



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0905621-1 B1



(22) Data do Depósito: 22/06/2009

(45) Data de Concessão: 14/05/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO CERÂMICA PIEZOELÉTRICA E ELEMENTO PIEZOELÉTRICO PRODUZIDO USANDO A MESMA

(51) Int.Cl.: C04B 35/475; H01L 41/187; H03H 9/17.

(52) CPC: C04B 35/475; H01L 41/1878; C04B 2235/3201; C04B 2235/3241; C04B 2235/3275; (...).

(30) Prioridade Unionista: 30/06/2008 JP 2008-171618.

(73) Titular(es): NGK SPARK PLUG CO. LTD..

(72) Inventor(es): MASATO YAMAZAKI; TAKAYUKI MATSUOKA; KATSUYA YAMAGIWA; TAKESHI MITSUOKA.

(86) Pedido PCT: PCT JP2009002817 de 22/06/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/001542 de 07/01/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 28/05/2010

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO CERÂMICA PIEZOELÉTRICA E ELEMENTO PIEZOELÉTRICO PRODUZIDO USANDO A MESMA A presente invenção fornece uma composição cerâmica piezoelétrica com uma alta resistência e uma alta constante de distorção piezoelétrica e um elemento piezoelétrico usando a composição cerâmica piezoelétrica. A composição cerâmica piezoelétrica da presente invenção contém Na, Bi, Ti, Cr e O, em que a razão de teor de Na, Bi, Ti e Cr em termos de óxidos destes está na faixa da composição a seguir: $a\text{Na}_{20}\text{-}b\text{Bi}_{203}\text{-}c\text{TiO}_d\text{-}e\text{CrO}$, onde a, b, c e d são frações molares; $0,030 \leq a \leq 0,042$; $0,330 \leq b \leq 0,370$; $0,580 \leq c \leq 0,620$; $0 \leq d \leq 0,017$; e $a + b + c + d = 1$. A composição cerâmica piezoelétrica apresenta preferivelmente uma fase cristalina de composto ferroelétrico com camadas estruturadas com bismuto, mais preferivelmente cristal $\text{Na}_0,5\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. O elemento piezoelétrico da presente invenção inclui um corpo piezoelétrico formado da composição cerâmica piezoelétrica e pelo menos um par de eletrodos mantido em contato com o corpo piezoelétrico.

“COMPOSIÇÃO CERÂMICA PIEZOELÉTRICA E ELEMENTO
PIEZOELÉTRICO PRODUZIDO USANDO A MESMA”

Campo técnico:

[001]A presente invenção diz respeito a composição cerâmica piezoelétrica e a um elemento piezoelétrico usando composição cerâmica piezoelétrica e, mais particularmente, à uma composição cerâmica piezoelétrica que contém Na, Bi e Ti, mas que não contém Pb, e um elemento piezoelétrico usando a composição cerâmica piezoelétrica.

Antecedentes da invenção

[002]Materiais cerâmicos piezoelétricos atualmente em prática e uso comum são materiais cerâmicos piezoelétricos contendo chumbo caracterizados por titanato de chumbo (daqui por diante simplesmente referido como “PT”) e titanato zirconato de chumbo (daqui por diante simplesmente referido como “PZT”). Os materiais cerâmicos piezoelétricos contêm componentes de chumbo (Pb) e apresentam assim o problema de efeitos ambientais durante as produções e durante e após o uso. Existe uma demanda para o desenvolvimento urgente de materiais cerâmicos piezoelétricos sem chumbo.

[003]Adicionalmente, os materiais cerâmicos piezoelétricos apresentam pontos Curie e perdem suas propriedades piezoelétricas em faixas de temperatura que excedem os pontos Curie. Em geral, os pontos Curie dos materiais cerâmicos piezoelétricos contendo chumbo estão na ordem de 200 a 500 °C. Existe uma demanda de materiais cerâmicos piezoelétricos utilizáveis em temperaturas mais elevadas.

[004]Como um material cerâmico piezoelétrico que satisfaz as demandas anteriores, é conhecido um composto ferroelétrico com camadas estruturadas de bismuto $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (daqui por diante simplesmente referido de forma ocasional como “NBT”). O NBT apresenta um alto ponto Curie de cerca de 670 °C, que é maior do que os pontos Curie de PT e PZT e, assim, espera-se que seja um material ce-

râmico piezoelétrico usado em uma faixa de temperatura elevada acima de 500 °C. Cada um dos documentos de patente 1 a 3 e documentos não patente 1 e 2 revela uma composição cerâmica piezoelétrica contendo NBT como o principal componente.

[005]Documento de patente 1: Publicação de patente japonesa em aberto número 50-67492.

[006]Documento de patente 2: Publicação de patente japonesa em aberto número 11-29356

[007]Documento de patente 3: Publicação de patente japonesa em aberto número 2007-119269.

[008]Documento não patentário 1: "Piezoelectricity in Ceramics of Ferroelectric Bismuth Compound with Layer Structure", S. Ikegami e Interface Ueda, Japanese Journal of Applied Physics, 13 (1974), processador1572-1577.

[009]Documento não patentário 2: "Grain-Oriented and Mn-Doped $(\text{NaBi})_{(1-x)/2} \text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramics for Piezo-and Pyrosensor Materials", T. Takenaka e K. Sakata, Sensor and Materials, 1 (1988), p. 35-46.

Revelação da invenção

Problemas a serem selecionados pela invenção

[0010]O NBT não contém um componente de chumbo e mostra um ponto Curie elevado, mas apresenta o problema de uma baixa constante de distorção piezoelétrica (constante d). A saber, o NBT produz uma pequena quantidade de deslocamento com relação à tensão aplicada a isso, de maneira tal que é difícil usar o NBT para sensores (por exemplo, sensores de pressão).

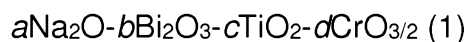
[0011]Sabe-se que a constante de distorção piezoelétrica do material anisotrópico cristalino, tal como NBT, pode em geral ser melhorada por tratamento de orientação. Entretanto, o tratamento de orientação exige prensagem pelo calor e resulta na complicação do processo de produção e aumento do custo da produção.

[0012]A presente invenção foi realizada em vista dos problemas técnicos convencionais anteriores. É um objetivo da presente invenção fornecer uma composição cerâmica piezoelétrica com uma alta resistência térmica e uma alta constante de distorção piezoelétrica e fornecer elemento piezoelétrico usando a composição cerâmica piezoelétrica.

Meios para resolver os problemas

[0013]A presente invenção apresenta as seguintes características:

[1] Uma composição cerâmica piezoelétrica contendo Na, Bi, Ti, Cr e O, em que a razão do teor de Na, Bi, Ti e Cr em termos de seus óxidos estão na faixa de composição a seguir (1):



onde a , b , c e d são frações molares; $0,030 \leq a \leq 0,042$; $0,330 \leq b \leq 0,370$; $0,580 \leq c \leq 0,620$; $0 < d \leq 0,017$; e $a + b + c + d = 1$.

[0014]A composição cerâmica piezoelétrica está de acordo com a característica [1], em que a composição cerâmica piezoelétrica é substancialmente sem um elemento do grupo 2 da tabela periódica.

[0015]A composição cerâmica piezoelétrica está de acordo com a característica [1] ou [2], em que a composição cerâmica piezoelétrica apresenta a fase cristalina principal de composto ferroelétrico com camadas estruturadas de bismuto.

[0016]A composição cerâmica piezoelétrica está de acordo com a característica [3], em que a fase cristalina principal da composição cerâmica piezoelétrica e de cristal $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{TiO}_{15}$.

[0017]A composição cerâmica piezoelétrica está de acordo com quaisquer das características [1] a [4], em que o teor de Cr em termos de $\text{CrO}_{3/2}$ é 1,00 % em massa ou menos com base em 100 % em massa da composição cerâmica piezoelétrica.

[0018]A composição cerâmica piezoelétrica está de acordo com quaisquer

das características [1] a [4], em que o teor de Cr em termos de $\text{CrO}_{3/2}$ é 0,35 % em massa ou menos com base em 100 % em massa da composição cerâmica piezoelétrica.

[0019]Um elemento piezoelétrico compreendendo: corpo piezoelétrico formado de composição cerâmica piezoelétrica de acordo com quaisquer das características [1] a [6]; e pelo menos um par de eletrodos mantido em contato com o corpo piezoelétrico.

Efeitos da invenção

[0020]A composição cerâmica piezoelétrica da presente invenção não contém um componente de chumbo e mostra não apenas um alto ponto Curie e uma alta resistência térmica, mas também uma alta constante de distorção piezoelétrica. A composição cerâmica piezoelétrica da presente invenção pode obter estas propriedades piezoelétricas mesmo em um estado não orientado (onde grãos de cristal não apresentam nenhuma orientação).

[0021]O ponto Curie da composição cerâmica piezoelétrica pode ser aumentado seguramente, sem uma diminuição no ponto Curie, pelo efeito do sistema de composição Na-Bi-Ti-Cr-O quando a composição cerâmica piezoelétrica é substancialmente sem um elemento do grupo 2 da tabela periódica. A composição cerâmica piezoelétrica, quando substancialmente sem o elemento do grupo 2, também, pode obter o mérito de que a quantidade de deterioração da constante de distorção piezoelétrica (d_{33}) da composição cerâmica piezoelétrica pode ser limitada na faixa que não causaria nenhum problema no uso prático, mesmo durante exposição a alta temperatura. Nota-se aqui que, na presente invenção, o elemento do grupo 2 não é detectável por análise de fluorescência de raios-X (XRF) quando a composição cerâmica piezoelétrica é substancialmente sem o elemento do grupo 2.

[0022]Quando a composição cerâmica piezoelétrica apresenta a fase cristalina principal do composto ferroelétrico com camadas estruturadas com bismuto, a

resistência térmica e a constante de distorção piezoelétrica da composição cerâmica piezoelétrica podem ser melhoradas em níveis particularmente altos. A resistência térmica e a constante de distorção piezoelétrica da composição cerâmica piezoelétrica podem ser melhoradas em níveis maiores quando a fase cristalina principal da composição cerâmica piezoelétrica é de cristal $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$.

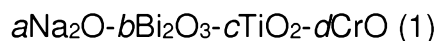
[0023] Além do mais, a resistência térmica e a constante de distorção piezoelétrica da composição cerâmica piezoelétrica podem ser melhoradas em níveis particularmente altos quando o teor de Cr em termos de $\text{CrO}_{3/2}$ é 1,00 % em massa ou menos (mais preferivelmente, 0,35 % em massa ou menos) com base em 100 % em massa da composição cerâmica piezoelétrica total.

[0024] O elemento piezoelétrico da presente invenção não contém um componente de chumbo e mostra não apenas uma alta resistência térmica com um alto ponto Curie, mas também propriedades piezoelétricas excelentes, tal como uma alta constante de distorção piezoelétrica.

Melhores maneiras para realizar a invenção

[1] Composição cerâmica piezoelétrica

[0025] A composição cerâmica piezoelétrica da presente invenção contém Na, Bi, Ti, Cr e O, de maneira tal que a razão do teor de Na, Bi, Ti e Cr em termos de seus óxidos está na faixa da composição a seguir (1)



onde a , b , c e d são frações molares; $0,030 \leq a \leq 0,042$; $0,330 \leq b \leq 0,370$; $0,580 \leq c \leq 0,620$; $0 < d \leq 0,017$; e $a + b + c + d = 1$.

[0026] Em outras palavras, a composição cerâmica piezoelétrica da presente invenção contém Na, B, Ti, Cr e O, de maneira tal que, quando a razão da composição dos elementos metálicos Na, Bi, Ti e Cr é representada pela fórmula (2) a seguir em termos de óxidos metálicos Na_2O , Bi_2O_3 , TiO_2 e $\text{CrO}_{3/2}$, as frações molares a , b , c e d dos óxidos satisfazem simultaneamente as fórmulas a seguir (3) a (7).

$$[0027] a\text{Na}_2\text{O}-b\text{Bi}_2\text{O}_3-c\text{TiO}_2-d\text{CrO}_{3/2} \quad (2)$$

$$[0028] 0,030 \leq a \leq 0,042 \quad (3)$$

$$[0029] 0,330 \leq b \leq 0,370 \quad (4)$$

$$[0030] 0,580 \leq c \leq 0,620 \quad (5)$$

$$[0031] 0 < d \leq 0,017 \quad (6)$$

$$[0032] a + b + c + d = 1 \quad (7)$$

[0033] A fração molar “a” representa uma razão do conteúdo molar de Na em termos de Na₂O do conteúdo molar total de Na, Bi, Ti e Cr em termos de Na₂O, Bi₂O₃, TiO₂ e CrO_{2/3} (razão molar, $a/(a + b + c + d)$) e está nas faixas de $0,030 \leq a \leq 0,042$. A composição cerâmica piezoelétrica apresenta favoravelmente uma constante de distorção piezoelétrica maior quando a fração molar a está na faixa citada.

[0034] A fração molar “b” representa uma razão do conteúdo molar de Bi em termos de Bi₂O₃ do conteúdo molar total de Na, Bi, Ti e Cr em termos de Na₂O, Bi₂O₃, TiO₂ e CrO_{3/2} (razão número mol, $b/(a + b + c + d)$) e está nas faixas de $0,330 \leq b \leq 0,370$. A composição cerâmica piezoelétrica apresenta favoravelmente uma constante de distorção piezoelétrica maior quando a fração molar b está na faixa citada.

[0035] A fração molar “c” representa uma razão do conteúdo molar de Ti em termos de TiO₂ do conteúdo molar total de Na, Bi, Ti e Cr em termos de Na₂O, Bi₂O₃, TiO₂ e CrO_{3/2} (razão molar, $c/(a + b + c + d)$) e está nas faixas de $0,580 \leq c \leq 0,620$. A composição cerâmica piezoelétrica apresenta favoravelmente uma constante de distorção piezoelétrica maior quando a fração molar c está na faixa citada.

[0036] A fração molar “d” representa uma razão do conteúdo molar de Cr em termos de CrO_{3/2} do conteúdo molar total de Na, Bi, Ti e Cr em termos de Na₂O, Bi₂O₃, TiO₂ e CrO_{3/2} (razão molar, $d/(a + b + c + d)$) e está nas faixas de $0 < d \leq 0,017$. A composição cerâmica piezoelétrica apresenta favoravelmente uma constante de distorção piezoelétrica maior quando a fração molar d está na faixa citada. A

composição cerâmica piezoelétrica tende a mostrar uma baixa constante de distorção piezoelétrica quando $d > 0,017$, mais preferivelmente $0 < d \leq 0,010$.

[0037]É preferível que a composição cerâmica piezoelétrica da presente invenção tenha uma fase cristalina principal de composto ferroelétrico com camadas estruturadas com bismuto. Na presente invenção, o composto ferroelétrico com camadas estruturadas com bismuto refere-se a um composto com uma estrutura cristalina na qual camadas de $[(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}]$ e $[(\text{X}_{m-1}\text{Ti}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}]$ são laminadas alternadamente juntas. Na fórmula anterior, X representa Na e Bi e m representa um número inteiro de 1 a 8. É particularmente preferível que a composição cerâmica de composto ferroelétrico com camadas estruturadas com bismuto seja de cristal $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. Isto torna possível que a composição cerâmica piezoelétrica possa obter uma alta resistência térmica, bem como uma constante de distorção piezoelétrica particularmente alta.

[0038]Isto significa que, quando a fase cristalina principal da composição cerâmica piezoelétrica é de composto ferroelétrico com camadas estruturadas com bismuto, o composto ferroelétrico com camadas estruturadas com bismuto é identificado como o principal componente da composição cerâmica piezoelétrica no gráfico de difração de raios-X, medido pela difração de raios-X da mesma maneira como nos exemplos mencionados posteriormente. É particularmente preferível que a composição cerâmica piezoelétrica consista substancialmente em apenas tal fase cristalina.

[0039]É mais preferível que o teor de Cr em termos de $\text{CrO}_{3/2}$ seja maior que 0 % em massa e seja 1,00 % em massa da composição cerâmica piezoelétrica total. Em outras palavras, a composição cerâmica piezoelétrica satisfaz preferivelmente a condição de $0 < \text{M}_{\text{Cr}} \leq 1,00$, onde M_{Cr} representa o teor de Cr (% em massa) em termos de $\text{CrO}_{3/2}$. Na faixa de conteúdo anterior, a composição cerâmica piezoelétrica mostra uma constante de distorção piezoelétrica e obtém excelentes proprieda-

des piezoelétricas. A composição cerâmica piezoelétrica tende a mostrar uma constante de distorção piezoelétrica baixa quando $M_{Cr} > 1,00$. Sabe-se que a razão para isto é que a estrutura cristalina da composição cerâmica piezoelétrica se torna instável em virtude de uma distorção de cristal excessivamente grande no composto ferroelétrico com camadas estruturadas com bismuto. É mais preferível que o teor de Cr em termos de $CrO_{3/2}$ esteja na faixa de $0 < M_{Cr} \leq 0,70$, ainda mais preferivelmente $0 < M_{Cr} \leq 0,35$.

[0040]O composto ferroelétrico com camadas estruturadas com bismuto pode ser formado com eficiência particularmente alta pela adição de Cr no sistema de composição piezoelétrica Na-Bi-Ti-O. Pretende-se que o elemento aditivo Cr seja particularmente efetivo em promover a formação de um cristal de composto ferroelétrico com camadas estruturadas com bismuto, notavelmente $Na_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}$ (NBT), e em limitar o crescimento de uma fase de impureza ou fases durante a formação de cristal. Exemplos de uma fase ou fases de impureza são aqueles de cristal $Bi_4Ti_3O_{12}$ e cristal $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$. A saber, pretende-se que o crescimento de uma fase ou fases de impureza como esta possa ser limitado efetivamente pela adição de Cr de maneira a formar o cristal de composto ferroelétrico com camadas estruturadas com bismuto com rendimento muito alto e fornecer, por meio disso, a composição cerâmica piezoelétrica com excelentes propriedades piezoelétricas.

[0041]Além do mais, pretende-se também que a adição de Cr no sistema de composição piezoelétrica Na-Bi-Ti-O permita, durante a formação de composto ferroelétrico com camadas estruturadas com bismuto NBT, uma distorção na estrutura do cristal de NBT de maneira a aumentar a constante de distorção piezoelétrica.

[0042]A composição cerâmica piezoelétrica da presente invenção, mesmo quando na forma de um policristal sem nenhuma orientação de grãos de cristal, pode exibir a alta resistência ao calor e alta constante de distorção piezoelétrica anteriormente mencionadas.

[0043]A fim da composição cerâmica piezoelétrica manter uma constante de distorção piezoelétrica (d_{33}) de 20 pC/N ou mais, mesmo após tratamento térmico a 600 °C por 1 hora, é preferível satisfazer as condições de $0,030 \leq a \leq 0,042$; $0,330 \leq b \leq 0,370$; $0,580 \leq c \leq 0,620$; $0 < d \leq 0,017$ e $0 < MCr \leq 0,70$.

[0044]Não existe nenhuma restrição particular no processo de produção da composição cerâmica piezoelétrica na presente invenção. A composição cerâmica piezoelétrica pode ser produzida misturando materiais brutos em pó (pós de óxido, carbonato, hidrogenocarbonato, nitrato, etc.) dos respectivos elementos metálicos constituintes de tal maneira que a composição resultante satisfaça a faixa da composição anterior (1), calcinando a mistura bruta em pó em uma temperatura menor que a temperatura de sinterização e, a seguir, sinterizar a mistura bruta em pó em uma temperatura (temperatura máxima) maior ou igual a 1.000 °C.

[0045]Um exemplo mais específico do processo de produção da composição cerâmica piezoelétrica é da maneira a seguir. Primeiro, um pó de carbonato de sódio, um pó de óxido de bismuto, um pó de óxido de titânio e um pó de óxido de cromo são preparados como materiais brutos para os elementos metálicos constituintes Na, Bi, Ti e Cr. Estes materiais brutos em pó são pesados de tal maneira que a composição resultante satisfaça a faixa de variação da composição anterior (1), e submetidos à mistura úmida com um meio de dispersão (por exemplo, etanol) por um misturador (por exemplo, moinho de bolas). A lama assim obtida é seca para render uma quantidade muito pequena do elemento do grupo 2 ou não conter de maneira alguma nenhum elemento do grupo 2.

[0046]A mistura bruta em pó é então calcinada (por exemplo, no ar de 600 °C a 1.100 °C por 10 minutos a 300 minutos). A mistura em pó calcinada é combinada com um aglutinante (por exemplo, álcool polivinílico, polivinil butiral, etc.) e um meio de dispersão (por exemplo, álcool, éter, etc.) e submetida a pulverização úmida por um misturador (por exemplo, moinho de bolas). A lama assim obtida é seca e

granulada para render um material em pó granulado.

[0047]O material em pó granulado é moldado em um corpo de forma desejada. Não existe nenhuma restrição particular nas condições de moldagem. A moldagem é preferivelmente conduzida, por exemplo, por moldagem uniaxial de cerca de 30 MPa, seguida por prensagem isostática a frio (CIP) de cerca de 150 MPa. Após isto, o corpo moldado é sinterizado. Com isto, a composição cerâmica piezoelétrica da presente invenção é produzida na forma do corpo sinterizado.

[2] Elemento piezoelétrico

[0048]O elemento piezoelétrico da presente invenção apresenta um corpo piezoelétrico formado da composição cerâmica piezoelétrica da presente invenção e pelo menor um par de eletrodos mantido em contato com o corpo piezoelétrico.

[0049]O corpo piezoelétrico refere-se a um produto cerâmico piezoelétrico formado a partir da composição cerâmica piezoelétrica da presente invenção, de maneira tal que funcione como uma parte substancial que mostre as propriedades piezoelétricas do elemento piezoelétrico. Não existe nenhuma restrição particular na forma e tamanho do corpo piezoelétrico. A forma e tamanho do corpo piezoelétrico podem ser selecionadas da maneira apropriada, dependendo do uso do elemento piezoelétrico com propósito de medição da pressão, oscilação e similares. No uso com propósitos de medição da pressão, o corpo piezoelétrico pode ser formado de várias formas, tais como uma forma de lâmina com uma configuração plana retangular, uma configuração laminar circular, etc., uma forma de lâmina com um centro através de um orifício feito em uma direção de espessura deste, uma forma de prisma e uma forma cilíndrica. O elemento piezoelétrico da presente invenção pode ter uma pluralidade de corpos piezoelétricos da forma anterior laminados juntos.

[0050]O par de eletrodos refere-se às camadas condutoras formadas e mantidas em contato com uma superfície do corpo piezoelétrico. Estes eletrodos podem ser formados em diferentes superfícies do corpo piezoelétrico ou podem ser forma-

dos na mesma superfície do corpo piezoelétrico. Não existe nenhuma restrição quanto à forma, tamanho e material dos eletrodos. A forma, tamanho e material dos eletrodos podem ser selecionados de maneira apropriada dependendo do tamanho do corpo piezoelétrico e do uso do elemento piezoelétrico, etc. Por exemplo, os eletrodos podem ter a forma plana. No caso de formar os eletrodos na mesma superfície do corpo piezoelétrico, os eletrodos podem ter uma forma de dentes de pente ou uma forma semicircular. Não existe nenhuma restrição particular quanto ao processo de formação dos eletrodos. Em geral, cada um dos eletrodos pode ser formado aplicando uma pasta condutora em qualquer superfície desejada do corpo piezoelétrico e cozendo a pasta condutora.

[0051] Como um exemplo de elemento piezoelétrico, um elemento piezoelétrico 200 é mostrado na figura 3. O elemento piezoelétrico 200 tem uma forma laminar circular com um centro com um orifício 130 e inclui um corpo piezoelétrico 100 formado da composição cerâmica piezoelétrica da presente invenção e camadas condutoras 301 e 302 (como um par de eletrodos) formadas em superfícies principais opostas do corpo piezoelétrico 100.

[0052] As camadas condutoras podem ser formadas, por exemplo, após polimento da superfície do corpo sinterizado da composição cerâmica piezoelétrica da presente invenção, aplicando uma pasta condutora na superfície polida do corpo piezoelétrico sinterizado e cozendo a pasta condutora (por exemplo, a 600 a 800 °C por 10 minutos). A pasta condutora é em geral preparada a partir de uma frita de vidro, um componente condutor e um meio orgânico. A frita de vidro é aqui usada para melhorar a resistência da junção entre o corpo piezoelétrico e os eletrodos.

[0053] Exemplos do componente condutor são pós de metais nobre tais como prata, ouro, paládio e platina e misturas de dois ou mais destes. Também, pode-se usar pós de metais tais como cobre e níquel e ligas e misturas destes como o componente condutor.

[0054]O elemento piezoelétrico da presente invenção pode ser submetido ao tratamento de polarização de maneira a assegurar as propriedades piezoelétricas anteriormente mencionadas. O tratamento de polarização pode ser conduzido colocando o elemento piezoelétrico em uma atmosfera isolante de temperatura controlada (por exemplo, em um líquido de alto isolamento tal como um óleo de silicone ou líquido Fluorinert a 25 a 250 °C) e, a seguir, aplicando um campo elétrico de 1 a 10kV/m entre os eletrodos por 1 a 60 minutos.

Exemplos

[0055]A presente invenção será descrita com mais detalhes daqui por diante por meio dos exemplos a seguir.

[Experimento 1]

[0056]Pós brutos de carbonato de sódio (Na_2CO_3 , pureza: 99,53 %), óxido de bismuto (Bi_2O_3 , pureza: 98,8 %), óxido de titânio (TiO_2 , pureza: 99,0 %) e óxido de cromo (Cr_2O_3 , pureza: 99,8 %) foram pesados para ter frações molares indicadas na TABELA 1 (Exemplos: amostras número 2 a 6, exemplos comparativos: amostras número 1 e 7) e submetidos à mistura úmida com etanol por 15 horas por um moinho de bolas. A lama assim obtida foi seca em um banho de água quente, rendendo por meio disso uma mistura de pó bruto. A mistura de pó bruto foi calcinada a 800 °C por 120 minutos, combinada com um aglutinante orgânico e etanol e submetida a mistura úmida por 15 horas por um moinho de bolas. A lama assim obtida foi seca e granulada para render um material em pó granulado. Neste, nenhum elemento do grupo 2 foi detectado ou identificado por análise de emissão de ICP em cada um dos pós brutos.

[0057]O material em pó granulado foi moldado em uma forma de disco com um diâmetro de 20 mm e uma espessura de 3 mm por moldagem uniaxial a 30 MPa. O corpo moldado foi submetido à prensagem isostática a frio (CIP) a 150 MPa e sinterizado a 1.150 °C por 120 minutos. Com isto, o corpo sinterizado de cada uma das

amostras número 1 a 7 foi completo.

TABELA 1

Número da amostra	Composição cerâmica piezoelétrica					Teor de $\text{CrO}_{3/2}$ (% em massa)
	a	b	c	d	-	
	fração molar de Na_2O	fração molar de Bi_2O_3	fração molar de TiO_2	fração molar de $\text{CrO}_{3/2}$	fração molar de CoO	
*1	0,0385	0,3462	0,6154	*0,0000	0,0000	*0,00
2	0,0369	0,3456	0,6144	0,0031	0,0000	0,11
3	0,0368	0,3449	0,6132	0,0051	0,0000	0,18
4	0,0367	0,3445	0,6124	0,0064	0,0000	0,23
5	0,0366	0,3433	0,6103	0,0097	0,0000	0,35
6	0,0365	0,3421	0,6082	0,0132	0,0000	0,48
*7	0,0368	0,3450	0,6031	*0,0000	0,0051	*0,00

[0058]Ambas as superfícies principais opostas de cada corpo sinterizado foram polidas. Um par de eletrodos foi formado nas respectivas superfícies principais opostas do corpo sinterizados aplicando uma pasta de prata de uma frita de vidro (contendo SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO e TiO_2), um pó de prata e acetato de butilcarbitol nas superfícies principais do corpo sinterizado e cozendo a pasta condutora a 700 °C por 20 minutos. O elemento piezoelétrico resultante, no qual o eletrodo foi formado nas superfícies principais do corpo sinterizado, foi polarizado com a aplicação de um campo elétrico de 9 kV/mm por 30 minutos em um óleo isolante a 150 °C.

[0059]A constante de distorção piezoelétrica (d_{33}) dos respectivos elementos piezoelétricos foi medida antes e após tratamento térmico a 600 °C por 1 hora. As medições da constante de distorção piezoelétrica (d_{33}) foram conduzidas de acordo com EMAS-6100 com o uso de um analisador de impedância (disponível como Modelo “4194^a” pela Hewlett-Packard Co.) em condições que o elemento piezoelétrico foi colocado ainda em um banho de temperatura constante de 20 °C. Os resultados da medição são indicados na TABELA 2. As correlações entre o teor de Cr e a constante de distorção piezoelétrica dos elementos piezoelétricos antes e

após o tratamento térmico são indicados na forma de gráfico na figura 2.

[0060]Adicionalmente, o $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (constante dielétrica relativa), valor Q_m (fator de qualidade mecânica, obtido a partir de uma capacitância a 1 kHz) e valor k_t (fator de acoplamento eletromecânico) dos respectivos elementos piezoelétricos também foram medidos. As medições destes valores foram conduzidas de acordo com “Standard of Electronic Materials Manufacturers Association of Japan, Electronic Test Methods for the Characterization of Piezoelectric Ceramic Oscillators EMAS-6100”.

[0061]Para confirmação da faixa da composição e fase cristalina das composições cerâmicas piezoelétricas nos respectivos elementos piezoelétricos, os mesmos corpos sinterizados de composições cerâmicas piezoelétricas da maneira anterior foram submetidos à análise de composição por espectroscopia de fluorescência de raios-X, bem como identificação de fase cristalina por difração de raios-X.

[0062]A análise de composição por espectroscopia de fluorescência de raios-X foi conduzida usando um espectrômetro de fluorescência de raios-X (modelo “ZSX100e” disponível pela Rigaku Co.) A observação da difração por raios-X foi conduzida usando um difratômetro (modelo “RU-200T” disponível pela Rigau Co.). Os resultados da análise e identificação são indicados na TABELA 2. Os gráficos de difração de raios-X das amostras número 1 e 3 são indicados na figura 1.

TABELA 2

Número da amostra	Propriedades das composições cerâmicas piezoelétricas						
	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	Q_m	k_t (%)	Antes do tratamento térmico	Após o tratamento térmico	Fase cristalina	
				d_{33} (pC/N)	d_{33} (pC/N)	Principal	Outra
*1	150	1.300	10,0	12,9	-	NBT	BiT
2	111	4.600	35,1	33,3	30,2	NBT	nenhuma
3	122	4.800	34,2	31,9	28,5	NBT	nenhuma
4	110	4.400	27,8	32,2	29,0	NBT	nenhuma

5	110	3.600	34,6	32,4	28,1	NBT	nenhuma
6	111	2.800	29,7	30,0	26,0	NBT	nenhuma
*7	150	1.500	27,0	30,0	-	NBT	-

[0063]Fase cristalina: NBT... $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, BiT... $\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

[0064]Como se pode observar a partir dos resultados das tabelas 1 e 2, o elemento piezoelétrico sem Cr da amostra número 1 teve um baixo valor d33 de 12,9 pC/N, um pequeno valor Qm de 1.300 e um pequeno valor kt de 10,0 %. (O elemento piezoelétrico da amostra 1 não foi tratado pelo calor em decorrência de seu baixo valor de d33 antes do tratamento térmico). Adicionalmente, a composição cerâmica piezoelétrica da amostra número 1 teve uma fase cristalina secundária como pode-se observar no resultado da medição de difração por raios-X. O elemento piezoelétrico da amostra número 7, na qual Co foi usado no lugar de Cr, teve um alto valor d33 de 30 pC/N e um bom valor kt de 27,0 %, mas um pequeno valor Qm de 1.500.

[0065]Por outro lado, os elementos piezoelétricos das amostras número 2 a 6, que correspondem aos exemplos da presente invenção, tiveram um valor d33 muito alto de 30 a 33.3 pC/N, um valor kt muito bom de 27,8 a 35,1 % e um valor Qm muito bom de 2.800 a 4.800. Como pode-se observar, os resultados da medição da difração por raios-X, para cada uma das composições cerâmicas piezoelétricas das amostras número 2 a 6, tiveram uma fase cristalina de composto ferroelétrico com camadas estruturadas com bismuto $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ sem nenhuma fase cristalina.

[0066]Em particular, os elementos piezoelétricos das amostras número 2 a 3 e 5 a 6 tiveram um valor d33 muito alto de 26,0 a 30,2 pC/N após o tratamento térmico em uma temperatura alta como esta de 600 °C. A taxa de manutenção do valor d33 foi favoravelmente 86,7 a 90,7 %. É evidente que estes elementos piezoelétricos poderiam exibir uma alta resistência térmica mesmo a 600 °C.

[0067]Adicionalmente, as composições cerâmicas piezoelétricas das amos-

tras número 2 a 6 foram confirmadas por não terem nenhuma orientação cristal. É evidente que estas composições cerâmicas piezoelétricas poderiam mostrar as excelentes propriedades anteriores suficientemente mesmo em um estado não orientado como este.

[Experimento 2]

[0068]A composição cerâmica piezoelétrica (elemento piezoelétrico) da amostra número 2 do experimento 1 e composições cerâmicas piezoelétricas (elementos piezoelétricos) (exemplos comparativos) produzidas pela adição dos elementos do grupo 2 de Ba e Sr até a composição cerâmica piezoelétrica da amostra número 2 foram testadas por ponto Curie (T_c), a constante de distorção piezoelétrica inicial (d_{33}) (antes do tratamento térmico) e a constante de distorção piezoelétrica (d_{33}) após tratamento térmico a 600 °C por 1 hora.

[0069]Neste, os pós brutos para a composição cerâmica piezoelétrica da amostra número 2 foram os mesmos usados no experimento 1. Para as composições cerâmicas piezoelétricas das amostras número 8 e 9, os materiais brutos foram preparados com base naqueles para a composição cerâmica piezoelétrica da amostra número 2, expressando ao mesmo tempo o componente principal de NBT como $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, substituindo $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})$ por Ba 25 % em mol e Sr 25 % em mol, respectivamente.

[0070]Usando estes pós brutos, as composições cerâmicas piezoelétricas foram produzidas da mesma maneira do experimento 1. Os elementos piezoelétricos foram obtidos a partir das respectivas composições cerâmicas piezoelétricas.

[0071]O ponto Curie (temperatura Curie) T_c dos respectivos elementos piezoelétricos (amostras) foram medidos com o uso de um analisador de impedância (disponível como modelo "4194^a" pela Hewlett-Packard Co.) e um forno elétrico. A constante de distorção piezoelétrica inicial (d_{33}) do elemento piezoelétrico (antes do tratamento térmico) e a constante de distorção piezoelétrica (d_{33}) do elemento pie-

zoelétrico após o tratamento térmico a 600 °C por 1 hora foram medidas da mesma maneira que no experimento 1. Os resultados das medições são indicados na tabela 3. Adicionalmente, a análise de fluorescência por raios-X foi realizada nos corpos sinterizados dos elementos piezoelétricos das amostras número 8 e 9. Os componentes de Ba e Sr foram detectados nos corpos sinterizados dos elementos piezoelétricos das amostras número 8 e 9.

TABELA 3

Número da amostra	Elemento do grupo 2	Propriedades das composições cerâmicas piezoelétricas		
		Tc (°C)	Antes do tratamento térmico	Após o tratamento térmico
			d ₃₃ (pC/N)	d ₃₃ (pC/N)
2	Nenhum	690	33,3	30,2
*8	Ba	580	17,5	0
*9	Sr	570	22,3	0

[0072]As composições cerâmicas piezoelétricas das amostras número 8 e 9 (exemplos comparativos) contendo os elementos do grupo 2 Ba e Sr, respectivamente, tiveram um baixo ponto Curie Tc menor que 600 °C, da maneira mostrada na tabela 3. Embora a constante de distorção piezoelétrica (d₃₃) da composição cerâmica piezoelétrica (elemento piezoelétrico) da amostra número 2 seja facilmente deteriorada pelo tratamento térmico, a quantidade de deterioração da constante de distorção piezoelétrica antes e após o tratamento térmico estava na faixa que não poderia causar nenhum problema no uso prático. Por outro lado, a constante de distorção piezoelétrica (d₃₃) das composições cerâmicas piezoelétricas (elementos piezoelétricos) das amostras número 8 e 9 foram significativamente deterioradas pelo tratamento térmico.

[0073]É evidente a partir dos resultados anteriores que a composição cerâmica piezoelétrica da presente invenção contendo Na, Bi, Ti e Cr na faixa da composição anterior (1) poderia evitar uma diminuição no ponto Curie e limitar a quantidade de deterioração da constante de distorção piezoelétrica (d₃₃) em um grau como

este, já que não causaria nenhum problema no uso prático tornado a composição cerâmica piezoelétrica substancialmente sem o elemento do grupo 2.

[0074]A presente invenção não está limitada às modalidades anteriores. Várias modificações e variações das modalidades anteriormente descritas ocorrerão aos versados na técnica no escopo da presente invenção.

Aplicabilidade industrial

[0075]A composição cerâmica piezoelétrica e o elemento piezoelétrico da presente invenção apresentam uma ampla faixa de uso com propósitos de medição de pressão, propósitos de medição de vibração e propósitos de dispositivo piezoelétrico. Mais especificamente, a composição cerâmica piezoelétrica e o elemento piezoelétrico da presente invenção são adequados para uso em transformadores piezoelétricos, ressonadores, sensores de pressão de combustão, sensores de batida, sensores de pressão, vibradores e atuadores piezoelétricos. Entre outros, a composição cerâmica piezoelétrica e o elemento piezoelétrico da presente invenção podem particularmente ser usados da maneira adequada nos transformadores piezoelétricos e ressonadores para um bom fator de qualidade e boa dependência de temperatura de frequência por ressonância e usados em sensores de alta temperatura, tais como sensores de pressão de combustão para estabilidade prolongada, bem como alta sensibilidade mesmo em condições de alta temperatura, por exemplo, nas adjacências das câmaras de combustão de veículos.

Descrição resumida dos desenhos

[0076]A figura 1 é um gráfico múltiplo que mostra os resultados das medições de difração por raios-X das composições cerâmicas piezoelétricas das amostras número 1 e 3.

[0077]A figura 2 é um gráfico que mostra uma correlação entre o conteúdo de Cr e a constante de distorção piezoelétrica (d_{33}) da composição cerâmica piezoelétrica.

[0078]A figura 3 é uma vista perspectiva que mostra um exemplo do elemento piezoelétrico de acordo com a presente invenção.

Explicação dos números de referência

[0079]100: Corpo piezoelétrico formado da composição cerâmica piezoelétrica

[0080]130: Por meio de orifício

[0081]200: Elemento piezoelétrico

[0082]301, 302: Camadas condutoras (Um par de eletrodos)

REIVINDICAÇÕES

1. Composição cerâmica piezoelétrica **CARACTERIZADA** pelo fato de que contém Na, Bi, Ti, Cr e O, em que a razão do teor dos ditos Na, Bi, Ti e Cr em termos de seus óxidos está na faixa da composição (1) a seguir:



em que a , b , c e d são frações molares;

$$0,030 \leq a \leq 0,042;$$

$$0,330 \leq b \leq 0,370;$$

$$0,580 \leq c \leq 0,620;$$

$$0 < d \leq 0,017; \text{ e}$$

$$a + b + c + d = 1; \text{ e}$$

em que a composição cerâmica piezoelétrica é livre de um elemento do grupo 2 da tabela periódica.

2. Composição cerâmica piezoelétrica, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a composição cerâmica piezoelétrica apresenta uma fase cristalina principal de ferroelétrico com camada estruturada com bismuto.

3. Composição cerâmica piezoelétrica, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a fase cristalina principal da composição cerâmica piezoelétrica é de cristal de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$.

4. Composição cerâmica piezoelétrica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o teor do dito Cr em termos de $\text{CrO}_{3/2}$ é 0,35% em massa ou menos, com base em 100% em massa de toda a composição cerâmica piezoelétrica.

5. Elemento piezoelétrico **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:
um corpo piezoelétrico formado da composição cerâmica piezoelétrica conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4; e
pelo menos um par de eletrodos mantido em contato com o corpo piezoelétrico.

trico.

FIG. 1

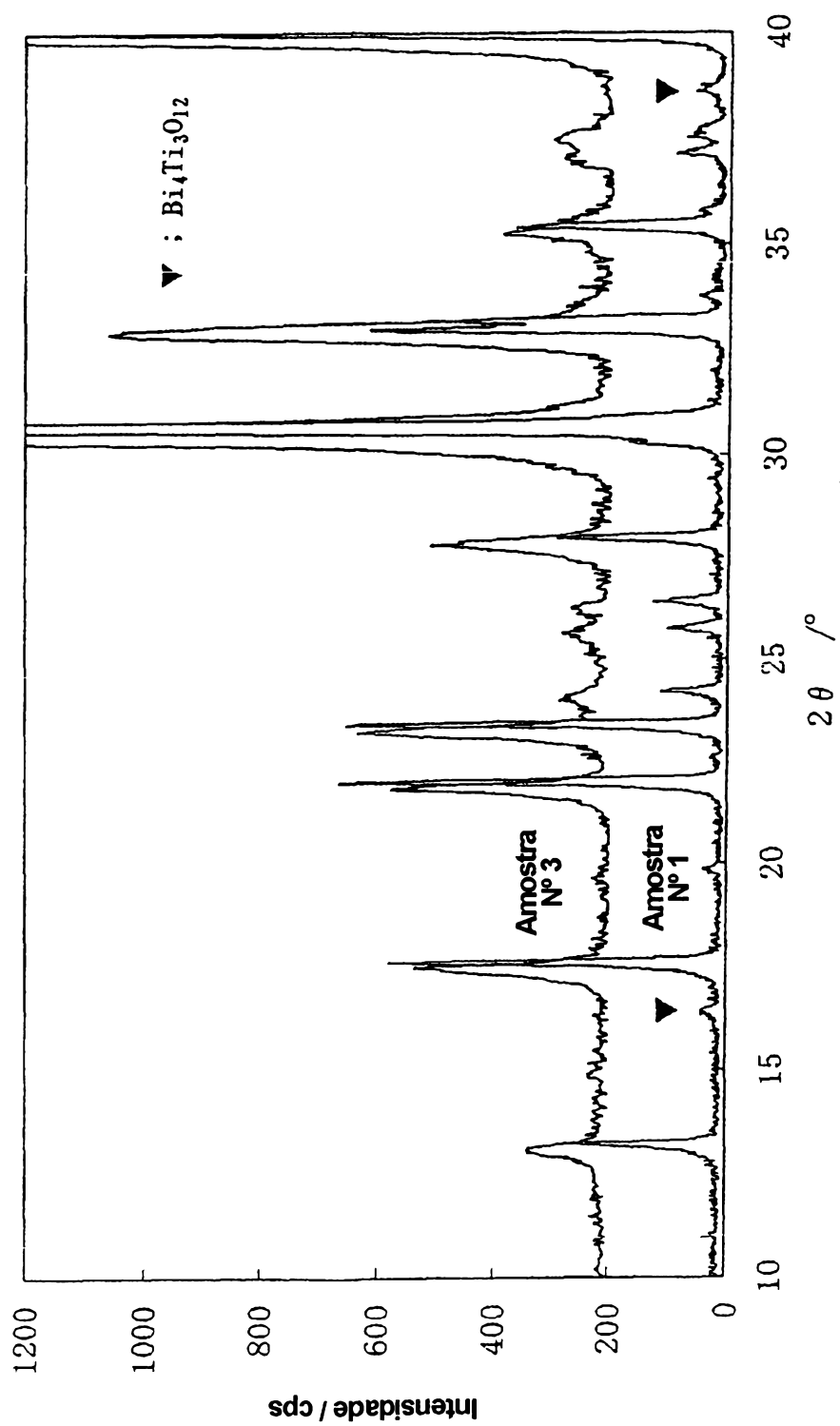


FIG. 2

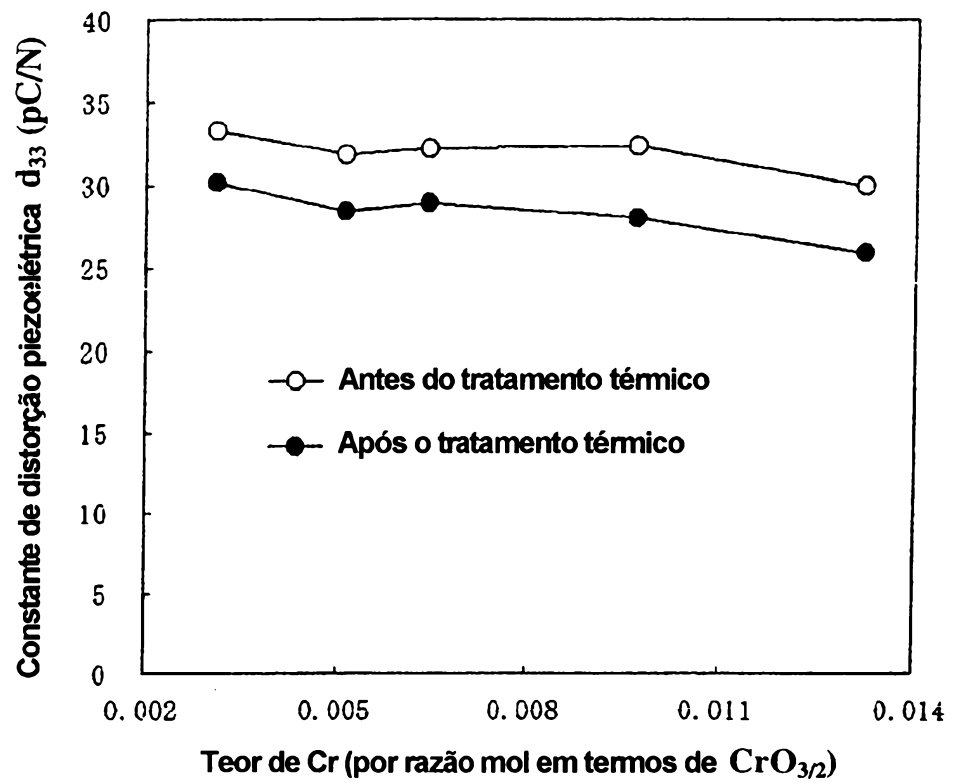


FIG. 3

