

427186

## memoria descriptiva

C04B

CLASE DE  
REGISTRO

PATENTE INTRODUCCION, por diez años en España.

NOMBRE Y  
NACIONA-  
LIDAD DEL  
SOLICITANTE

D. Jorge Osvaldo CIERRAPICO.  
- argentina -

RESIDENCIA  
Y DOMICILIO

BUENOS AIRES (ARGENTINA).

OBJETO

"Procedimiento para la fabricación de elementos cerámicos piezoeléctricos".

**POOR  
QUALITY**

1           La presente patente de introducción, se refiere a  
un procedimiento para la fabricación de elementos cerámicos  
piezoeléctricos, y más en particular a la obtención con un  
5           material cerámico y ferroeléctrico de artículos manufactura-  
dos, que comprenden a dichos materiales como elementos acti-  
vos, tales como transductores electromecánicos.

          En especial, el procedimiento se refiere a la pre-  
paración de materiales cerámicos policristalinos, cuyos cons-  
tituyentes principales están seleccionados de los sistemas  
10          binarios titanato de plomo-circonato de plomo y titanato de  
plomo-estannato de plomo y el sistema ternario circonato de  
plomo-titanato de plomo estannato de plomo.

          Es decir, a cerámicas policristalinas piezoeléct-  
ricas mejoradas, que consisten esencialmente, en soluciones  
15          sólidas de titanato de plomo, por lo menos otro compuesto  
de plomo seleccionado del grupo, que consiste en circona-  
to de plomo y estannato de plomo, agregados de por lo menos  
un metal alcalino-térreo, calcio, estroncio y/o bario, -  
los cuales sustituyen alrededor de 1 a 30 átomos por ciento  
20          del plomo en el titanato, circonato y/o estannato de plomo,  
pudiendo incluir como agregados menores uno o varios meta-  
les del grupo que incluye cromo, uranio, magnesio, hierro,  
tungsteno, manganeso, níquel, cobalto, niobio, telurio, tan-  
talio, torio y tierras raras.

          Es decir, objeto fundamental de esta patente es  
proveer nuevos y mejorados materiales cerámicos piezoeléct-  
tricos, caracterizado por altas constante dieléctrica -  
relativa y respuesta piezoeléctrica y un bajo factor de - -  
30          disipación, así como poco susceptibles a la variación de -

1 sus propiedades por efectos del tiempo o la temperatura.

Los materiales cerámicos ferroeléctricos han alcanzado gran importancia, en los últimos años para reemplazar a los cristales en diversas aplicaciones de transductores, tales como la producción, medición y detección de sonido, choques, vibraciones, presiones, etc., debido a su menor costo de producción y a su mayor duración bajo condiciones atmosféricas diversas.

10 Uno de los materiales más prácticos para este propósito, es el titanato-circonato de plomo, el cual es un material policristalino formado por una solución sólida de circonato de plomo ( $PbZrO_3$ ) y titanato de plomo ( $PbTiO_3$ ).

15 El circonato-titanato de plomo posee, en ciertos rangos de su composición, propiedades eléctricas y mecánicas muy favorables, especialmente, cuando está electrostáticamente polarizado, posee un alto acoplamiento electromecánico.

20 Los materiales del sistema binario estannato de plomo-titanato de plomo ( $PbSnO_3$ - $PbTiO_3$ ) y del sistema ternario circonato de plomo-titanato de plomo-estannato de plomo ( $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ - $PbSnO_3$ ), son similares en su estructura y propiedades al circonato-titanato de plomo. Dentro de ciertos rangos de composición, los miembros de estos sistemas poseen propiedades ferro-eléctricas notables, que los hacen útiles para el mismo campo de aplicaciones que las cerámicas de circonato-titanato de plomo.

25 Por lo que se refiere al procedimiento que se reivindica, partiendo como primeras materias, por ejemplo, de óxidos de plomo, circonio y titanio, y de óxidos o carbona-

30

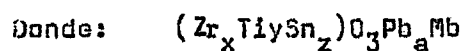
1        tos de los constituyentes agregados, substancialmente puros,  
en una primera fase se mezclan por molienda seca o húmeda,  
hasta lograr mezclas homogéneas de partículas de reducido -  
tamaño, evitando durante la operación la contaminación, con  
5        materias extrañas procedentes del molino o los medios de mo-  
lienda.

En una segunda fase, después de seca la molienda  
si procede, se la homogeniza nuevamente y se la calcina o  
presinteriza a temperaturas aproximadamente comprendidas en-  
10        tre 800 y 1.000°C, evitando durante el calentamiento la pér-  
dida de óxido de plomo por evaporación, mediante apropiada  
cobertura.

Posteriormente a su enfriamiento, se muelo el pro-  
ducto hasta obtener muy pequeño tamaño de partículas, que-  
15        dando listo para su conformación por prensado, extrusión o  
lo similar, previo agregado, en caso necesario, de los agen-  
tes aglomerantes y lubricantes conocidos en la técnica, de  
acuerdo con los procedimientos cerámicos convencionales.

Las piezas conformadas son horneadas hasta obtener  
20        su vitrificación a temperaturas en el ámbito de los 1.200 a  
1400°C aproximadamente, según su composición. Finalmente se  
aplican los electrodos a las caras opuestas de los elementos  
cerámicos y se los polariza, mediante la aplicación de un -  
campo electrostático entre los electrodos.

25        La Fórmula empírica general de las composiciones -  
provistas por la presente invención puede representarse de  
la siguiente manera:



$x = 0 \text{ a } 0,90$

$y = 0,10 \text{ a } 0,60$

30

1                    z = 0 a 0,65  
                     a = 0,99 a 0,70  
                     b = 0,01 a 0,30  
                     a + b = x + y + z = 1,00

5                    M= metales constituyentes secundarios.

                    Con caracter ilustrativo de la presente invención  
 y sin que ello implique limitar sus alcances, se dan como -  
 ejemplo una serie de composiciones, que constituyen formas  
 preferidas de realización de la misma, acompañándose en la  
 10                    Tabla I su constante dieléctrica relativa K a 1 kc/s, su -  
 factor de disipación porcentual D y su coeficiente piezoelé-  
 trico de acoplamiento K,; el cual es una constante dimen- -  
 sional del material que puede definirse como la raíz cuadra-  
 da de la relación de la energía eléctrica de salida a la ener-  
 15                    gía mecánica de entrada.

TABLA I

		Const. dielec K	Factor disip, D	coef. acopl, k
20	1 $Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Zr_{0,54}Ti_{0,46})O_{3-}$ - 3% 3n peso Nb2 S	1301	2,14	0,362
	2 $Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Zr_{0,54}Ti_{0,46})O_{3-}$ - 0,2% en peso de la 2 3	780	0,88	0,383
25	3 $Pb(Zr_{0,54}Ti_{0,46})O_{3-}$ 1% en peso Pb 2 <sup>0</sup> 3	1455	1,80	0,490
	4 $Pb_{0,95}Ca_{0,05}(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_{3-}$ -0,7% en peso Cr O	942	2,20	0,345

1	5	Pb (Zr <sup>2</sup> Ti <sup>3</sup> ) <sub>0,54 0,46</sub> O <sub>3</sub> -1% en peso U <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	574	1,4	0,42
5	6	Pb Th (Zr Ti Ni) <sub>0,99 0,01 0,52 0,48 0,01</sub> O <sub>3</sub>	1325	0,00	0,45
	7	Pb <sub>0,99</sub> Th <sub>0,005</sub> (Zr <sub>0,52</sub> Ti <sub>0,48</sub> ) <sub>0,99</sub> O <sub>3</sub>	1415	1,5	0,52
	8	Pb <sub>0,875</sub> Sr <sub>0,125</sub> (Zr <sub>0,54</sub> Ti <sub>0,46</sub> ) <sub>0,99</sub> O <sub>3</sub>	1300	no det	0,50

10 Mediante la Tabla precedente, resulta evidente que las composiciones dadas como ejemplo, están caracterizadas por constantes dieléctricas relativamente altas y buenos coeficientes de acoplamiento. Los factores de disipación dados en la Tabla para una frecuencia de 1 kc/s son mucho menores a frecuencias mayores.

15 Las composiciones, a que se refiere la presente invención se caracterizan también por la pequeña variación de sus características, sobre una amplia gama de temperaturas (desde 60 a 140°C) y por sus excelentes características de envejecimiento, mediante las cuales se obtiene una sustancial estabilidad a lo largo del tiempo, como será evidente del análisis de la Tabla II adjunta donde se comparan las características de envejecimiento de una composición no modificada de titanato circonato de plomo, con una  
20 de las composiciones de la presente invención.

25 TABLA II

Composición	tiempo semanas	CAMBIO PORCENTUAL	
		const. dielectr.	Coef. acopl.
Pb(Zr <sub>0,53</sub> Ti <sub>0,47</sub> ) <sub>0,99</sub> O <sub>3</sub>	16	-4,2%	-1,9%

30

1

$Pb(Zr_{0,54}Ti_{0,46})O_3$ -0,75% en peso de $Cr_2O_3$	16	-0,2%	-0,27%
--	----	-------	--------

5

En la aplicación del procedimiento que se reivindica, caben múltiples modalidades de ejecución, tanto por lo que se refiere al empleo de unas u otras primeras materias, entre las de propiedades o resultados equivalentes, como a la utilización de unos u otros medios y elementos auxiliares, sin que tales variaciones, o las que puedan hacerse en detalles del proceso operatorio, afecten a la esencialidad reivindicada, siguiendo en cada caso lo que se estime más pertinente para obtener los elementos cerámicos piezoeléctricos que interesen.

10

15

En esta idea, las adjuntas figuras corresponde únicamente a ejemplos de realización y a un diagrama ternario de los materiales básicos utilizados.

La fig. 1 ilustra la vista en perspectiva de un transductor electromecánico, cuyo elemento activo se obtiene de acuerdo con lo que se reivindica.

20

La fig. 2 corresponde a la vista lateral del mismo transductor representado en la figura anterior.

La fig. 3 es un diagrama ternario de composición de los materiales básicos utilizados en el procedimiento que se reivindica.

25

Con referencia a dichas figuras y a los números y letras que sobre ellas designan las partes y detalles que interesan a los fines de esta memoria descriptiva, su explicación es como sigue:

30

Por lo que se refiere a las figs. 1 y 2, en 1 se

1 designa el cuerpo cerámico electrostáticamente polarizado en  
la forma que se verá más adelante; 2 y 3 son los electrodos  
metálicos en contacto con las caras planas del cuerpo cerá-  
mico 1; 4 y 5 son los terminales conductores en contacto -  
5 eléctrico con los electrodos 2 y 3 respectivamente.

Como es bien conocido, los transductores electro-  
mecánicos operan para convertir una energía eléctrica aplica-  
da, en energía mecánica o viceversa; por lo tanto, si el -  
cuerpo cerámico 1 es sometido a un esfuerzo mecánico, la -  
10 deformación resultante generará una diferencia de potencial,  
que aparecerá a través de los conductores 4 y 5, alternati-  
vamente; una tensión eléctrica, aplicada entre dichos ter-  
minales, producirá una deformación mecánica del cuerpo cerá-  
mico 1.

15 Debe interpretarse el término transductor electro-  
mecánico, tal como se lo usa en la presente descripción, en  
su sentido más amplio, incluyendo dispositivos para el con-  
trol de frecuencia, filtros piezoeléctricos, generadores de  
ultrasonidos, encendedores de gas por chispa y lo similar.

20 Todas las composiciones posibles de los constitu-  
yentes principales de la presente invención (titanato de -  
plomo, circonato de plomo-estannato de plomo) están represen-  
tadas en el diagrama ternario de la figura 3. Sin embargo,  
25 no todas ellas son ferroeléctricas, o muchas son electromecá-  
nicamente activas en muy pequeño grado. En el referido dia-  
grama ternario están incluidas dentro del área definida por  
los puntos A,B,C,D, las composiciones que pueden ser consi-  
deradas sustancialmente utilizables para fines prácticos; y  
dentro del área definida por los puntos E,F,G,H, queda in-  
30

1 cluídas las composiciones consideradas como formas preferi-  
das de realización de la presente invención, de las cuales  
es posible obtener las formas modificadas, por sustitución  
de un cierto porcentaje de átomos de plomo por los elemen-  
5 tos antes mencionados. En dicho diagrama ternario de la fi-  
gura 3 el vértice M corresponde a circonato de plomo  $-(ZrO_3$   
Pb), el N al estannato de plomo  $(SnO_3Pb)$  y el P al tintana-  
to de plomo  $(TiO_3Pb)$ .

10 El elemento más satisfactorio para la preparación  
de las composiciones cerámicas de la presente invención, el  
cual se describirá a continuación, puede sufrir modifica-  
ciones sin apartarse por ello del alcance de ~~la~~ misma.

N O T A

15 -----  
La presente patente de introducción, comprende las  
siguientes reivindicaciones:

20 1.- Procedimiento para la fabricación de elemen-  
tos cerámicos piezoeléctricos, caracterizado porque, par-  
tiendo como primeras materias de óxidos de plomo circo- -  
nio y titanio y de óxidos o carbonatos de los constituyen-  
tes agregados, sustancialmente puros, en una primera fase,  
se mezclan por molienda seca o húmeda, hasta lograr mez-  
25 clas homogéneas de partículas de mas reducido tamaño, evi-  
tando durante la operación la contaminación; para, en una  
segunda fase, después de seca la molienda si procede, ho-  
mogeneizarla y calcinarla o presinterizarla a temperatu-  
ras aproximadamente comprendidas entre los 800 y 1.000°C,  
evitando durante el calentamiento la pérdida de óxido de -  
30 plomo por evaporación, realizando a continuación el enfria-

1 miento, y en una tercera fase se muele el producto, hasta  
obtener partículas de muy pequeño tamaño, preparadas para  
su conformación por presión, extrusión u operaciones equi-  
5 valentes, previa la agregación de agentes aglomerantes y lu-  
bricantes de la técnica cerámica convencional; y, finalmente  
las piezas así formadas se someten en horno a vitrificación  
a temperaturas comprendidas entre 1.200 y 1400°, aproximada-  
mente, y aplicando a las caras opuestas de los elementos -  
cerámicos obtenidos los correspondientes electrodos, se las  
10 polariza por la aplicación de un campo electrostático en-  
tre los electrodos.

2.- Procedimiento, según la reivindicación ante-  
rior, caracterizado porque el elemento piezoeléctrico está  
formado en combinación por un material en solución sólida,  
15 consistente esencialmente en las composiciones selecciona-  
das de la superficie de un diagrama ternario, cuyos vérti-  
ces corresponden a un circonato de plomo, estanato de plomo  
y titanato de plomo respectivamente, incluyendo en sus com-  
posiciones límites binarias, y por lo menos un elemento se-  
20 leccionado del grupo, consistente en cromo, uranio, magnesio,  
hierro, tungsteno, manganeso, níquel, cobalto, niobio, te-  
luro, tantalio, torio y tierras raras.

3.- Procedimiento, según las reivindicaciones an-  
teriores, caracterizado porque la solución sólida está cons-  
25 tituída por un cuerpo cerámico dieléctrico, consistente -  
esencialmente en circonato de plomo, titanato de plomo y,  
electivamente, estanato de plomo, en los que de 1 a 30 áto-  
mos por ciento de plomo, en dichos compuestos, está reempla-  
30 zado con por lo menos uno de los elementos del grupo consis-

1 tonte en cromo, uranio, magnesio, hierro, tungsteno, manganeso, níquel, cobalto, niobio, telurio, tantalio, torio y tierras raras.

5 4.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material en forma de solución sólida responde a la forma empírica general:  $(Zr_x - Tl_y Sn_z)O_3 Pb_a M_b$  en la que el valor de x está comprendido entre 0 y 09, el de y entre 01 y 06, el de z entre 0 y 065 el de a entre 099 y 070, y el de b entre 0,01 y 03; representando M metales constituyentes secundarios y siendo: -  
10  $a + b = x + y + z = 1,00$ .

5.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material en forma de solución sólida conforma el cuerpo de un elemento transductor.

15 6.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material constituye el producto de la reacción, a alta temperatura, de una mezcla consistente esencialmente en circonato de plomo, titanato de plomo, y opcionalmente estanato de plomo, y por lo menos un elemento seleccionado del grupo consistente en cromo, -  
20 uranio, magnesio, hierro, tungsteno, manganeso, níquel, cobalto, niobio, telurio, tantalio, torio y tierras raras.

7.- "Procedimiento para la fabricación de elementos cerámicos piezoeléctricos".  
25

1

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva y consta de once hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras y los planos que a la misma se acompañan.

5

Madrid, a

10 JUN 1974

CARLOS ROEB  
P. P.

10

Fdo: Pedro Matamorán

15

20

25

30

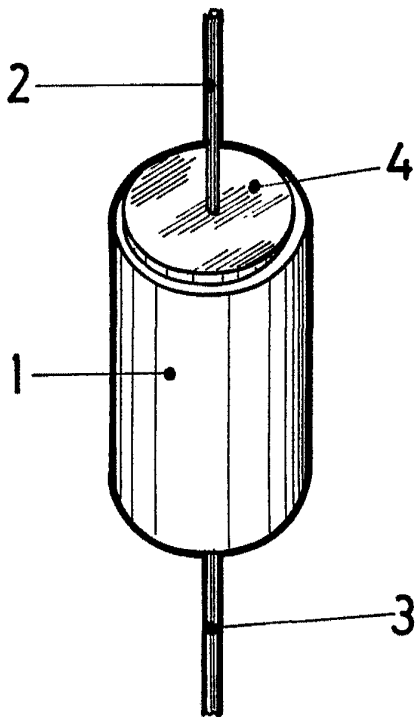


Fig. 1

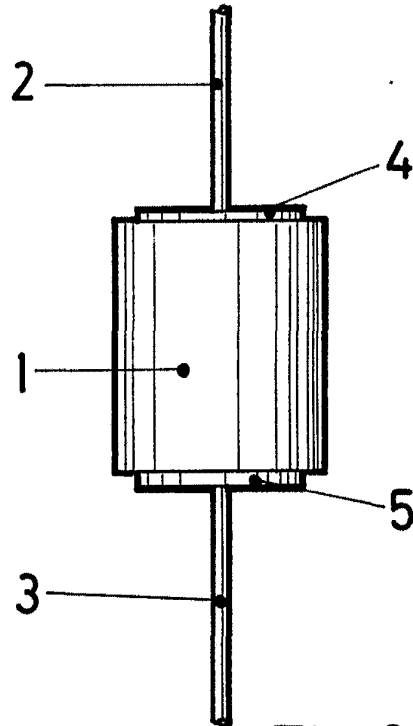


Fig. 2

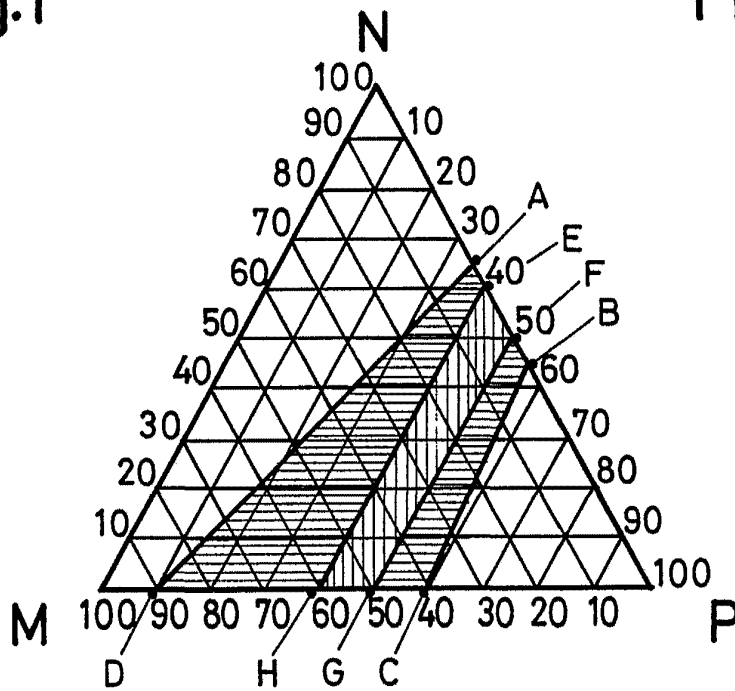


Fig. 3

ESCALA VARIABLE

CARLOS ROEZ

P. P.

Foto. Auto. H. Romero