7 49,5 720,0	82 113 517 1.243 187 262	0,55 -0,18 -0,08 0,06 -0,33 --	
22	0,375	0,500	0,125	(Ninguno) MnO ₂ 0,2 (MnO ₂) ₂ 1,0 Ninguno	1.270 1.270 1.270 1.260 1.260 1.250	7,57 7,58 7,30 7,06 7,57 7,47	1.277 1.848 1.932 1.663 840 487	2,97 2,80 1,35 0,36 1,40 1,60 1,64	139.727 136.878 126.975 135.008 141.941 148.169	0,262 0,346 0,454 0,410 0,274 0,246	86,4 21,0 3,1 1,7 49,5 720,0	82 113 517 1.243 187 262	0,55 -0,18 -0,08 0,06 -0,33 --	
23	0,250	0,625	0,125	(Ninguno) MnO ₂ 0,2 (MnO ₂) ₂ 1,0 Ninguno	1.270 1.270 1.270 1.260 1.260 1.250	7,57 7,58 7,30 7,06 7,57 7,47	1.277 1.848 1.932 1.663 840 487	2,97 2,80 1,35 0,36 1,40 1,60 1,64	139.727 136.878 126.975 135.008 141.941 148.169	0,262 0,346 0,454 0,410 0,274 0,246	86,4 21,0 3,1 1,7 49,5 720,0	82 113 517 1.243 187 262	0,55 -0,18 -0,08 0,06 -0,33 --	
24	0,125	0,750	0,125	(Ninguno) MnO ₂ 0,2 (MnO ₂) ₂ 1,0 Ninguno	1.270 1.270 1.270 1.260 1.260 1.250	7,57 7,58 7,30 7,06 7,57 7,47	1.277 1.848 1.932 1.663 840 487	2,97 2,80 1,35 0,36 1,40 1,60 1,64	139.727 136.878 126.975 135.008 141.941 148.169	0,262 0,346 0,454 0,410 0,274 0,246	86,4 21,0 3,1 1,7 49,5 720,0	82 113 517 1.243 187 262	0,55 -0,18 -0,08 0,06 -0,33 --	
25	0,0625	0,8125	0,125	(Ninguno) MnO ₂ 0,2 (MnO ₂) ₂ 1,0 Ninguno	1.270 1.270 1.270 1.260 1.260 1.250	7,57 7,58 7,30 7,06 7,57 7,47	1.277 1.848 1.932 1.663 840 487	2,97 2,80 1,35 0,36 1,40 1,60 1,64	139.727 136.878 126.975 135.008 141.941 148.169	0,262 0,346 0,454 0,410 0,274 0,246	86,4 21,0 3,1 1,7 49,5 720,0	82 113 517 1.243 187 262	0,55 -0,18 -0,08 0,06 -0,33 --	
26	0,750	0,000	0,250	(Ninguno) MnO ₂ 0,2 (MnO ₂) ₂ 1,0 Ninguno	1.270 1.270 1.270 1.260 1.260 1.250	7,57 7,58 7,30 7,06 7,57 7,47	1.277 1.848 1.932 1.663 840 487	2,97 2,80 1,35 0,36 1,40 1,60 1,64	139.727 136.878 126.975 135.008 141.941 148.169	0,262 0,346 0,454 0,410 0,274 0,246	86,4 21,0 3,1 1,7 49,5 720,0	82 113 517 1.243 187 262	0,55 -0,18 -0,08 0,06 -0,33 --	
27	0,625	0,125	0,250	(Ninguno) MnO ₂ 0,2 (MnO ₂) ₂ 1,0 Ninguno	1.270 1.270 1.270 1.260 1.260 1.250	7,57 7,58 7,30 7,06 7,57 7,47	1.277 1.848 1.932 1.663 840 487	2,97 2,80 1,35 0,36 1,40 1,60 1,64	139.727 136.878 126.975 135.008 141.941 148.169	0,262 0,346 0,454 0,410 0,274 0,246	86,4 21,0 3,1 1,7 49,5 720,0	82 113 517 1.243 187 262	0,55 -0,18 -0,08 0,06 -0,33 --	



TABLA 1 (Continuación)

Ej.	Relac. molar de comp. básica			Aditivo % en peso	Temp. cocido 9C	Densidad g/cm ³	24 horas después polción.					Cambio temp. en frecuencia resonancia te, (1)%	
	Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ x	PbTiO ₃ y	PbZrO ₃ z				Constante dieléctrica ε, a 1 kc/seg	Disipación, D, en % a 1 kc/seg	Frecuencia resonante f _r c/seg	Coef. atenuación k _p	Resistencia resonante R, Ω		Factor calidad métrica Q _M
28	0,500	0,250	0,250	(Ninguno) MnO ₂ 0,2 (MnO ₂) ₂ 1,0 (Ninguno) (MnO ₂) ₂ 0,2 (MnO ₂) ₂ 1,0 (CoO) ₂ 0,2 (CoO) 1,0 (NiO) 0,2 (NiO) 1,0 (Fe ₂ O ₃) ₂ 0,2 (Fe ₂ O ₃) ₂ 1,0 (Cr ₂ O ₃) ₂ 0,2 (Cr ₂ O ₃) ₂ 1,0 Ninguno id. id. (Ninguno) (MnO ₂) ₂ 0,2 (MnO ₂) ₂ 1,0 (CoO) ₂ 0,2	1.280 1.280 1.260 1.300 1.290 1.280 1.300 1.250 1.300 1.270 1.300 1.270 1.300 1.270 1.310 1.290 1.290 1.300 1.270 1.240 1.300	7,55 7,55 7,57 7,50 7,45 7,10 7,35 7,07 7,52 7,09 7,52 7,53 7,43 7,34 7,55 7,62 7,54 7,61 7,59 7,37 7,36	1.011 890 700 920 764 633 859 358 885 672 851 727 812 697 404 756 806 976 774 475 643	3,15 0,75 0,53 1,43 0,30 0,50 0,98 1,11 1,16 0,99 1,15 1,34 0,99 3,09 0,95 3,18 3,02 2,52 0,62 0,64 0,68	141.303 137.750 147.753 132.849 143.615 138.214 140.718 148.255 142.489 137.988 143.627 145.140 141.250 147.559 142.610 148.428 144.308 130.067 132.255 141.918 128.554	0,257 0,356 0,231 0,290 0,298 0,235 0,347 0,138 0,361 0,279 0,366 2,50 0,323 0,221 0,257 0,257 0,302 0,498 0,453 0,438 0,472	45,0 9,7 7,4 66,7 19,7 11,7 33,6 56,7 37,9 56,5 38,5 58,4 37,4 39,5 89,0 44,3 44,3 27,0 14,1 4,6 19,7	189 567 1.956 126 450 1.552 180 1.364 145 182 144 238 195 419 246 255 178 103 282 1.927 224	-0,28 -0,19 -0,08 -0,25 -0,17 -0,08 -- -- -- -- -- -- -- -- -- -- -- -- -- -- -- -- -- 0,51 -0,28 -0,27 -0,20 --
29	0,250	0,500	0,250										
30	0,125	0,625	0,250										
31	0,500	0,125	0,375										
32	0,375	0,250	0,375										



TABLA 1 (Continuación)

Ej.	Relac. molar de comp. básica			Aditivo % en peso	Temp. coci- do °C	Densi- dad g/cm ³	24 horas después polción.						Cambio temp. en fre- cuen- cia re- sonan- te, (1)%
	Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	PbTiO ₃	PbZrO ₃				Constan- te die- léctri- ca ε, a 1 kc/seg	Disipa- ción, D, en % a 1 kc/seg	Frecuen- cia reso- nante f _r c/seg	Coef. a- copla- miento plano, k _p	Resisten- cia reso- nante R, Ω	Factor cali- dad me- cánica Q _M	
33	0,250	0,375	0,375	(CoO 1,0 NiO 0,2 NiO 1,0 Fe ₂ O ₃ 0,2 Fe ₂ O ₃ 1,0 Cr ₂ O ₃ 0,2 Cr ₂ O ₃ 1,0 Ninguno MnO 0,2 MnO ₂ 1,0 Ninguno MnO 0,2 MnO ₂ 1,0 Ninguno MnO 0,2 MnO ₂ 1,0 CoO 0,2 CoO 1,0 NiO 0,2 NiO 1,0 Fe ₂ O ₃ 0,2	1.280 1.280 1.280 1.300 1.300 1.300 1.280 1.310 1.300 1.280 1.200 1.300 1.300 1.290 1.280 1.280 1.270 1.230 1.280	7,22 7,57 7,41 7,58 7,58 7,57 7,38 7,53 7,54 7,55 7,36 7,23 7,43 7,61 7,36 7,24 7,10 7,34 7,26	451 996 977 917 884 786 772 825 738 507 163 330 732 657 559 537 495 774 548	1,23 2,10 1,73 2,01 1,53 1,33 3,66 1,02 0,29 1,56 3,20 1,89 1,35 0,30 1,53 0,41 2,80 3,18 2,35	132.671 130.440 129.516 122.241 114.508 126.296 135.276 137.726 136.727 133.884 149.199 156.438 153.285 155.422 150.282 152.835 138.520 146.508 151.187	0,364 0,485 0,469 0,483 0,501 0,403 0,422 0,421 0,213 0,190 0,130 0,075 0,153 0,140 0,140 0,100 0,075 0,102 0,095	23,7 18,5 15,3 19,9 20,8 24,5 21,3 34,8 24,5 37,5 172,8 814,0 47,8 12,2 80,3 94,3 392,0 98,4 234,0	452 155 119 159 115 152 217 133 707 861 122 568 751 3.886 519 931 391 589 378	--- --- --- --- --- --- --- -0,18 -0,15 -0,07 --- --- --- --- --- --- --- --- ---
34	0,125	0,500	0,375										
35	0,0625	0,5625	0,375										
36	0,500	0,000	0,500										



TABLA 1 (Continuación)

Ej.	Relac. molar de comp. básica			Aditivo % en peso	Temp. coci- do °C	Densi- dad g/cm ³	24 horas después polción.						Factor cali- dad me- cánica Q _M	Cambio temp. en fre- cuen- cia re- sonan- te, (1)%
	Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3}) ₃ O ₃ x	PbTiO ₃ y	PbZrO ₃ z				Constan- te die- léctri- ca ξ, a 1 kc/seg	Disipa- ción, D, en % a 1 kc/seg	Frecuen- cia reso- nante f _r c/seg	Coef. a copla- miento plano, k _p	Resisten- cia reso- nante R, Ω			
				(Fe _{0,10} (Cr _{0,20}) ₃ O ₂) ₃	1.280	7,30	634	2,68	149,913	0,120	123,0	425	--	
				(Cr _{0,20}) ₃ O ₂	1.290	7,20	522	1,96	152,507	0,95	229,0	362	--	
				(Cr _{0,20}) ₃ O ₂	1.280	7,28	837	2,43	152,399	0,105	81,3	694	--	
37	0,0375	0,125	0,500	Ninguno	1.300	7,65	557	3,24	151,656	0,237	62,1	286	--	
				(Ninguno)	1.310	7,44	593	2,45	134,156	0,440	47,1	121	-0,44	
38	0,125	0,375	0,500	MnO ₂ 0,2	1.300	7,45	532	0,67	137,145	0,473	44,4	404	-0,41	
				(MnO ₂) ₃ O ₂	1.290	6,96	316	1,30	138,813	0,470	22,5	1.375	-0,33	
39	0,0625	0,4375	0,500	Ninguno	1.230	7,38	179	2,40	128,514	0,304	98,3	230	--	
40	0,250	0,125	0,625	id.	1.300	7,47	493	2,97	154,976	0,207	80,0	314	--	
41	0,125	0,250	0,625	(Ninguno)	1.310	7,43	432	2,90	147,262	0,250	92,5	235	-0,18	
				(MnO ₂) ₃ O ₂	1.310	7,44	367	0,85	143,289	0,179	84,5	541	-0,11	
42	0,0625	0,3125	0,625	(MnO ₂) ₃ O ₂	1.310	7,33	257	1,63	138,837	0,125	239,0	550	-0,09	
43	0,250	0,000	0,750	Ninguno	1.230	7,41	348	2,99	132,994	0,265	135,5	195	--	
44	0,010	0,813	0,177	id.	1.300	7,45	533	3,27	152,879	0,073	384,0	383	--	
				(Ninguno)	1.200	7,05	180	2,13	127,616	0,074	981,0	787	--	
				(MnO ₂) ₃ O ₂	1.200	7,24	170	1,88	125,519	0,082	437,0	1.345	--	
				(MnO ₂) ₃ O ₂	1.180	7,31	175	1,94	125,113	0,078	284,0	2.181	--	



TABLA 1 (Continuación)

Ej.	Relac. molar de comp. básica		Aditivo % en peso	Temp. cocido °C	Densidad g/cm ³	24 horas después polición.						Cambio temp. en frecuencia resonante (%)
	Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ x	PbTiO ₃ y				PbZrO ₃ z	Constante dieléctrica ε, a 1 kc/seg	Disipación, D, en % a 1 kc/seg	Frecuencia resonante f _r c/seg	Coef. a coplanamiento plano, k _p	Resistencia resonante R, Ω	
45	0,010	0,615	0,375	1.200	7,15	328	4,22	125.174	0,100	146,3	328	--
46	0,010	0,500	0,490	1.230	7,22	744	0,96	123.486	0,285	78,7	146	--
				1.230	7,31	347	1,70	128.430	0,253	104,5	309	--
				1.230	7,34	402	2,50	129.973	0,267	85,3	315	--
				1.210	7,34	424	2,53	131.538	0,258	74,1	343	--
				1.220	7,30	364	0,75	139.048	0,248	65,1	425	--
				1.220	7,53	351	2,50	148.960	0,243	40,0	628	--
47	0,010	0,375	0,615	1.220	7,35	409	1,40	114.306	0,222	97,4	355	--
				1.220	7,32	413	1,66	114.008	0,226	76,2	426	--
				1.220	7,41	348	0,98	119.761	0,263	49,0	581	--
				1.220	7,28	395	0,65	147.395	0,264	30,5	710	--
				1.230	7,29	576	1,14	119.610	0,243	90,3	566	--
				1.230	7,24	261	2,22	119.940	0,192	85,2	767	--
48	0,010	0,125	0,865	1.230	7,28	159	1,68	124.956	0,148	787,0	253	--
49	0,025	0,025	0,950	1.250	7,47	190	2,97	154.982	0,073	434,7	1.401	--

(1) $\frac{fr(85^{\circ}C) - fr(20^{\circ}C)}{fr(20^{\circ}C)} \times 100\%$; $fr(85^{\circ}C)$ y $fr(20^{\circ}C)$ son la frecuencia resonante a 85°C y 20°C, respectivamente.

(2) No determinado.



TABLA 2

Ej.	Relac. molar de comp. básica			Aditivo % en peso	Temp. cocido °C	Densidad g/cm ³	24 horas después polición.					Factor calidad cáñica Q _M	Cambio temp. en frecuencia resonante, (1)%
	Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3}) ₃ x	PbTiO ₃ y	PbZrO ₃ z				Constante dieléctrica ξ, a 1 kc/seg	Disipación, D, en % a 1 kc/seg	Frecuencia resonante f _r c/seg	Coef. a coplamiento plano, k _p	Resistencia resonante R, Ω		
6	0,500	0,500	0,000	(MnO ₂) _{3,0}	1.220	7,42	695	5,90	150.590	0,188	28,2	888	--
				(CoO) _{3,0}	1.190	7,31	797	13,10	145.263	0,171	63,9	378	--
				(NiO) _{3,0}	1.220	7,38	911	0,94	130.035	0,184	64,7	281	--
12	0,375	0,375	0,250	(MnO ₂) _{3,0}	1.260	7,25	820	4,85	140.850	0,310	18,1	567	--
				(MnO ₂) _{5,0}	1.240	7,39	797	11,96	145.888	0,298	29,6	293	--
				(MnO ₂) _{7,0}	1.210	7,31	693	10,20	144.084	0,270	44,0	304	--
				(CoO) _{3,0}	1.230	7,44	1.150	8,52	131.446	0,415	19,0	176	--
				(NiO) _{3,0}	1.230	7,54	1.590	1,50	124.850	0,499	12,0	141	--
33	0,250	0,375	0,375	(MnO ₂) _{3,0}	1.220	7,05	436	4,00	138.985	0,319	15,1	933	--
				(MnO ₂) _{5,0}	1.210	6,98	476	10,76	138.581	0,249	69,5	309	--
				(MnO ₂) _{7,0}	1.180	6,48	487	6,20	143.456	0,236	47,7	481	--
				(CoO) _{3,0}	1.200	7,08	442	2,93	132.170	0,316	22,9	661	--
				(NiO) _{3,0}	1.230	7,39	836	1,77	132.040	0,416	22,8	141	--
				(Fe ₂ O ₃) _{3,0}	1.240	7,50	854	1,45	108.991	0,282	186,5	57	--
				(MnO ₂) _{3,0}	1.280	7,55	1.589	3,65	152.113	0,140	15,0	1.356	--
36	0,500	0,000	0,500	(MnO ₂) _{5,0}	1.260	7,41	1.185	5,55	151.981	0,052	128,4	1.095	--
				(CoO) _{3,0}	1.260	6,95	510	0,74	143.202	0,096	86,5	1.146	--
				(NiO) _{3,0}	1.230	7,33	792	3,30	147.682	0,102	118,0	463	--
				(Fe ₂ O ₃) _{3,0}	1.270	5,80	402	2,63	113.779	0,111	151,0	273	--
				(Cr ₂ O ₃) _{3,0}	1.270	7,31	911	4,53	155.883	0,070	172,0	493	--
47	0,010	0,375	0,615	(MnO ₂) _{3,0}	1.200	7,25	419	5,35	136.889	0,127	90,2	1.250	--
				(MnO ₂) _{5,0}	1.180	7,21	365	15,60	146.827	0,105	526,5	242	--
				(CoO) _{3,0}	1.180	7,59	362	2,50	151.090	0,241	31,4	875	--
				(NiO) _{3,0}	1.200	7,40	385	1,42	113.972	0,213	83,5	514	--





N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: ---

R E I V I N D I C A C I O N E S

5. 1.- Procedimiento para la producción de materiales cerámicos ferroeléctricos, del tipo constituido por una solución sólida ternaria que tiene la fórmula general $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_zO_3$, representando x , y y z las relaciones molares de los componentes, caracterizado por comprender las etapas de: mezclar íntimamente con agua destilada los materiales de partida que incluyen PbO ó Pb_3O_4 , Mg ó $MgCO_3$, Nb_2O_5 ó $Nb(OH)_5$, TiO_2 y ZrO_2 , preferentemente junto con por lo menos un aditivo elegido del grupo que incluye MnO_2 , CoO , NiO , Fe_2O_3 y Cr_2O_3 ; secar la mezcla; moldearla a alta presión en formas determinadas; calcinar dichas formas y pulverizarlas en húmedo; secar el polvo así obtenido; moldearlo a alta presión y en las formas deseadas; pulir y revestir dos zonas superficiales opuestas de dichas formas con pintura de plata; cocerlas para formar electrodos en las mismas y finalmente polarizarlas por medio de una tensión continua aplicada a dichos electrodos. ---
- 10.
- 15.
- 20.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los aditivos se añaden después de la calcinación de dichos materiales de partida. ---



3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque las relaciones molares x , y y z cumplen la condición de que su suma es igual a 1 y la composición de la solución sólida resultante queda comprendida dentro de la región poligonal del diagrama triangular de composición cuyos vértices (ABCDEF) tienen los valores siguientes: - - - - -

10.

	$Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$	$PbTiO_3$	$PbZrO_3$
(A)	-		
(B)	0,875	0,125	0,000
(C)	0,875	0,000	0,125
(D)	0,050	0,000	0,950
(E)	0,010	0,040	0,950
(F)	0,010	0,813	0,177
	0,187	0,813	0,000

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2, caracterizado porque los componentes se dosifican de modo que la composición resultante quede comprendida dentro de la región poligonal del diagrama triangular de composición cuyos vértices (GHIKLN) tienen los valores siguientes: - -

20.

	$Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$	$PbTiO_3$	$PbZrO_3$
(G)	0,625	0,375	0,000
(H)	0,625	0,125	0,250
(I)	0,500	0,125	0,375
(K)	0,010	0,240	0,750
(L)	0,010	0,615	0,375
(N)	0,250	0,625	0,125
(O)	0,500	0,500	0,000

25.



5.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2 y 4, caracterizado porque los componentes se dosifican de modo que los aditivos estén contenidos en la composición en una cantidad total de hasta 3 por ciento en peso de los óxidos respectivos. - - - - -

6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque como aditivo se utiliza hasta el 3 por ciento en peso de óxido de manganeso. - - - - -

7.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque los componentes se dosifican de modo que la composición resultante quede comprendida dentro de la región poligonal del diagrama triangular de composición cuyas relaciones molares de los tres componentes en los vértices correspondientes, (PQRSTU) tienen los valores siguientes: - -

	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	$PbTiO_3$	$PbZrO_3$
(P)	0,500	0,375	0,125
(Q)	0,500	0,250	0,250
(R)	0,125	0,250	0,625
(S)	0,0625	0,3125	0,625
(T)	0,0625	0,500	0,4375
(U)	0,375	0,500	0,125

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque los componentes se dosifican de modo que la composición resultante contenga por lo menos un compuesto del grupo formado por óxidos de manganeso, cobalto, níquel,



hierro y cromo en una cantidad total de hasta el 3 por ciento en peso de los óxidos respectivos. - - - - -

5. 9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque los componentes se dosifican de tal modo que la composición resultante contenga como aditivo óxido de manganeso hasta el 3 por ciento en peso. - - - - -

10. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, caracterizado porque los componentes se dosifican de tal modo que la composición resultante quede comprendida dentro de la región poligonal del diagrama triangular de composición cuyos vértices (JKLN) tienen los valores siguientes: - - - - -

15.

	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	$PbTiO_3$	$PbZrO_3$
(J)	0,1875	0,1875	0,625
(K)	0,010	0,240	0,750
(L)	0,010	0,615	0,375
(N)	0,250	0,625	0,125

y contenga como aditivo hasta el 3 por ciento en peso de óxido de manganeso. - - - - -

20. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque los componentes se dosifican de modo que la composición resultante quede comprendida dentro de la región poligonal del diagrama triangular de composición cuyos vértices (GHINO) tienen los valores siguientes: - - - - -

25.

	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	$PbTiO_3$	$PbZrO_3$
(G)	0,625	0,375	0,000
(I)	0,500	0,125	0,375
(H)	0,625	0,125	0,250
(N)	0,250	0,625	0,125
(O)	0,500	0,500	0,000



y contenga como aditivo hasta 3 por ciento en peso de óxido de manganeso. - - - - -

12.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE MATERIA LES CERAMICOS FERROELECTRICOS". - - - - -

5. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y seis hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y de una lámina de dibujos que la ilustra.

BARCELONA, - 1 MAR. 1968
P. A. M. CURELL SUÑOL



FIG. 1

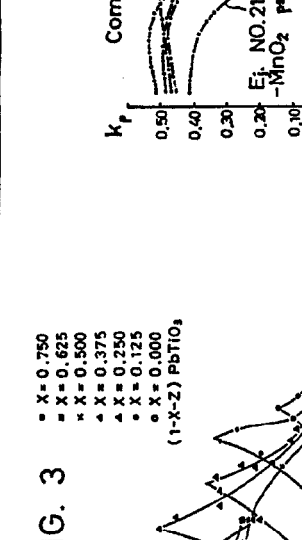


FIG. 2

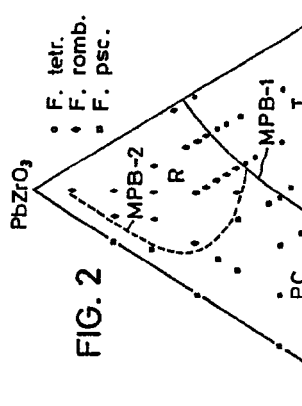


FIG. 3

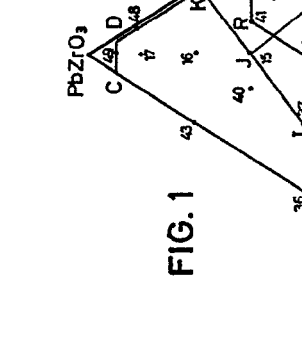


FIG. 4

FIG. 5

FIG. 6

FIG. 7

FIG. 8

FIG. 9

FIG. 10

FIG. 1

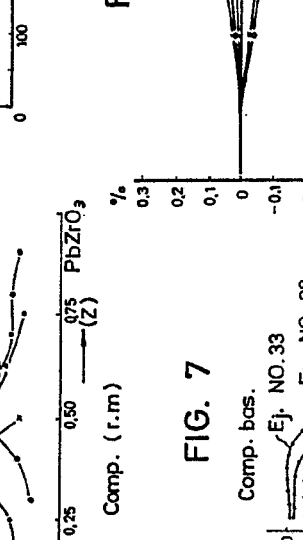


FIG. 2

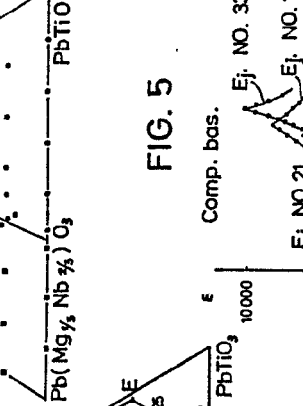


FIG. 3

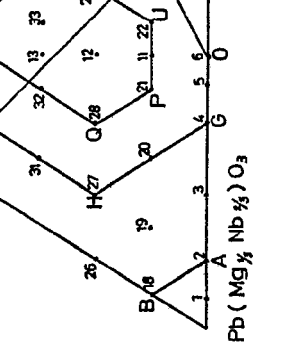


FIG. 4

FIG. 5

FIG. 6

FIG. 7

FIG. 8

FIG. 9

FIG. 10

FIG. 1

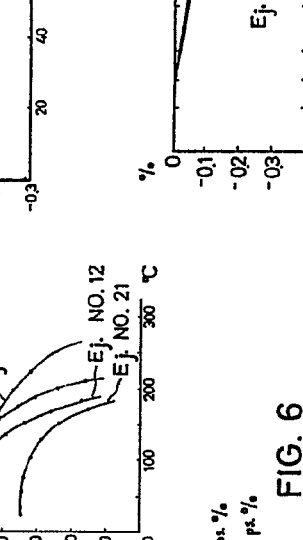


FIG. 2

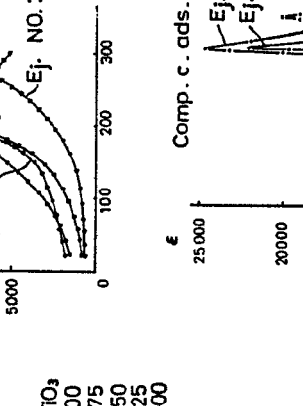


FIG. 3

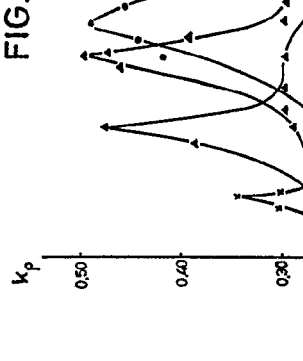


FIG. 4

FIG. 5

FIG. 6

FIG. 7

FIG. 8

FIG. 9

FIG. 10

FIG. 1

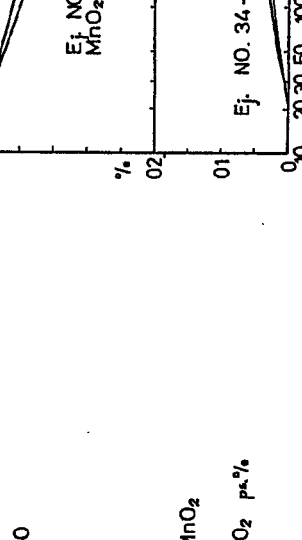


FIG. 2

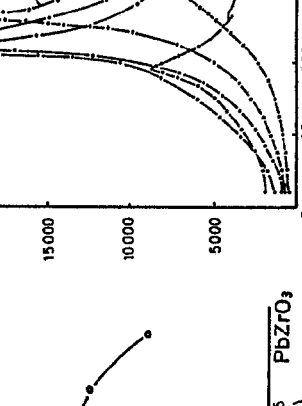


FIG. 3

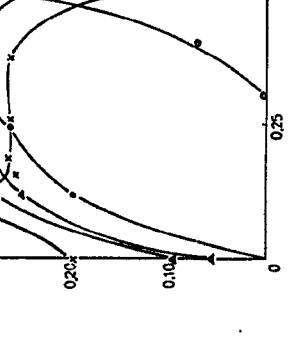


FIG. 4

FIG. 5

FIG. 6

FIG. 7

FIG. 8

FIG. 9

FIG. 10

FIG. 1

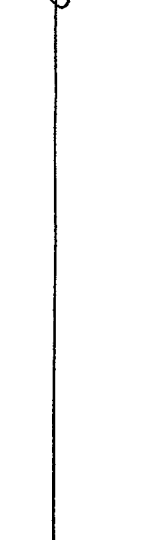


FIG. 2

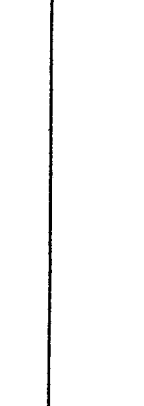


FIG. 3

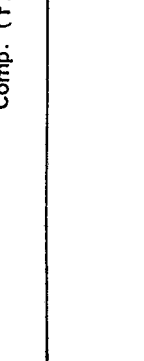


FIG. 4

FIG. 5

FIG. 6

FIG. 7

FIG. 8

FIG. 9

FIG. 10

FIG. 1



FIG. 2



FIG. 3



FIG. 4

FIG. 5

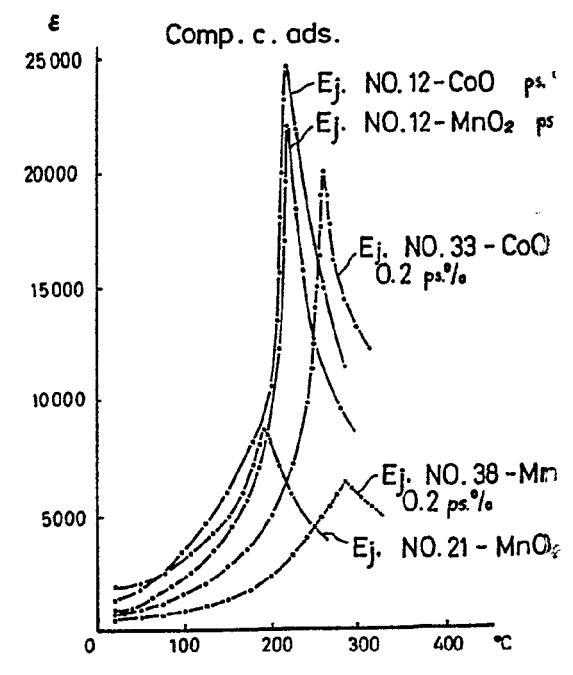
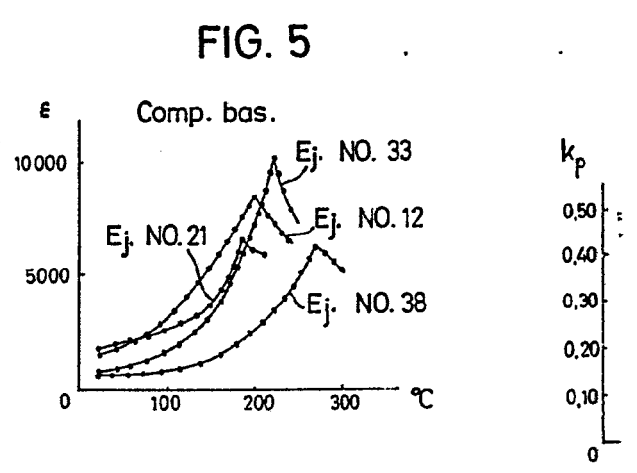
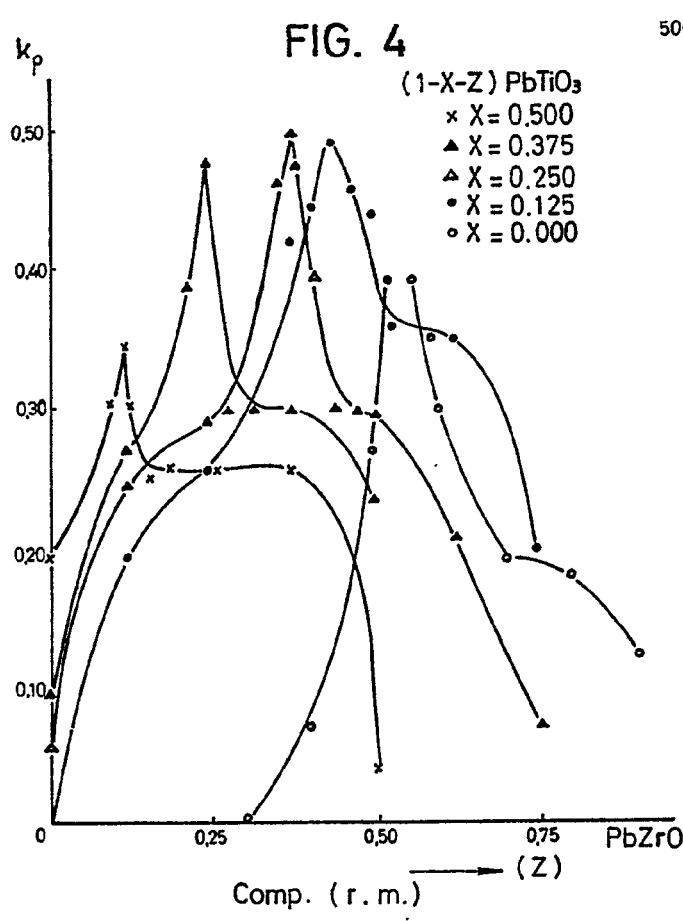
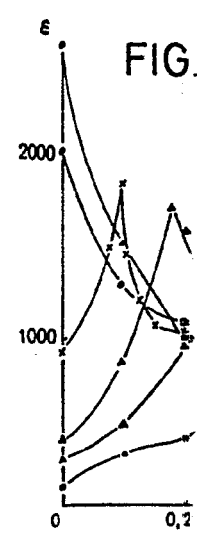
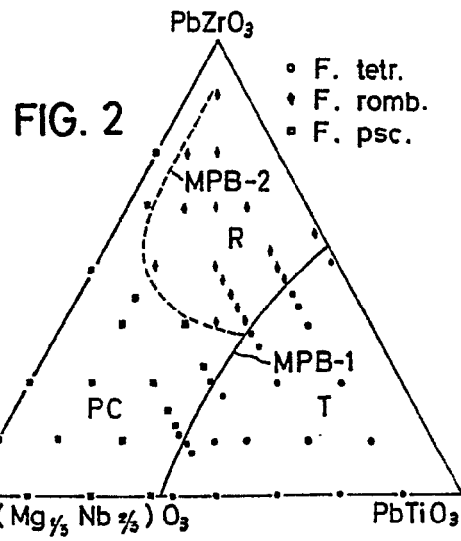
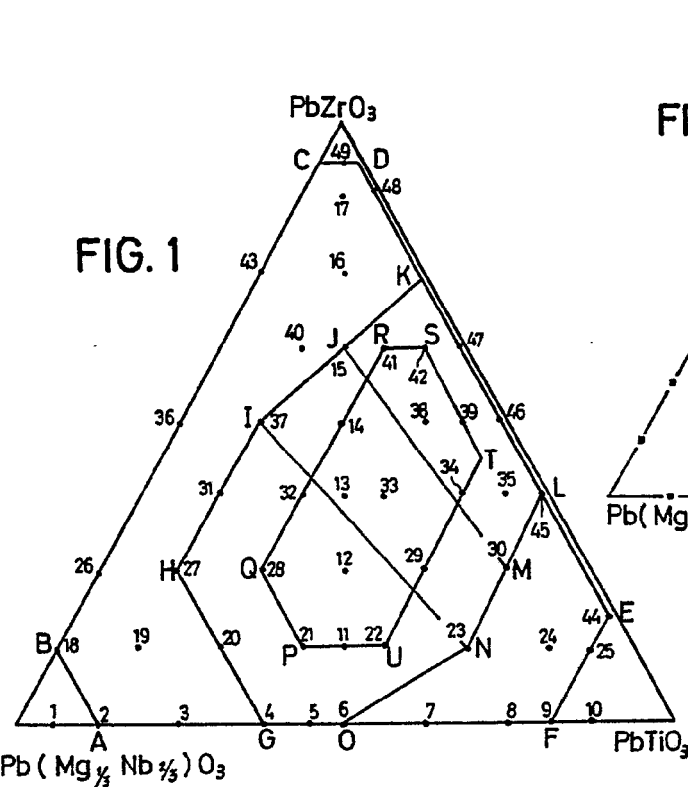
FIG. 6

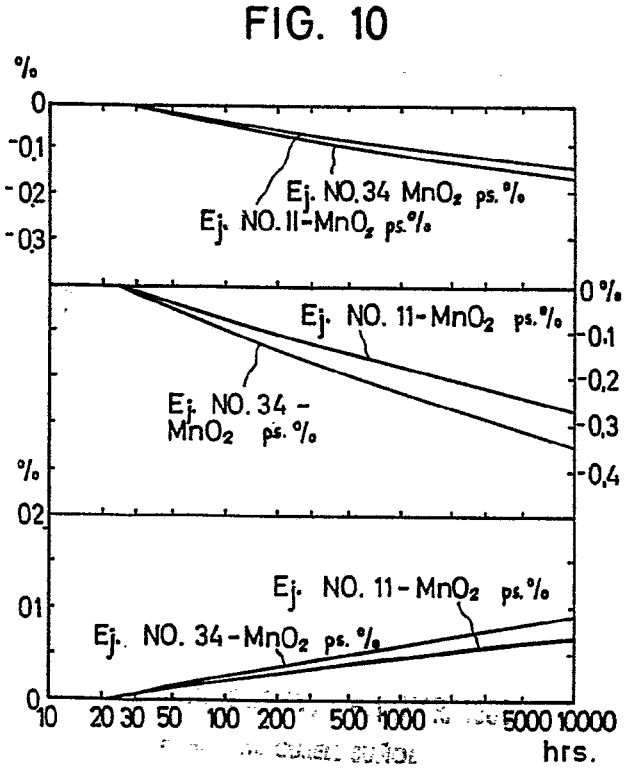
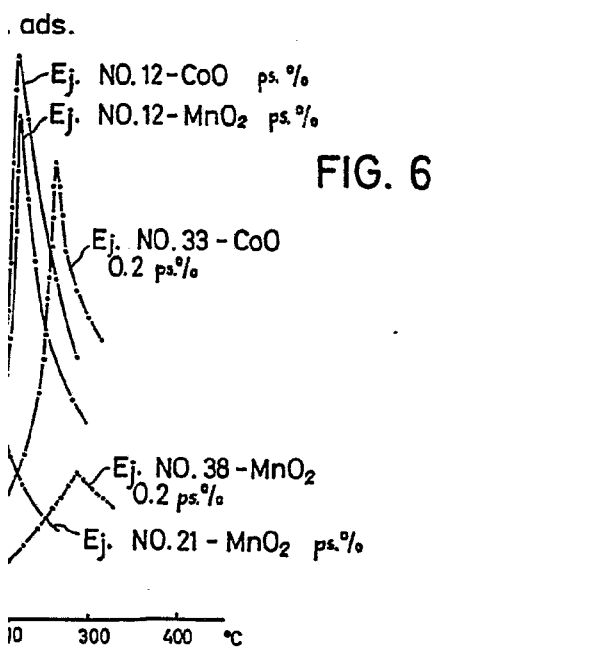
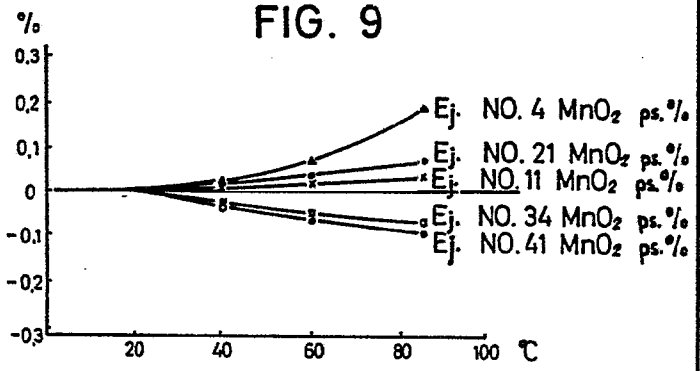
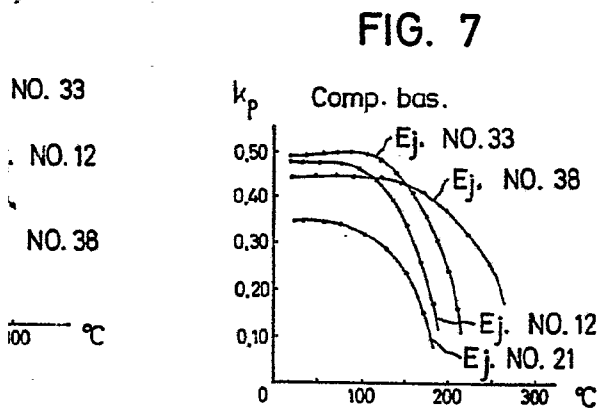
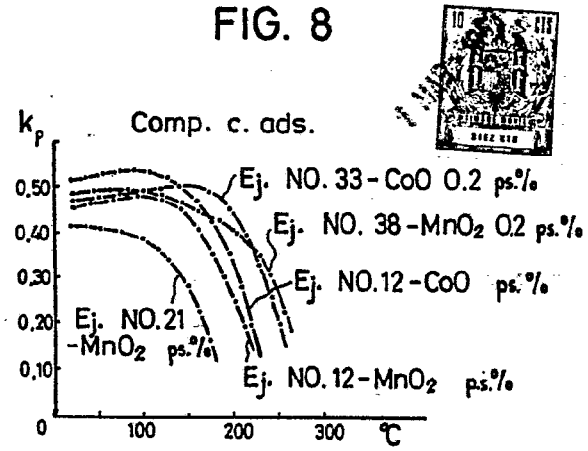
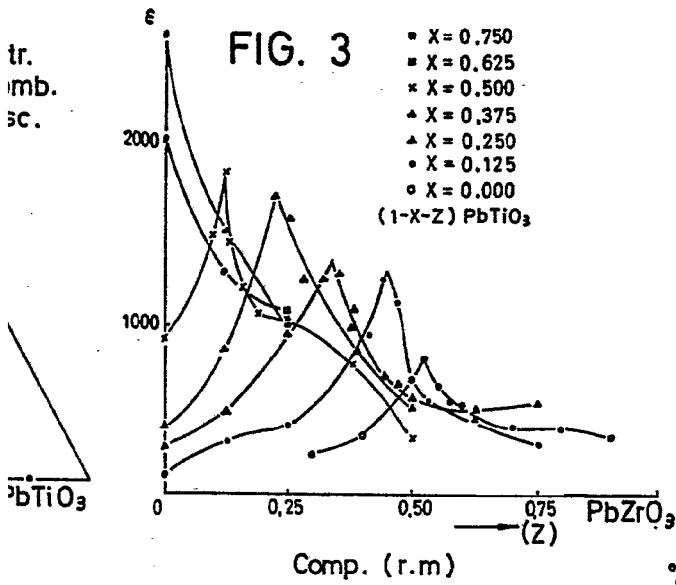
FIG. 7

FIG. 8

FIG. 9

FIG. 10





[Handwritten signature]