

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 441**

51 Int. Cl.:

C04B 35/626 (2006.01)

C04B 35/462 (2006.01)

C04B 35/495 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.08.2016 PCT/EP2016/068877**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.02.2017 WO17025505**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.08.2016 E 16748123 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019 EP 3331840**

54 Título: **Producción de piezocerámicas libres de plomo en ambiente acuoso**

30 Prioridad:

07.08.2015 DE 102015215124

18.12.2015 DE 102015226082

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

16.03.2020

73 Titular/es:

CERAMTEC GMBH (100.0%)

CeramTec-Platz 1-9

73207 Plochingen, DE

72 Inventor/es:

**SCHREINER, HANS-JÜRGEN;
EINHELLINGER-MÜLLER, TANJA y
ASSMANN, FRIEDERIKE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 748 441 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

Producción de piezocerámicas libres de plomo en ambiente acuoso

La presente invención hace referencia a un procedimiento para producir materiales cerámicos con propiedades piezoeléctricas en agentes de suspensión mayormente acuosos.

5 En el estado de la técnica se conoce un procedimiento para producir materiales cerámicos piezoeléctricos, en el cual se utilizan agentes de suspensión orgánicos. Las dispersiones acuosas ya se conocen en la producción de materiales cerámicos piezoeléctricos, como por ejemplo en materiales cerámicos de titanato de bismuto- sodio (BNT) o de titanato de bismuto-sodio-titanato de bario (BNT-BT).

10 Ewais et al., JEurCeramSoc 20 (2010) 3425-3434 se ocupan de materiales cerámicos PZT, es decir, de un material cerámico que contiene plomo, cuyos materiales iniciales no son solubles en agua. En este caso, se utiliza un gel para formar una barbotina y para el moldeado subsiguiente de un cuerpo en verde. En la solicitud DE19740262 C1 se describen materiales cerámicos perovskitas. La solicitud WO2005/069396 hace referencia a materiales cerámicos que contienen plomo. En la solicitud CN1978563 se describen revestimientos para aceros de silicio.

15 La solicitud US 2011/0128665 muestra un material cerámico piezoeléctrico libre de plomo; la mezcladura y la molienda tienen lugar en disolventes orgánicos. La solicitud GB1.157.383 muestra la eliminación de agua mediante temperaturas aumentadas, es decir, mediante evaporación. En la solicitud DE19928918 igualmente se utiliza agua para producir la barbotina y para la producción subsiguiente del cuerpo en verde, en donde los componentes cerámicos no se disuelven en agua. La solicitud WO02/06184 A1 muestra un material cerámico sin plomo, cuyos materiales que deben calcinarse se mezclan en forma de polvo y se muelen.

20 La desventaja del procedimiento conocido por el estado de la técnica, con dispersiones acuosas, reside en el hecho de que durante la preparación de esas dispersiones acuosas pueden separarse componentes solubles, como por ejemplo álcalis, y segregarse durante el secado. Debido a ello se presenta el problema de que las sustancias disueltas se distribuyen de forma no homogénea en el material cerámico y, por tanto, el material cerámico presenta valores piezoeléctricos inadecuados.

25 El objeto de la presente invención consiste en desarrollar un procedimiento que no presente las desventajas mencionadas. El objeto se soluciona mediante el procedimiento según la invención para producir materiales cerámicos con propiedades piezoeléctricas, en el cual mayormente se utilizan agentes de suspensión acuosos. El material cerámico producido con propiedades piezoeléctricas preferentemente se encuentra libre de plomo; de manera especialmente preferente el material cerámico producido con propiedades piezoeléctricas es un material
30 cerámico de titanato de bismuto sodio (BNT), de titanato de bismuto de sodio - titanato de bario (BNT-BT), de niobato de potasio - sodio (KNN) o de titanato de bismuto-sodio niobato de potasio sodio (BNT-KNN) o mezclas de las mismas.

35 La presente invención hace referencia a un procedimiento según la reivindicación 1 para producir un calcinado libre de plomo para producir un material cerámico libre de plomo con propiedades piezoeléctricas, y a un procedimiento según la reivindicación 6 para producir ese material cerámico libre de plomo.

Según la invención, el procedimiento para producir materiales cerámicos con propiedades piezoeléctricas comprende la mezcladura de las materias primas, la molienda, la producción de granulado moldeado por compresión, así como pasos adicionales, como la congelación de la distribución isotrópica y un tratamiento de temperatura subsiguiente.

40 Un procedimiento según la invención para producir un elemento piezoeléctrico comprende los pasos:

- a) mezcladura de las materias primas
- b) molienda de las materias primas
- c) granulación de la mezcla molida de materias primas, por ejemplo granulación por congelación mediante pulverización
- 45 d) calcinación
- e) producción de barbotina, comprendiendo el calcinado
- f) granulación de la barbotina
- g) producción del material compactado
- h) liberación y sinterización
- 50 i) metalización y polarización

Los pasos del procedimiento de la mezclado de las materias primera y del molido se realizan en agentes de suspensión mayormente acuosos (parte de agua en el agente de suspensión > 80%, preferentemente > 90%), y una segregación de los componentes solubles, de los componentes no solubles, lo cual conduce a materiales no homogéneos, se impide mediante la conducción del proceso.

5 Según la invención, la suspensión así producida para la producción de piezocerámicas libres de plomo comprende 40 - 60 % de cerámica, preferentemente seleccionada de cerámica de titanato de bismuto-sodio (BNT), titanato de bismuto-sodio titanato de bario (BNT-BT), niobato de potasio-sodio (KNN) o titanato de bismuto-sodio niobato de potasio (BNT-KNN) o mezclas de las mismas, 40 - 60 % de agua y < 20%, preferentemente < 5% de aditivos (orgánicos).

10 La segregación de los componentes solubles, de los componentes no solubles, se impide en particular mediante una fijación de la distribución isotrópica que se encuentra presente en la suspensión acuosa y mediante la separación subsiguiente del agente de suspensión, sin que tenga lugar una descomposición ("segregación").

La fijación de la distribución isotrópica puede tener lugar por ejemplo mediante una congelación de la suspensión. Preferentemente, la congelación tiene lugar en un medio de congelación (líquido, sólido o gaseoso), cuya temperatura se encuentra por debajo de la temperatura de fusión de la suspensión. La temperatura del medio de congelación preferentemente se encuentra muy por debajo de la temperatura de fusión de la suspensión, en particular > 10 K de la temperatura de fusión de la suspensión, y posibilita una congelación rápida de la suspensión.

15 El medio de congelación se selecciona del grupo compuesto por nitrógeno líquido o gaseoso, aire líquido o gaseoso, oxígeno líquido o gaseoso, otros medios orgánicos o inorgánicos líquidos o gaseosos, preferentemente nitrógeno líquido.

20 La fijación de la distribución isotrópica mediante una variación de fase puede tener lugar también mediante una congelación de la suspensión con métodos físicos, como variaciones presión, medios sólidos o métodos similares. La fijación puede tener lugar también mediante un proceso de gelación, u otros; por ejemplo mediante una variación del valor pH (potencial zeta). Por otra parte, también es posible que la fijación tenga lugar mediante floculación, por ejemplo mediante una variación del valor pH (potencial zeta), de la dispersión. También es posible agregar uno o varios aditivos para lograr la fijación.

25 La separación del agente de suspensión, según la invención, se realiza excluyendo fuerzas capilares y sin que se produzca una fase líquida notable, debido a lo cual se mantiene la distribución congelada. La separación del agente de suspensión, de manera preferente, tiene lugar mediante la sublimación del agente de suspensión mayormente acuoso, hasta una humedad residual reducida, determinada (< 5%, preferentemente < 3%), bajo condiciones de presión (< 1bar, preferentemente < 100 mbar)/ de temperatura adecuadas.

30 En una forma de realización preferente de la exposición según la invención, la congelación tiene lugar mediante la inyección en un medio de congelación, preferentemente nitrógeno líquido, debido a lo cual se produce al mismo tiempo un proto-granulado. Ese proto-granulado, mediante liofilización, se transforma en un granulado que puede ser procesado de forma posterior.

35 No obstante, la separación del agente de suspensión puede tener lugar también mediante un proceso químico, por ejemplo mediante descomposición.

40 La conversión de la distribución fijada en el material cerámico piezoelectrico deseado se alcanza mediante un proceso de reacción. Ese proceso de reacción es preferentemente un tratamiento de temperatura (calcinación / procedimiento de óxidos mixtos) de la distribución fijada, debido a lo cual se forma un calcinado.

45 A partir del calcinado así formado puede producirse un polvo que puede moldearse por compresión. Para ello, en primer lugar se produce una barbotina. Según la invención, la suspensión así producida para la producción de piezocerámicas libres de plomo comprende 40 - 60 % de cerámica, preferentemente seleccionada de cerámica de titanato de bismuto-sodio (BNT), titanato de bismuto-sodio titanato de bario (BNT-BT), niobato de potasio-sodio (KNN) o titanato de bismuto-sodio niobato de potasio (BNT-KNN) o mezclas de las mismas, 40 - 60 % de agua y < 20%, preferentemente < 5% de aditivos (orgánicos).

50 A partir de la barbotina, mediante secado por pulverización o mediante otros procedimientos de granulación, se produce un polvo. Un procedimiento de granulación de esa clase para producir un polvo que puede moldearse por compresión a partir del calcinado es preferentemente la granulación por congelación mediante pulverización o el secado por pulverización.

A continuación, el procedimiento según la invención se explica en el Ejemplo 1 de la producción de un material cerámico de titanato de bismuto - sodio titanato de bario (BNT-BT), sin que el mismo pueda limitar la invención.

Ejemplo 1:

El procedimiento se realiza mediante los siguientes pasos del procedimiento:

1) Producción de la suspensión de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$

5 En un recipiente se pesaron Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , TiO_2 , agua y bolas para moler. A continuación, esa suspensión fue homogeneizada, así como desaglomerada.

2) Granulación por congelación mediante pulverización de la suspensión de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$

10 La suspensión cerámica se pulverizó en cápsulas llenadas con nitrógeno líquido, congelándose así de forma rápida. El suministro de barbotina tuvo lugar mediante una conexión con tubos flexibles, sobre el depósito de almacenamiento. Las cápsulas de producto fueron llenadas con nitrógeno líquido al inicio de cada proceso de pulverización. Debido a la evaporación del nitrógeno líquido, el nivel de llenado entre las unidades de pulverización se controló de forma regular y eventualmente se agregó nitrógeno de forma posterior. Lo mencionado fue de utilidad para asegurar un cubrimiento continuo de las pequeñas gotas congeladas con nitrógeno líquido, impidiendo con ello una nueva fusión de la barbotina. Después del proceso de pulverización, las cápsulas de producto con las pequeñas gotas de barbotina congeladas y el nitrógeno líquido se colocaron en un liofilizador. Tan pronto como el nitrógeno líquido se hubo evaporado completamente, hasta residuos reducidos, comenzó el proceso de liofilización, es decir, que se redujo la presión en el liofilizador. Para el secado principal de los granulados se determinó un tiempo de aproximadamente 24 horas. Se prescindió de un paso de secado posterior.

3) Producción de las mezclas de polvo de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-BaTiO}_3$

20 Para las mezclas de polvo de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-BaTiO}_3$, el granulado congelado por pulverización y el polvo de BaTiO_3 se pesaron en recipientes en diferentes partes (véase la Tabla 1). Después de la adición de algunas bolas para moler, el recipiente se colocó en el molino de cilindros, y se mezcló en seco, para producir una mezcla de polvo homogénea.

Tabla 1: Relaciones molares de las materias primas

| Relación molar | |
|----------------|-------|
| BT | BNT |
| 0,055 | 0,945 |
| 0,06 | 0,94 |
| 0,065 | 0,935 |
| 0,07 | 0,93 |
| 0,075 | 0,925 |
| 0,08 | 0,92 |
| 0 | 1 |

25 4) Calcinación
Las mezclas de polvo de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-BaTiO}_3$ se distribuyeron en cápsulas. La calcinación de las mezclas de polvo para BNT-BT tuvo lugar a 900°C .

5) Producción de barbotina de BNT-BT

30 Después de la calcinación, los polvos BNT-BT se molieron mediante un molino de bolas planetario. Después de la separación de las bolas para moler, aditivos orgánicos se agregaron a las barbotinas. Las barbotinas se homogeneizaron nuevamente en el molino de cilindros.

6) Granulación por congelación mediante pulverización de las barbotinas de BNT-BT

De forma análoga al paso 2)

35 7) Moldeado por compresión de los componentes de BNT-BT

La producción del material compactado tuvo lugar con la ayuda de una prensa uniaxial a una presión de compresión de 200 MPa.

8) Liberación y sinterización

Los cuerpos en verde se liberaron a 800°C. A continuación, los cuerpos moldeados por compresión se colocaron en cápsulas y se sinterizaron.

9) Metalización y polarización

5 Mediante el pulido de las superficies, el grosor de las preformas sinterizadas se reguló a 1 mm. La metalización de ambos lados tuvo lugar con pasta de plata que fue aplicada mediante impresión serigráfica y fue cocida a 700-900°C. Para la polaridad se aplicó un perfil de tensión trapezoidal, en donde la tensión máxima fue variada entre 2 y 5 kV.

10 Para una mejor comprensión, en la figura 1 la secuencia del procedimiento del Ejemplo 1 se representa como diagrama de flujo.

De este modo se produjeron diferentes piezocerámicas, cuyos parámetros característicos se determinaron mediante los procedimientos definidos en DIN 50324 1-3 (fecha de diciembre de 2002).

Tabla 2: Resultados de la prueba para piezocerámicas según la invención

| | BNT-BT6 | BNT |
|------------------------------|---------|-----|
| d^{33} (pC/N) | 200 | 87 |
| k_p (%) | 30 | 16 |
| k_t (%) | 50 | 44 |
| $\epsilon^T_{33}/\epsilon_0$ | 1000 | 460 |
| ρ (g/cm ³) | 5,8 | 5,8 |

15 Según la invención, de este modo, se trata de un procedimiento para producir un material cerámico con propiedades piezoeléctricas, en donde mayormente se utilizan agentes de suspensión acuosos.

A continuación se indican variantes preferentes:

20 Variante 1: Procedimiento para producir un material cerámico con propiedades piezoeléctricas, en donde las materias primas, en el primer paso del procedimiento, se mezclan en agentes de suspensión mayormente acuosos, y se muelen, en donde se produce una suspensión con distribución isotrópica.

Variante 2: Procedimiento para producir un material cerámico con propiedades piezoeléctricas según la Variante 1, en donde la distribución isotrópica de la suspensión se fija en el siguiente paso del procedimiento.

25 Variante 3: Procedimiento para producir un material cerámico con propiedades piezoeléctricas según la Variante 2, en donde la fijación de la distribución isotrópica tiene lugar mediante una congelación de la suspensión.

Variante 4: Procedimiento para producir un material cerámico con propiedades piezoeléctricas según la Variante 3, en donde la congelación tiene lugar en un medio de congelación líquido, sólido o gaseoso.

30 Variante 5: Procedimiento para producir un material cerámico con propiedades piezoeléctricas según la Variante 4, en donde la temperatura del medio de congelación se encuentra por debajo de la temperatura de fusión de la suspensión, preferentemente muy por debajo de la temperatura de fusión.

Variante 6: Procedimiento para producir un material cerámico con propiedades piezoeléctricas según la Variante 5, en donde la suspensión se congela de forma rápida.

35 Variante 7: Procedimiento para producir un material cerámico con propiedades piezoeléctricas según una de las Variantes 4 a 6, en donde el medio de congelación se selecciona del grupo compuesto por nitrógeno líquido o gaseoso, aire líquido o gaseoso, oxígeno líquido o gaseoso, u otros medios orgánicos o inorgánicos líquidos o gaseosos.

Variante 8: Procedimiento para producir un material cerámico con propiedades piezoeléctricas según una de las Variantes 3 a 6, en donde tiene lugar una congelación mediante inyección en el medio de congelación, debido a lo cual se produce un proto-granulado.

40 Variante 9: Procedimiento para producir un material cerámico con propiedades piezoeléctricas según la Variante 2, en donde la fijación de la distribución isotrópica tiene lugar mediante métodos físicos, como variaciones de presión, medios sólidos, u otros; mediante procesos de gelación; mediante floculación de la

dispersión o mediante el agregado de aditivos.

Variante 10: Procedimiento para producir un material cerámico con propiedades piezoeléctricas según una de las variantes precedentes, en donde el agente de suspensión se separa excluyendo fuerzas capilares y sin que se produzca una fase líquida notable.

5 Variante 11: Procedimiento para producir un material cerámico con propiedades piezoeléctricas según la Variante 10, en donde la separación del agente de suspensión tiene lugar mediante sublimación.

Variante 12: Procedimiento para producir un material cerámico con propiedades piezoeléctricas según una de las Variantes 2 a 11, en donde la distribución isotrópica fijada se convierte en un material piezoeléctrico mediante un proceso de reacción.

10 Variante 13: Procedimiento para producir un material cerámico con propiedades piezoeléctricas según la Variante 12, en donde el proceso de reacción es un tratamiento de temperatura (calcinación), debido a lo cual se obtiene un calcinado.

15 Variante 14: Procedimiento para producir un material cerámico con propiedades piezoeléctricas según la Variante 13, en donde a partir del calcinado se produce un polvo que puede moldearse por compresión, mediante un procedimiento de granulación.

Variante 15: Procedimiento para producir un material cerámico con propiedades piezoeléctricas según la Variante 14, en donde el procedimiento de granulación es el secado por pulverización o la granulación por congelación mediante pulverización.

20 Suspensión para la producción de un material cerámico con propiedades piezoeléctricas, en donde la suspensión contiene 40 - 60 % de cerámica, preferentemente seleccionada de cerámica de titanato de bismuto-sodio (BNT), titanato de bismuto-sodio titanato de bario (BNT-BT), niobato de potasio-sodio (KNN) o titanato de bismuto-sodio niobato de potasio (BNT-KNN) o mezclas de las mismas, 40 - 60 % de agua y < 20%, preferentemente < 5% de aditivos (orgánicos).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un calcinado libre de plomo para la producción de un material cerámico libre de plomo con propiedades piezoeléctricas, con los siguientes pasos del procedimiento:
- 5 A) mezcla y molienda de las materias primas en un primer paso del procedimiento, en un agente de suspensión acuoso, cuya parte de agua asciende a $> 80\%$, para obtener una suspensión con distribución isotrópica,
- B) fijación de la distribución isotrópica mediante congelación de la suspensión,
- C) separación del agente de suspensión mediante sublimación,
- 10 D) conversión de la distribución fijada en un material cerámico piezoeléctrico mediante calcinación y/o procedimientos de óxidos mixtos para formar el calcinado,
- E) extracción del calcinado.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la fijación en el paso del procedimiento B tiene lugar mediante congelación, y la congelación tiene lugar en un medio de congelación líquido, sólido o gaseoso.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que la temperatura del medio de congelación se encuentra por debajo de la temperatura de fusión de la suspensión, preferentemente >10 K por debajo de la temperatura de fusión.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado por que el medio de congelación se selecciona del grupo compuesto por nitrógeno líquido o gaseoso, aire líquido o gaseoso, oxígeno líquido o gaseoso, u otros medios orgánicos o inorgánicos líquidos o gaseosos.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que la congelación tiene lugar mediante granulación por congelación mediante pulverización, es decir, mediante inyección en un medio de congelación, debido a lo cual se produce un material proto-granulado.
6. Procedimiento para producir un material cerámico libre de plomo, en donde el procedimiento para producir un calcinado libre de plomo según una de las reivindicaciones 1 a 5, es seguido por los siguientes pasos del procedimiento:
- 25 F) producción de una barbotina de 40-60% del calcinado, 40-60% de agua y $< 20\%$ de aditivos orgánicos
- G) producción de un polvo que puede moldearse por compresión, a partir de la barbotina, mediante procedimientos de granulación
- H) producción de un material compactado
- 30 I) liberación y sinterización del material compactado
- J) metalización y polarización del material cerámico sinterizado
- K) extracción del producto.
7. Procedimiento según la reivindicación 6 con propiedades piezoeléctricas según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el procedimiento de granulación del paso G del procedimiento es el secado por pulverización o la granulación por congelación mediante pulverización.
- 35

Fig. 1

