

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 1998.08.27	(73) Titular(es): CERAMTEC GMBH CERAMTEC-PLATZ 1-9 73207 PLOCHINGEN DE
(30) Prioridade(s): 1997.09.05 DE 19738793	
(43) Data de publicação do pedido: 2000.08.09	(72) Inventor(es): HELKE, GÜNTER DE
(45) Data e BPI da concessão: 2013.12.04 045/2014	(74) Mandatário: JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO PT R DO SALITRE 195 RC DTO 1250-199 LISBOA

(54) Epígrafe: **CERÂMICA PIEZOELÉCTRICA DE ALTO RENDIMENTO**

(57) Resumo:

O PRESENTE INVENTO DESCREVE MATERIAIS CERÂMICOS PIEZOELÉTRICOS À BASE DE TITANATO ZIRCONATO DE CHUMBO QUE SE CARACTERIZA POR UMA EXCELENTE ESTABILIDADE TÉRMICA E TEMPORAL DAS CARACTERÍSTICAS FUNCIONAIS.

DESCRIÇÃO

CERÂMICA PIEZOELÉCTRICA DE ALTO RENDIMENTO

Objecto do presente invento é um material cerâmico piezoelétrico à base de titanato zirconato de chumbo que se caracteriza por excelente estabilidade térmica e temporal dos valores característicos funcionais.

Para a utilização da cerâmica de piezo para sensores, principalmente na técnica de veículos motorizados (sensores de detonação, sensores de velocidade angular, sensores de marcha atrás) são exigidos materiais com elevada actividade piezoelétrica com elevada estabilidade térmica e temporal (elevada temperatura de Curie, reduzidos coeficientes de temperatura e reduzidos índices de envelhecimento).

Para aperfeiçoamento do desenvolvimento na região dos actuadores multi-camadas são necessárias cerâmicas piezoelétricas com elevados defeitos de deformação e elevada temperatura de Curie.

Os materiais cerâmicos piezoelétricos são formados há longo tempo de combinações à base de soluções sólidas (cristais mistos) de circonato de chumbo (PbZrO_3) e titanato de chumbo (PbTiO_3). Modificações múltiplas do sistema básico são possíveis através da substituição e/ou adição de iões metálicos em concentrações limitadas, se os iões em causa satisfizerem condições relativas a valência, raio de iões e carácter da ligação química.

Como substituição no sentido original deve compreender-se a substituição parcial dos iões Pb^{2+} , ou $Zr^{4+} + Ti^{4+}$ através de iões da mesma valência e raios de iões semelhantes, como Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} ou Sn^{4+} . Estas substituições causam, por um lado, um aumento da actividade piezoeléctrica, podendo, por outro lado, afectar a estabilidade térmica da situação piezoeléctrica.

Uma modificação da composição básica através de dotação com iões de valência divergente em comparação com os iões originais provoca uma diversificação continuada das características dieléctricas e electromagnéticas.

Os iões dos grupos de "plastificantes" La^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} actuam no sistema básico como doadores e dão origem a cerâmicas piezoeléctricas que se caracterizam por uma grande constante dieléctrica e uma elevada actividade electromecânica, mas também são caracterizadas através de elevadas perdas dieléctricas e mecânicas, assim como por uma dependência dos valores característicos específicos de fortes campos eléctricos e de cargas mecânicas.

Uma estabilização das cerâmicas piezoeléctricas à base de titanatos zirconatos de chumbo origina a dotação com iões dos grupos "endurecedores" K^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} . Estes iões actuam como receptores e em efeito recíproco com os iões do sistema básico provocam uma redução das perdas dieléctricas e mecânicas, mas também provocam uma redução de constantes dieléctricas, actividade piezoeléctrica e resistência eléctrica específica.

Através da substituição acoplada de iões dos grupos dos "plastificantes" com iões dos grupos de "endurecedores" é possível novamente aumentar claramente a estabilidade das

cerâmicas piezoelétricas à base de titanatos zirconatos de chumbo, mantendo a actividade piezoelétrica e as elevadas constantes dielétricas.

Às elevadas exigência colocadas à utilização prática das cerâmicas piezoelétricas tentou-se corresponder com sistemas de multi-componentes, nos quais os complexos de iões com teor de chumbo ("combinações complexas") com a formulação geral $PbB'_{1-\alpha}B''_{\alpha}O_3$, substituem com B'; catiões de valência 5 ou 6 e B''; catiões de valência 2 ($\alpha=1/3$ ou $1/2$ dependente da valência do catião B' parcialmente do complexo de iões $Pb^{2+} (Zr^{4+}, Ti^{4+})O_3$.

Através da substituição de uma ou várias das combinações complexas, que também são conhecidas como os denominados ferro-elétricos relaxor, formam-se sistemas multi-componentes monofásicos (p. ex., soluções sólidas ternárias ou quaternárias) com estrutura perovskita.

Também a substituição de combinações livres de chumbo com estrutura perovskita como $BiFeO_3$, $KNbO_3$, $NaNbO_3$, $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ provoca o melhoramento das propriedades de cerâmicas de titanato zirconato de chumbo.

Estas cerâmicas piezoelétricas pertencem à grande família da ferro-elétrica (cerâmica). Como ferro-elétrica cerâmica são também conhecidas as combinações isentas de chumbo, como $(K,Na)NbO_3$, $(Sr_{1-x}Ba_x)Nb_2O_6$.

Globalmente existe uma grande diversidade de combinações com as diferentes modificações do sistema básico das soluções sólidas de titanato zirconato de chumbo, com a qual em muitos casos foi possível concretizar uma especificação adequada à utilização das características

dielétricas e electromecânicas de materiais piezoelétricos para diferentes funções de conversão.

Em [1] **Eyraud, L., Eyraud, P., Mathieu, J.C., Claudel, B.** "Effect of Simultaneous Heterovalent Substitutions on Both Cationic Sites on the Electrical Conductivity and Ageing of PZT Type Ceramics" (Ferroelectrics 50(1983)103-110), [2] **Eyraud, L., Eyraud, P., Claudel, B.** "Influence of Simultaneous Heterovalent Substitutions in Both Cationic Sites on the Ferroelectric Properties of PZT Type Ceramics" (J. Solid State Chem. 53(1984)226-272), [3] **Ohenassion, H., Gonnard, P., Troccaz, L., Eyraud, P.** "Characterisation de la stabilité d'un élément piezoélectrique du type PZT sous compression uniaxiale rapide" (Revue Phys. Appl. 18(1983)479-486 e [4] **Eyraud, L., Eyraud, P., P., Bauer F.** "Current Research in the Field of PZT Ceramics and Ferroelectric-Polymers" (Adv. Cer. Mat. 1 (1986)3, 223-231 é conhecida a série de combinações $Pb_{0,995}Sr_{0,015}Ba_{0,005}K_{0,0025}Na_{0,0025}(Zr_xTi_{1-x}Nb_{0,02})O_3(1+0,02)$ $X=0,52...0,54$.

As combinações concretas foram preparadas não convencionais através de precipitação mista de oxalato num processo de química molhada. O objectivo deste trabalho foi a produção de combinações com condutibilidade eléctrica muito baixa através da compensação da valência de substituintes heterovalentes e finalizando na estabilização das características funcionais em comparação com elevadas cargas mecânicas. A concentração otimizada dos substituintes foi encontrada através de tentativa e erro e como combinação mais estável relativamente à capacidade de carga mecânica obteve-se a formulação com Zr^{4+} -teor $x=0,53$. As combinações são caracterizadas em [3] e [4]. O critério de estabilidade para estas combinações foi a estabilidade em

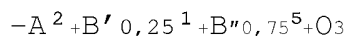
relação à carga mecânica. Não foram referidas indicações para a temperatura de Curie, coeficientes de temperatura e índices de envelhecimento. A temperatura de sinterização otimizada foi indicada com 1230 °C. A preparação de química molhada usada nestes trabalhos para produção das combinações é de grande exigência técnica só convertível com custo elevado.

O objectivo na base do presente invento foi produzir cerâmicas piezoeléctricas na base de titanatos zirconatos de chumbo com elevada resistência de despolarização com elevadas cargas mecânicas de choque (para acendedores de gás) e principalmente com reduzidos coeficientes de temperatura e índices de envelhecimento dos valores característicos funcionais, elevada temperatura de Curie (para sensores), assim como grande efeito de deformação (para actuadores). Neste caso estas cerâmicas piezoeléctricas devem poder ser sinterizadas através dos óxidos mistos convencionais e a temperaturas inferiores a 1150 °C.

Este objectivo foi alcançado através de um material cerâmico piezoeléctrico à base de titanato zirconato de chumbo com as características da reivindicação 1. Configurações preferidas são caracterizadas nas reivindicações secundárias.

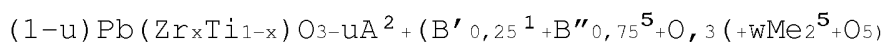
De forma surpreendente foi constatado que num titanato zirconato de chumbo (com estrutura perovskita $A^2+B^4+O_3$) através de substituição parcial com combinações activas ferro-eléctricas que atinge a estabilização ambicionada dos materiais e simultaneamente pode ser possibilitada a redução da temperatura de sinterização.

Para isso as modificações de titanatos zirconatos de chumbo (estrutura perovskita $A^{2+}B^{4+}O_3$) em si já conhecidas como metais alcalino terrosos Sr^{2+}, Ba^{2+} , metais alcalinos K^+, Na^+ e metais $Nb^{5+}, Sb^{5+}, Ta^{5+}$, através de combinações isentas de chumbo com a composição normal



são aplicadas para combinações de iões heterovalentes (em comparação com $(A^{2+}B^{4+}O_3)$ com estrutura perovskita através de soluções sólidas estequiométricas ternárias ou quaternárias. Eventualmente para aumento da actividade piezoelétrica das composições em conformidade com o invento, também se pode trabalhar com um excesso de iões "plastificantes" (compostos não estequiométricos <1% de peso).

A formulação geral das soluções sólidas assim formadas ternárias ou quaternárias em conformidade com o invento é:



Para o catião A^{2+} pode existir para isso, uma combinação dos iões Sr^{2+} e Ba^{2+} numa relação de concentração determinada, de preferência as combinações $Sr_{0,7}Ba_{0,3}$, $Sr_{0,75}Ba_{0,25}$ ou $Sr_{0,8}Ba_{0,2}$, especialmente preferida é a combinação $Sr_{0,75}Ba_{0,25}$.

Os materiais cerâmicos de acordo com o invento podem ser obtidos através da modificação de titanato zirconato de chumbo com perovskitas complexas isentas de chumbo da composição geral $A^{2+}B'_{0,25}{}^1+B''_{0,75}{}^5+O_3$ (combinação de iões metálicos alcalino terrosos Ba^{2+}, Sr^{2+} em combinações de iões alcalinos $B' = K^+, Na^+$ com iões metálicos de valência 5 $B''^5 = Nb, Ta, Sb$ sendo que significa

$$\begin{aligned}
 x &= 0,40-0,55 \\
 u &= >0-010 \\
 (w &= 0,1 \% \text{ de peso}) \\
 \text{Me}^{5+} &= \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Sb}^{5+}.
 \end{aligned}$$

De forma surpreendente verificou-se que os materiais cerâmicos de acordo com o invento se caracterizam por uma excelente estabilidade térmica e temporal dos valores característicos funcionais. Neste caso, os materiais cerâmicos de acordo com o invento caracterizam-se pelos seguintes critérios de estabilidade:

- Coeficientes de temperatura $\text{TK}\epsilon < 3 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$
 (-40...+150°C) $\text{Tk}_x < 1 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$
- Índices de envelhecimento $\text{C}\epsilon < 1 \cdot 10^{-2} / \text{Década}$
 $\text{C}_x < 5 \cdot 10^{-3} / \text{Década}$
- Temperatura de Curie $\text{T}_c > 300 \text{ }^\circ\text{C}$
- Alteração de tensão com carga mecânica repetida (Epot = 30 mCa = 250mm $\Delta U/U < 3\%$
 altura da queda livre de uma esfera de 11,8g, após 1000 impactos)

As soluções sólidas ternárias e quaternárias com substitutos heterovalentes (combinações de iões com compensação de carga) podem ser tratadas como composição estequiométrica monofásica através da via convencional da denominada técnica de óxido misto em síntese total.

As cerâmicas assim produzidas sinterizam de forma surpreendente a temperaturas inferiores a 1150 °C, de modo contrariam amplamente uma evaporação de PbO.

Com os materiais de acordo com o invento estão disponíveis em determinadas áreas de composição também para actuadores "multilayers" materiais adequados com temperatura de sinterização mais baixa, grande efeito de dilatação e elevada temperatura de Curie.

Os materiais de acordo com o invento caracterizam-se principalmente por reduzidos índices de envelhecimento e por coeficientes de temperatura dos valores característicos funcionais e, por isso, são especialmente indicados para sensores.

Devido à sua elevada resistência à despolarização com elevada e repetida carga mecânica de impacto, os materiais de acordo com o invento são também adequados para elementos de ignição.

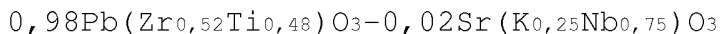
Os materiais piezocerâmicos estabilizados de acordo com o invento com grande actividade piezoelétrica podem preferencialmente ser utilizados em sensores e actuadores e em casos determinados, para elementos de ignição.

Os exemplos seguintes devem esclarecer o invento, embora sem os limitarem:

Soluções sólidas ternárias

Exemplo 1:

A combinação seguinte foi produzida de acordo com o invento:



Para isso, as matérias primas como óxidos metálicos ou como carbonatos metálicos ou ainda como niobatos metálicos, foram pesadas de acordo com a composição estequiométrica e num meio adequado num moinho de esferas foram misturadas e moídas durante um período de tempo de 10 h. Seguidamente a mistura foi submetida a secagem, depois calcinada a uma temperatura de 850 °C, foi moída fina, granulada num secador por atomização e depois sob uma pressão de 100MPa foi comprimida dando origem a corpos de teste em forma de discos. Os corpos de teste foram sinterizados densos a 1120 °C com um tempo de retenção de 1h. Foram obtidas anilhas redondas com um diâmetro de 10mm e uma espessura de 1 mm.

Nos corpos de teste assim obtidos e após metalização através de queima de uma pasta de serigrafia a prata e polaridade com uma tensão de 2,5kV num período de 5 min com uma temperatura de 100°C, foram apurados os valores característicos. Para isso foi utilizado, entre outros, o seguinte dispositivo de medição:

Analizador de impedância HP 4194 A para medição da capacidade (constante dieléctrica) e do valor característico K_p electromecânico segundo o processo de medição de ressonância em conformidade com a norma DIN IEC 483.

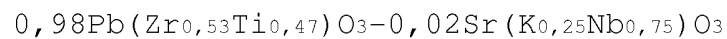
Para os corpos de teste de acordo com o exemplo 1, obtiveram-se os seguintes valores de medição:

10

$\tan\delta$	0,012
T_c	347,3 °C
K_p	0,63
d_{33}	$440 \cdot 10^{-12} \text{m/v}$
$TK\epsilon$	$2,5 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$
Tk_k	$-5,2 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$
$c\epsilon$	$-2,9 \cdot 10^{-3} / \text{década}$
c_k	$1,7 \cdot 10^{-3} / \text{década}$
T_s	1120 °C

Exemplo 2:

Conforme descrito no exemplo 1, foi produzida a combinação:



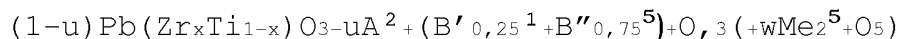
Para o corpo de teste de acordo com o exemplo 2 obtiveram-se os seguintes valores de medição:

$\epsilon_{33T}/\epsilon_0$	2220
$\tan\delta$	0,015
T_c	331,1 °C
K_p	0,63
d_{33}	$475 \cdot 10^{-12} \text{m/v}$
$TK\epsilon$	$1,9 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$
Tk_k	$-5,9 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$
$c\epsilon$	$-9,4 \cdot 10^{-3} / \text{década}$
c_k	$2,6 \cdot 10^{-3} / \text{década}$
T_s	1120 °C

Lisboa, 26 de Fevereiro de 2014.

REIVINDICAÇÕES

1 - Material cerâmico piezoelétrico à base de titanato zirconato de chumbo **caracterizado por** corresponder à formulação geral



em que

A²⁺ designa iões de metal alcalino terrosos, de preferência para Sr²⁺ e/ou Ba²⁺,

B' designa um metal alcalino, de preferência, Na e/ou K,

B'' e Me designam um metal de valência 5 da série Nb, Ta ou Sb, de preferência para Nb e x, u e w têm o seguinte significado:

$$0,40 \leq x \leq 0,55$$

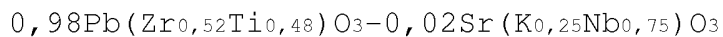
$$0 < u \leq 0,10$$

$$(0 \leq w \leq 1\% \text{ de peso})$$

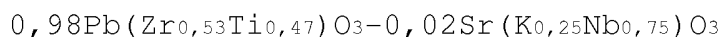
e por poder ser produzido de modo que no titanato zirconato de chumbo podem ser inseridas as perovskitas isentas de chumbo da composição geral A²⁺B'_{0,25}B''_{0,75}O₃ através de soluções sólidas estequiométricas ternárias ou quaternárias, em que as matérias primas aplicadas como óxidos metálicos ou carbonatos metálicos são tratadas segundo o método de óxidos mistos e os corpos básicos obtidos são sinterizados densos a uma temperatura de sinterização de <1150°C.

2 - Material cerâmico piezoelétrico de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** o catião A²⁺ ser uma combinação dos iões Sr²⁺ e Ba²⁺ numa relação de concentração definida, de preferência a combinação Sr_{0,7}Ba_{0,3}, Sr_{0,75}Ba_{0,25} ou Sr_{0,8}Ba_{0,2}, especialmente preferida é a combinação Sr_{0,75}Ba_{0,25}.

3 - Material cerâmico piezoelétrico de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** corresponder à fórmula



ou



4 - Material cerâmico piezoelétrico de acordo com uma ou várias das reivindicações 1 a 3, **caracterizado por** satisfazer os seguintes critérios de estabilidade:

- Coeficientes de temperatura $\text{TK}\epsilon < 3 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$
 (-40...+150°C) $\text{TK}_k < 1 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$
- Índices de envelhecimento $c\epsilon < 1 \cdot 10^{-2} / \text{Década}$
 $c_k < 5 \cdot 10^{-3} / \text{Década}$
- Temperatura de Curie $T_c > 300 \text{ }^\circ\text{C}$
- Alteração de tensão com carga mecânica repetida ($E_{\text{pot}} = 30 \text{ mCa} = 250\text{mm}$ altura da queda livre de uma esfera de 11,8g, após 1000 impactos) $\Delta U/U < 3\%$

5 - Processo para produção de um material cerâmico piezoelétrico de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado por** no titanato zirconato de chumbo serem inseridas perovskitas isentas de chumbo correspondentes da composição geral $\text{A}^2\text{B}'_{0,25}\text{B}''_{0,75}\text{O}_3$ através de soluções sólidas estequiométricas ternárias ou quaternárias, em que as matérias primas aplicadas como óxidos metálicos ou carbonatos metálicos são tratadas segundo o método de óxidos

mistos e os corpos básicos obtidos são sinterizados densos a uma temperatura de sinterização de $< 1150^{\circ}\text{C}$.

6 - Utilização do material cerâmico piezoeléctrico de acordo com uma das reivindicações 1 a 4 para sensores.

7 - Utilização do material cerâmico piezoeléctrico de acordo com uma das reivindicações 1 a 4 para actuadores.

8 - Utilização do material cerâmico piezoeléctrico de acordo com uma das reivindicações 1 a 4 para elementos de ignição

Lisboa, 26 de Fevereiro de 2014.

RESUMO

CERÂMICA PIEZOELÉCTRICA DE ALTO RENDIMENTO

O presente invento descreve materiais cerâmicos piezoelétricos à base de titanato zirconato de chumbo que se caracteriza por uma excelente estabilidade térmica e temporal das características funcionais.