



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00717**

(22) Data de depozit: **11/11/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2024 BOPI nr. **5/2024**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR, STR.ATOMIȘTILOR,
NR.405A, CP.MG-7, MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **MICLEA CORNELIU FLORIN,
PIAȚA PACHE PROTOPOPESCU, NR.1,
AP.8, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **AMARANDE LUMINIȚA, STR.SLT.POPA
NR.7, BL.17, SC.1, ET.3, AP.15, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MICLEA CORNEL, BD.G-RAL MAGHERU,
NR.24, BL.G, ET.4, AP.5, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CIOANGHER MARIUS CRISTIAN,
STR.RITMULUI NR.29, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **TOMA VASILICA, STR. ALBASTRELELOR
NR.1, BL.10, SC.1, ET.3, AP.11,
MĂGURELE, IF, RO**

(54) **ELEMENT PIEZOCERAMIC ACTIV PENTRU PROIECTILE
AUTOPROPULSATE ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale piezoceramice de tip titanat de zirconat de plumb (PZT), la elemente piezoceramice realizate din acestea și la procedeul de realizare a acestora. Materialele piezoceramice de tip PZT, conform invenției, prezintă formula chimică $Pb_x(Mn_{0.017}Sb_{0.033}Zr_{0.48}Ti_{0.47})O_3$, unde $x = 0.96; 0.98; 1; 1.02; 1.04$. Procedeul de realizare a materialelor de tip PZT și a elementelor ceramice, conform invenției, constă în omogenizarea materiilor prime, PB_3O_4 , TiO_2 , ZrO_2 , $MnCO_3$, Sb_2O_3 , într-o moară cu bile, în alcool etilic, urmată de uscarea și trecerea prin sită a amestecului omogen, calcinarea la $900^\circ C$, timp de 2 ore, urmată de 4 ore de măcinare în moară, în apă distilată,

pulberile rezultate fiind apoi uscate, trecute prin sită și presate sub formă de discuri sau de cilindri, etapă urmată de sinterizarea pulberii ceramice compactate la $1200^\circ C$, timp de 2 ore, probele sinterizate fiind apoi prelucrate mecanic pentru a obține dimensiunile finale ale elementelor ceramice ale căror fețe paralele sunt metalizate folosind Ag coloidal, iar polarizarea electrică a elementelor metalizate este făcută în ulei silionic la temperaturi cuprinse între $150...200^\circ C$, în câmpuri electrice intense cuprinse între $30...40$ kV/cm.

Revendicări: 3
Figuri: 4

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).



Element piezoceramic activ pentru proiectile autopropulsate și procedeu de obținere

Corneliu Florin Miclea¹, Luminița Amarande¹, Cornel Miclea¹,

Marius Cristian Cioangher¹, Vasilica Toma¹

1. Institutul National de Fizica Materialelor, Atomistilor str. 405A, Magurele, 077125 Ilfov, Romania.

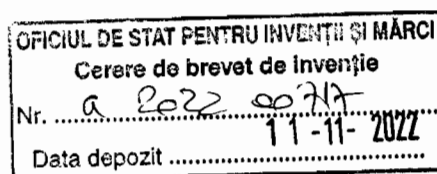
Descriere generală

Prezenta invenție se referă la dezvoltarea unui dispozitiv activ pe bază de titanat de zirconat de plumb (abreviat PZT) utilizat în construcția proiectilelor autopropulsate. Dispozitivul se bazează pe efectul piezoelectric direct. În prezent, în industria de armament din Romania sunt utilizate materiale pe bază de titanat de bariu (abreviat BTO) ale căror performanțe sunt mult inferioare materialelor de tip PZT. Necesitatea dezvoltării unui astfel de dispozitiv e susținută de scrisoarea de intenție (anexată) din partea unui producător important de armament de pe piața românească, C.N. Romarm S.A..

Prezenta invenție constă în descrierea procedurii de obținere a acestor materiale de tip PZT și a modului de realizare a elementului activ pentru proiectile autopropulsate. Domeniul principal de aplicare al invenției este industria de armament. Elementele piezoceramice din material PZT sunt proiectate astfel încât să îndeplinească parametrii ceruți de către producător. Elementele piezoelectrice trebuie să fie de formă cilindrică cu dimensiuni geometrice specificate, să aibă fețele plan paralele metalizate cu electrozi de argint și cerințe stricte privind calitatea suprafețelor. Trebuie să suporte o forță de compresie de 3000 kgf/cm² și temperaturi de operare între -60 °C și 60 °C. Printre altele, rezistența, capacitatea și constanta de sarcină piezoelectrică d_{33} trebuie să aibă valori fixe la temperatura de referință iar ceramica polată să își mențină valoarea polarizării timp de 10 ani.

În prezent, elementele piezoceramice utilizate pentru fabricarea lansatoarelor de grenade sunt realizate din BTO. Acest material prezintă o serie de limitări; efect piezoelectric substanțial

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Enculescu



Handwritten signature of Dr. Ionuț Enculescu.

redus față de materialele de tip PZT, are transformări de fază în intervalul de utilizare ce diminuează performanțele, granițe ale zonei morfotrope mai puțin stabile ce duc la o durată de viață redusă și la ușurința depolarizării. În plus, aceste elemente piezoceramice pe baza de BTO sunt greu disponibile pe piețele agreate de NATO ceea ce face ca aceasta modernizare de la tehnologia BTO la cea PZT să fie și un obiectiv strategic.

Pentru aplicații similare sunt cunoscute materialele descrise în articolul „**Electrical properties of PZT under high-pressure stress pulse: Effects of loading frequency and circuit load**” **Ruizhi Wang, Enling Tang, Guolai Yang , Yafei Han, Chuang Chen, Mengzhou Chang, Kai Guo, Liping He, Ceramics International 48 (2022) 2421–2430.** Materialele au formula chimică $\text{Pb}_{1.0}[\text{Zr}_{0.49}\text{Ti}_{0.46}(\text{Nb}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_{0.05}]_{1.0}\text{O}_3$ și proprietăți ca densitatea de 7.5 g/cm^3 , temperatura Curie, $T_C = 230 \text{ }^\circ\text{C}$, rezistența la compresie de 4456 kgf/cm^2 . Proba ceramică testată are diametrul de 14 mm și grosimea de doar 2 mm. Valoarea polarizării este de $34 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$, iar cea a câmpului coercitiv de 8 kV/cm . Este de observat că acest material este un material piezoelectric de tip soft care prezintă proprietăți piezoelectrice influențate de temperatură și e susceptibil îmbătrânirii. Prezintă de asemenea un interval de utilizare în temperatură limitat datorită temperaturii Curie reduse. Materialele PZT de tip soft prezintă în general o constantă dielectrică, ϵ , mare (în acest caz $\epsilon = 3200$) fapt ce conduce la o valoare mai redusă a coeficienților de tensiune, g (exprimă mărimea câmpului electric generat de material atunci când este supus unei tensiuni mecanice). Acești coeficienți derivă din constanta piezoelectrică de sarcină d astfel $g = d/\epsilon$.

De asemenea mai este cunoscut un exemplu în literatură (**brevet CN101913866A**) de materiale ceramice de tip PZT folosite pentru aprindere gaz. Aceste materiale sunt materiale de tip PZT dopat cu Ba, Ce, Sb și Mn. Materialele prezintă valori ale constantei piezoelectrice de sarcină în intervalul 500-600 pC/N putând produce descărcări de până la 16 kV. Nu sunt prezentați suficienți parametri cum ar fi valorile densității, a permitivității dielectrice sau a coeficienților piezoelectrice (factorul de cuplaj electromecanic, factorul de calitate mecanic) și nici efectele îmbătrânirii.

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Enculescu



Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția, așa cum reiese din prezentarea descrierii și a revendicărilor, constă în obținerea de noi materiale piezoceramice și de elemente active cu proprietăți îmbunătățite și stabile în timp pentru construirea de proiectile autopropulsate. Invenția urmărește să descrie un nou procedeu care să conducă prin urmarea pașilor săi la obținerea acestor materiale și dispozitive.

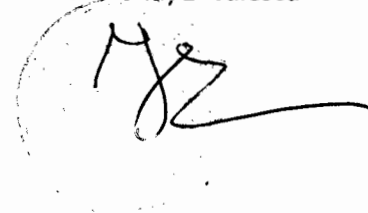
Materialele descrise în prezenta invenție înlătură dezavantajele tehnologiilor curente, menționate mai sus în stadiul tehnicii. Materialele descrise în aceasta invenție sunt materiale piezoelectrice de tip hard ce sunt mai potrivite a fi folosite în condițiile câmpurilor electrice intense sau unui stres mecanic mare. Esențial pentru aplicațiile militare este faptul că aceste materiale sunt mult mai rezistente la efectele îmbătrânirii permițând stocarea lor pe termen îndelungat fără a fi afectați parametrii de funcționare. Au formula chimică $Pb_x(Mn_{0.017}Sb_{0.033}Zr_{0.48}Ti_{0.47})O_3$ unde $x = 0.96; 0.98; 1; 1.02; 1.04$, denumite PZT1-PZT5 și o structură cristalină de tip perovskit. Se utilizează doar doi dopanți (Sb și Mn) care au valențe multiple. Stibiul poate ocupa atât poziția A cât și poziția B în rețeaua cristalină, fiind astfel posibil un mecanism de compensare mutuală a sarcinii electrice. Materialele diferă prin cantitatea de plumb din formula stoichiometrică și prezintă de asemenea stabilitate a proprietăților la variații mari de temperatură, câmp electric sau stres mecanic. Elementele ceramice realizate din aceste materiale pot fi supuse la încărcări repetitive în regim cvasistatic sau dinamic. Au avantajul unui factor de cuplaj electromecanic mare și a unei constante dielectrice sub valoarea de 1000 ceea ce duce la un coeficient piezoelectric de tensiune g cu valoare ridicată. Mai jos sunt prezentate în detaliu proprietățile piezoelectrice determinate din măsurătorile de spectroscopie de impedanță, măsurători ale constantei de sarcina piezoelectrică d_{33} măsurători de polarizare în funcție de câmpul electric și efectul îmbătrânirii.

În continuare este prezentat modul de realizare a invenției.

A fost realizat un nou procedeu constând din următoarele etape:

- sinteza materialelor s-a făcut prin metoda reacției în fază solidă a materiilor prime pornind de la precursori oxizi sau carbonați. Omogenizarea materiilor prime (Pb_3O_4 ,

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Enculescu

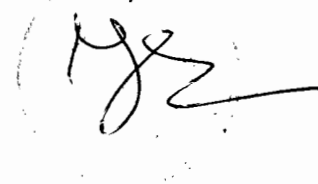


- TiO₂, ZrO₂, MnCO₃, Sb₂O₃) s-a făcut într-o moară cu bile, în alcool etilic, la 150 rpm, pentru o perioadă extinsă de timp de 5 ore;
- după uscare și sitare amestecul omogen a fost supus procesului de calcinare (reacția în faza solidă) la 900 °C, timp de 2 ore;
 - măcinare în moară timp de 4 ore de, la 150 rpm, în apă distilată;
 - pulberile rezultate au fost uscate, sitate și apoi presate sub forma de discuri în matrița de oțel cu diametrul de 13 mm la presiunea de 36 MPa. A fost folosit alcool polivinilic ca liant. Elementele active sub formă de cilindri au fost presate în matrița de oțel cu diametrul de 12 mm la presiunea de 54 MPa.
 - probele compactate sub formă de discuri sau cilindri au fost sinterizate în cuptor cu profilul termic controlat de calculator cu un palier la o temperatura maximă 1200 °C, timp de 2 ore.
 - probele sinterizate au fost prelucrate mecanic pentru a obține dimensiunile finale exacte. Probele folosite pentru măsurarea parametrilor piezoelectrice și feroelectrice au fost prelucrate mecanic sub forma de discuri cu dimensiuni finale diametrul de 10 mm și grosimea de 1 mm și 0.5 mm. Elementele ceramice cilindrice au ca dimensiuni finale diametrul de 10 mm și grosimea de 10 mm.
 - fețele paralele ale probelor au fost metalizate folosind Ag coloidal.
 - polarea electrică a probelor metalizate a fost făcută în ulei siliconic la temperaturi cuprinse între 150-200 °C și în câmpuri electrice intense între 30-40 kV/cm.

Pulberile calcinate au granulație submicronică de la 300 la 800 nm, cu grăunți bine cristalizați, poliedrali, așa cum se vede în Fig. 1. Imaginile au fost obținute prin microscopie electronica de baleiaj (SEM), cu ajutorul microscopului Gemini 500 (Karl Zeiss). Ceramica sinterizată prezintă dimensiuni ale grăunților de 4-8 micrometri așa cum reiese din figura 2 și densități de 7.6-7.8 g/cm³ măsurate prin metoda arhimedică. Elementele ceramice cilindrice realizate sunt prezentate în Fig. 3.

Un exemplu de măsurători de polarizare în funcție de câmp electric este prezentat în fig. 4 pentru probe probele inițiale și îmbătrânite la temperatura de 50 °C, respectiv 100 °C. E foarte

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Enculescu



important de remarcat ca îmbătrânirea nu are un efect semnificativ asupra proprietăților materialelor.

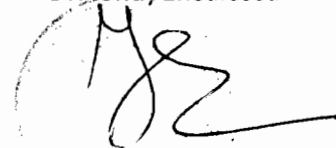
Au fost efectuate măsurători de spectroscopie de impedanță și măsurători ale coeficientului piezoelectric direct (d_{33}) prin metoda Berlincourt pentru discurile polate din material PZT. Rezultatele sunt prezentate în tabelul de mai jos.

Material	Densitate (g/cm^3)	Constanta dielectrica ϵ	Pierderile dielectrice $\tan \delta$	Factor de calitate mecanic planar Q_{mp}	Factor cuplaj electromecanic k_p	Constanta piezoelectrică de sarcină d_{33} (pC/N)
PZT 1	7.670	1020	0.0055	1100	0.45	206-214
PZT 2	7.650	1090	0.004	1064	0.49	236-238
PZT 3	7.710	860	0.005	830	0.59	263-266
PZT 4	7.730	915	0.0047	990	0.59	287-290
PZT 5	7.720	984	0.0067	730	0.58	273-290

Compozițiile optime pentru aplicațiile vizate sunt PZT3 și PZT4 iar elementele ceramice cilindrice realizate din acestea prezintă constanta de sarcină piezoelectrică cu valori între 255 și 273 pC/N.

Materialele și elementele piezoceramice descrise în această invenție au proprietăți superioare celor utilizate până în prezent și au avantajul că pot fi folosite pentru un număr mare de aplicații care necesită generarea de tensiuni mari pentru industria de apărare, industria auto sau aparate casnice. În domeniul sănătății aceste materiale pot fi folosite la realizarea de dispozitive pentru obținerea ozonului necesar în ozonoterapie sau a plasmelor reci utilizate pentru sterilizarea suprafețelor. Foarte important este faptul că aceste materiale sunt reziliente la efectele de îmbătrânire și pot fi stocate pe termen îndelungat fără a le fi afectate proprietățile.

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Enculescu



Figurile 1-4 reprezintă:

Fig. 1 Imaginea SEM pentru pulberea calcinată din material PZT

Fig. 2 Imaginea SEM pentru material PZT sinterizat

Fig. 3 Elemente active cilindrice din material PZT

Fig. 4 Polarizarea remanentă în funcție de câmpul electric aplicat pentru probele inițiale și îmbătrânite la temperatura de 50 °C, respectiv 100 °C

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Enculescu



Revendicări

1. Materiale piezoceramice de tip PZT **caracterizate prin aceea că** prezintă formula chimică $Pb_x(Mn_{0.017}Sb_{0.033}Zr_{0.48}Ti_{0.47})O_3$ unde $x = 0.96; 0.98; 1; 1.02; 1.04$, pulberile calcinate au granulație de la 300 la 800 nm, cu grăunți bine cristalizați, poliedrali, probele sinterizate prezintă dimensiuni de grăunți de 4-8 micrometri și densități de 7.6-7.8 g/cm³, probele polate prezintă constanta dielectrică ϵ cu valori între 860 și 1090, pierderile dielectrice $\tan \delta$ cu valori între 0.04 și 0.067, factorul de calitate mecanic planar Q_{mp} cu valori între 730 și 1100, factorul de cuplaj electromecanic k_p cu valori între 0.45 și 0.59, constanta de sarcină piezoelectrică cu valori între 206 și 290 pC/N, materiale reziliente la îmbătrânire.
2. Element piezoceramic pentru proiectile autopropulsate **caracterizat prin aceea că** este realizat din materialul prezentat la revendicarea 1, are forma cilindrică, prezintă constanta de sarcină piezoelectrică cu valori peste 255 pC/N.
3. Procedeu de realizare a materialelor de tip PZT și a elementelor ceramice pentru generatoare de tensiuni mari **caracterizat prin aceea că** procedeul constă în omogenizarea materiilor prime (Pb_3O_4 , TiO_2 , ZrO_2 , $MnCO_3$, Sb_2O_3) într-o moară cu bile, în alcool etilic, la 150 rpm, timp de 5 ore, urmată de uscarea și sitarea amestecului omogen, calcinarea la 900 °C, timp de 2 ore, urmată de 4 ore de măcinare în moară, la 150 rpm, în apă distilată, pulberile rezultate sunt uscate, sitate și presate sub formă de discuri în matrița de oțel cu diametrul de 13 mm la presiunea de 36 MPa sau sub formă de cilindri în matrița de oțel cu diametrul de 12 mm la presiunea de 54 MPa, sinterizarea pulberii ceramice compactate are loc în cuptor la 1200 °C, timp 2 ore, probele sinterizate sunt prelucrate mecanic pentru a obține dimensiunile finale diametrul de 10 mm și grosimea de 1 mm și 0.5 mm pentru discurile ceramice și diametrul de 10 mm și grosimea de 10 mm pentru elementele ceramice cilindrice, fețele paralele ale probelor sunt metalizate folosind Ag coloidal, polarea electrică a probelor metalizate este făcută în ulei siliconic la temperaturi cuprinse între 150-200 °C și în câmpuri electrice intense între 30-40 kV/cm.

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Enculescu



Figuri

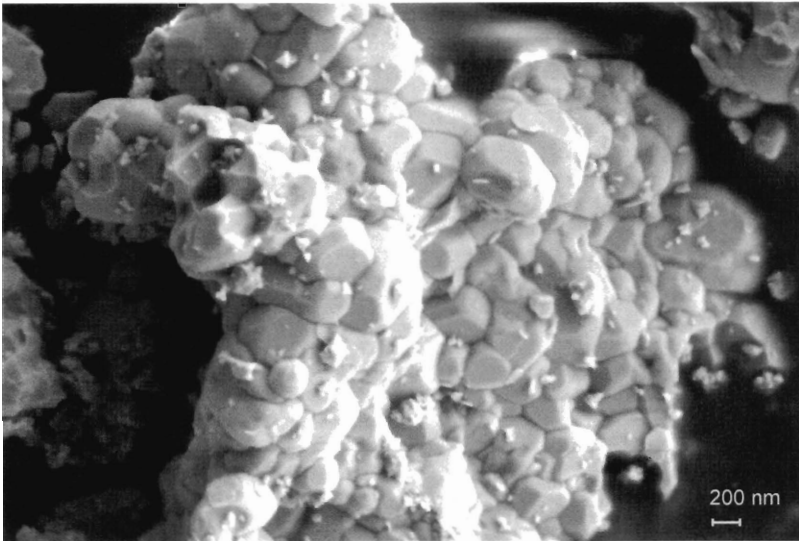


Figura 1

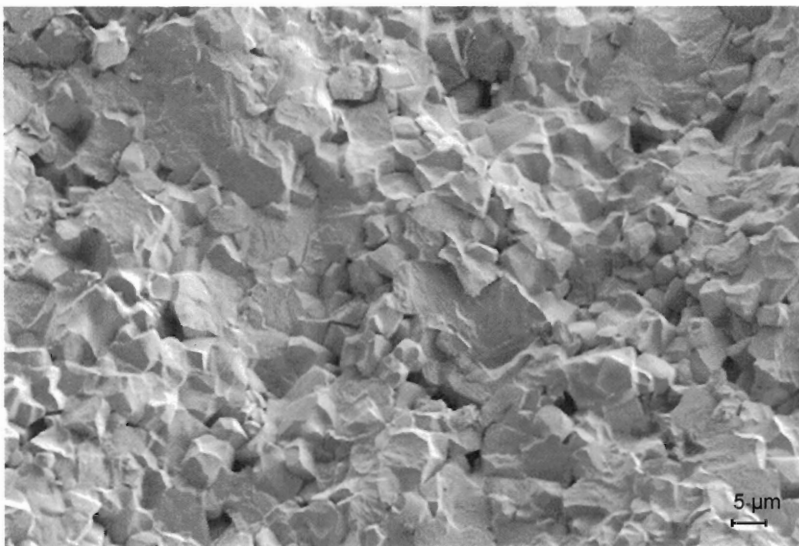


Figura 2

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Enculescu

Handwritten signature of Dr. Ionuț Enculescu over a circular official stamp. The stamp contains text around the perimeter, including "INCDFM" and "ROMANIA".

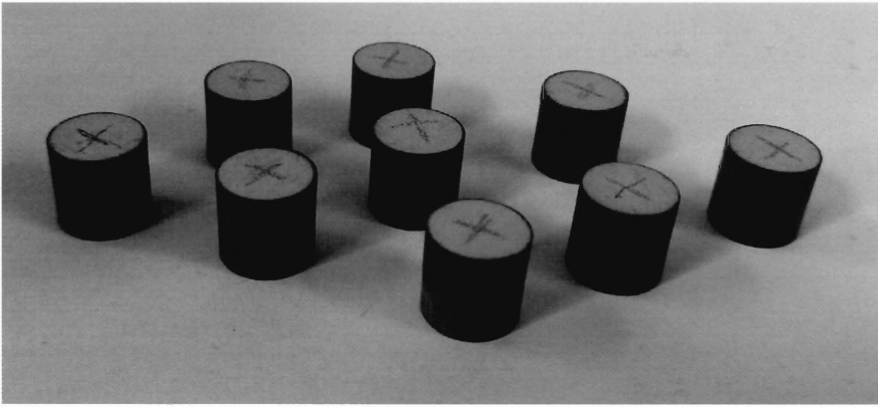


Figura 3

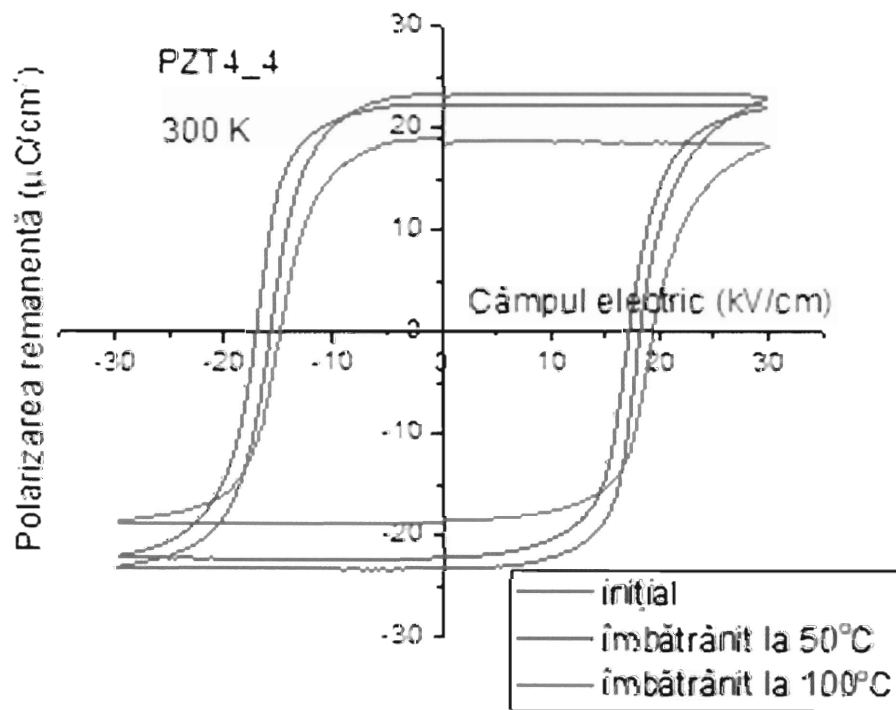


Figura 4

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Enculescu