

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 287**

51 Int. Cl.:

C04B 35/26 (2006.01)

C04B 35/462 (2006.01)

C04B 35/475 (2006.01)

H01L 41/43 (2013.01)

H01L 41/187 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.07.2011 PCT/GB2011/051356**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2012 WO12013956**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2011 E 11738788 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017 EP 2598462**

54 Título: **Cerámica**

30 Prioridad:

17.01.2011 GB 201100696

28.07.2010 GB 201012637

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.10.2017

73 Titular/es:

**IONIX ADVANCED TECHNOLOGIES LIMITED
(100.0%)**

**3M, Buckley Innovation Centre, Firth Street
Huddersfield, HD1 3BD, GB**

72 Inventor/es:

**BELL, ANDREW, JOHN y
COMYN, TIMOTHY**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques
o Bemerkungen) en el folleto original publicado
por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 637 287 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Cerámica

5 La presente invención se refiere a una cerámica que comprende (o que consiste esencialmente en) una solución sólida que contiene Bi, K, Ti, Fe y Pb que presenta comportamiento piezoeléctrico.

10 Los materiales piezoeléctricos generan un campo eléctrico en respuesta a la deformación mecánica aplicada. El efecto es atribuible a un cambio en la densidad de polarización dentro del material. El efecto piezoeléctrico es reversible en el sentido de que se induce tensión o deformación cuando se aplica un campo eléctrico al material. Estas propiedades se despliegan en sensores y actuadores piezoeléctricos que se utilizan ampliamente en una serie de aplicaciones e instrumentos específicos. Ejemplos de uso de materiales piezoeléctricos incluyen ultrasonidos y sónares médicos, acústica, control de vibración, encendedores de chispa y (más recientemente) inyección de combustible diésel.

15 La familia de la cerámica con una estructura de perovskita o de wolframio-bronce presenta comportamiento piezoeléctrico. Hay una serie de ejemplos de cerámica con una estructura de perovskita que contienen plomo. Por ejemplo, el titanato zirconato de plomo ($\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ $0 < x < 1$) que es conocida más comúnmente como PZT presenta un marcado efecto piezoeléctrico y es la cerámica piezoeléctrica más común en uso hoy en día. Sin embargo, tiene una temperatura operativa máxima de solo unos 200 °C. El documento WO-A-2006/032872 describe el compuesto de perovskita que contiene plomo $(\text{BiFeO}_3)_x(\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ que presenta un comportamiento piezoeléctrico.

25 Existe una creciente preocupación por la toxicidad de los dispositivos que contienen plomo y esta preocupación se refleja en la regulación y la política ambiental. Como resultado, existe un interés creciente en materiales piezoeléctricos sin plomo. Materiales piezoeléctricos libres de plomo conocidos son NaNbO_3 , BiFeO_3 , $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$, $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$, BaTiO_3 , KNbO_3 y soluciones sólidas, tales como $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 - (\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$, $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 - (\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3 - \text{BiFeO}_3$ (véase Zhou et al., Mat. Chem. & Phys., 114, 2009, 832-836), $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 - (\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$, $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$, $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$, $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{BiFeO}_3$ (véase Nagata et al., Ferroelectrics, 229, Número 1 de mayo de 1999, 273-278) y $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$.

30 El documento JP-2008-069051 desvela una cerámica piezoeléctrica que contiene $x(\text{Bi}_a\text{K}_{1-a})\text{TiO}_3 - (1-x)\text{BiFeO}_3$ y proporciones sustanciales de óxidos ternarios no perovskita tales como $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Se indicó que el punto de Curie más alto era de 480 °C para la cerámica en la que x es 0,3.

35 Cada uno de los documentos JP-2010-126421 y de Elena Askel et al.: "Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials for Sensors and Actuators", Sensors, vol 10, n.º 3, 10 de marzo de 2010, 1935-1954 describen cerámicas sin plomo que son principalmente soluciones sólidas binarias.

40 Wei Hu et al.: "BiFeO3-PbZrO3-PbTiO3 ternary system for high Curie temperature piezoceramics" Journal of the European Ceramic Society, vol 31, n.º 5, 801-807, describe óxidos ternarios de $\text{BiFeO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$.

45 La presente invención se basa en el reconocimiento de que las soluciones sólidas de la fórmula $x(\text{Bi}_a\text{K}_{1-a})\text{TiO}_3 - y\text{BiFeO}_3 - z\text{PbTiO}_3$ (como $x(\text{Bi}_a\text{K}_{1-a})\text{TiO}_3 - (1-x)\text{BiFeO}_3$ (en lo sucesivo $x\text{KBT} - 1-x\text{BF}$)) que están sustancialmente libres de fases no de perovskita normalmente presentan un punto de Curie alto y/o una actividad piezoeléctrica excelente.

50 Así, vista desde un primer aspecto, la presente invención proporciona una cerámica que comprende (por ejemplo, que consiste esencialmente en o que consiste en) una solución sólida de fórmula:



55 en la que $0,4 \leq a \leq 0,6$; $0 < x < 1$; $0 < y < 1$; $0 < z \leq 0,5$; y $x + y + z = 1$, en la que la cerámica está sustancialmente libre de fases no de perovskita.

Normalmente, la cerámica de la invención ventajosamente presenta un punto de Curie superior a 350 °C, pero a menudo de 700 °C o superior.

60 Preferentemente, la cerámica consiste esencialmente en la solución sólida. Por ejemplo, la solución sólida puede estar presente en la cerámica en una cantidad del 50 % en peso o superior (por ejemplo en el intervalo del 50 al 99 % en peso), preferentemente del 75 % en peso o superior, en particular preferentemente del 90 % en peso o superior, más preferentemente 95 % en peso o superior.

65 Preferentemente, la cerámica comprende además una o más fases de perovskita. En particular preferentemente, la (o cada) fase de perovskita se selecciona del grupo que consiste en $(\text{Bi}_a\text{K}_{1-a})\text{TiO}_3$, BiTiO_3 , KTiO_3 , BiFeO_3 y PbTiO_3 . La (o cada) fase de perovskita puede estar presente en una cantidad del 75 % en peso o inferior, preferentemente

del 50 % en peso o inferior, en particular preferentemente del 25 % en peso o inferior, más preferentemente del 5 % en peso o inferior. La (o cada) fase de perovskita puede estar presente en una cantidad traza.

5 Las fases no de perovskita pueden ser fases metálicas mezcladas de dos o más (por ejemplo, tres) de Bi, K, Ti, Fe o Pb. Los ejemplos incluyen Bi_2O_3 , K_2O , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

10 La cantidad de fases no de perovskita presentes en la cerámica puede ser tal que las fases no sean discernibles en un patrón de difracción de rayos X. La cantidad de fases no de perovskita presentes en la cerámica puede ser una cantidad traza.

15 Preferentemente, la cantidad total de fases no de perovskita presentes en la cerámica es inferior al 10 % en peso, en particular preferentemente inferior al 8 % en peso, más preferentemente inferior al 5 % en peso, todavía más preferentemente inferior al 2 % en peso, aún más preferentemente inferior al 1 %, lo más preferentemente inferior al 0,1 % en peso.

20 La solución sólida puede ser una solución parcial sólida. Preferentemente, la solución sólida es una solución sólida completa.

25 La solución sólida puede ser sustancialmente monofásica.

30 La solución sólida puede ser bifásica. Preferentemente, la solución sólida tiene dos del grupo que consiste en una fase romboédrica, una fase monoclinica, una fase ortorrómbica y una fase tetragonal. La solución sólida puede tener una fase romboédrica y una fase monoclinica. La solución sólida puede tener una fase romboédrica y una fase ortorrómbica. Preferentemente, la solución sólida tiene una fase tetragonal y una fase romboédrica.

35 Preferentemente $0 < z \leq 0,3$.

Preferentemente, x se encuentra en el intervalo de 0,1 a 0,9

40 En particular preferentemente x se encuentra en el intervalo de 0,7 a 0,9. Particularmente preferido en este intervalo es una solución sólida bifásica de una fase tetragonal y romboédrica.

45 En particular preferentemente x se encuentra en el intervalo de 0,1 a 0,4. Las cerámicas de este intervalo presentan un punto de Curie sorprendentemente alto y son potencialmente útiles en entornos a alta temperatura.

50 En particular preferentemente x se encuentra en el intervalo de 0,5 a 0,6.

55 Preferentemente a se encuentra en el intervalo de 0,45 a 0,55. En particular preferentemente a se encuentra en el intervalo de 0,48 a 0,52. Más preferentemente a es 0,50.

60 En la solución sólida, uno o más de Bi, K, Fe y Ti pueden estar sustituidos con un dopante metálico. El dopante metálico para cada sustitución puede ser igual o diferente. La presencia de un dopante metálico puede tener un impacto significativo e impredecible sobre las propiedades de la solución sólida. Por ejemplo, puede haber una mejora en el punto de Curie y/o en la actividad piezoeléctrica.

65 El (o cada) dopante metálico puede estar presente en una cantidad de hasta el 50 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso, con especial preferencia hasta el 10 % en peso, más en particular preferentemente hasta el 5 % en peso, aún más preferentemente hasta el 3 %, lo más preferentemente hasta el 1 %.

70 El dopante metálico puede ser un dopante metálico en un sitio A. Por ejemplo, el dopante metálico de sitio A puede sustituir al Bi y/o K. Preferentemente, el dopante metálico de sitio A se selecciona del grupo que consiste en Li, Na, Ca, Sr, Ba y un metal de las tierras raras.

75 El dopante metálico puede ser un dopante metálico de sitio B. Por ejemplo, el dopante metálico de sitio B puede sustituir al Fe y/o Ti.

80 Un dopante metálico preferido del sitio A es Li o Na. La sustitución de Li o Na en el sitio A puede modificar (por ejemplo, aumentar) el punto de Curie y/o modificar favorablemente la composición de fase de cualquier solución sólida bifásica (por ejemplo, solución sólida romboédrica-tetragonal).

85 Un dopante metálico preferido del sitio A es Ca, Sr o Ba. La sustitución de Ca, Sr o Ba en el sitio A puede reducir la pérdida dieléctrica, modificar (por ejemplo, aumentar) el punto de Curie y/o modificar favorablemente la composición de fase de cualquier solución sólida bifásica (por ejemplo, solución sólida romboédrica-tetragonal).

90 Un dopante metálico de sitio A preferido es un metal de las tierras raras. Un dopante metálico de sitio A particularmente preferido es La o Nd. Normalmente el La o Nd sustituyen al K. La sustitución por La o Nd puede

aumentar la actividad piezoeléctrica a expensas del punto de Curie. A modo de ejemplo (para una determinada concentración de BiFeO_3), la sustitución con La y Nd normalmente reduciría el punto de Curie en alrededor de 100-200 °C y aumentaría la actividad piezoeléctrica en un 50 %.

5 En una realización particularmente preferida, el dopante metálico de sitio A es La (por ejemplo La^{3+}) que sustituye al K (es decir, K^+). Esta sustitución puede mejorar significativamente la resistividad.

10 Un dopante metálico de sitio B preferido tiene una valencia mayor que la valencia del metal que sustituye. La conductividad en las perovskitas generalmente es atribuible a agujeros de electrones o vacíos de oxígeno. La sustitución de un dopante metálico de valencia superior en un sitio B puede aumentar notablemente la resistividad (es decir, suprimir la conductividad).

15 En una realización particularmente preferida, el dopante metálico de sitio B tiene una valencia en el intervalo de IV a VII. Más particularmente preferido es un dopante metálico de sitio B seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr, W, Nb, V, Ta, Mo y Mn. Todavía más particularmente preferido es un dopante metálico de sitio B seleccionado del grupo que consiste en Nb, Ta, Mo, W, Zr y V.

20 Un dopante metálico preferido del sitio B se selecciona del grupo que consiste en Ti, Fe, Co y Ni. Particularmente preferido es el Ti (por ejemplo, Ti^{4+}) que sustituye al Fe (es decir, Fe^{3+}).

En una realización preferida, el dopante metálico de sitio B tiene una valencia mixta. La sustitución de un dopante metálico de valencia mixta en un sitio B puede mejorar significativamente la resistividad.

25 En una realización particularmente preferida, el dopante metálico de sitio B es Mn. Una ventaja del Mn es que se comporta como un amortiguador en el sentido de que puede adoptar una gama de estados de oxidación que pueden mejorar la resistividad en una serie de cerámicas.

30 En una realización particularmente preferida, el dopante metálico de sitio B es Co. Normalmente el Co sustituye al Fe (es decir, Fe^{3+}).

La cerámica puede tener la forma de una cerámica texturada, un cristal único, una película delgada o un material compuesto (por ejemplo, un material compuesto cerámico/vítreo o cerámico/polimérico).

35 Preferentemente, el punto de Curie de la cerámica es de 350 °C o superior, en particular preferentemente de 400 °C o superior, más preferentemente de 700 °C o superior.

Preferentemente, la cerámica tiene un patrón de difracción de rayos X sustancialmente como se ilustra en la Figura 2 o 7.

40 La cerámica se puede obtener sinterizando una forma sinterizable de un óxido metálico mixto que contiene Bi, K, Fe, Ti y Pb para producir la cerámica.

Preferentemente, la cerámica además comprende un aditivo de pre-sinterización.

45 El aditivo de pre-sinterización puede estar presente en una cantidad del 75 % en peso o inferior, preferentemente del 50 % en peso o inferior, en particular preferentemente del 25 % en peso o inferior, más preferentemente del 5 % en peso o inferior. El aditivo de pre-sinterización puede estar presente en una cantidad traza.

50 El aditivo de pre-sinterización puede ser una perovskita. El aditivo de pre-sinterización puede ser una perovskita estratificada tal como $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. El aditivo de pre-sinterización puede ser una perovskita que contiene plomo. La perovskita que contiene plomo puede ser PbTiO_3 o PbZrO_3 .

55 El aditivo de pre-sinterización se puede añadir después de la reacción (por ejemplo, después de la calcinación) para formar el óxido metálico mixto que contiene Bi, K, Fe, Ti y Pb. El aditivo de pre-sinterización puede servir como adyuvante de sinterización.

En una realización preferida, la cerámica se puede obtener mediante un proceso que comprende:

60 (A) preparar una mezcla íntima de una cantidad sustancialmente estequiométrica de un compuesto de cada uno de Bi, K, Ti, Fe y Pb;

(B) convertir la mezcla íntima en un polvo íntimo;

65 (C) inducir una reacción en el polvo íntimo para producir un óxido metálico mixto;

(D) manipular el óxido metálico mixto en una forma sinterizable; y

(E) sinterizar la forma sinterizable del óxido metálico mixto para producir la cerámica.

Visto desde otro aspecto más, la presente invención proporciona un proceso para preparar una cerámica como se ha definido anteriormente, que comprende:

- 5 (A) preparar una mezcla íntima de una cantidad sustancialmente estequiométrica de un compuesto de cada uno de Bi, K, Ti, Fe y Pb;
- 10 (B) convertir la mezcla íntima en un polvo íntimo;
- (C) inducir una reacción en el polvo íntimo para producir un óxido metálico mixto;
- (D) manipular el óxido metálico mixto en una forma sinterizable; y
- 15 (E) sinterizar la forma sinterizable del óxido metálico mixto para producir la cerámica.

En la etapa (A), puede ser ventajoso que uno o más de los compuestos de Fe, Ti, K, Bi y Pb se desvíen de una cantidad estequiométrica. Por ejemplo, uno o más de Fe, Ti, K, Bi y Pb están presentes en exceso de la cantidad estequiométrica. Por ejemplo, el % atómico puede apartarse de la estequiometría en un $\pm 20\%$ o inferior, preferentemente un $\pm 10\%$ o inferior, en particular preferentemente un $\pm 5\%$ o inferior. Al desviarse de la estequiometría, la cerámica puede equiparse ventajosamente con fases de óxido útiles (por ejemplo, fases de perovskita).

Preferentemente en la etapa (A) la cantidad sustancialmente estequiométrica del compuesto de cada uno de Bi, K, Ti, Fe y Pb se expresa por la fórmula de composición:



en la que:

- 30 B es un dopante metálico de sitio B como se ha definido anteriormente en la presente memoria;
- b se encuentra en el intervalo de 0,4 a 0,6;
- 35 c se encuentra en el intervalo de 0,4 a 0,6;
- d se encuentra en el intervalo de 0 a 0,5; y
- 40 x, y y z se definen como anteriormente.
- En una realización particularmente preferida, B es Ti.
- En una realización particularmente preferida, B es Co.
- 45 En una realización particularmente preferida, d se encuentra en el intervalo de 0 a 0,2. Más preferentemente d es cero.
- En una realización particularmente preferida, z es cero.
- 50 En una realización particularmente preferida, b es un como se ha definido anteriormente en este documento y c es (1-a).

La etapa (A) puede incluir un óxido de dopante metálico que suministra un dopante metálico como se ha definido anteriormente.

55 El compuesto de cada uno de Bi, K, Ti, Fe y Pb se puede seleccionar independientemente del grupo que consiste en un óxido, nitrato, hidróxido, hidrogenocarbonato, isopropóxido, polímero y carbonato, preferentemente un óxido y un carbonato. Ejemplos son Bi_2O_3 y K_2CO_3 .

La mezcla íntima puede ser una suspensión espesa (por ejemplo, una suspensión molida), una solución (por ejemplo, una solución acuosa), una suspensión, una dispersión, un sol-gel o un fundido.

60 La etapa (C) puede incluir calentamiento (por ejemplo, calcinación). Preferentemente, la etapa (C) incluye calentamiento escalonado o interválico. La etapa (C) puede incluir enfriamiento escalonado o interválico.

Cuando la mezcla íntima es una solución, el compuesto puede ser una sal (por ejemplo, un nitrato).

Cuando la mezcla íntima es un sol-gel, el compuesto puede ser un isopropóxido.

65 Cuando la mezcla íntima es un fundido, el compuesto puede ser un óxido disuelto en un fundente salino. El óxido metálico mixto de la etapa (C) puede precipitarse por enfriamiento.

Preferentemente, el polvo íntimo es un polvo molido. La etapa (A) puede ser:

(A1) preparar una suspensión espesa de una cantidad sustancialmente estequiométrica de un compuesto de cada uno de Bi, K, Ti, K y Pb;

(A2) moler la suspensión;
Y la etapa (B) puede ser

(B1) secar la suspensión para producir el polvo molido.

La etapa (E) puede ser sinterización escalonada o interválica. Preferentemente, la etapa (E) incluye calentamiento escalonado o interválico y enfriamiento escalonado o interválico.

La etapa (E) se puede llevar a cabo en presencia de un adyuvante de sinterización. La presencia de un adyuvante de sinterización favorece la densificación. El adyuvante de sinterización puede ser CuO_2 .

La etapa (D) puede incluir la molienda del óxido metálico mixto. La etapa (D) puede incluir la peletización del óxido metálico mixto.

Visto desde otro aspecto más, la presente invención proporciona el uso de una cerámica como se ha definido anteriormente en un dispositivo piezoeléctrico.

Preferentemente, en el uso de acuerdo con la invención, el dispositivo piezoeléctrico puede funcionar a una temperatura superior a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

El dispositivo piezoeléctrico puede ser un actuador, un sensor o un transformador piezoeléctrico. Por ejemplo, el dispositivo piezoeléctrico puede ser un sensor de vapor industrial.

Preferentemente, en el uso de acuerdo con la invención, el dispositivo piezoeléctrico se despliega en un motor aeroespacial.

La presente invención se describirá ahora en un sentido no limitante con referencia a los Ejemplos y las figuras adjuntas en las que:

Figura 1: Gráfica de densidad teórica frente a densidad medida de soluciones sólidas de $x\text{KBT} - 1-x\text{BF}$ en la que $x = 0,1$ a $0,9$;

Figura 2: Patrones de difracción de rayos X de soluciones sólidas de $x\text{KBT} - 1-x\text{BF}$ en la que $x = 0,1$ a $0,6$;

Figura 3: Gráficas de permeabilidad frente a temperatura para soluciones sólidas de $x\text{KBT} - 1-x\text{BF}$, en la que $x = 0,4, 0,5$ y $0,6$;

Figura 4: Punto de Curie de soluciones sólidas de $x\text{KBT} - 1-x\text{BF}$ en función de la composición;

Figura 5: Respuesta de campo de deformación para diversas soluciones sólidas de $x\text{KBT} - 1-x\text{BF}$;

Figura 6: Constante dieléctrica a temperatura ambiente de soluciones sólidas de $x\text{KBT} - 1-x\text{BF}$ en función de la composición;

Figura 7: Patrones de difracción de rayos X para $0,6\text{BiFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3 - 0,4\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3$ y $0,6\text{BiFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3 - 0,4\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3$;

Figura 8: Diagrama de campo de deformación para $0,6\text{BiFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3 - 0,4\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3$;

Figura 9: Patrones de difracción de rayos X para (a) $0,475\text{BF} - 0,45\text{KBT} - 0,075\text{PT}$, (b) $0,55\text{BF} - 0,3\text{KBT} - 0,15\text{PT}$ y (c) $0,625\text{BF} - 0,15\text{KBT} - 0,225\text{PT}$;

Figura 10: Bucle de campo de polarización para $0,55\text{BF} - 0,3\text{KBT} - 0,15\text{PT}$ recogido a $0,1\text{ Hz}$ y temperatura ambiente;

Figura 11: Bucle de campo de deformación bipolar para $0,55\text{BF} - 0,3\text{KBT} - 0,15\text{PT}$ recogido a $0,1\text{ Hz}$ y temperatura ambiente;

Figura 12: Bucle de campo de deformación unipolar para $0,55\text{BF} - 0,3\text{KBT} - 0,15\text{PT}$ recogido a $0,1\text{ Hz}$ y temperatura ambiente; y

Figura 13: Gráficas de permeabilidad frente a temperatura para 0,55 BF - 0,3 KBT - 0,15 PT (marcado 0,15PZT) y 0,625 BF - 0,15 KBT - 0,225 (marcado 0,225PT).

Ejemplo 1 (comparativo)

5

Proceso experimental

Una muestra de la solución sólida de $x(\text{Bi}_a\text{K}_{1-a})\text{TiO}_3 - (1-x)\text{BiFeO}_3$ se sintetizó usando un proceso de óxido mixto en cada una de nueve composiciones en las que $x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8$ y $0,9$ respectivamente. Se prepararon composiciones de punto final en las que $x = 0$ y $x = 1$ con fines comparativos. Las composiciones formales fueron:

10

- $x = 0,1$ 0,9BiFeO₃ - 0,1 (Bi_{0,5}K_{0,5})TiO₃
- $x = 0,2$ 0,8BiFeO₃ - 0,2 (Bi_{0,5}K_{0,5})TiO₃
- $x = 0,3$ 0,7BiFeO₃ - 0,3 (Bi_{0,5}K_{0,5})TiO₃
- $x = 0,4$ 0,6BiFeO₃ - 0,4 (Bi_{0,5}K_{0,5})TiO₃
- $x = 0,5$ 0,5BiFeO₃ - 0,5 (Bi_{0,5}K_{0,5})TiO₃
- $x = 0,6$ 0,4BiFeO₃ - 0,6 (Bi_{0,5}K_{0,5})TiO₃
- $x = 0,7$ 0,3BiFeO₃ - 0,7 (Bi_{0,5}K_{0,5})TiO₃
- $x = 0,8$ 0,2BiFeO₃ - 0,8 (Bi_{0,5}K_{0,5})TiO₃
- $x = 0,9$ 0,1BiFeO₃ - 0,9 (Bi_{0,5}K_{0,5})TiO₃

15

Los polvos precursores (Bi₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ y K₂CO₃ del 99,9 % de pureza, Sigma-Aldrich) se secaron a 130 °C durante 24 horas para eliminar cualquier humedad y permitir un pesaje preciso. Los polvos se pesaron en las proporciones correctas para fabricar los óxidos diana enumerados anteriormente (véase la Tabla 1) y se molieron en molino de bolas con perlas de zirconia estabilizadas con itria en 2-propanol durante 17 horas. La suspensión resultante se secó bajo lámparas de calor mientras se agitaba y se tamizó a través de gasa de malla de nailon de 300 micrómetros.

20

Tabla 1

Composición (x)	Peso de Bi ₂ O ₃ (g)	Peso de Fe ₂ O ₃ (g)	Peso de K ₂ CO ₃ (g)	Peso de TiO ₂ (g)	Peso total (g)	Peso total - CO ₂ (g)
0	148,593	51,047	0	0	200	200
0,1	145,837	47,349	2,277	5,263	200,725	200
0,2	142,524	43,417	4,697	10,858	201,496	200
0,3	138,995	39,229	7,275	16,818	202,317	200
0,4	135,228	34,758	10,0273	23,179	203,193	200
0,5	131,199	29,976	12,971	29,985	204,130	200
0,6	126,878	24,847	16,128	37,282	205,136	200
0,7	122,235	19,334	19,522	45,126	206,217	200
0,8	117,228	13,392	23,180	53,581	207,381	200
0,9	111,816	6,967	27,135	62,723	208,641	200
1,0	105,946	0	31,424	72,637	210,007	200

25

La mezcla de polvos molidos y secos se calcinó en crisoles de alúmina cubiertos para inducir una reacción química para producir la fase de perovskita deseada. El programa de temperatura para esta etapa fue: calentamiento a 150 °C/hora a 800 °C, reposo a 800 °C durante 4 horas y enfriamiento a 300 °C/hora a temperatura ambiente.

30

El polvo se tamizó a través de una malla de 300 micrómetros y se molió como se ha descrito anteriormente. El polvo se convirtió entonces en gránulos cargando 0,6 g en un troquel de 10 mm ajustado para ser prensado a 50 MPa.

35

Se sometieron a ensayo temperaturas de sinterización de 850 °C, 950 °C, 975 °C, 1000 °C, 1040 °C y 1050 °C con el fin de conseguir cerámicas de alta densidad. El calentamiento se llevó a cabo a 50 °C/hora a 600 °C y a continuación a 300 °C/hora hasta la temperatura de sinterización deseada. El enfriamiento a partir de la temperatura de sinterización se llevó a cabo a 150 °C/hora a 600 °C y después a 300 °C/hora a temperatura ambiente. Se utilizó una velocidad de enfriamiento menor para minimizar el choque térmico.

Resultados

40

Las temperaturas óptimas de sinterización y las densidades resultantes se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Composición	Temperatura de sinterización óptima/°C	Densidad/g cm ⁻³
x = 0,1	975	7,5
x = 0,2	975	7,2
x = 0,3	1000	7,1
x = 0,4	1000	6,4
x = 0,5	1040	6,8
x = 0,6	1025	6,4

La densidad también se muestra en la Figura 1 con respecto a la densidad teórica calculada a partir del análisis de difracción de rayos X.

5 Se realizó un análisis de difracción de rayos X sobre los granúlos sinterizados para confirmar la estructura cristalina. El resultado de este análisis se muestra en la Figura 2. Una interpretación de la Figura 2 muestra que todas las composiciones tienen una sola fase de simetría romboédrica. No hay fases secundarias, no perovskitas deletéreas.

10 El punto de Curie es la temperatura a la cual un material ferroeléctrico se transforma a paraeléctrico. En el presente sistema xKBT - 1-xBF, esto ocurre con la transición de una estructura romboédrica polar a una estructura cúbica no polar y se midió trazando la permitividad relativa frente a la temperatura (véase Figura 3). Un máximo en la curva de permitividad relativa frente a la temperatura indica el punto de Curie. El punto de Curie de las composiciones x = 0,1 a 0,4 es tal que no se pudo encontrar un pico usando esta técnica (es decir, el punto de Curie es aproximadamente > 600 °C).

15 Con el fin de determinar el punto de Curie de las composiciones x = 0,3 y 0,4, se estudió la estructura cristalina en función de la temperatura. Esto mostró que la composición x = 0,3 tiene un punto de Curie de 720 °C y la composición x = 0,4 tiene un punto de Curie de 700 °C.

20 A partir del punto de Curie conocido de BiFeO₃, se supone que el punto de Curie para las composiciones x = 0,1 y 0,2 está entre 720 y 820 °C. Sin embargo, a estas temperaturas, K₂O y Bi₂O₃ se vuelven volátiles y la composición se modifica. Los datos se muestran en la Figura 4.

25 La actividad piezoeléctrica de las diversas composiciones se muestra en la Figura 5. La composición x = 0,6 muestra la actividad piezoeléctrica óptima.

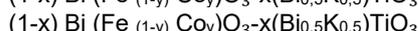
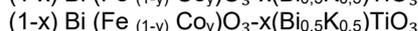
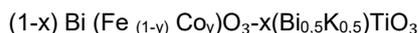
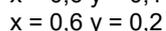
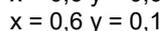
30 Cuando se excita en el mismo campo de excitación (7,5 kV·mm⁻¹), la actividad piezoeléctrica (definida como la deformación máxima/campo eléctrico máximo) para cada composición se muestra en la Tabla 3. No se generó deformación para la composición x = 0,1 a este campo eléctrico.

Tabla 3

Composición	Actividad piezoeléctrica/pm V ⁻¹
x = 0,6	330
x = 0,5	130
x = 0,4	90
x = 0,3	45
x = 0,2	25
x = 0,1	-

35 La Figura 6 muestra la constante dieléctrica a temperatura ambiente en función de la composición.

Ejemplo 2 (comparativo)



40 Los polvos precursores (Bi₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, K₂CO₃ y CoO del 99,9 % de pureza, Sigma-Aldrich) se secaron a 130 °C durante 24 horas con el fin de eliminar cualquier humedad y permitir un pesaje preciso. Los polvos se pesaron en las proporciones correctas para fabricar los óxidos diana enumerados a continuación (véase la Tabla 4) y se molieron con molino de bolas de zirconia estabilizada con itria en 2-propanol durante 17 horas. La suspensión resultante se secó bajo lámparas de calor mientras se agitaba y se tamizó a través de gasa de malla de nailon de 300 micrómetros.

45

Tabla 4

Composición (y)	Peso de Bi ₂ O ₃ (g)	Peso de Fe ₂ O ₃ (g)	Peso de K ₂ CO ₃ (g)	Peso de TiO ₂ (g)	Peso de CoO (g)	Peso total (g)	Peso total - CO ₂ (g)
0,05 (5 % de cobalto)	126,928	23,614	16,135	37,295	1,167	205,1378	200
0,10 (10 % de cobalto)	126,976	22,380	16,140	37,309	2,334	205,140	200
0,2 (20 % de cobalto)	127,074	19,908	16,153	37,338	4,671	205,1437	200

5 Las mezclas de polvos secos molidos se calcinaron en crisoles de alúmina cubiertos para inducir una reacción química y producir la fase de perovskita deseada. El programa de temperatura para esta etapa fue: calentamiento a 150 °C/hora a 800 °C durante 4 horas y enfriamiento a 300 °C/hora a temperatura ambiente.

10 El polvo se tamizó de nuevo a través de una malla de 300 µm y se molió como se ha descrito anteriormente con el 1 % en peso de aglutinante Glascol HA40 y se tamizó durante un tiempo final. El polvo se transformó luego en gránulos cargando 0,6 g en un troquel de 10 mm de diámetro y se comprimió a 30 MPa durante 5 minutos. Los gránulos se prensaron entonces isostáticamente en frío durante cinco minutos a 350 MPa.

15 Se intentaron temperaturas de sinterización de 1000 °C y 1025 °C con el fin de obtener cerámicas de alta densidad. El régimen de sinterización fue el siguiente: 50 °C/hora a 600 °C y después a 300 °C/hora hasta las temperaturas de sinterización descritas anteriormente. El enfriamiento a partir de la temperatura de sinterización se llevó a cabo a 150 °C/hora a 600 °C y después a 300 °C/hora hasta temperatura ambiente. Las tasas de enfriamiento fueron menores para minimizar el choque térmico.

20 Antes del análisis de densidad y de difracción de rayos X, los gránulos se molieron planos y paralelos a 1 mm de espesor.

Antes de realizar ensayos eléctricos tales como bucles de campo de deformación y análisis de permitividad frente a la temperatura, los gránulos se molieron planos y paralelos a 0,3 mm.

Resultados

25 La Figura 7 muestra patrones de difracción de rayos X para 0,6BiFe_{0,9}Co_{0,1}O₃ - 0,4Bi_{1/2}K_{1/2}TiO₃ y 0,6BiFe_{0,8}Co_{0,2}O₃ - 0,4Bi_{1/2}K_{1/2}TiO₃. Los patrones son para perovskita monofásica y no mostraron fases secundarias no perovskitas.

30 La respuesta tensión/campo eléctrico para la composición x = 0,6, y = 0,2 se muestra en la Figura 8. Usando un campo eléctrico aplicado de 4 kV mm⁻¹, se generó una deformación del 0,44 % con un campo alto d₃₃ = 1100 pm V⁻¹ que es muy superior al observado en PZT.

Ejemplo 3

35 Una muestra de la solución sólida de x(Bi_aK_{1-a})TiO₃ - y(BiFeO₃) - (1-xy) PbTiO₃ se sintetizó usando el proceso de óxido mixto que se describe en los ejemplos anteriores en cada una de las siguientes composiciones

- 0,475BF - 0,45KBT - 0,075PT
- 0,55BF - 0,3KBT - 0,15PT
- 0,625BF - 0,15KBT - 0,225PT

Los polvos se pesaron en las proporciones correctas para fabricar estos óxidos diana (véase la Tabla 5).

Tabla 5

Composición	Peso de Bi ₂ O ₃ (g)	Peso de Fe ₂ O ₃ (g)	Peso de K ₂ CO ₃ (g)	Peso de TiO ₂ (g)	Peso de PbO (g)	Peso total (g)	Peso total - CO ₂ (g)
0,475BF - 0,45KBT - 0,075PT	120,680	28,064	11,505	31,027	12,387	203,663	200
0,55BF - 0,3KBT - 0,15PT	115,058	30,982	7,133	25,356	23,620	202,329	200
0,625 BF - 0,15KBT - 0,225PT	109,937	33,640	3,494	20,189	33,853	201,113	200

45 Los datos de difracción de rayos X se dan en la Figura 9.

Resultados

La Tabla 6 muestra la densidad y la temperatura de sinterización para las tres composiciones.

5

Tabla 6

Composición	Temperatura de sinterización (°C)	Densidad (kg/m3)	T _c (°C)
0,475BF - 0,45KBT0,075PT	1045	7000	-
0,55 BF - 0,3 KBT - 0,15 PT	1035	7250	525
0,625 BF - 0,15 KBT - 0,225	1025	7300	590

La Figura 10 es un bucle de campo de polarización para 0,55 BF - 0,3 KBT - 0,15 PT recogido a 0,1 Hz y temperatura ambiente. La polarización remanente y el campo coercitivo son similares a los observados en PZT.

10 La Figura 11 es un circuito de campo de deformación bipolar para 0,55 BF - 0,3 KBT - 0,15 PT recogido a 0,1 Hz y temperatura ambiente. La deformación total entre picos es > 0,7 %.

15 La Figura 12 es un bucle de campo de deformación unipolar para 0,55 BF - 0,3 KBT - 0,15 PT recogido a 0,1 Hz y temperatura ambiente. La deformación total supera el 0,43 % a 7,5 kV/mm. El campo alto d₃₃ (tensión máxima/campo máximo) es 575 pmV⁻¹.

20 La Figura 13 ilustra las gráficas de permitividad frente a la temperatura para 0,55 BF - 0,3 KBT - 0,15 PT (marcado a 0,15PT) y 0,625 BF - 0,15 KBT - 0,225 (marcado 0,225PT). A partir de la constante dieléctrica máxima, las temperaturas de transición ferroeléctrica-paraeléctrica inferidas son de 520 °C y 590 °C, respectivamente. Los datos se recogieron durante el enfriamiento desde alta temperatura a una frecuencia de 100 kHz.

Sumario

25 La composición 0,55 BF - 0,3 KBT - 0,15 PT presenta un campo alto d₃₃ de 575 pm V⁻¹ que es más alto que la mayoría de los materiales PZT comerciales duros y una T_c de 525 (PZT máx = 350). Además, la densidad es inferior a la de PZT (normalmente de 7700 a 7900) que puede ser útil para algunas aplicaciones. La deformación total (tanto bipolar como unipolar) supera la exhibida por los materiales convencionales basados en PZT.

REIVINDICACIONES

1. Una cerámica que comprende una solución sólida de fórmula:



en la que

10
$$\begin{aligned} 0,4 &\leq a \leq 0,6; \\ 0 &< x < 1; \\ 0 &< y < 1; \\ 0 &< z \leq 0,5; \text{ y} \\ x + y + z &= 1, \end{aligned}$$

15 en la que la cerámica está sustancialmente libre de fases no de perovskita.

2. Una cerámica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que $0 < z \leq 0,3$.

20 3. Una cerámica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una o más fases de perovskita seleccionadas del grupo que consiste en $(\text{Bi}_a\text{K}_{1-a})\text{TiO}_3$, BiTiO_3 , KTiO_3 , BiFeO_3 y PbTiO_3 .

4. Una cerámica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la solución sólida tiene dos del grupo que consiste en una fase romboédrica, una fase monoclínica, una fase ortorrómbica y una fase tetragonal.

25 5. Una cerámica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que x se encuentra en el intervalo de 0,7 a 0,9.

6. Una cerámica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que x se encuentra en el intervalo de 0,1 a 0,4.

30 7. Una cerámica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que x se encuentra en el intervalo de 0,5 a 0,6.

8. Una cerámica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que a es 0,50.

35 9. Una cerámica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en la solución sólida Bi y/o K están sustituidos con un dopante metálico de sitio A seleccionado del grupo que consiste en Li, Na, Ca, Sr, Ba y un metal de las tierras raras.

40 10. Una cerámica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en la solución sólida Fe y/o Ti están sustituidos con un dopante metálico de sitio B que tiene una valencia mayor que la valencia del metal que sustituye o tiene una valencia mixta.

45 11. Una cerámica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en la solución sólida Fe y/o Ti están sustituidos con un dopante metálico de sitio B seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr, W, Nb, V, Ta, Mo y Mn.

50 12. Una cerámica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en la solución sólida Fe y/o Ti están sustituidos con un dopante metálico de sitio B seleccionado del grupo que consiste en Ti, Fe, Co y Ni.

13. Una cerámica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se puede obtener mediante un proceso que comprende:

- 55 (A) preparar una mezcla íntima de una cantidad sustancialmente estequiométrica de un compuesto de cada uno de Bi, K, Ti, Fe y Pb;
 (B) convertir la mezcla íntima en un polvo íntimo;
 (C) inducir una reacción en el polvo íntimo para producir un óxido metálico mixto;
 (D) manipular el óxido metálico mixto en una forma sinterizable; y
 (E) sinterizar la forma sinterizable del óxido metálico mixto para producir la cerámica.

60 14. Un proceso para preparar una cerámica como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende:

- 65 (A) preparar una mezcla íntima de una cantidad sustancialmente estequiométrica de un compuesto de cada uno de Bi, K, Ti, Fe y Pb;
 (B) convertir la mezcla íntima en un polvo íntimo;

- (C) inducir una reacción en el polvo íntimo para producir un óxido metálico mixto;
- (D) manipular el óxido metálico mixto en una forma sinterizable; y
- (E) sinterizar la forma sinterizable del óxido metálico mixto para producir la cerámica.

5 15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14 en el que en la etapa (A) la cantidad sustancialmente estequiométrica del compuesto de cada uno de Bi, K, Ti, Fe y Pb se expresa por la fórmula de composición:



10 en la que:

- 15 B es un dopante metálico de sitio B;
- b se encuentra en el intervalo de 0,4 a 0,6;
- c se encuentra en el intervalo de 0,4 a 0,6;
- d se encuentra en el intervalo de 0 a 0,5; y
- x, y y z son como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

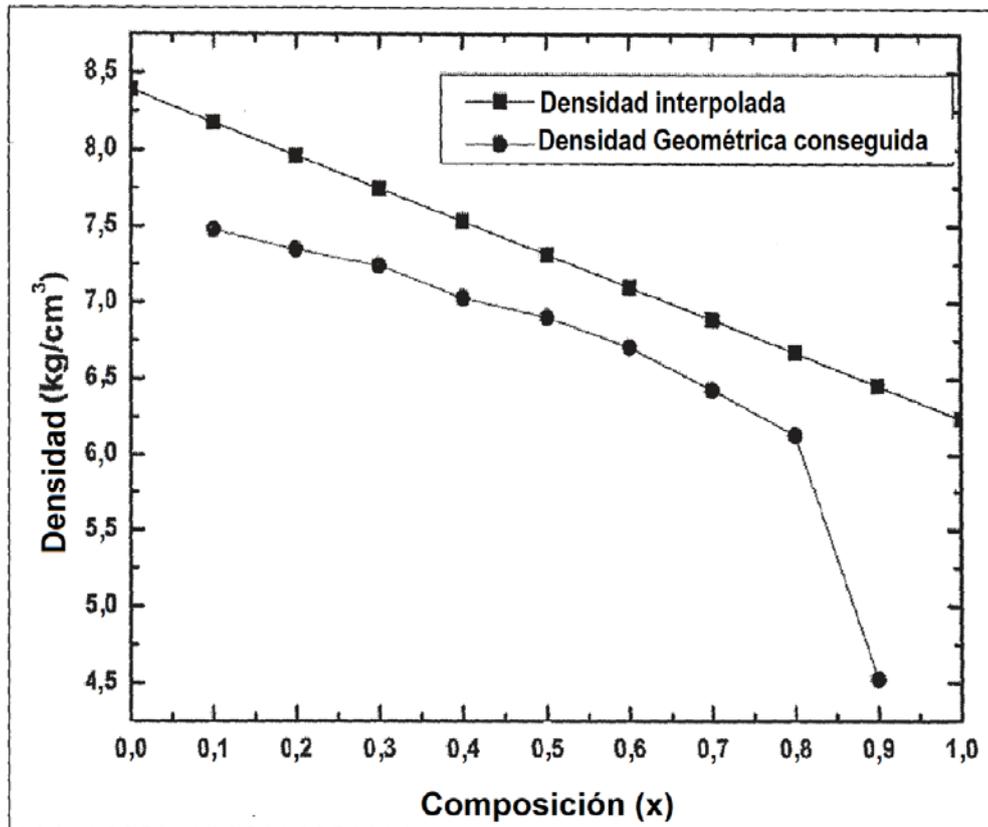


Figura 1

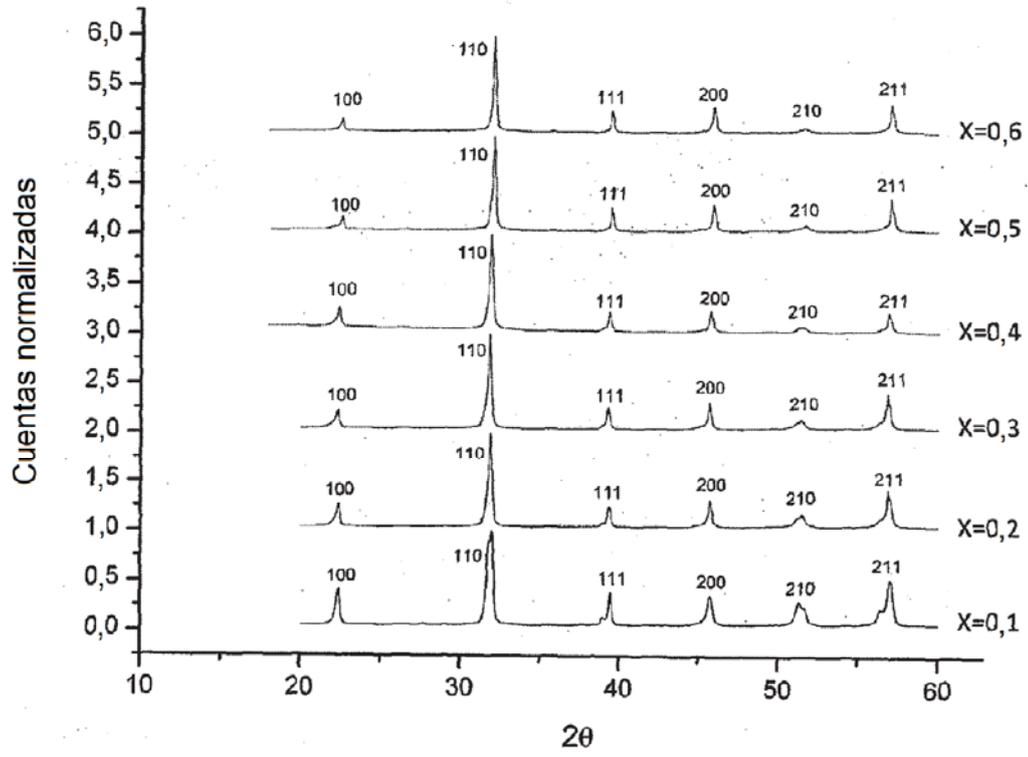


Figura 2

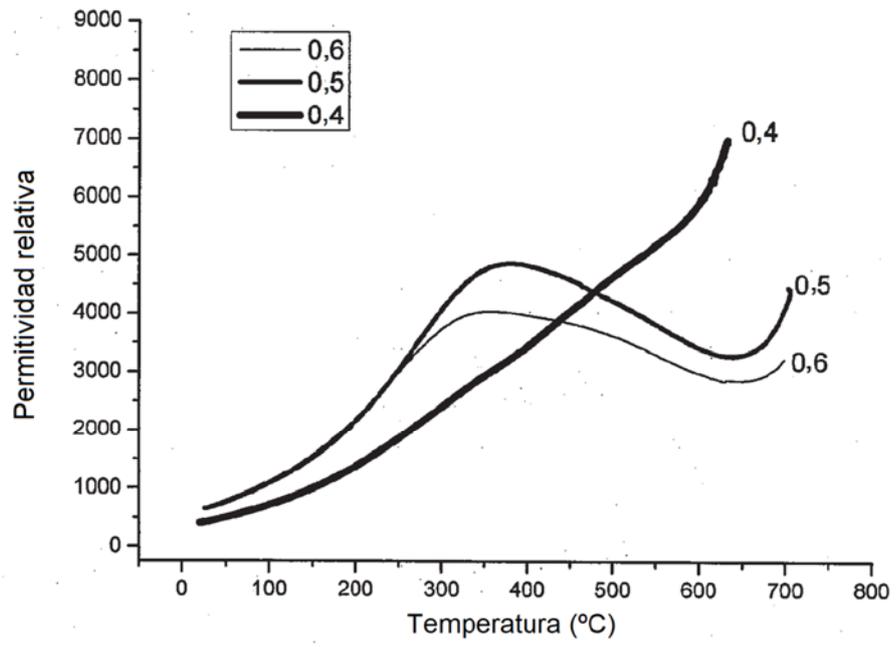
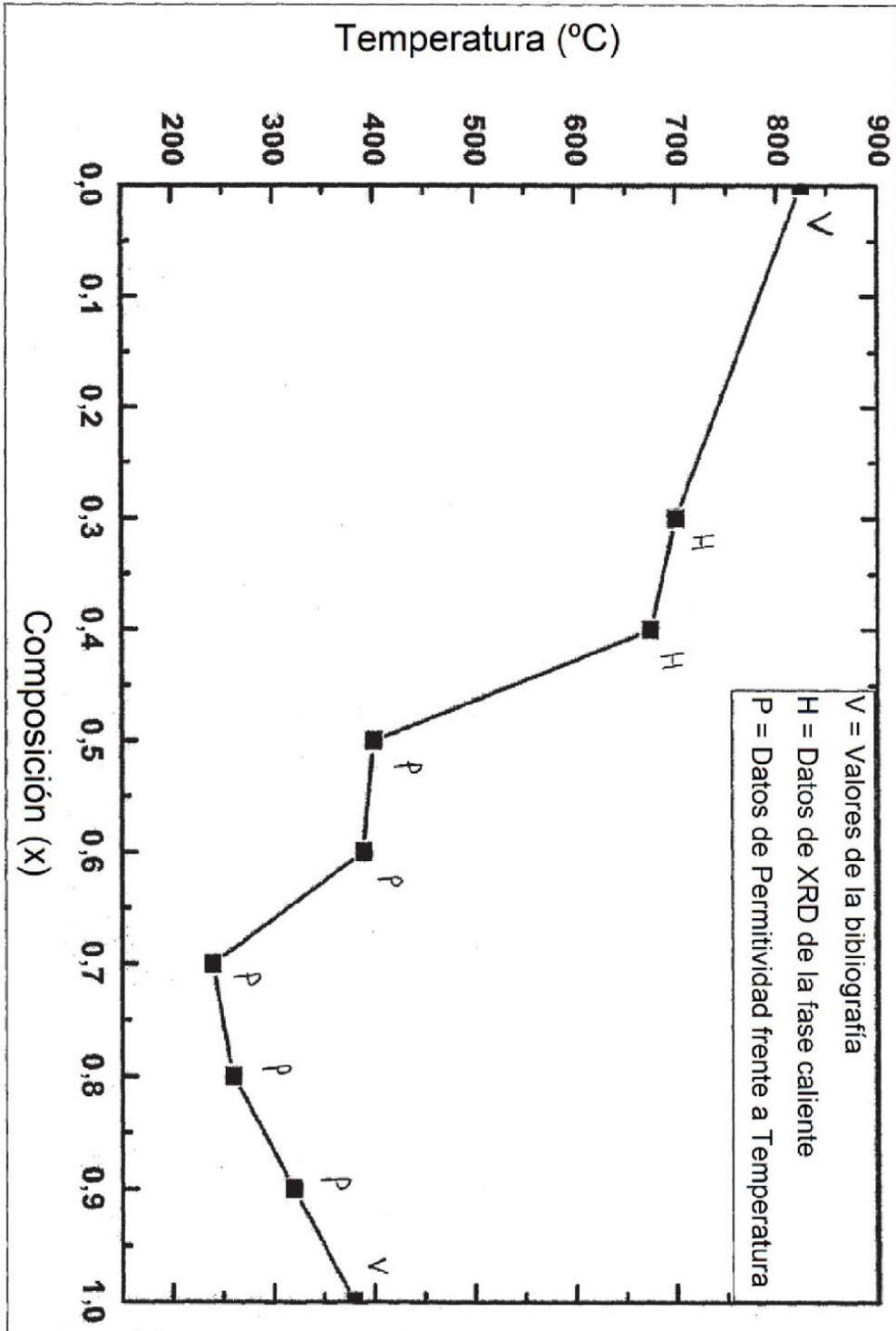


Figura 3

Figura 4



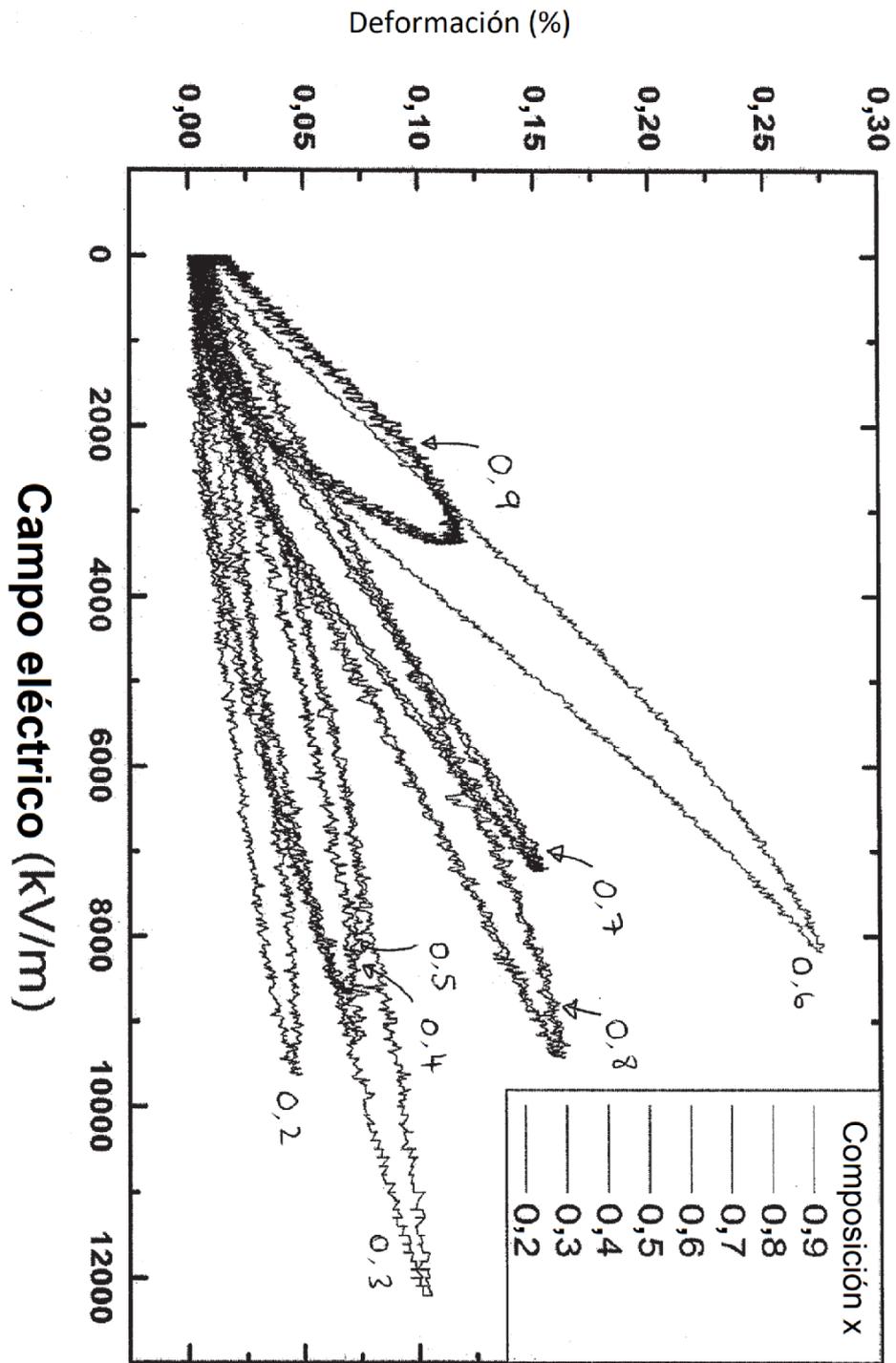


Figura 5

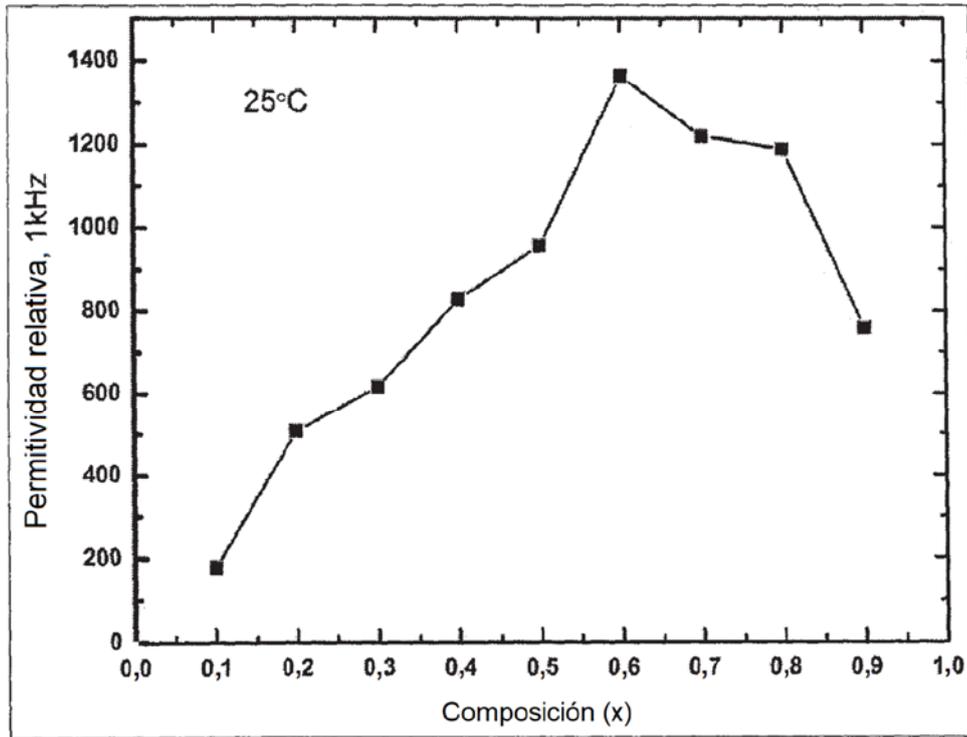


Figura 6

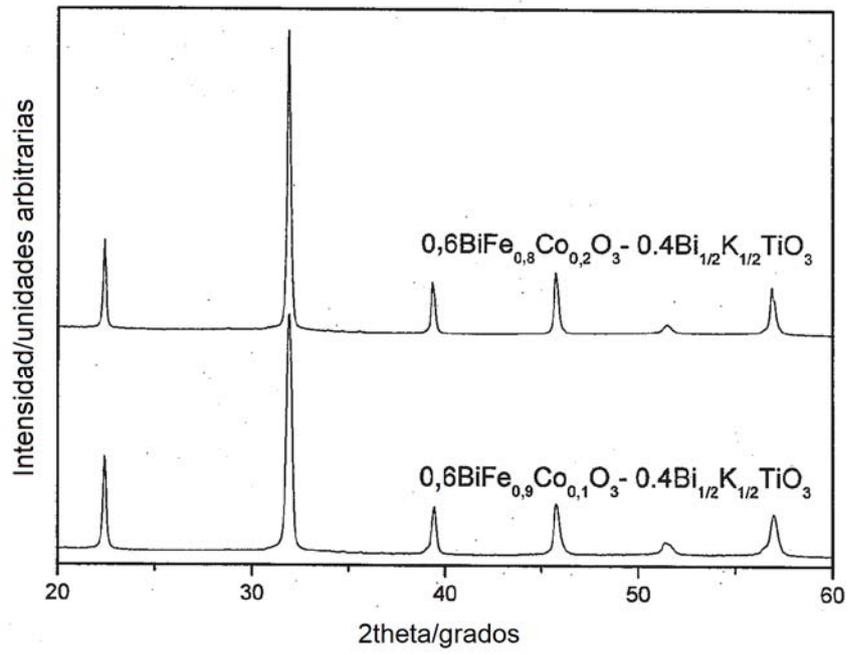


Figura 7

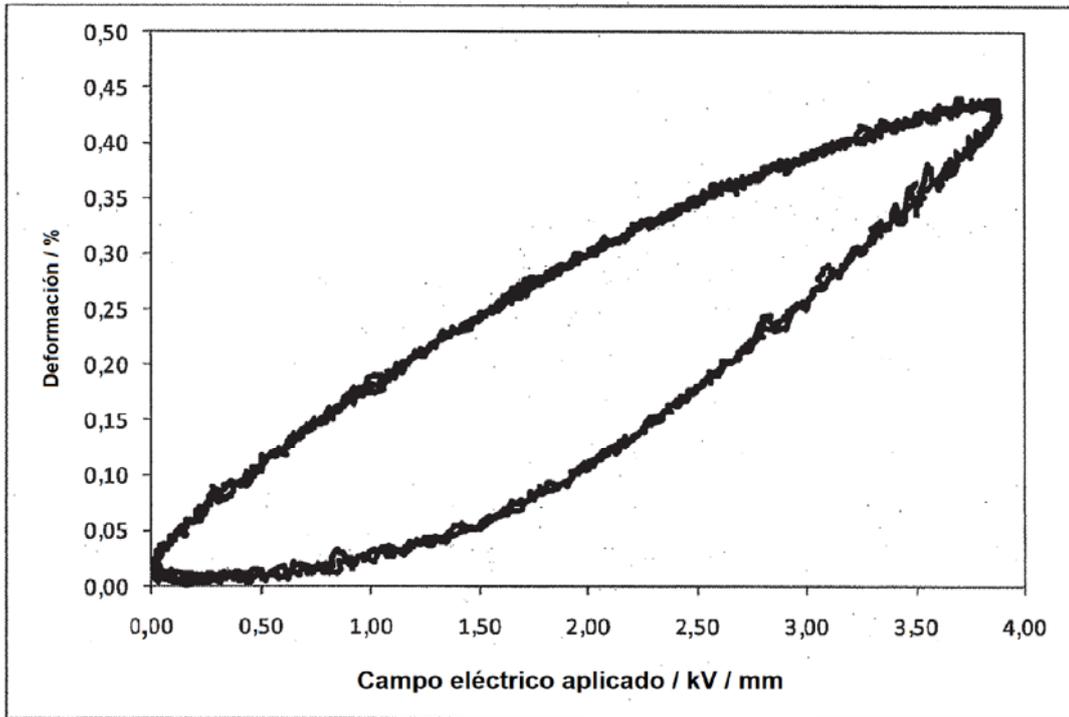
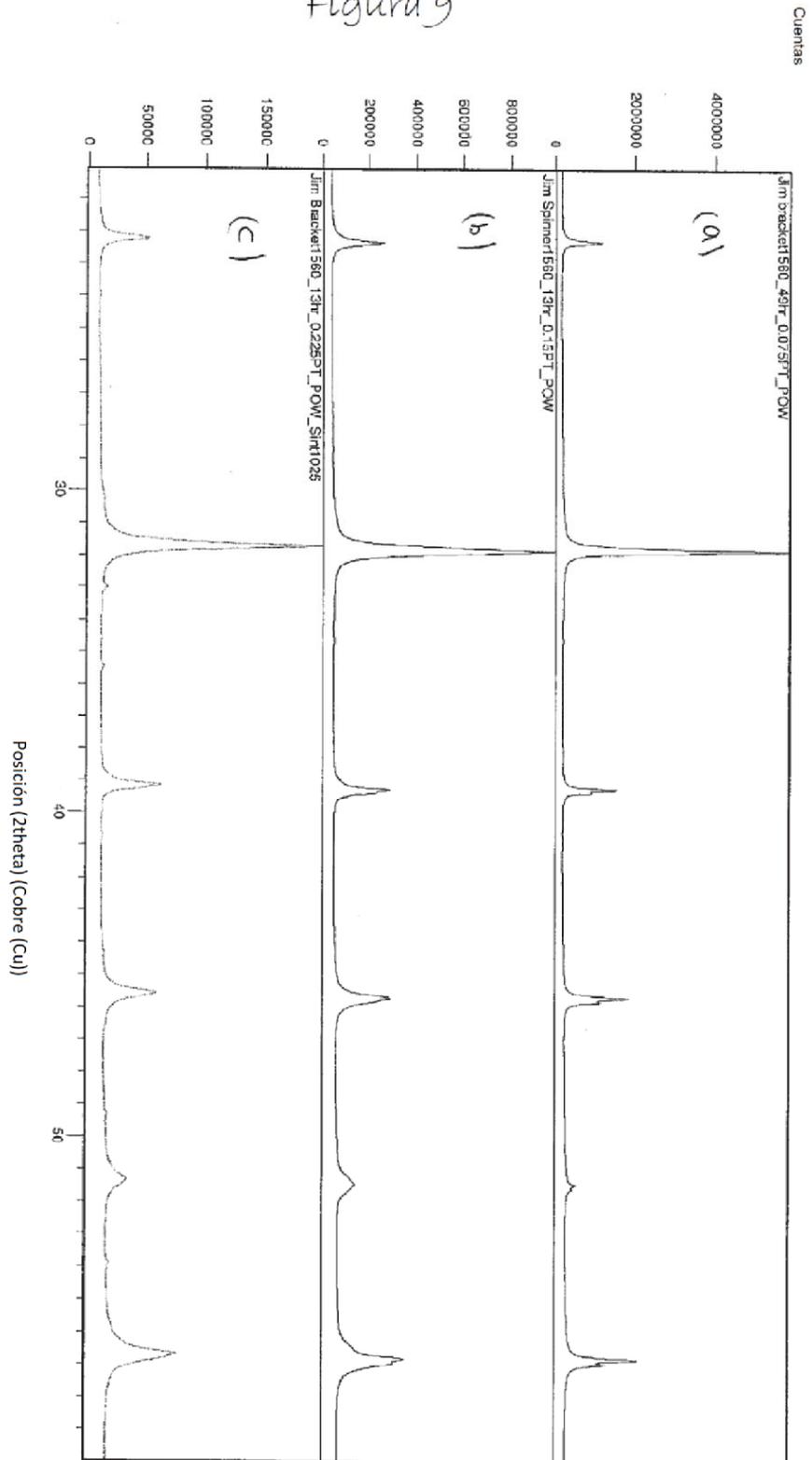


Figura 8

Figura 9



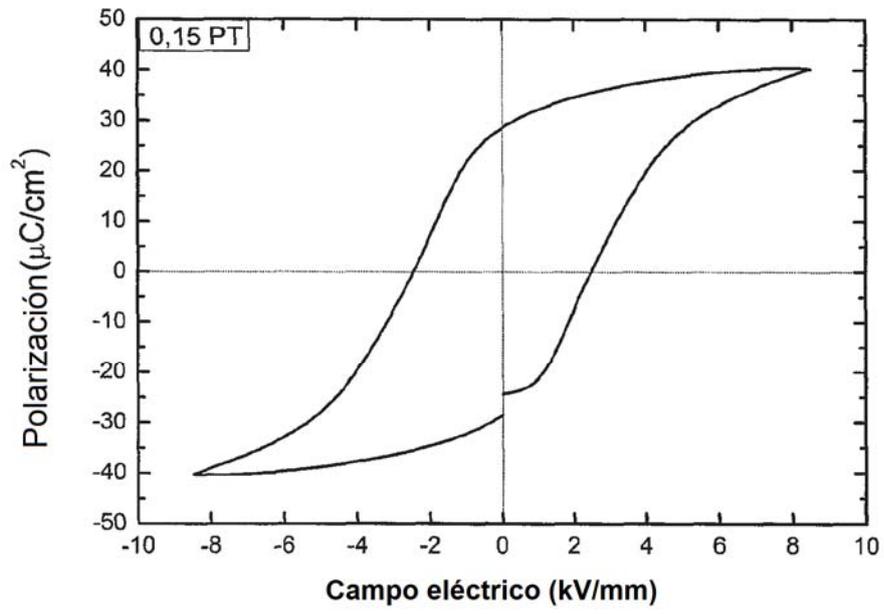


Figura 10

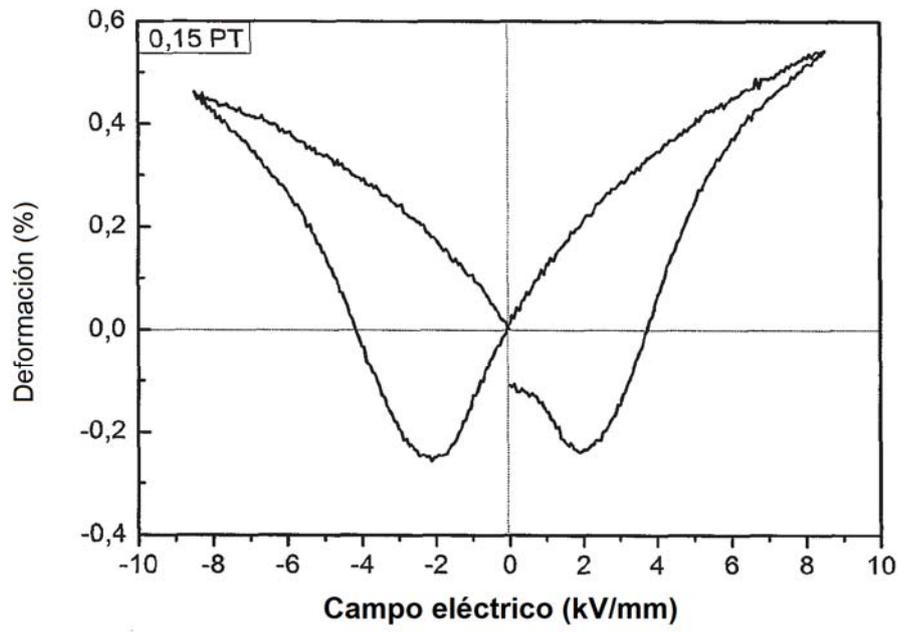


Figura 11

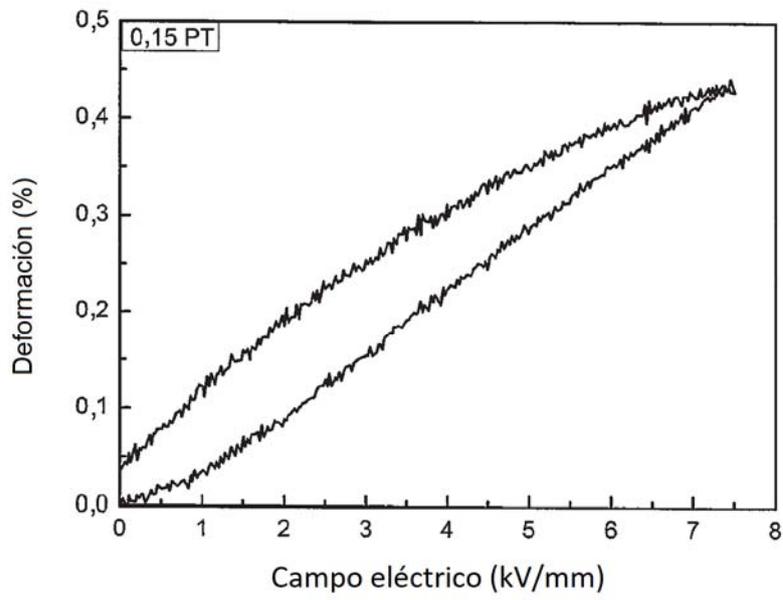


Figura 12

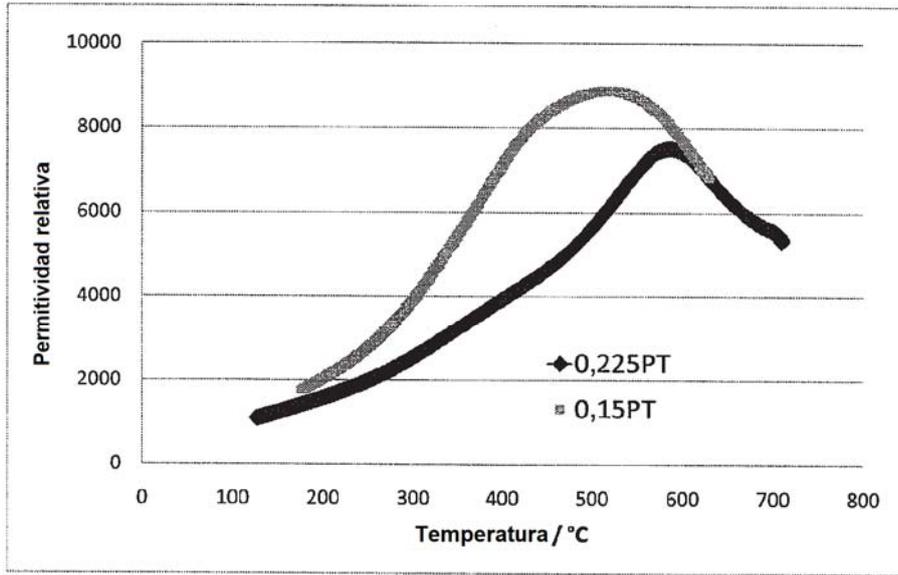


Figura 13