



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00379

(22) Data de depozit: 04/07/2022

(41) Data publicării cererii:
30/01/2024 BOPI nr. 1/2024

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• DUMITRU ALINA IULIA, STR.CIUCEA
NR.5, BL.L19, SC.5, ET.9, AP.195,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;

• VELCIU GEORGETA, STR.MALCOCI
NR.21, BL.40, SC.5, ET.1, AP.56,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• PINTEA JANA, STR.SOLDAT IOSIF ION
NR.9, BL.55, SC.1, ET.4, AP.16, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• PĂTROI DELIA, STR.VATRA DORNEI,
NR.11, BL.18 B+C, SC.2, ET.1, AP.49,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• VĂRĂTICEANU DUMITRU BOGDAN,
STR.ODOBEȘTI, NR.4, BL.Z3, SC.5, AP.69,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• MINCIUNESCU PAUL, STR.MOȘOC NR.2,
BL.P 3, SC.1, ET.3, AP.10, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) MATERIAL CERAMIC PIEZOELECTRIC ȘI PROCEDEU
DE OBTINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material ceramic piezoelectric care se poate utiliza la un motor piezoelectric în sisteme rotative de poziționare, dispozitive piezoelectrice, senzori, acumulatori, traductori sau pentru alte dispozitive asemenea, și la un procedeu de obținere a acestuia. Materialul piezoelectric conform invenției prezintă o structură majoritară de perovskit ABO_3 având următoarea compoziție molară $(1-x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3-xPb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3-yPr^{3+}$, unde $x = 0...0,2$, $y = 0...0,05$. Procedeu conform invenției are următoarele etape:

a) prepararea pulberii precursorare de $MnSb_2O_6$, din $SrCO_3$ și $MnCO_3$ de puritate 99%, omogenizarea în alcool etilic timp de 10 ore, la o viteză de 160 rot/min cu raportul material: bile: alcool etilic de 1: 1, uscare la 90...110°C timp de 4 ore, brichetare la presiunea de 220 daN/cm² în brichete cu diametrul de $\Phi = 30$ mm și înălțimea $h = 20...25$ mm, presinterizare cu viteza de încălzire de 200°C/oră la temperatura de 1000°C cu durata palierului de 10 ore, mojararea

brichetelor și măcinarea timp de 12...18 ore, la o viteză de 160 rot/min în alcool etilic, cu raportul materiei prime: bile: alcool etilic de 1: 1: 1, suspensia obținută fiind uscată la 90...100°C cu o durată de palier de 4 ore și

b) prepararea materialului ceramic piezoelectric din pulberea precursorare de $MnSb_2O_6$, PbO , ZrO_2 , TiO_2 , și Pr_2O_3 , prin dozare, omogenizare în alcool etilic timp de 10 ore, uscare timp de 4 ore la 90...110°C, brichetarea la 220 daN/cm², presinterizarea brichetelor în cuptor electric în aer în pat de pulbere de $PbZrO_3$, cu viteza de încălzire/răcire de 200°C/h, la 840°C timp de 4 ore, măcinare umedă timp de 16 ore cu viteza de 160 rot/min. urmat de uscare la 105°C timp de 4 ore și sinterizarea discurilor presate la 700 daN/cm² în cuptor electric la 1100...1300°C timp de 2 ore urmată de răcire cu viteza de 300°C/h.

Revendicări: 2
Figuri: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Material ceramic piezoelectric și procedeu de obținere

Invenția se referă la un material ceramic piezoelectric pe bază de titanat zirconat de plumb (PZT) și manganit de stibiu și plumb (PSM) dopat cu preseodim (Pr) cu următoarea compoziție molară $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3-y\text{Pr}^{3+}$, unde $x = 0\div 0,2$ iar $y = 0\div 0,05$ și la procedul de obținere al acestuia. Materialul ceramic piezoelectric din invenție se poate utiliza la un motor piezoelectric în sisteme rotative de poziționare, dispozitive piezoceramice, senzori, actuatori, traductoare etc.

Este cunoscut din brevetul **CN101870583 A** că un material piezoelectric pe bază de titanat zirconat de plumb cu oxid de stibiu (Sb_2O_3) adăugat suplimentar printr-o metodă tradițională de preparare utilizând ca materii prime Pb_3O_4 , ZrO_2 , TiO_2 prezintă o creștere a temperaturii Curie și proprietăți generale bune [1].

Deasemenea, este cunoscut din brevetul **CN104844202 A** că o ceramică piezoelectrică pe bază de niobat de nichel și plumb alături de titanat zirconat de plumb (PNN-PZT) dopată cu manganit de stibiu și plumb (PMS) obținută prin adaptarea procesului prin reacții în stare solidă este o ceramică piezoelectrică care posedă coeficienți piezoelectrice ridicați, proprietăți mecanice bune și este utilizată în principal în domeniile actoarelor cu deplasare micrometrică, a senzorilor piezoelectrice, a traductoarelor și în altele aplicații asemănătoare [2].

În același scop sunt cunoscute efectele pe care le produc substituțiile Eu și Yb asupra proprietăților ceramicii $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Mn}, \text{Sb})\text{O}_3$ (titanat zirconat de plumb cu manganit de stibiu și plumb), care duc la creșterea factorului de calitate mecanică Q_m , la scăderea constantei dielectrice și îmbunătățirea proprietăților electromecanice [3].

Se cunoaște că materialul ceramic piezoelectric are proprietăți piezoelectrice/dielectrice/feroelectrice și datorită acestor proprietăți este utilizat în numeroase aplicații multifuncționale. Este cunoscut că materialul piezoelectric de tipul titanat zirconat de plumb (PZT) este utilizat din ce în ce, în mai multe aplicații precum senzori, actuatori, traductoare, motoare, etc.

Dezavantajul materialului piezoelectric (PZT) este că nu îndeplinește unele cerințe actuale care cer ca în materiale să coexiste mai multe proprietăți de interes tehnologic. Cerințele unui material piezoelectric folosite pentru un motor piezoelectric sunt: deformarea maximă în câmp electric, coeficienții dielectrice/piezoelectrice de valori ridicate și stabilitatea proprietăților cu temperatura.

Problema pe care o rezolvă invenția este de a realiza un material ceramic piezoelectric din titanat zirconat de plumb (PZT) și manganit de stibiu și plumb (PMS) dopat cu praseosium (Pr) cu

următoarea compoziție molară $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3-y\text{Pr}^{3+}$, unde $x = 0 \div 0,2$ iar $y = 0 \div 0,05$ [4,5], cu structură majoritară de fază de tip perovskit (ABO_3) tetragonală care să prezinte proprietăți feroelectrice atât de tip „dur” cât și „mai puțin dur”, grad ridicat de polarizabilitate evaluat prin factorul de cuplaj electromecanic k_p de valoare minim 0,27 și grad înalt de stabilitate pe o plajă largă de temperatură al parametrilor dielectrice, piezoelectrice și feroelectrice.

Procedeeul de obținere al materialului ceramic piezoelectric conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că, în **prima etapă** se obține pulberea precursoră de manganit de stibiu (MnSb_2O_6), materiile prime după dozare se omogenizează în incinte de agat cu bile de agat, în alcool etilic, timp de 10 ore, raportul material: bile: alcool etilic este de 1:1:1, materialul se usucă la temperaturi de $90-110^\circ\text{C}$ timp de patru ore, se brichetează la o presiune de 220 daN/cm^2 , se presinterizează la temperatura de 1000°C timp de 10 ore, materialul se macină în alcool etilic, în mori de agat și bile de agat, timp de 12-18 ore, la o viteză de 160 rot/min, raportul material: bile: alcool etilic este de 1:1:1, suspensia de material obținută se usucă la $90-100^\circ\text{C}$ cu o durată de palier de patru ore; în a **doua etapă** se obține materialul ceramic piezoelectric prin dozarea pulberii de manganit de stibiu (MnSb_2O_6) oxid de plumb (PbO), oxid de zirconiu (ZrO_2), oxid de titan (TiO_2) și oxid de praseodim (Pr_2O_3), omogenizarea materiilor prime, uscarea materialului și bichetarea se realizează în aceleași condiții ca cele din etapa 1, brichetele acoperite cu folie de platină se presinterizează în capsule de alumina cilindrice închise, la temperatura de 840°C timp de 4 ore cu viteza de încălzire/răcire de 200°C/h , materialul presinterizat se măcină umed în incinte de agat și bile de agat, timp de 16 ore cu viteza de 160 rot/min, raportul material:bile:alcool etilic este de 1:1:1, materialul se usucă la 105°C , apoi se amestecă cu o soluție 5% alcool polivinilic (APV) adăugată în proporție de 5-7% față de material și se sitează succesiv pe site de la 0,63 la 0,25 mm, fracțiile granulometrice fine sunt amestecate în proporție de 40-50% cu cele de granulație mare, se presează la 700 daN/cm^2 discuri cu $\varnothing=12 \text{ mm}$ și $h=1,20-1,30 \text{ mm}$, se sinterizează în pat de pulbere de zirconat de plumb (PbZrO_3), la $1100-1300^\circ\text{C}$ timp de 2 ore la temperatura finală, cu viteza de 200°C/h iar răcirea se realizează cu o viteză de 300°C/h , obținându-se un material cu următoarele caracteristici, densitatea aparentă (ρ_a) $7,52-7,72 \text{ g/cm}^3$, permitivitatea relativă (ϵ_r) 1200-1380, pierderi dielectrice ($\text{tg}\delta$) maxim 1×10^{-2} , factorul de cuplaj electromecanic planar (k_p) $0,32 \pm 0,05$, temperatura Curie (T_C) $380-420^\circ\text{C}$.

Material piezoelectric conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- procedeeul de obținere a materialului ceramic piezoelectric ușor de realizat
- manevrabilitate și reproductibilitate bună
- temperatura Curie (T_C) ridicată.

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu fig.1-2 care reprezintă:

-Fig.1. Difractograma obținută pentru temperatura de sinterizare de 1200⁰C timp de 2h cu evidențierea obținerii fazei majoritare de tipul titanat zirconat de plumb cu structură tetragonală.

- Fig.2. Măsurarea frecvenței de rezonanță și antirezonanță, cu valorile obținute s-a calculat factorul de cuplaj electromecanic k_p .

Conform invenției, materialul ceramic piezoelectric a fost realizat prin reacții în stare solidă, succesiunea operațiilor fiind conform etapelor următoare:

Etapa 1. Prepararea pulberii precursoră de manganit de stibiu ($MnSb_2O_6$)

- Dozarea materiilor prime

Materiile prime utilizate $SrCO_3$ și $MnCO_3$ de puritate > 99% sunt cântărite la o balanță analitică cu o eroare de $\pm 10^{-4}$ g.

- Omogenizarea materiilor prime și brichetarea

Materiile prime sunt omogenizate în alcool etilic, într-o moară planetară, în incinte de agat și bile de agat. Raportul dintre cantitatea de material, bile și cantitatea de alcool etilic este de 1:1:1. Timpul de omogenizarea a amestecului este de 10 ore, la o viteză de 160 rot/min. După omogenizarea materiilor prime, amestecul de material obținut se usucă într-o etuvă la temperatura de 90-110⁰C timp de 4 ore. Materialul uscat se brichetează la o presiune de 220 daN/cm² sub formă de brichete cu diametrul $\varnothing=30$ mm și înălțime $h=20-25$ mm.

- Presinterizarea

Presinterizarea brichetelor se realizează într-un cuptor electric, cu viteza de încălzire de 200⁰C/oră, la temperatura de 1000⁰C și durata palierului de 10 ore.

- Măcinarea și uscarea

După presinterizare brichetele sunt mojarate și apoi măcinate în aceleași condiții ca în etapa de omogenizare. Raportul dintre cantitatea de material, bile și alcool etilic este de 1:1:1. Timpul de măcinare a amestecului este de 12-18 ore, la o viteză de 160 rot/min. Suspensia de material este uscată la 90 -100⁰C cu o durată de palier de patru ore.

Etapa 2. Prepararea materialului ceramic piezoelectric din pulberea precursoră de manganit de stibiu ($MnSb_2O_6$), oxid de plumb (PbO), oxid de zirconiu (ZrO_2), oxid de titan (TiO_2) și oxid de praseodim (Pr_2O_3).

- Dozarea materiilor prime

Materiile prime utilizate sunt pulbere de $MnSb_2O_6$ realizată în etapa 1, PbO (de puritate 98%), TiO_2 (de puritate 99%), ZrO_2 (de puritate 99%) și Pr_2O_3 (de puritate 99%), care se cântăresc la o balanță analitică cu o eroare de $\pm 10^{-4}$ g.

5

- Omogenizarea materiilor prime și brichetarea

Omogenizarea materiilor prime, uscarea materialului și brichetarea se realizează în aceleași condiții ca cele din etapa 1.

- Presinterizarea

Pentru a evita evaporarea oxidului de plumb (PbO) brichetele acoperite cu folie de platină sunt așezate în capsule cilindrice închise din alumina, presinterizarea brichetelor se realizează în aer într-un cuptor electric, cu o viteză de încălzire/răcire de 200⁰C/h, la temperatura de 840⁰C timp de 4 ore.

- Măcinarea și uscarea

Materialul presinterizat este măcinat umed într-o moară planetară, în incinte de agat și bile de agat, raportul material:bile:alcool etilic folosit este de 1:1:1. Timpul de măcinare este de 16 ore și viteza folosită de 160 rot/min. Materialul fin măcinat se usucă la 105⁰C în aceleași condiții ca și după etapa de omogenizare.

- Granularea și presarea

Pulberea de material ceramic uscat se amestecă cu o soluție 5% alcool polivinilic (APV) adăugată în proporție de 5-7% față de material și se sitează succesiv pe site de la 0,63 la 0,25 mm, cu separarea fracțiilor granulometrice. Frațiile granulometrice fine sunt amestecate în proporție de 40-50% cu cele de granulație mare. Din pulberea de material granulat se presează la o presiune de 700 daN/cm² epruvete sub formă de disc cu diametru Ø=12 mm și înălțimea de h=1,20-1,30 mm.

- Sinterizarea

Sinterizarea discurilor se realizează în cuptor electric la temperatura de sinterizare de 1100-1300⁰C timp de 2 ore la temperatura finală. Viteza de creștere a temperaturii este de 200⁰C/h iar răcirea se realizează cu o viteză de 300⁰C/h. Discurile acoperite cu folie de platină sunt sinterizate în capsule de alumina cilindrice închise, în pat de pulbere de zirconat de plumb (PbZrO₃) pentru a evita evaporarea oxidului de plumb (PbO).

Probele de material ceramic piezoelectric sub formă de discuri, sunt supuse prelucrărilor mecanice pentru asigurarea plan-paralelismul fețelor. Pe ambele fețe ale discurilor se aplică electrozi de argint, apoi discurile se polarizează într-un câmp electric de 2-4 kV/mm, la temperatura de 120⁰C timp de 30 minute.

Materialul ceramic piezoelectric conform invenției are proprietăți piezoelectrice, demonstrate prin următoarele caracteristici: densitatea aparentă (ρ_a) 7,52-7,72 g/cm³, permitivitatea relativă (ϵ_r) 1200-1380, pierderi dielectrice (tg δ) maxim 1x10⁻², factorul de cuplaj electromecanic planar (k_p) 0,32±0,05, temperatura Curie (T_C) 380-420⁰C.

Sintet.

Bibliografie

1. CN101870583A, 2010, Lead zirconate titanate piezoelectric ceramic with additional antimony oxide
2. CN104844202A, 2015, Lead manganate antimonate doped niobium nickel-lead zirconate titanate piezoelectric ceramic
3. Yongkang Gao, Yun-Han Chen, Jungho Ryu, Kenji Uchino și Dwight Viehland, Eu and Yb Substituent Effects on the Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics: Development of a New High-Power Piezoelectric with Enhanced Vibrational Velocity, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, Vol. 40 pp. 687–693 Part 1, No. 2A
4. Alina Iulia Dumitru, Georgeta Velciu, Jana Pintea, Delia Patroi, Virgil Marinescu, Florentina Clicinschi, Ildiko Peter, Structural and piezoelectric characterization of Pr^{3+} modified $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3\text{-xPb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramic, *The Scientific Bulletin of Valahia University Materials and Mechanics*, 2020, Vol. 17, No. 17
5. Alina Iulia Dumitru, Georgeta Velciu, Delia Patroi, Jana Pintea, Virgil Marinescu, Florentina Clicinschi, Ladislau Matekovits, Ildiko Peter, Investigations on the doping effects on the properties of piezoelectric ceramics, *Advanced Materials Research*, 2020, Vol. 1158, pp 105-114

Revendicări

1. Material ceramic piezoelectric utilizat la un motor piezoelectric în sisteme rotative de poziționare **caracterizat prin aceea că** prezintă o structură majoritară de tip perovskit ABO_3 având compoziția molară $(1-x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3-xPb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3-yPr^{3+}$, unde $x = 0 \div 0,2$; $y = 0 \div 0,05$.

2. Procedeul de obținere al materialului ceramic piezoelectric ca la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape:

- prepararea pulberii precursorare de manganit de stibiu ($MnSb_2O_6$), dozarea materiilor prime $SrCO_3$ și $MnCO_3$ de puritate $> 99\%$, omogenizarea în alcool etilic timp de 10 ore, la o viteză de 160 rot/min cu raportul material: bile: alcool etilic de 1:1:1, uscarea la temperatura de $90-110^\circ C$ timp de 4 ore, brichetarea la o presiune de 220 daN/cm^2 sub formă de brichete cu diametrul $\varnothing=30 \text{ mm}$ și înălțime $h=20-25 \text{ mm}$, presinterizarea cu viteza de încălzire de $200^\circ C/\text{oră}$, la temperatura de $1000^\circ C$ și durata palierului de 10 ore, mojararea brichetelor și măcinarea timp de 12-18 ore, la o viteză de 160 rot/min, în alcool etilic, cu raportul dintre cantitatea de materii prime și cantitatea de bile și de alcool etilic de 1:1:1, suspensia de material obținută este uscată la $90-100^\circ C$ cu o durată de palier de patru ore.

- prepararea materialului ceramic piezoelectric din pulberea precursorare de manganit de stibiu ($MnSb_2O_6$), oxid de plumb (PbO), oxid de zirconiu (ZrO_2), oxid de titan (TiO_2) și oxid de praseodim (Pr_2O_3), dozarea, omogenizarea materiilor prime în alcool etilic timp de 10 ore, uscarea materialului la temperatura de $90-110^\circ C$ timp de 4 ore, brichetarea materialului la o presiune de 220 daN/cm^2 , presinterizarea brichetelor în aer în pat de pulbere de zirconat de plumb ($PbZrO_3$) într-un cuptor electric, cu o viteză de încălzire/răcire de $200^\circ C/h$, la temperatura de $840^\circ C$ timp de 4 ore, măcinarea umedă a materialului presinterizat în incinte de agat și bile de agat cu raportul material: bile: alcool etilic de 1:1:1, timp de 16 ore cu viteza de 160 rot/min, materialul fin măcinat se usucă la $105^\circ C$ timp de patru ore; pulberea de material ceramic uscat se amestecă cu o soluție 5% alcool polivinilic (APV) adăugată în proporție de 5-7% față de material și se sitează succesiv pe site de la 0,63 la 0,25 mm, cu separarea fracțiilor granulometrice, fracțiile fine sunt amestecate în proporție de 40-50% cu cele de granulație mare, sinterizarea discurilor presate la presiune de 700 daN/cm^2 se realizează în cuptor electric, acoperite cu folie de platină în capsule de alumina cilindrice închise, la temperatura de $1100-1300^\circ C$ timp de 2 ore la temperatura finală, cu viteza de $200^\circ C/h$ iar răcirea se realizează cu o viteză de $300^\circ C/h$.

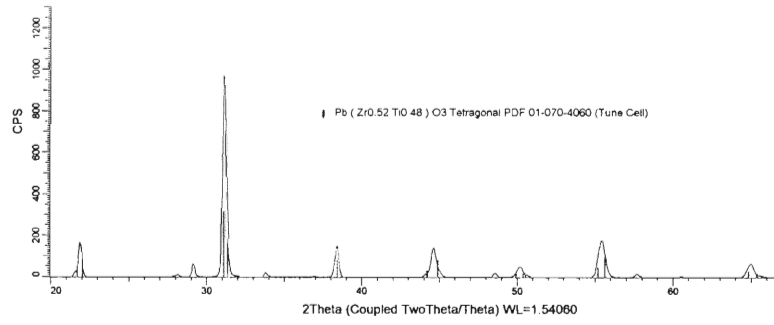


Fig.1.

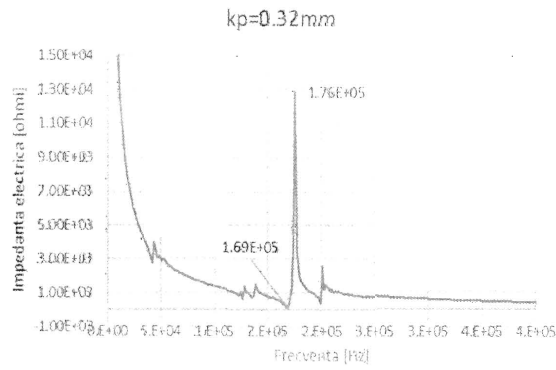


Fig. 2.