



(10) **DE 10 2005 051 855 B4** 2016.09.29

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 051 855.9**

(22) Anmeldetag: **28.10.2005**

(43) Offenlegungstag: **18.05.2006**

(45) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung: **29.09.2016**

(51) Int Cl.: **C04B 35/64 (2006.01)**

C04B 35/622 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:

2004-316636 **29.10.2004** **JP**
2005-197668 **06.07.2005** **JP**

(73) Patentinhaber:

**DENSO CORPORATION, Kariya-city, Aichi-pref.,
JP**

(74) Vertreter:

**KUHNEN & WACKER Patent- und
Rechtsanwaltsbüro, 85354 Freising, DE**

(72) Erfinder:

**Nakamura, Masaya, Kariya, Aichi, JP; Nagaya,
Toshiatsu, Kariya, Aichi, JP; Nonoyama,
Tatsuhiko, Kariya, Aichi, JP; Takao, Hisaaki,
Aichi, JP; Saito, Yasuyoshi, Aichi, JP; Homma,
Takahiko, Aichi, JP; Takatori, Kazumasa, Aichi, JP**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	5 057 466	A
EP	0 826 643	A1
EP	1 457 471	A2

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Fertigung eines polykristallinen Keramikkörpers**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers, der eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ als Hauptphase umfasst, die durch die Formel: $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ wiedergegeben wird, wobei gilt: $0 \leq x \leq 0,2$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0,4$, $0 \leq w \leq 0,2$ und $x + z + w > 0$, umfassend:

einen Schritt zur Herstellung eines grobkörnigen Keramikpulvers mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 1–20 μm und einer anisotropen Form mit einem durchschnittlichen Längenverhältnis von 3 bis 100, und eines feinen Partikelpulvers, mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 1/3 oder weniger des durchschnittlichen Partikeldurchmessers des grobkörnigen Keramikpulvers, und Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers, wenn dieses mit dem dem grobkörnigen Keramikpulver gesintert wird,

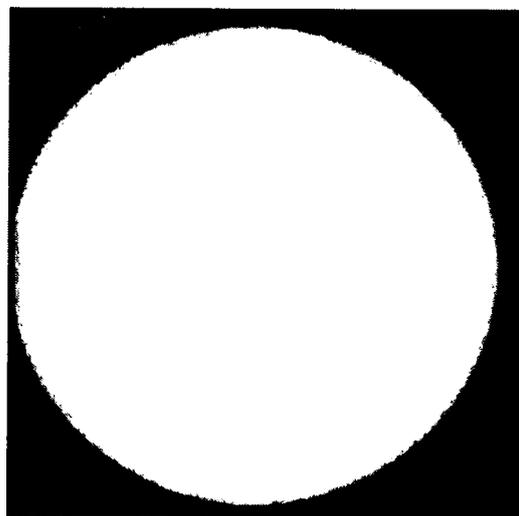
einen Schritt, in dem das grobkörnigen Keramikpulver und das feine Partikelpulver zur Herstellung einer Rohmaterialmischung gemischt werden,

einen Schritt des Formens der Rohmaterialmischung zur Herstellung eines Formkörpers, und

einen Schritt des Erhitzens des Formkörpers, wobei der genannte Formkörper schrumpft und, gleichzeitig, Sintern des grobkörnigen Keramikpulvers als Vorlage zusammen mit dem feinen Partikelpulver zur Herstellung des polykristallinen Keramikkörpers,

wobei in dem genannten Hitzebehandlungsschritt ein Temperaturerhöhungsprozess zu Beginn des Erhitzens des Formkörpers, zum Anheben der Temperatur, sowie ein erster Halteprozess, bei dem der Formkörper bei einer Tem-

peratur $T1^\circ\text{C}$, mit $600 \leq T1 \leq 1500$, für 0,1 Minute oder mehr gehalten wird und gleichzeitig, ein zweiter Halteprozess, welcher ein Prozess ist, der auf den genannten ersten Halteprozess folgt, bei dem der Formkörper bei einer Temperatur $T2^\circ\text{C}$, mit $T2 \geq 300$, die niedriger als die Temperatur $T1^\circ\text{C}$ ist für 10 Minuten oder mehr gehalten wird, und/oder ein Prozess zur Abkühlung des Formkörpers bei einer Temperatursenkungsrate von 60°C/h oder weniger von der Temperatur $T1^\circ\text{C}$, welcher ein Prozess ist, der auf den ersten Halteprozess folgt, durchgeführt werden.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers.

Stand der Technik

[0002] Ein polykristalliner Keramikkörper der eine Keramik (einen polykristallinen Keramikkörper) umfasst, wird, zum Beispiel, in Messfühlern für Temperatur, Hitze, Gas, Ionen und dergleichen, in Teilen von elektrischen Schaltkreisen wie Kondensatoren, Widerständen und Platinen und optischen oder magnetischen Aufzeichnungselementen verwendet. Insbesondere ist die Anwendung eines polykristallinen Keramikkörpers mit piezoelektrischem Effekt (nachstehend als „piezoelektrische Keramik“ bezeichnet) auf dem Gebiet der Elektronik oder Mechatronik, aufgrund seiner hohen Leistungsfähigkeit, seinem hohen Grad an Formfreiheit und der relativ leichten Materialgestaltung weit verbreitet.

[0003] Eine piezoelektrische Keramik wird erhalten, indem eine ferroelektrische Keramik einem sogenannten Polarisierungsprozess unterzogen wird, indem ein elektrisches Feld angelegt wird, um die Richtung der Polarisierung des ferroelektrischen Materials in eine festgelegte Richtung auszurichten. Um spontane Polarisierung in einer piezoelektrischen Keramik durch einen Polarisierungsprozess auszurichten ist eine isotrope Kristallstruktur vom Perowskit-Typ, die eine spontane Polarisierung in dreidimensionaler Richtung ermöglicht, vorteilhaft. Deshalb ist die häufigste, in der praktischen Anwendung verwendete, piezoelektrische Keramik eine isotrope, ferroelektrische Keramik vom Perowskit-Typ.

[0004] Bekannte Beispiele für isotrope, ferroelektrische Keramik vom Perowskit-Typ schließen $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (nachfolgend als „PZT“ bezeichnet), ein PZT-Dreifachsystem, das dadurch erhalten wird, dass eine Perowskit-Zusammensetzung, die auf Blei basiert, zu PZT, BaTiO_3 und $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (nachfolgend als „BNT“ bezeichnet) zugegeben wird, ein.

[0005] Unter diesen hat die auf Blei basierende piezoelektrische Keramik, die durch PZT wiedergegeben wird, gute piezoelektrische Eigenschaften im Vergleich zu anderen piezoelektrischen Keramiken und ist unter den piezoelektrischen Keramiken die derzeit im praktischen Gebrauch sind, vorherrschend. Dennoch enthält diese piezoelektrische Keramik Bleioxid (PbO) mit einem hohen Dampfdruck und ist ungünstigerweise für die Umwelt eine große Belastung. Deshalb ist eine piezoelektrische Keramik gefragt, die wenig Blei enthält oder bleifrei ist und dieselben Eigenschaften aufweist wie die der PZT.

[0006] Andererseits weist eine BaTiO_3 -Keramik unter den bleifreien piezoelektrischen Materialien relativ hohe piezoelektrische Eigenschaften auf und wird in Sonar-Systemen und dergleichen verwendet. Ebenso weisen Mischkristalle von BaTiO_3 und anderen bleifreien Verbindungen vom Perowskit-Typ (zum Beispiel BNT) relativ gute piezoelektrische Eigenschaften auf. Dennoch haben diese bleifreien piezoelektrischen Keramiken das Problem, dass die piezoelektrischen Eigenschaften schlechter als die der PZT sind.

[0007] Um derartige Probleme zu lösen wurden vordem verschiedene piezoelektrische Keramiken vorgeschlagen.

[0008] Zum Beispiel ist eine piezoelektrische Keramik bekannt, die ein isotropes Kalium-Natrium-Niobat vom Perowskit-Typ umfasst, mit relativ guten piezoelektrischen Eigenschaften unter den bleifreien Materialien oder einem Mischkristall derselben (siehe japanische ungeprüfte Patentveröffentlichungen JP 2000-313 664 A, JP 2003-300 776 A, JP 2003- 306 479 A, JP 2003-327 472 A, JP 2003-342 069 A und JP 2003-342 071 A).

[0009] Dennoch weisen diese bleifreien piezoelektrischen Keramiken das Problem auf, dass die piezoelektrischen Eigenschaften im Vergleich mit denen der piezoelektrischen Keramik vom PZT-Typ noch nicht zufriedenstellend sind.

[0010] Unter diesen Umständen wird ein piezoelektrisches Element offenbart, das eine piezoelektrische Keramik umfasst, die keramische Kristallkörner mit Anisotropie in der Form und einer spontanen Polarisierung vorzugsweise in einer Ebene orientiert (siehe japanische ungeprüfte Patentveröffentlichung JP 2004-7406 A).

[0011] Es ist allgemein bekannt, dass die piezoelektrischen Eigenschaften und dergleichen der isotropen Verbindung vom Perowskit-Typ, abhängig von der Richtung der Kristallachse variieren. Deshalb kann, wenn die

Kristallachse, die gute piezoelektrische Eigenschaften oder dergleichen bietet, in eine bestimmte Richtung ausgerichtet werden kann, die Anisotropie der piezoelektrischen Eigenschaften maximal ausgenutzt und eine Steigerung in der Leistungsfähigkeit der piezoelektrischen Keramik erwartet werden. Wie in der japanischen ungeprüften Patentveröffentlichung JP 2004-7406 A, s. o., offenbart kann gemäß einem Anwendungsverfahren, als reaktive Vorlage ein plättchenförmiges Pulver mit einer festgelegten Zusammensetzung und Sintern des plättchenförmigen Pulvers und eines Rohmaterialpulvers, wodurch eine spezifische Kristallebene ausgerichtet wird, eine Hochleistungskeramik mit ausgerichteten Kristallen hergestellt werden, in der eine spezifische Kristallebene einen hohen Grad an Ausrichtung aufweist.

[0012] Dennoch wird im Fall der Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers (kristallausgerichtete Keramik) durch Sintern eines plättchenförmigen Pulvers und eines Rohmaterialpulvers, wie oben beschrieben, nachteiligerweise ein dichter polykristalliner Keramikkörper nicht erhalten, da das plättchenförmige Pulver und das Rohmaterialpulver, die eine unterschiedliche Partikelgröße aufweisen, gesintert werden. Insbesondere tritt, wenn Material vom bleifreien Typ verwendet wird, das Problem auf, dass leicht Hohlräume entstehen und die Verdichtung schwerlich erfolgt.

[0013] Ein polykristalliner Keramikkörper, in dem Hohlräume entstehen, ist insofern von Nachteil, dass die piezoelektrischen Eigenschaften, wie die piezoelektrische d_{31} -Konstante und die dielektrischen Eigenschaften, wie der Dielektrizitätsverlust, verschlechtert werden. Weiterhin besteht das Problem, dass die Festigkeit abnimmt und der polykristalline Keramikkörper leicht aufgrund von Ermüdung oder dergleichen im Lauf der Anwendung bricht.

[0014] Im Allgemeinen wird während des Sinterns einer Keramik, wenn der Partikeldurchmesser des Pulverpartikels, der für das Rohmaterial verwendet wird, kleiner wird, die spezifische Oberfläche größer und die Aktivität nimmt zu, so dass das Sintern bei einer tieferen Temperatur durchgeführt werden kann, als bei Partikeln die einen großen Partikeldurchmesser aufweisen. Ebenso wird, wenn die Einheitlichkeit der Partikeldurchmesser des Rohmaterialpulvers zunimmt die Sinterfähigkeit besser und die Verdichtung kann leichter erzielt werden.

[0015] Wie in dem oben beschriebenen Verfahren zur Erhöhung der Kristallorientierung einer Keramik wird, wenn ein Rohmaterialpulver, das durch Mischen eines grobkörnigen Keramikpartikels, zur Beschleunigung der Kristallorientierung, und eines feinen Partikels, der eine ergänzende Substanz zum Erhalt der gewünschten Keramik umfasst, hergestellt und gesintert wird, die Sinterrate im Brennprozess aufgrund eines Unterschieds in der Sinterfähigkeit zwischen den feinkörnigen Partikeln und den grobkörnigen Vorlagepartikeln uneinheitlich.

[0016] Zum Beispiel kann, wenn Rohmaterialpulver in einem Temperaturbereich gebrannt wird in dem das Sintern des feinen Partikels beschleunigt wird, das Sintern des grobkörnigen Vorlagepartikels mit dem feinen Partikel schwerlich ablaufen, selbst wenn das Sintern des feinkörnigen Partikels beschleunigt wird. Deshalb bilden sich Hohlräume im Umfeld des Vorlagepartikels und ein dicht-gesintertes Körper kann nicht erhalten werden. Genauer wird in diesem Fall ein gesintertes Körper mit einer geringeren offenen Porosität, aufgrund der Beschleunigung des Sinterns des feinen Partikels erhalten, aber das Sintern des Vorlagepartikels mit dem feinen Partikel, der in der Umgebung des Vorlagepartikels anwesend ist, wird verzögert und geschlossene Poren (Hohlräume) können im gesinterten Körper verbleiben. Aus diesem Grund hat der erhaltene gesinterte Körper eine verminderte Schüttdichte.

[0017] Andererseits wird, wenn das Brennen bei einer Temperatur durchgeführt wird die höher ist, als die zum Sintern geeignete Temperatur, das Partikelwachstum eher als das Sintern beschleunigt und dies erlaubt das Auftreten des Partikelwachstums zwischen den feinen Partikeln und das Auftreten des Sinterns zwischen den feinen Partikeln und den Vorlagepartikeln, sowie Partikelwachstum. Unter dieser Temperaturbedingung wird eine feste Verbindung zwischen den Rohmaterialpulverpartikeln, sowie dem feinen Pulver und dem Vorlagepulver gebildet, aber der Vorgang des Sinterns wird verzögert. Demzufolge kann der gesinterte Körper eine erhöhte offene Porosität aufweisen.

[0018] Ein solches Problem tritt nicht nur im Fall der Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers auf, der eine kristallausgerichtete Keramik umfasst, sondern auch in vielen anderen Fällen der Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers. So tritt im Fall der Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers durch Mischen und Sintern von Rohmaterialpulver, das im Partikeldurchmesser unterschiedlich ist, das Problem auf, dass die Verdichtung schwerlich stattfinden kann.

[0019] Außerdem stellen die folgenden Dokumente weiteren Stand der Technik dar:

Die Patentanmeldungsveröffentlichung EP 0 826 643 A1 offenbart Keramiken mit Kristallorientierung, die ein Oxid mit einer isotropen Perowskitstruktur umfassen, und Verfahren zu deren Herstellung,
Die Patentanmeldungsveröffentlichung EP 1 457 471 A2 offenbart Keramiken mit einer Kristallorientierung, die eine Grundzusammensetzung isotropen perowskitbasierten Kalium-Natriumnibats aufweisen, und ein Herstellungsverfahren für diese Keramiken, wobei die Keramiken offenbarungsgemäß überlegene piezoelektrische Eigenschaften und eine bestimmte Kristallebene mit einem hohen Orientierungsgrad aufweisen.

[0020] Die Patentanmeldungsveröffentlichung US 5 057 466 A offenbart ein dielektrisches keramisches Material, das im Wesentlichen aus einer komplexen Perowskitverbindung besteht, die hauptsächlich von einer $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ Phase und 0,005 bis 1,0 Gewichtsprozent Phosphor in Bezug auf die Perowskitverbindung gebildet wird.

[0021] Die vorliegende Erfindung wurde unter Berücksichtigung dieser konventionellen Probleme gemacht und Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Herstellungsverfahren für einen polykristallinen Keramikkörper mit hervorragender Dichte.

Offenbarung der Erfindung

[0022] Die vorliegende Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers, umfassend:

einen Schritt zur Herstellung eines grobkörnigen Keramikpulvers mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 1 bis 20 μm , und eines feinen Partikelpulvers, mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 1/3 oder weniger des durchschnittlichen Partikeldurchmessers des grobkörnigen Keramikpulvers, und Herstellung des polykristallinen Keramikkörpers wenn dieses mit dem grobkörnigen Keramikpulver gesintert wird, einen Schritt, in dem das grobkörnige Keramikpulver und das feine Partikelpulver zur Herstellung einer Rohmaterialmischung gemischt werden,

einen Schritt des Formens der Rohmaterialmischung zur Herstellung eines Formkörpers (ein Kompaktpulver), und

einen Schritt des Erhitzens des Formkörpers, wobei der Formkörper schrumpft und, gleichzeitig, Sintern des grobkörnigen Keramikpulvers und des feinen Partikelpulvers zur Herstellung des polykristallinen Keramikkörpers, wobei im Hitzebehandlungsschritt ein Temperaturerhöhungsprozess zu Beginn des Erhitzens des Formkörpers, zum Anheben der Temperatur, sowie ein erster Halteprozess, bei dem der Formkörper bei einer Temperatur $T1^\circ\text{C}$, mit $600 \leq T1 \leq 1500$, für 0,1 Minute oder mehr gehalten wird und gleichzeitig, ein zweiter Halteprozess, welcher ein Prozess ist der auf den ersten Halteprozess folgt, bei dem der Formkörper bei einer Temperatur $T2^\circ\text{C}$, mit $T2 \geq 300$, die niedriger als die Temperatur $T1^\circ\text{C}$ ist für 10 Minuten oder mehr gehalten wird und/oder ein Prozess zur Abkühlung des Formkörpers bei einer Temperatursenkungsrate von 60°C/h oder weniger von der Temperatur $T1^\circ\text{C}$, welcher ein Prozess ist, der auf den ersten Halteprozess folgt, durchgeführt werden (Anspruch 1).

[0023] Im Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung werden der Schritt der Herstellung, der Schritt des Mischens, der Schritt des Formens und der Hitzebehandlungsschritt durchgeführt.

[0024] Im Schritt der Herstellung werden ein grobkörniges Keramikpulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 1 bis 20 μm und ein feines Partikelpulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 1/3 oder weniger der durchschnittlichen Partikelgröße des grobkörnigen Keramikpulvers hergestellt, und der polykristalline Keramikkörper wird gebildet, wenn dies mit dem grobkörnigen Keramikpulver gesintert wird. Anschließend werden im Mischungsschritt das grobkörnige Keramikpulver und das feine Partikelpulver zur Herstellung einer Rohmaterialmischung gemischt. Weiterhin wird im Formungsschritt die Rohmaterialmischung zur Herstellung eines Formkörpers geformt. Anschließend wird im Hitzebehandlungsschritt der Formkörper erhitzt, wobei der Formkörper schrumpft und gleichzeitig werden das grobkörnige Keramikpulver und das feine Partikelpulver zur Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers gesintert.

[0025] Auf diese Art und Weise kann in der vorliegenden Erfindung ein polykristalliner Keramikkörper durch Erhitzen des Formkörpers und dadurch Sintern des grobkörnigen Keramikpulvers und des feinen Partikelpulvers hergestellt werden.

[0026] Insbesondere im Hitzebehandlungsschritt wird der Temperaturerhöhungsprozess und der erste Halteprozess, genauso wie der zweite Halteprozess und/oder der Abkühlungsprozess, durchgeführt. Genauer werden im Hitzebehandlungsschritt der Temperaturerhöhungsprozess und der erste Halteprozess durchgeführt

und weiterhin werden entweder ein Schritt des zweiten Halteprozesses und der Abkühlungsprozess oder beide Schritte des zweiten Halteprozesses und der Abkühlungsprozess durchgeführt.

[0027] Im Temperaturerhöhungsprozess kann mit Beginn des Erhitzens des Formkörpers, um die Temperatur anzuheben, das Sintern des Formkörpers begonnen werden. Im ersten Halteprozess wird der Formkörper bei einer Temperatur $T1^{\circ}\text{C}$ (vorausgesetzt, dass $600T1 \leq 1500$) für eine Minute oder mehr gehalten. Im zweiten Halteprozess wird der Formkörper bei einer Temperatur $T2^{\circ}\text{C}$ (vorausgesetzt dass $T2 \geq 300$ ist), die niedriger als die Temperatur $T1^{\circ}\text{C}$ ist, für 10 Minuten oder mehr gehalten. Im Abkühlungsprozess wird der Formkörper bei einer Temperatursenkungsrate von 60°C/h oder weniger von der Temperatur $T1^{\circ}\text{C}$ abgekühlt.

[0028] Auf diese Art und Weise wird im Temperaturerhöhungsprozess und im ersten Halteprozess das Sintern des Formkörpers begonnen und zur selben Zeit wird das Partikelwachstum zufriedenstellend bei einer maximalen Temperatur $T1^{\circ}\text{C}$ beschleunigt, wobei eine stabile Verbindung zwischen den feinkörnigen Partikeln und eine stabile Verbindung zwischen den grobkörnigen Partikeln und den feinkörnigen Partikeln erhalten werden kann. Weiterhin können im zweiten Halteschritt und/oder dem Abkühlungsschritt verbleibende Hohlräume dadurch entfernt werden, dass die Temperatur in einem Bereich gehalten wird, in dem das Sintern fortgesetzt wird.

[0029] Beim Erhitzen im ersten Halteprozess unterliegt die offene Porosität einem Anstieg, das heißt, geschlossene Poren treten nicht auf, es treten jedoch leicht viele kontinuierliche Poren auf, die mit der Außenseite des gesinterten Körpers in Verbindung stehen. Entsprechend werden in der vorliegenden Erfindung ein zweiter Halteprozess des Erhitzens des Formkörpers bei einer Temperatur, die niedriger ist als die Brenntemperatur $T1^{\circ}\text{C}$ im ersten Halteprozess und/oder ein Abkühlungsprozess durchgeführt, bei dem der Formkörper bei einer Temperatursenkungsrate von 60°C/h oder weniger abgekühlt wird, wobei bewirkt wird, dass das Sintern bei einer niedrigeren Temperatur fortgesetzt wird und die Poren durch den Fortgang des Sinterns vermindert.

[0030] Auf diese Art und Weise können Hohlräume vermindert werden und es kann ein polykristalliner Keramikkörper mit hervorragender Dichte hergestellt werden.

[0031] Wie oben beschrieben wird, gemäß der vorliegenden Erfindung, ein polykristalliner Keramikkörper mit einer außergewöhnlichen Dichte bereitgestellt.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

[0032] Fig. 1 ist eine Ansicht, die die Ergebnisse zeigt, wenn ein polykristalliner Keramikkörper (Probe E7) im Testbeispiel durch ein bildgebendes Ultraschallsystem betrachtet wird.

[0033] Fig. 2 ist eine Ansicht, die die Ergebnisse zeigt, wenn ein polykristalliner Keramikkörper (Probe C5) im Testbeispiel durch ein bildgebendes Ultraschallsystem betrachtet wird.

[0034] Fig. 3 ist eine Ansicht, die die Ergebnisse zeigt, wenn ein polykristalliner Keramikkörper (Probe C6) im Testbeispiel durch ein bildgebendes Ultraschallsystem betrachtet wird.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0035] Ein Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung wird nachfolgend beschrieben:

Im Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung werden die oben beschriebenen Schritte, ein Herstellungsschritt, ein Mischungsschritt, ein Formungsschritt, und ein Hitzebehandlungsschritt durchgeführt.

[0036] Im Schritt der Herstellung werden ein grobkörniges Keramikpulver und ein feines Partikelpulver hergestellt.

[0037] Das grobkörnige Keramikpulver umfasst eine Keramik und hat einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 1 bis $20 \mu\text{m}$.

[0038] Die Keramik, die das grobkörnige Keramikpulver bildet, kann entsprechend ausgewählt werden, so dass ein polykristalliner Keramikkörper, der eine gewünschte Keramik umfasst, erhalten wird.

[0039] Wenn der durchschnittliche Partikeldurchmesser des grobkörnigen Keramikpulvers weniger als $1 \mu\text{m}$ beträgt, kommt der Effekt der Steigerung der Dichte des polykristallinen Keramikkörpers durch die vorliegende Erfindung nicht voll zur Geltung, wenn er hingegen $20 \mu\text{m}$ übersteigt sinkt die Sinterfähigkeit erheblich und ein

polykristalliner Keramikkörper mit einer hohen gesinterten Körperdichte kann nach dem Schritt des Sinterns nicht erhalten werden. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser des grobkörnigen Keramikpulvers liegt bevorzugt zwischen 1 bis 13 μm , stärker bevorzugt zwischen 2 bis 8 μm .

[0040] Das grobkörnige Keramikpulver kann eine anisotrope Form haben. In diesem Fall wird, wie später beschrieben, das anisotrop geformte grobkörnige Keramikpulver (nachfolgend manchmal als "anisotrop geformtes Pulver" bezeichnet) mit einer spezifisch ausgerichteten Kristallebene, die im Formungsschritt ausgerichtet wird, wobei nachfolgend das grobkörnige Keramikpulver als Vorlage zusammen mit dem feinen Partikelpulver im Hitzebehandlungsschritt gesintert wird, wobei ein polykristalliner Keramikkörper, der eine kristallausgerichtete Keramik umfasst, in der eine spezifische Ebene eines Kristallkorns das den polykristallinen Keramikkörper bildet, ausgerichtet ist, hergestellt werden kann.

[0041] Die „anisotrope Form“, wie sie hierin benutzt wird bedeutet, dass die Ausdehnung in Längsrichtung groß im Vergleich zur Ausdehnung in der Breite und in der Dicke ist. Spezifische, bevorzugte Beispiele hiervon schließen Formen wie eine Platte, Säule, Flocke und Nadel ein.

[0042] Das grobkörnige Keramikpulver hat eine anisotrope Form mit einem durchschnittlichen Längenverhältnis von 3 bis 100 (Anspruch 1).

[0043] Wenn das durchschnittliche Längenverhältnis des grobkörnigen Keramikpulvers weniger als 3 beträgt, kann zum Zeitpunkt der Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers der eine kristallausgerichtete Keramik umfasst, unter Verwendung des grobkörnigen Keramikpulvers, wie es später beschrieben wird, das grobkörnige Keramikpulver schwerlich in eine Richtung ausgerichtet werden, wobei ein polykristalliner Keramikkörper der eine gewünschte kristallausgerichtete Keramik umfasst, nicht erhalten werden kann. Andererseits wird, wenn das durchschnittliche Längenverhältnis 100 übersteigt, die Festigkeit des grobkörnigen Keramikpulvers außerordentlich erniedrigt und das grobkörnige Keramikpulver kann im Formungsschritt brechen. Im Fall des Erhalts eines polykristallinen Keramikkörpers der eine kristallausgerichtete Keramik mit einem hohen Grad an Ausrichtung umfasst, ist das Längenverhältnis des grobkörnigen Keramikpulvers bevorzugt 5 oder mehr, stärker bevorzugt 10 oder mehr. Das durchschnittliche Längenverhältnis ist der Durchschnittswert des Verhältnisses größte Ausdehnung/geringste Ausdehnung des grobkörnigen Keramikpulvers.

[0044] Das feine Partikelpulver hat einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von $1/3$ oder weniger des durchschnittlichen Partikeldurchmessers des Durchmessers des groben Partikels. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser des feinen Partikelpulvers ist bevorzugt $1/5$ oder weniger, stärker bevorzugt $1/10$ oder weniger des durchschnittlichen Partikeldurchmessers des Durchmessers des groben Partikels. In diesem Fall kommt der operative Effekt der vorliegenden Erfindung, dass ein polykristalliner Keramikkörper mit außergewöhnlicher Dichte erhalten werden kann, auf bemerkenswerte Weise zum Vorschein. Ebenso ist der durchschnittliche Partikeldurchmesser des feinen Partikelpulvers bevorzugt 4 μm oder weniger. In diesem Fall kann ein polykristalliner Keramikkörper mit einer noch außergewöhnlicheren Formbarkeit erhalten werden. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser des feinen Partikelpulvers ist stärker bevorzugt 2 μm oder weniger, noch stärker bevorzugt 1 μm oder weniger.

[0045] Das feine Partikelpulver kann, zum Beispiel ein Keramikpulver sein, das einen polykristallinen Keramikkörper hervorbringt, wenn es mit dem grobkörnigen Keramikpulver gesintert wird. Das feine Partikelpulver kann dieselbe Zusammensetzung wie die Keramik des grobkörnigen Keramikpulvers haben oder auch eine andere Zusammensetzung.

[0046] Die Art der Keramik für das grobkörnige Keramikpulver und das feine Partikelpulver kann passend, entsprechend der Zusammensetzung des gewünschten polykristallinen Keramikkörpers ausgewählt werden.

[0047] Nachfolgend werden im Mischungsschritt das grobkörnige Keramikpulver und das feine Partikelpulver zur Herstellung einer Rohmaterialmischung gemischt.

[0048] Im Schritt des Mischens werden das grobkörnige Keramikpulver und das feine Partikelpulver so gemischt, dass das Mischungsverhältnis des grobkörnigen Keramikpulvers von 0,01 bis 70 Gewichtsanteile auf 100 Gewichtsanteile der Gesamtmenge des grobkörnigen Keramikpulvers und des feinen Partikelpulvers beträgt (Anspruch 2).

[0049] Wenn das Mischungsverhältnis des grobkörnigen Keramikpulvers weniger als 0,01 Gewichtsanteile beträgt, kann zum Beispiel zum Zeitpunkt der Herstellung des polykristallinen Keramikkörpers, der eine kris-

tallausgerichtete Keramik umfasst, der Ausrichtungsgrad der kristallausgerichteten Keramik vermindert sein, wenn das Mischungsverhältnis dagegen 70 Gewichtsanteile übersteigt, sinkt die Sinterfähigkeit erheblich und ein polykristalliner Keramikkörper, der eine hochgesinterte Körperdichte hat, kann nach dem Hitzebehandlungsschritt nicht erhalten werden. Das Mischungsverhältnis des grobkörnigen Keramikpulvers ist bevorzugt von 0,1 bis 50 Gewichtsanteile, stärker bevorzugt von 1 bis 10 Gewichtsanteile.

[0050] Im Schritt des Formens wird die Rohmaterialmischung zur Herstellung eines Formkörpers geformt (ein Kompaktpulver). Danach werden, im Hitzebehandlungsschritt, der Temperaturerhöhungsprozess und der erste Halteprozess durchgeführt, genauso werden der zweite Halteprozess und/oder der Abkühlungsprozess durchgeführt, wobei der Formkörper (ein Kompaktpulver) erhitzt wird, um Schrumpfung des Formkörpers herbeizuführen und gleichzeitig wird das grobkörnige Keramikpulver und das feine Partikelpulver gesintert, wobei als Ergebnis der polykristalline Keramikkörper hergestellt wird.

[0051] Im Temperaturerhöhungsprozess wird die Temperatur durch den Beginn des Erhitzens des Formkörpers (ein Kompaktpulver) erhöht.

[0052] Im Temperaturerhöhungsprozess wird die Temperaturanstiegsrate bevorzugt so gesteuert, dass die Schrumpfung des Formkörpers (ein Kompaktpulver) infolge des Erhitzens bei einer linearen Schrumpfrate von 25%/h oder weniger liegt (Anspruch 6).

[0053] Wenn die lineare Schrumpfrate 25%/h übersteigt, werden während des Temperaturerhöhungsprozesses leicht Hohlräume im Formkörper gebildet. Die lineare Schrumpfrate beträgt bevorzugt 10%/h oder weniger, stärker bevorzugt 5%/h oder weniger, noch stärker bevorzugt 2%/h oder weniger. Ebenso ist, vom Standpunkt der Produktivitätserhöhung aus gesehen, die lineare Schrumpfrate bevorzugt 0,1%/h oder mehr.

[0054] Die lineare Schrumpfrate kann, zum Beispiel, durch ein thermal-mechanisches Meßgerät (TMA) gemessen werden.

[0055] Im Temperaturerhöhungsprozess wird die Temperaturanstiegsrate bevorzugt so gesteuert, dass die Schrumpfung des Formkörpers infolge des Erhitzens bei einer nahezu konstant linearen Schrumpfrate (nachfolgend manchmal als "Schrumpfungsfaktor mit konstanter Rate" bezeichnet) in einem Temperaturbereich von einer Temperatur ($T_1 - 50$)°C bis T_1 °C erfolgt (Anspruch 7).

[0056] Wenn für die nahezu konstante lineare Schrumpfrate angenommen wird, dass in einem Temperaturbereich von ($T_1 - 50$)°C bis T_1 °C, die maximale lineare Schrumpfung A ist und die minimale lineare Schrumpfrate B ist, ist B/A bevorzugt 0,6 oder mehr, stärker bevorzugt 0,8 oder mehr, noch stärker bevorzugt 0,9 oder mehr.

[0057] In diesem Fall wird der Formkörper vor plötzlicher volumetrischer Schrumpfung im Temperaturerhöhungsprozess bewahrt und das Sintern der feinen Partikel miteinander läuft ab, bevor eine feste Bindung zwischen den feinen Partikeln und den groben Partikeln gebildet wird, so dass die Entstehung von Hohlräumen unterbunden werden kann.

[0058] Anschließend wird der Formkörper im ersten Halteprozess bei einer Temperatur T_1 °C (vorausgesetzt, dass $600 \leq T_1 \leq 1500$) für 1 Minute oder mehr gehalten.

[0059] Wenn T_1 weniger als 600, oder die Haltezeit bei der Temperatur T_1 °C weniger als 0,1 Minute beträgt, läuft das Brennen des Formkörpers nicht zufriedenstellend ab und ein dichter polykristalliner Keramikkörper kann nicht erhalten werden, wenn T_1 dagegen 1500 übersteigt, steigt die offene Porosität an und in diesem Fall kann kein dichter polykristalliner Keramikkörper erhalten werden.

[0060] Die Haltetemperatur T_1 (°C) im ersten Halteprozess ist bevorzugt $1000 \leq T_1 \leq 1300$ (Anspruch 3).

[0061] Ebenso ist die Haltezeit bei einer Temperatur T_1 °C bevorzugt 30 Minuten oder mehr, stärker bevorzugt 60 Minuten oder mehr. Weiterhin, vom Standpunkt der Vermeidung des Anstiegs der offenen Porosität aus gesehen, ist die obere Grenze für die Haltezeit bei einer Temperatur T_1 °C bevorzugt 2000 Minuten oder weniger, stärker bevorzugt 600 Minuten oder weniger, noch mehr bevorzugt 300 Minuten oder weniger.

[0062] Temperatur $T1^{\circ}\text{C}$ und die Haltezeit bei der Temperatur $T1^{\circ}\text{C}$ im ersten Halteprozess sind bevorzugt durch die Temperatur $T1$ und die Haltezeit bestimmt, bei der, wenn der Formkörper nur bei einer Temperatur $T1^{\circ}\text{C}$ gebrannt wird, die offene Porosität 10% oder weniger wird, stärker bevorzugt durch eine Temperatur $T1^{\circ}\text{C}$ und eine Haltezeit, bei der die Porosität 5% oder weniger wird, noch stärker bevorzugt 3% oder weniger.

[0063] Die offene Porosität kann wie folgt berechnet werden.

[0064] Zunächst wird das Volumen der offenen Poren, die im polykristallinen Keramikkörper vorliegen, aus dem Unterschied zwischen dem Trockengewicht des polykristallinen Keramikkörpers, der nach der Hitzebehandlung erhalten wurde, und dem Gewicht, nachdem Wasser in den Anteil mit den offenen Poren eingedrungen ist, berechnet. Dann wird das Volumen des polykristallinen Keramikkörpers, das berechnete Volumen des Anteils mit den offenen Poren nicht eingeschlossen, nach dem Verfahren von Archimedes gemessen.

[0065] Die offene Porosität kann durch Teilung des Volumens der offenen Poren durch das Gesamtvolumen (die Gesamtheit des Volumens der offenen Poren und des Volumens des polykristallinen Keramikkörpers im Anteil ohne offene Poren) des polykristallinen Keramikkörpers und Multiplizieren des erhaltenen Wertes mit 100 berechnet werden.

[0066] Nach dem ersten Halteprozess wird ein zweiter Halteprozess und/oder ein Abkühlungsprozess durchgeführt.

[0067] Im zweiten Halteprozess wird der Formkörper bei einer Temperatur $T2^{\circ}\text{C}$ (vorausgesetzt, dass $T2 \geq 300$), die niedriger als die Temperatur $T1^{\circ}\text{C}$ ist, für 10 Minuten oder mehr gehalten.

[0068] Wenn $T2 \leq 300$ ist, kann das Sintern des Formkörpers nicht zufriedenstellend ablaufen oder Hohlräume, die im ersten Halteprozess entstanden sind, können nicht zufriedenstellend vermindert werden. Die Temperatur $T2$ ist bevorzugt $T2 \geq 600$.

[0069] Wenn die Haltezeit bei $T2$ weniger als 10 Minuten beträgt, können Hohlräume, die im ersten Halteprozess entstanden sind, nicht zufriedenstellend vermindert werden. Ebenso ist die obere Grenze der Haltezeit bei einer Temperatur $T2$ bevorzugt 2000 Minuten oder weniger, sonst kann die Leistungsfähigkeit des polykristallinen Keramikkörpers herabgesetzt werden.

[0070] Die Temperatur $T2^{\circ}\text{C}$ und die Haltezeit bei der Temperatur $T2^{\circ}\text{C}$ im zweiten Halteprozess sind bevorzugt durch die Temperatur $T2$ und eine Haltezeit begrenzt, bei der, wenn der Formkörper nur bei einer Temperatur $T2^{\circ}\text{C}$ gebrannt wird, die offene Porosität 3% oder weniger wird, stärker bevorzugt bei der Temperatur $T2^{\circ}\text{C}$ und einer Haltezeit bei der die offene Porosität 2% oder weniger wird, noch stärker bevorzugt 1% oder weniger.

[0071] Die Haltetemperatur $T1 (^{\circ}\text{C})$ im ersten Halteprozess und die Haltetemperatur $T2 (^{\circ}\text{C})$ im zweiten Halteprozess entsprechen bevorzugt der Beziehung von $5 \leq (T1 - T2) \leq 300$ (Anspruch 4).

[0072] Wenn $(T1 - T2) < 5$ ist können Hohlräume im Formkörper nicht zufriedenstellend vermindert werden, wenn dagegen $(T1 - T2) > 300$ ist, kann das Brennen des Formkörpers nicht zufriedenstellend ablaufen. In jedem Fall ist der erhaltene polykristalline Keramikkörper in der Dichte nicht zufriedenstellend.

[0073] Im Abkühlungsprozess wird der Formkörper bei einer Temperatursenkungsrate von $60^{\circ}\text{C}/\text{h}$ oder weniger von einer Temperatur $T1^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Wenn die Temperatursenkungsrate $60^{\circ}\text{C}/\text{h}$ übersteigt, können Hohlräume die im ersten Halteprozess entstanden sind, nicht zufriedenstellend vermindert werden.

[0074] Die Temperatursenkungsrate im Abkühlungsprozess beträgt bevorzugt $40^{\circ}\text{C}/\text{h}$ oder weniger (Anspruch 5), stärker bevorzugt $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ oder weniger, noch stärker bevorzugt $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ oder weniger, am stärksten bevorzugt $5^{\circ}\text{C}/\text{h}$ oder weniger. Ebenso ist die Temperatursenkungsrate bevorzugt $1^{\circ}\text{C}/\text{h}$ oder mehr, sonst kann die Leistungsfähigkeit des polykristallinen Keramikkörpers abnehmen.

[0075] Im Abkühlungsprozess kann die Abkühlung bis Raumtemperatur durchgeführt werden, um jedoch die gesamte Prozesszeit zu verkürzen kann der Abkühlungsprozess nur in einem Temperaturbereich durchgeführt werden, in dem das Sintern beschleunigt wird. In diesem Fall wird der Abkühlungsprozess bevorzugt bis zu einer Temperatur von $(T1 - 500)^{\circ}\text{C}$, stärker bevorzugt $(T1 - 300)^{\circ}\text{C}$, noch stärker bevorzugt $(T1 - 100)^{\circ}\text{C}$ durchgeführt werden.

[0076] Im Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung kann ein polykristalliner Keramikkörper durch Ausführung mehrerer der oben beschriebenen Schritte hergestellt werden.

[0077] In der vorliegenden Erfindung kann ein polykristalliner Keramikkörper mit verschiedenen Zusammensetzungen, Kristallstrukturen oder dergleichen durch geeignete Auswahl des grobkörnigen Keramikpulvers und des feinen Partikelpulvers, die im Herstellungsschritt angefertigt werden, hergestellt werden.

[0078] Der polykristalline Keramikkörper umfasst eine isotrope Verbindung von Perowskit-Typ als Hauptphase (Anspruch 1).

[0079] In diesem Fall kann ein polykristalliner Keramikkörper, der kein Blei enthält, aber nichtsdestotrotz außerordentliche piezoelektrische Eigenschaften (z. B. eine piezoelektrische d_{31} -Konstante, einen elektromechanischen Kopplungsfaktor K_p , eine piezoelektrische g_{31} -Konstante) und dielektrische Eigenschaften (z. B. eine relative dielektrische Konstante $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$, eine dielektrische Verlusttangente δ) aufweist, hergestellt werden.

[0080] Ebenso umfasst der polykristalline Keramikkörper bevorzugt eine kristallorientierte Keramik, in der eine spezifische Kristallebene A eines jeden Kristallkorns ausgerichtet ist (Anspruch 9).

[0081] In diesem Fall kann ein polykristalliner Keramikkörper mit noch ausgezeichneteren piezoelektrischen Eigenschaften, dielektrischen Eigenschaften und dergleichen hergestellt werden.

[0082] Beispiele einer solchen kristallausgerichteten Keramik schließen solche ein, die als Hauptphase eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ, die durch Formel (1) wiedergegeben wird, umfassen: $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Sb_w)O_3$, wobei $0 \leq x \leq 0,2$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0,4$, $0 \leq w \leq 0,2$ und $x + z + w > 0$ ist.

[0083] „Eine spezifische Kristallebene A ist ausgerichtet“ bedeutet beides, einen Fall, bei dem jedes Kristallkorn ausgerichtet ist und bewirkt, dass spezifische Kristallebenen A einer kristallausgerichteten Keramik die z. B. eine Verbindung umfasst, die durch Formel (1) wiedergegeben wird, parallel zueinander laufen (nachfolgend wird dieser Zustand als „Ebenenausrichtung“ bezeichnet), und einen Fall, in dem jedes Kristallkorn ausgerichtet ist und bewirkt, dass eine spezifische Kristallebene A parallel zu einer Achse verläuft, die den polykristallinen Keramikkörper durchdringt (nachfolgend wird dieser Zustand als „Achsausrichtung“ bezeichnet).

[0084] Die Art der ausgerichteten Kristallebene A kann, z. B. entsprechend der Richtung der spontanen Polarisation der kristallausgerichteten Keramik, die eine Verbindung umfasst, die durch Formel (1) wiedergegeben wird, oder eine andere Verbindung ausgewählt werden, oder nach der Anwendung, den erforderlichen Eigenschaften oder dergleichen einer kristallorientierten Keramik. D. h. die Kristallebene A kann aus einer pseudo-kubischen {100} Ebene, einer pseudo-kubischen {110} Ebene, einer pseudo-kubischen {111} Ebene und dergleichen, je nach Anwendungszweck, ausgewählt werden.

[0085] „Pseudo-kubisch“ {HKL} bedeutet, dass obwohl die kristallausgerichtete Keramik, die eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ oder dergleichen umfasst, im allgemeinen eine Struktur einnimmt die gegenüber einem kubischen Kristall leicht verzerrt ist, wie ein tetragonales Kristall, ein orthorombisches Kristall oder triagonales Kristall, die Verzerrung leicht ist und deshalb die Struktur als kubisches Kristall angesehen und durch den Spiegelungsindex ausgedrückt wird.

[0086] Im Fall in dem eine spezifische Kristallebene A ebenenausgerichtet ist, kann der Grad der Ebenenausrichtung durch einen durchschnittlichen Ausrichtungsgrad F (HKL) entsprechend Lotgerings Methode ausgedrückt werden, die durch folgende mathematische Formel 1 wiedergegeben wird:

(Mathematische Formel 1)

$$F(HKL) = \frac{\sum I(HKL) - \sum I_0(HKL)}{\sum I(hKL) - \sum I_0(hKL)} \times 100 (\%)$$

$$1 - \frac{\sum I_0(HKL)}{\sum I_0(hkl)}$$

[0087] In der mathematischen Formel 1 ist $\sum I(hkl)$ die Gesamtsumme der Röntgenbeugungsintensität aller Kristallebenen (hkl), die für eine kristallausgerichtete Keramik gemessen wird, $\sum I_0(hkl)$ ist die Gesamtsumme

der Röntgenbeugungsintensität aller Kristallebenen (hkl), die für eine nicht-ausgerichtete Keramik gemessen wurde, die dieselbe Zusammensetzung wie die kristallausgerichtete Keramik hat, $\Sigma I_0(\text{HKL})$ ist die Gesamtsumme der Röntgenbeugungsintensität von kristallographisch äquivalenten spezifischen Kristallebenen (HKL), die für die kristallausgerichtete Keramik gemessen wurden und $\Sigma I_0(\text{HKL})$ ist die Gesamtsumme der Röntgenbeugungsintensität von kristallographisch äquivalenten spezifischen Kristallebenen (HKL), die für eine nicht-ausgerichtete Keramik gemessen wurde, die dieselbe Zusammensetzung wie die kristallausgerichtete Keramik aufweist.

[0088] Entsprechend wird, wenn nicht jedes Kristallkorn, das den polykristallinen Keramikkörper bildet, ausgerichtet ist, der durchschnittliche Ausrichtungsgrad $F(\text{HKL})$ 0%, wohingegen, wenn die (HKL) Ebene aller Kristallkörner, die den polykristallinen Keramikkörper bilden, parallel zur Meßebebene ausgerichtet ist, der durchschnittliche Ausrichtungsgrad $F(\text{HKL})$ 100% wird.

[0089] In der kristallausgerichteten Keramik werden, wenn das Verhältnis der ausgerichteten Kristallkörner größer wird, bessere Eigenschaften erhalten. Zum Beispiel beträgt im Fall der Ebenenausrichtung einer spezifischen Kristallebene, der durchschnittliche Ausrichtungsgrad $F(\text{HKL})$, wie er entsprechend Lotgerings Methode gemessen wurde und durch die mathematische Formel 1 wiedergegeben wird, vorzugsweise 30% oder mehr, so dass gute piezoelektrische Eigenschaften oder dergleichen erhalten werden können. Der durchschnittliche Ausrichtungsgrad ist stärker bevorzugt 50% oder mehr. Die spezifische Kristallebene die ausgerichtet werden soll ist bevorzugt eine Ebene, die senkrecht zur Polarisationssebene steht. Im Fall in dem der Kristalltyp ein tetragonales Kristall wie in der Verbindung vom Perowskit-Typ ist, ist die spezifische Kristallebene A, die ausgerichtet werden soll, bevorzugt eine $\{100\}$ Ebene.

[0090] Es ist bevorzugt, dass in dem polykristallinen Keramikkörper eine pseudo-kubische $\{100\}$ Ebene, entsprechend Lotgering's Verfahren als Kristallebene A ausgerichtet wird und deren Ausrichtungsgrad 30% oder mehr beträgt (Anspruch 10).

[0091] Im Fall der Achsenausrichtung einer spezifischen Kristallebene A kann der Ausrichtungsgrad nicht durch denselben Ausrichtungsgrad (mathematische Formel 1) definiert werden wie bei der Ebenenausrichtung, aber der Grad der Achsenausrichtung kann durch Verwendung eines durchschnittlichen Ausrichtungsgrads entsprechend Lotgering's Verfahren für (HKL) Beugung verwendet werden, wenn Röntgenbeugung auf den Achsen, die senkrecht zur Ausrichtungsachse stehen (nachfolgend als „Achsenausrichtungsgrad“ bezeichnet) durchgeführt wird. Der Achsenausrichtungsgrad eines polykristallinen Keramikkörpers, in dem eine spezifische Kristallachse A nahezu vollständig achsen-ausgerichtet ist, ist nahezu derselbe, wie der Achsenausrichtungsgrad der für einen polykristallinen Keramikkörper gemessen wird, bei dem eine spezifische Kristallebene A fast vollständig ebenenausgerichtet ist.

[0092] Im Fall in dem der polykristalline Keramikkörper, der die oben beschriebene kristallausgerichtete Keramik, zum Beispiel eine Verbindung vom Perowskit-Typ als Hauptphase umfasst, können hohe piezoelektrische Eigenschaften und dergleichen unter den Keramiken gezeigt werden, die eine piezoelektrische Keramik vom nicht-bleihaltigen Typ verwenden. Ferner können, wenn eine spezifische Kristallebene A eines jeden Kristallkorns in der kristallausgerichteten Keramik in eine Richtung ausgerichtet ist, hohe piezoelektrische Eigenschaften und dergleichen im Vergleich zu einem nicht-ausgerichteten gesinterten Körper, der dieselbe Zusammensetzung hat, gezeigt werden.

[0093] Genauer kann ein polykristalliner Keramikkörper in dem die piezoelektrische d_{31} -Konstante bei Raumtemperatur 1,1 mal oder höher ist als die eines nicht-ausgerichteten gesinterten Körpers der dieselbe Zusammensetzung hat, durch Optimierung der Zusammensetzung, des Ausrichtungsgrades, der Herstellungsbedingungen und dergleichen der kristallausgerichteten Keramik, die zum Beispiel eine Verbindung umfasst, die durch Formel (1) wiedergegeben wird, erhalten werden. Ebenso kann in dem erhaltenen polykristallinen Keramikkörper eine piezoelektrische d_{31} -Konstante erreicht werden, die bei Raumtemperatur 1,2 mal oder höher ist als die eines nicht-ausgerichteten gesinterten Körpers, der dieselbe Zusammensetzung hat, indem diese Bedingungen stärker optimiert werden, oder sogar 1,3 mal oder höher, durch noch weitere Optimierung dieser Bedingungen.

[0094] Ein polykristalliner Keramikkörper mit einer Keramik, die eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ umfasst, die eine komplizierte Zusammensetzung hat, wie die Verbindung, die durch Formel (1) wiedergegeben wird, wird gewöhnlich durch ein Verfahren hergestellt, bei dem einfache Verbindungen, die Verbindungselemente enthalten, zum Erhalt eines gezielten stöchiometrischen Verhältnisses gemischt werden, wobei die resultierende Mischung geformt wird, zeitweilig gebrannt und gemahlen und das Mahlpulver umgeformt und

gesintert wird. Dennoch kann eine kristallausgerichtete Keramik, in der eine spezifische Kristallebene eines jeden Kristallkorns in einer spezifischen Richtung ausgerichtet ist, schwerlich durch ein solches Verfahren hergestellt werden.

[0095] Entsprechend ist bevorzugt, dass das grobkörnige Keramikpulver ein grobes Partikel umfasst, das eine ausgerichtete Ebene besitzt (Ausrichtungsebene), die durch Ausrichtung einer spezifischen Kristallebene gebildet wird, wobei die ausgerichtete Ebene (Ausrichtungsebene) in dem groben Partikel Gitterübereinstimmung mit einer spezifischen Kristallebene A aufweist, die den polykristallinen Keramikkörper bildet, und wobei im Formungsschritt das Formen durchgeführt wird, um die ausgerichteten Ebenen (Ausrichtungsebenen) der groben Partikel nahezu in dieselbe Richtung auszurichten (Anspruch 11).

[0096] In diesem Fall kann ein polykristalliner Keramikkörper, der eine kristallorientierte Keramik umfasst in der eine spezifische Kristallebene A wie oben beschrieben ausgerichtet ist, leicht erhalten werden.

[0097] Genauer wird, wenn ein grobkörniges Keramikpulver (nachfolgend manchmal als „erstes anisotrop geformtes Pulver“ bezeichnet), das einen groben Partikel umfasst (nachfolgend manchmal als „erster ausgerichteter Partikel“ bezeichnet), der eine ausgerichtete Ebene besitzt, die durch Ausrichtung einer spezifischen Kristallebene gebildet wird, wobei die ausgerichtete Ebene Gitterübereinstimmung mit der oben beschriebenen Kristallebene A aufweist, die den polykristallinen Keramikkörper bildet, im Formungsschritt ausgerichtet, wobei das erste anisotrop geformte Pulver eine Vorlage oder eine reaktive Vorlage im Hitzebehandlungsschritt werden und das erste anisotrop geformte Pulver und das feine Partikelpulver werden gesintert oder umgesetzt und gesintert, wobei ein polykristalliner Keramikkörper, der eine kristallausgerichtete Keramik wie eine Verbindung, die durch Formel (1) repräsentiert wird umfasst, leicht hergestellt werden kann.

[0098] Die Eigenschaft der Gitterübereinstimmung kann durch ein Gitterübereinstimmungs-Verhältnis ausgedrückt werden.

[0099] Die Eigenschaft der Gitterübereinstimmung wird unten, unter Bezugnahme auf zum Beispiel einen Fall, in dem der erste ausgerichtete Partikel ein Metalloxid ist, beschrieben. Wenn es eine Korrelation zwischen zum Beispiel einem Gitterpunkt gibt, der ein Sauerstoffatom umfasst, oder einem Gitterpunkt, der ein Metallatom im zweidimensionalen Kristallgitter der ausgerichteten Ebene des ersten ausgerichteten Partikels umfasst, und einem Gitterpunkt, der ein Sauerstoffatom umfasst, oder einem Gitterpunkt, der ein Metallatom im zweidimensionalen Kristallgitter einer spezifischen Kristallebene A, die im polykristallinen Keramikkörper ausgerichtet ist, umfasst, dann besitzen diese zwei Ebenen Gitterübereinstimmung.

[0100] Das Gitterübereinstimmungs-Verhältnis ist ein Wert, der durch Division eines absoluten Werts des Unterschieds zwischen der Gittergröße einer ausgerichteten Ebene im ersten ausgerichteten Partikel und der Gittergröße in einer ähnlichen Position einer spezifischen Kristallebene A, die im polykristallinen Keramikkörper ausgerichtet ist, durch die Gittergröße einer ausgerichteten Ebene im ersten ausgerichteten Partikel, angegeben in Prozent.

[0101] Die Gittergröße ist die Entfernung zwischen Gitterpunkten im zweidimensionalen Kristallgitter einer Kristallebene und kann durch Analyse der Kristallstruktur mittels Röntgenbeugung, Elektronenstrahlbeugung oder dergleichen gemessen werden. Im Allgemeinen weist, wenn das Gitterübereinstimmungs-Verhältnis kleiner wird, der erste ausgerichtete Partikel bessere Gitterübereinstimmung mit der Kristallebene A auf und kann als bessere Vorlage fungieren.

[0102] Um eine kristallausgerichtete Keramik mit einem hohen Ausrichtungsgrad zu erhalten, ist das Gitterübereinstimmungs-Verhältnis des ersten ausgerichteten Partikels bevorzugt 20% oder weniger, stärker bevorzugt 10% oder weniger, noch stärker bevorzugt 5% oder weniger.

[0103] Die ausgerichtete Ebene ist bevorzugt eine pseudo-kubische {100} Ebene (Anspruch 12).

[0104] In diesem Fall kann ein polykristalliner Keramikkörper, der eine ausgezeichnete Temperaturabhängigkeit der Verlagerung im tetragonalen Kristallbereich, in dem die Ausrichtungsachse und die Polarisationsachse übereinstimmen und die unter einem großen elektrischen Feld entsteht, aufweist, hergestellt werden.

[0105] Im ersten ausgerichteten Partikel ist die ausgerichtete Ebene bevorzugt eine Ebene, die den größten Bereich in der ersten ausgerichteten Ebene in Anspruch nimmt.

[0106] In diesem Fall kann die erste ausgerichtete Ebene eine bessere reaktive Vorlage für die Herstellung des polykristallinen Keramikkörpers, der eine kristallausgerichtete Keramik umfasst, sein.

[0107] Das erste ausgerichtete Partikel, das heißt, das grobkörnige Partikel, das eine ausgerichtete Ebene hat, die durch Ausrichtung einer spezifischen Kristallebene gebildet wird, wobei die ausgerichtete Ebene Gitterübereinstimmung mit der spezifischen Kristallebene A aufweist, die den polykristallinen Keramikkörper bildet, wird unten beschrieben.

[0108] Als erstes ausgerichtetes Partikel kann zum Beispiel eines von denen verwendet werden, die eine Verbindung vom Perowskit-Typ umfassen.

[0109] Genauer können solche, die dieselbe Zusammensetzung wie die Keramik des angestrebten polykristallinen Keramikkörpers besitzen, wie isotrope Verbindungen vom Perowskit-Typ, die durch Formel (1) wiedergegeben werden, als erstes ausgerichtetes Partikel verwendet werden.

[0110] Ebenso ist es nicht notwendig, dass das erste ausgerichtete Partikel dieselbe Zusammensetzung wie die Keramik des angestrebten polykristallinen Keramikkörpers besitzt wie eine Verbindung, die durch Formel (1) wiedergegeben wird, und es kann ausreichen wenn er eine Keramik herstellt, die die angestrebte Verbindung vom Perowskit-Typ oder dergleichen umfasst, wenn es mit dem feinen Partikelpulver im Hitzebehandlungsschritt gesintert wird. Entsprechend kann das erste ausgerichtete Partikel aus Verbindungen, Mischkristallen und dergleichen ausgewählt werden, die jeweils ein oder mehrere Elemente der Kationenelemente in der Keramik enthalten, von denen beabsichtigt ist eine Verbindung, wie eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ, herzustellen.

[0111] Als erstes ausgerichtetes Partikel, das die oben beschriebenen Bedingungen erfüllt kann zum Beispiel ein solches, das eine Verbindung, die durch die Formel (2) wiedergegeben wird, verwendet werden, welche eine Art von isotroper Verbindung vom Perowskit-Typ ist, wie in NaNbO_3 (nachfolgend als „NN“ bezeichnet), KnbO_3 (nachfolgend als „KN“ bezeichnet) oder $(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)\text{NbO}_3$ ($0 < y < 1$) oder eine Verbindung, die aus Feststoffablösung dieser Verbindungen durch eine vorgegebene Menge an Li, Ta und/oder Sb, resultiert.



(wobei x, y, z und w $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$ und $0 \leq w \leq 1$ sind).

[0112] Die Verbindung, die durch Formel (2) wiedergegeben wird, weist natürlich gute Gitterübereinstimmung mit der isotropen Verbindung vom Perowskit-Typ auf, die durch Formel (1) wiedergegeben wird. Daher fungiert das erste anisotrop geformte Pulver, das das erste ausgerichtete Partikel umfasst, das durch Formel (2) wiedergegeben wird, mit der ausgerichteten Ebene, die eine Ebene ist, die Gitterübereinstimmung mit der Kristallebene A im polykristallinen Keramikkörper hat (nachfolgend wird dieses Pulver teilweise als „anisotrop geformtes Pulver A“ bezeichnet), als reaktive Vorlage für die Herstellung der kristallausgerichteten Keramik, die durch Formel (1) wiedergegeben wird.

[0113] Ferner besteht das anisotrop geformte Pulver A im Wesentlichen aus Kationenelementen, die in der isotropen Verbindung des Perowskit-Typs enthalten sind, die durch Formel (1) wiedergegeben werden, und deshalb kann, wenn das anisotrop geformte Pulver A verwendet wird, eine kristallausgerichtete Keramik, die außergewöhnlich wenig verunreinigende Elemente enthält, hergestellt werden. Unter diesen Partikeln wird, ein plättchenförmiges Partikel, das die Verbindung umfasst, die durch Formel (2) wiedergegeben wird, mit einer ausgerichteten Ebene, die eine pseudo-kubische $\{100\}$ Ebene ist, als ausgerichtetes Partikel bevorzugt. Ein plättchenförmiges Partikel der NN oder KN mit einer ausgerichteten Ebene umfasst, die eine pseudo-kubische $\{100\}$ Ebene ist, ist stärker bevorzugt.

[0114] Als erstes anisotrop geformtes Pulver kann, zum Beispiel, ein solches verwendet werden, das eine geschichtete Verbindung vom Perowskit-Typ umfasst, in der eine Kristallebene mit einer kleinen Oberflächenenergie Gitterübereinstimmung mit der Kristallebene A des polykristallinen Keramikkörpers aufweist, wie eine Verbindung die durch Formel (1) oder dergleichen wiedergegeben wird. Die geschichtete Verbindung vom Perowskit-Typ hat eine hohe Kristallgitter-Anisotropie und deshalb kann ein anisotrop geformtes Pulver das eine geschichtete Verbindung vom Perowskit-Typ umfasst mit einer ausgerichteten Ebene, die eine Kristallebene mit einer kleinen Oberflächenenergie ist (nachfolgend wird dieses Pulver teilweise als „anisotrop geformtes Pulver B“ bezeichnet), relativ leicht synthetisiert werden.

[0115] Ein erstes Beispiel einer geeigneten geschichteten Verbindung vom Perowskit-Typ, die das anisotrop geformte Pulver B bildet, schließt eine Wismut-geschichtete Verbindung vom Perowskit-Typ ein, die durch Formel (3) wiedergegeben wird:



(wobei m eine ganze Zahl von 2 oder mehr ist und Me wenigstens ein Element ausgewählt aus Li, K und Na).

[0116] Die Verbindung, die durch Formel (3) wiedergegeben wird, ist dadurch charakterisiert, dass die Oberflächenenergie der {001} Ebene geringer ist als die Oberflächenenergie der anderen Kristallebenen und deshalb kann das anisotrop geformte Pulver B mit der ausgerichteten Ebene, die eine {001} Ebene ist, leicht unter Verwendung der Verbindung die durch Formel (3) wiedergegeben wird, synthetisiert werden. Die „{001} Ebene“, wie hierin verwendet, ist eine Ebene die parallel zu der $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ -Schicht der Wismut-geschichteten Verbindung vom Perowskit-Typ liegt. Überdies weist die {001} Ebene der Verbindung, die durch Formel (3) wiedergegeben wird, außerordentliche Gitterübereinstimmung mit der pseudo-kubischen {100} Ebene der isotropen Verbindung vom Perowskit-Typ auf, die durch Formel (1) wiedergegeben wird.

[0117] Deshalb ist das anisotrop geformte Pulver B, das die Verbindung umfasst, die durch Formel (3) wiedergegeben wird und die {001} Ebene als ausgerichtete Ebene benutzt, als reaktive Vorlage für die Herstellung einer kristallausgerichteten Keramik geeignet, wobei die ausgerichtete Ebene eine pseudo-kubische {100} Ebene ist, das heißt, als erstes anisotrop geformtes Pulver.

[0118] Ferner kann, wenn die Verbindung, die durch Formel (3) wiedergegeben wird, verwendet wird, und wenn die Zusammensetzung des feinen Partikelpulvers, wie später beschrieben, optimiert wird, eine kristallausgerichtete Keramik, die eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ umfasst, die durch Formel (1) wiedergegeben wird, als Hauptphase umfasst hergestellt werden, so dass sie im wesentlichen kein Bi als A-Seitenelement enthält.

[0119] Ein zweites Beispiel einer geeigneten geschichteten Verbindung vom Perowskit-Typ, die das anisotrop geformte Pulver B bildet, umfasst $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Die {010} Ebene von $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ hat eine Oberflächenenergie, die niedriger ist als die Oberflächenenergie anderer Kristallebenen, und zeigt ausgezeichnete Gitterübereinstimmung mit der pseudo-kubischen {110} Ebene der isotropen Verbindung vom Perowskit-Typ, die durch Formel (3) wiedergegeben wird. Deshalb ist ein erstes anisotrop geformtes Pulver, das $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ umfasst und die {010} Ebene als ausgerichtete Ebene verwendet, als reaktive Vorlage zur Herstellung einer kristallorientierten Keramik, mit einer {110} Ebene als ausgerichtete Ebene geeignet.

[0120] Ein drittes Beispiel einer geeigneten geschichteten Verbindung vom Perowskit-Typ, die das anisotrop geformte Pulver (B) bildet, schließt $\text{Na}_{1,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Nb}_3\text{O}_{12}$, $\text{Na}_{2,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$, $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$, $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ und $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ ein. Die {001} Ebene dieser Verbindungen weist gute Gitterübereinstimmung mit der pseudo-kubischen {100} Ebene der isotropen Verbindung des Perowskit-Typs, die durch Formel (1) wiedergegeben wird, auf und deshalb ist ein erstes anisotrop geformtes Pulver, das eine solche Verbindung umfasst und die {001} Ebene als ausgerichtete Ebene nutzt, als reaktive Vorlage für die Herstellung einer kristallausgerichteten Keramik mit einer ausgerichteten Ebene, die eine pseudo-kubische {100} ist, geeignet.

[0121] Ein viertes Beispiel für eine geeignete geschichtete Verbindung vom Perowskit-Typ, die das anisotrop geformte Pulver B bildet, schließt $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ und $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ein. Die {010} Ebene dieser Verbindungen zeigt gute Gitterübereinstimmung mit der pseudo-kubischen {110} Ebene der isotropen Verbindung vom Perowskit-Typ, die durch Formel (1) wiedergegeben wird, und deshalb ist ein erstes anisotrop geformtes Pulver, das eine solche Verbindung umfasst und die {010} Ebene als ausgerichtete Ebene verwendet, als reaktive Vorlage für die Herstellung einer kristallausgerichteten Keramik mit einer ausgerichteten Ebene, die eine pseudo-kubische {110} Ebene ist, geeignet.

[0122] Das Herstellungsverfahren für das erste anisotrop geformte Pulver wird unten beschrieben.

[0123] Das erste anisotrop geformte Pulver, das eine geschichtete Verbindung vom Perowskit-Typ, mit einer festgelegten Zusammensetzung, einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser und/oder Längenverhältnis (d. h., das anisotrop geformte Pulver B) umfasst, kann leicht unter Verwendung eines Oxids, Carbonats, Nitrats oder dergleichen, das die Verbindungselemente für das Rohmaterial (nachfolgend als „anisotrop geformtes

Pulver-Herstellungs-Rohmaterial" bezeichnet) enthält, unter Erhitzen des anisotrop geformten Pulver-Herstellungs-Rohmaterials zusammen mit einer Flüssigkeit oder einer Substanz, die bei Erhitzen zu einer Flüssigkeit wird, hergestellt werden.

[0124] Wenn das anisotrop geformte Pulver-Herstellungs-Rohmaterial in einer flüssigen Phase erhitzt wird, die eine leichte Diffusion der Atome ermöglicht, kann ein anisotrop geformtes Pulver B, in dem eine Ebene mit einer kleinen Oberflächenenergie (z. B. die {001} Ebene, wie im Fall der Verbindung die durch Formel (3) wiedergegeben wird) vorzugsweise gezogen wird, leicht synthetisiert werden. In diesem Fall kann das durchschnittliche Längenverhältnis und der durchschnittliche Partikeldurchmesser des anisotrop geformten Pulvers B durch geeignete Auswahl der Synthesebedingungen gesteuert werden.

[0125] Geeignete Beispiele für das Herstellungsverfahren für das anisotrop geformte Pulver B schließen ein Verfahren ein, bei dem ein geeignetes Flussmittel (z. B. NaCl, KCl, eine Mischung aus NaCl und KCl, BaCl₂ oder KF) zu dem anisotrop geformten Pulver-Herstellungs-Rohmaterial zugegeben wird und dessen Erhitzen bei einer festgelegten Temperatur (Flussmittelverfahren), und ein Verfahren, bei dem ein ein amorphes Pulver, das dieselbe Zusammensetzung wie das anisotrop geformte Pulver B, das hergestellt werden soll hat, zusammen mit einer wässrigen Alkalilösung in einem Autoklaven erhitzt wird (hydrothermale Synthesemethode).

[0126] Andererseits hat die Verbindung die durch Formel (2) wiedergegeben wird, eine sehr geringe Kristallgitter-Anisotropie und deshalb ist es schwierig das erste anisotrop geformte Pulver, das die Verbindung umfasst, die durch Formel (2) wiedergegeben wird und das eine spezifische Kristallebene als ausgerichtete Ebene verwendet (d. h. das anisotrop geformte Pulver A), direkt zu synthetisieren. Dennoch kann das anisotrop geformte Pulver A durch Verwendung des anisotrop geformten Pulvers B als reaktive Vorlage und Erhitzen dieses Pulvers und des Reaktionsrohmaterials B (welches später beschrieben wird) hergestellt werden und erfüllt festgelegte Bedingungen in einer Schmelze.

[0127] Im Fall der Synthese des anisotrop geformten Pulvers A unter Verwendung des anisotrop geformten Pulvers B als Reaktionsvorlage tritt, wenn die Reaktionsbedingungen optimiert sind, nur eine Veränderung in der Kristallstruktur auf, während eine Veränderung in der Pulverform kaum auftritt.

[0128] Um das anisotrop geformte Pulver A, das geeignet ist leicht in eine Richtung während des Formens ausgerichtet zu werden, zu synthetisieren, hat das anisotrop geformte Pulver B, das für die Synthese benutzt wird, auch bevorzugt eine Form, die eine leichte Ausrichtung in eine Richtung während des Formens erlaubt.

[0129] D. h., auch im Fall der Synthese des anisotrop geformten Pulvers A unter Verwendung des anisotrop geformten Pulvers B als reaktive Vorlage beträgt das durchschnittliche Längenverhältnis des anisotrop geformten Pulvers A wenigstens 3 oder mehr, bevorzugt 5 oder mehr, stärker bevorzugt 10 oder mehr. Andererseits beträgt, um Brennrisse in späteren Schritten zu vermeiden, das durchschnittliche Längenverhältnis bevorzugt 100 oder weniger. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser des anisotrop geformten Pulvers B beträgt bevorzugt von 1 bis 20 µm, stärker bevorzugt von 1 bis 13 µm, noch stärker bevorzugt von 2 bis 8 µm.

[0130] „Reaktionsrohmaterial B“ meint ein Material, das mit dem anisotrop geformten Pulver B reagiert, um ein anisotrop geformtes Pulver A herzustellen, das wenigstens eine Komponente enthält, die durch Formel (4) wiedergegeben wird. In diesem Fall kann das Reaktionsrohmaterial B ein Material sein, das durch Reaktion mit dem anisotrop geformten Pulver B nur die Verbindung herstellt, die durch Formel (2) wiedergegeben wird, oder kann ein Material sein, das beide herstellt, die Verbindung, die durch Formel (2) wiedergegeben wird, sowie eine Überschuss-Komponente. Die „Überschuss-Komponente“, wie hierin verwendet, bedeutet eine Substanz, abgesehen von der Zielverbindung, die durch Formel (2) wiedergegeben wird. Im Fall, in dem eine Überschuss-Komponente durch das anisotrop geformte Pulver B und das Reaktionsrohmaterial B hergestellt wird, umfasst die Überschuss-Komponente vorzugsweise ein Material, das leicht thermisch oder chemisch zu entfernen ist.

[0131] Was die Art des Reaktionsrohmaterials B betrifft kann, z. B., ein Oxidpulver, ein gemischtes Oxidpulver, ein Salz wie Carbonat, Nitrat und Oxalat, und ein Alkoxid verwendet werden. Ebenso kann die Zusammensetzung des Reaktionsrohmaterials B, entsprechend der Zusammensetzung der herzustellenden Verbindung, die durch Formel (2) wiedergegeben wird, und der Zusammensetzung des anisotrop geformten Pulvers B, festgelegt werden.

[0132] Wird z. B. im Fall der Synthese eines anisotrop geformten Pulvers A das NN umfasst, welches eine Art der Verbindung ist, die durch Formel (2) wiedergegeben wird, unter Verwendung eines anisotrop geformten Pulvers B, das Bi_{2,5}Na_{0,5}Nb₂O₉ (nachfolgend als „BINN2“ bezeichnet) umfasst, welches eine Art der Wismut-

geschichteten Verbindung vom Perowskit-Typ ist, die durch Formel (3) wiedergegeben wird, kann eine Na-enthaltende Verbindung (z. B. ein Oxid, Hydroxid, Carbonat, Nitrat) als Reaktionsrohmaterial B verwendet werden. In diesem Fall kann eine Na-enthaltende Verbindung, die 1,5 Mol Na-Atomen entspricht, basierend auf einem 1 Mol BINN2 als Reaktionsrohmaterial B zugegeben werden.

[0133] Wenn von 1 bis 500 Gewichtsprozent eines geeigneten Flussmittels (z. B., NaCl, KCl, eine Mischung aus NaCl und KCl, BaCl₂ oder KF) zu dem anisotrop geformten Pulver B und dem zweiten Reaktionsmaterial B, von dem jedes die oben beschriebene Zusammensetzung besitzt, zugegeben und zu einem eutektischen Schmelzprodukt erhitzt werden, werden NN und eine Überschuss-Komponente, die hauptsächlich Bi₂O₃, umfasst, hergestellt. Bi₂O₃ hat einen geringen Schmelzpunkt und ist gegenüber einer Säure empfindlich und deshalb kann, wenn das erhaltene Reaktionsprodukt, nach Entfernen des Flussmittels durch Waschen mit heißem Wasser oder dergleichen, bei einer hohen Temperatur erhitzt oder mit einer Säure gewaschen wird, ein anisotrop geformtes Pulver A, das NN mit der ausgerichteten Ebene die eine {100} Ebene ist, erhalten werden.

[0134] Ferner kann, z. B. im Fall der Synthese eines anisotrop geformten Pulvers A, das (K_{0,5}Na_{0,5})NbO₃ umfasst (nachfolgend als „KNN“ bezeichnet), welches eine Art der Verbindung ist, die durch Formel (2) wiedergegeben wird, unter Verwendung des anisotrop geformten Pulvers B das BINN2 umfasst, eine Na-enthaltende Verbindung (z. B. Oxid, Hydroxid, Carbonat, Nitrat) und eine K-enthaltende Verbindung für (z. B. Oxid, Hydroxid, Carbonat, Nitrat) oder eine Verbindung die beides, Na und K enthält, als Reaktionsrohmaterial B zugegeben werden. In diesem Fall können eine Na-enthaltende Verbindung entsprechend 0,5 Mol Natrium-Atomen und eine K-enthaltende Verbindung, entsprechend 1 Mol K-Atomen, basierend auf 1 Mol BINN2, als Reaktionsrohmaterial B zugegeben werden.

[0135] Wenn von 1 bis 500 Gewichtsprozent eines geeigneten Flussmittels zum anisotrop geformten Pulver B und dem Reaktionsrohmaterial B, die jeweils die oben beschriebene Zusammensetzung besitzen, zugegeben werden, und bis zu einem eutektischen Schmelzpunkt erhitzt werden, werden KNN und eine Überschuss-Komponente, die hauptsächlich Bi₂O₃ enthält, hergestellt und deshalb kann ein anisotrop geformtes Pulver A, das KNN mit einer ausgerichteten Ebene die eine {100} Ebene ist, durch Entfernen des Flussmittels und Bi₂O₃ aus dem erhaltenen Reaktionsprodukt, erhalten werden.

[0136] Dasselbe gilt für den Fall, in dem nur eine Verbindung, die durch Formel (2) wiedergegeben wird, durch Reaktion des anisotrop geformten Pulvers B mit dem Reaktionsrohmaterial B hergestellt wird, wobei das anisotrop geformte Pulver B, das eine festgelegte Zusammensetzung hat, und das Reaktionsmaterial B, das eine festgelegte Zusammensetzung hat, in einem geeigneten Flussmittel erhitzt werden können, wobei eine Verbindung, die durch Formel (2) wiedergegeben wird und die die Zielverbindung beinhaltet, in der Schmelze hergestellt werden kann. Wenn die Schmelze vom erhaltenen Reaktionsprodukt entfernt wird, kann ein anisotrop geformtes Pulver A, das die Verbindung, die durch Formel (4) wiedergegeben wird, umfasst, mit einer ausgerichteten Ebene, die eine spezifische Ebene ist, erhalten werden.

[0137] Die Verbindung, die durch Formel (2) wiedergegeben wird, besitzt eine geringe Kristallgitteranisotropie und deshalb ist es schwierig ein anisotrop geformtes Pulver A direkt herzustellen und es ist ebenso schwierig ein anisotrop geformtes Pulver A mit einer ausgerichteten Ebene, die eine beliebige Kristallebene ist, direkt herzustellen.

[0138] Andererseits weist die geschichtete Verbindung vom Perowskit-Typ eine hohe Kristallgitteranisotropie auf und deshalb kann ein anisotrop geformtes Pulver mit Leichtigkeit direkt synthetisiert werden. Ebenso hat in vielen Fällen, die ausgerichtete Ebene eines anisotrop geformten Pulvers, das eine geschichtete Verbindung vom Perowskit-Typ umfasst, Gitterübereinstimmung mit einer spezifischen Kristallebene der Verbindung, die durch Formel (2) wiedergegeben wird. Ferner ist die Verbindung, die durch Formel (2) wiedergegeben wird, im Vergleich zur geschichteten Verbindung des Perowskit-Typs, thermodynamisch stabil.

[0139] Deshalb kann, wenn das anisotrop geformte Pulver B, das eine geschichtete Verbindung vom Perowskit-Typ umfasst, in der die ausgerichtete Ebene Gitterübereinstimmung mit einer spezifischen Kristallebene der Verbindung, die durch Formel (2) wiedergegeben wird, aufweist, mit dem Reaktionsrohmaterial B in einem geeigneten Flussmittel umgesetzt wird, das anisotrop geformte Pulver B als reaktive Vorlage fungieren und als Ergebnis wird ein anisotrop geformtes Pulver A, das die Verbindung enthält, die durch Formel (2) wiedergegeben wird und das die Ausrichtungsrichtung des anisotrop geformten Pulvers B einnimmt, leicht synthetisiert werden.

[0140] Außerdem wird, wenn die Zusammensetzungen des anisotrop geformten Pulvers B und des Reaktionsrohmaterials B optimiert werden, ein Element der A-Position, das in dem anisotrop geformten Pulver B enthalten ist (nachfolgend wird dieses Element als „Überschusselement der A-Position“ bezeichnet) als Überschuss-Komponente abgeführt und gleichzeitig wird ein anisotrop geformtes Pulver, das die Verbindung enthält, die durch Formel (2) wiedergegeben wird und die kein Überschusselement der A-Position enthält, hergestellt.

[0141] Insbesondere wird, im Fall in dem das anisotrop geformte Pulver B eine Wismut-geschichtete Verbindung vom Perowskit-Typ umfasst, die durch Formel (3) wiedergegeben wird, Bi als Überschusselement der A-Position abgeführt und eine Überschuss-Komponente, die hauptsächlich Bi_2O_3 umfasst, hergestellt. Deshalb kann, wenn diese Überschuss-Komponente thermisch oder chemisch entfernt wird, ein anisotrop geformtes Pulver A, das im Wesentlichen kein Bi enthält und die Verbindung, die durch Formel (2) wiedergegeben wird umfasst und die eine spezifische Kristallebene als ausgerichtete Ebene verwendet, erhalten werden.

[0142] In dem Fall in dem, z. B., ein Pulver, das dieselbe Zusammensetzung wie die Keramik des angestrebten polykristallinen Keramikkörpers besitzt, wie eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ, die durch Formel (2) wiedergegeben wird, als grobkörniges Keramikpulver verwendet wird, kann ein Pulver, das dieselbe Zusammensetzung wie das grobkörnige Keramikpulver besitzt, d. h., dieselbe Zusammensetzung wie die Keramik des angestrebten polykristallinen Keramikkörpers, auch als feines Partikelpulver verwendet werden.

[0143] Als feines Partikelpulver kann ein solches verwendet werden, das fähig ist mit dem ersten anisotrop geformten Pulver zu reagieren, wenn es zusammen mit dem grobkörnigen Keramikpulver gesintert wird und, eine Keramik des angestrebten polykristallinen Keramikkörpers hervorzubringen, wie eine Verbindung, die durch Formel (1) wiedergegeben wird.

[0144] In diesem Fall kann das feine Partikelpulver nur die Zielkeramik hervorbringen, wie eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ, durch Reaktion mit dem grobkörnigen Keramikpulver, oder kann beide, die Zielkeramik, wie eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ, und eine Überschuss-Komponente hervorbringen. Im Fall in dem eine Überschuss-Komponente durch Reaktion des grobkörnigen Keramikpulvers und des feinen Partikelpulvers hergestellt wird, ist die Überschuss-Komponente bevorzugt eine Substanz, die leicht thermisch oder chemisch entfernt werden kann.

[0145] Auf diese Weise unterscheiden sich das grobkörnige Keramikpulver und das feine Partikelpulver in der Zusammensetzung und es findet eine chemische Reaktion zwischen dem anisotrop geformten Pulver und dem feinen Partikelpulver während des Hitzebehandlungsschritts statt, wobei ein polykristalliner Keramikkörper, wie eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ, hergestellt werden kann.

[0146] Die Zusammensetzung des feinen Partikelpulvers kann entsprechend der Zusammensetzung des grobkörnigen Keramikpulvers und der Zusammensetzung der isotropen Verbindung vom Perowskit-Typ, deren Herstellung beabsichtigt ist, wie eine Verbindung die durch Formel (1) wiedergegeben wird, bestimmt werden. Beispiele von feinem Partikelpulver das verwendet werden kann schließen ein Oxidpulver, ein gemischtes Oxidpulver, ein Hydroxidpulver, ein Salz wie Karbonat, Nitrat und Oxalat und ein Alkoxid ein.

[0147] Genauer wird, z. B. im Fall, in dem eine kristallausgerichtete Keramik hergestellt wird, die die isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ umfasst, die durch Formel (1) wiedergegeben wird, unter Verwendung des anisotrop geformten Pulvers A mit einer KLM oder MN-Zusammensetzung als grobkörniges Keramikpulver, wobei dies gewonnen werden kann, wenn eine Mischung von Verbindungen, die wenigstens eines der Elemente von Li, K, Na, Nb, Ta und Sb enthalten, als feines Partikelpulver verwendet wird, wobei das anisotrop geformte Pulver A und das feine Partikelpulver in einem stöchiometrischen Verhältnis gemischt werden, das es erlaubt, eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ, die durch Formel (1) wiedergegeben wird mit einer gezielten Zusammensetzung herzustellen.

[0148] Ferner wird, z. B. im Fall in dem eine kristallausgerichtete Keramik hergestellt wird, die eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ, die durch Formel (1) wiedergegeben wird unter Verwendung des anisotrop geformten Pulvers B mit einer Zusammensetzung, die durch Formel (3) wiedergegeben wird, als grobkörniges Keramikpulver, wobei dies gewonnen werden kann, wenn eine Mischung von Verbindungen, die wenigstens ein Element aus Li, K, Na, Nb, Ta und Sb enthalten, als feinkörniges Partikelpulver verwendet wird, wobei das anisotrop geformte Pulver B und das feine Partikelpulver in einem stöchiometrischen Verhältnis gemischt werden, das es erlaubt eine Verbindung wie die, die durch Formel (1) wiedergegeben wird, mit einer gezielten Zusammensetzung herzustellen. Dasselbe gilt für den Fall der Herstellung einer kristallausgerichteten Keramik mit anderen Zusammensetzungen.

[0149] Im Mischungsschritt wird, zusätzlich zum grobkörnigen Keramikpulver und dem feinkörnigen Pulver, die in einem festgelegten Verhältnis gemischt werden, ein amorphes feines Pulver zugegeben, das eine Verbindung umfasst, die dieselbe Zusammensetzung wie die angestrebte Keramik besitzt, wie eine Verbindung, die durch Formel (1) wiedergegeben wird, und durch Sintern und Reaktion des grobkörnigen Keramikpulvers und des feinen Partikelpulvers (nachfolgend wird dieses amorphe feine Pulver als „feines Verbindungspulver“ bezeichnet) erhalten und/oder ebenso kann eine Sinterhilfe wie CuO zugegeben werden. Die Zugabe des feinen Verbindungspulvers oder der Sinterhilfe ist vorteilhaft, da die Verdichtung des gesinterten Körpers erleichtert wird.

[0150] Wenn im Fall des Mischens des feinen Verbindungspulvers das Mischungsverhältnis des feinen Verbindungspulvers außerordentlich hoch ist, sinkt das Mischungsverhältnis des grobkörnigen Keramikpulvers, das das gesamte Rohmaterial einnimmt, unausweichlich und in diesem Fall kann der Ausrichtungsgrad der spezifischen Kristallebene A im polykristallinen Keramikkörper, der eine kristallorientierte Keramik umfasst, die durch Verwendung des ersten anisotrop geformten Pulvers als grobkörniges Partikelpulver erhalten wurde, abnehmen. Deshalb wird ein optimales Mischungsverhältnis des feinen Verbindungspulvers vorzugsweise entsprechend der Dichte und dem Ausrichtungsgrad des gesinterten Körpers ausgewählt.

[0151] Ebenso wird bei der Herstellung der isotropen Verbindung des Perowskit-Typs, die durch Formel (1) wiedergegeben wird, das Mischungsverhältnis des grobkörnigen Keramikpulvers bevorzugt so festgelegt, dass in der Verbindung der Formel (1) die durch ABO_3 wiedergegeben wird, das Verhältnis in dem eine A-Position durch ein Bestandteilelement oder eine Vielzahl von Bestandteilelementen im grobkörnigen Keramikpulver besetzt wird von 0,01 bis 70 At-%, stärker bevorzugt von 0,1 bis 50 At-%, noch stärker bevorzugt von 1 bis 10 At-% ist. Die „At-%“ bezeichnen das Verhältnis das als Prozentsatz der Anzahl der Atome ausgedrückt wird.

[0152] Das Mischen des grobkörnigen Keramikpulvers und des feinen Partikelpulvers, genauso wie des feinen Verbindungspulvers und der Sinterhilfe, die nach Bedarf gemischt werden, kann mit einem Trockenprozess oder einem Nassprozess durchgeführt werden, indem ein geeignetes Dispersionsmedium wie Wasser oder Alkohol zugegeben wird. Zu dieser Zeit kann ferner, wenn gewünscht, auch ein Bindemittel und/oder ein Weichmacher zugegeben werden.

[0153] Der Schritt des Formens wird unten beschrieben.

[0154] Der Schritt des Formens ist ein Schritt zur Herstellung eines Formkörpers durch Formen einer Rohmaterialmischung, die aus Mischen des grobkörnigen Keramikpulvers und des feinen Partikelpulvers resultiert.

[0155] Beispiele für ein Formverfahren zum Formen der Rohmaterialmischung schließen ein Schabmesserverfahren, ein Formpressverfahren, ein Walzverfahren, ein Extrusionsformverfahren und ein Zentrifugalformverfahren ein.

[0156] Im Fall, in dem ein polykristalliner Keramikkörper hergestellt wird, der eine kristallorientierte Keramik mit einer spezifischen Kristallebene A umfasst, die durch Verwendung des ersten anisotrop geformten Pulvers, das dieselbe ausgerichtete Ebene wie das grobkörnige Keramikpulver hat, kann dies erreicht werden, wenn im Schritt des Formens der Formkörper durch Formen der Rohmaterialmischung hergestellt wird, so dass, wie es vorher beschrieben wurde, die ausgerichteten Ebenen nahezu in dieselbe Richtung ausgerichtet sind. In diesem Fall kann die Rohmaterialmischung geformt werden, um eine Ebenenausrichtung des grobkörnigen Keramikpulvers (erstes anisotrop geformtes Pulver) oder eine Achsenorientierung des grobkörnigen Keramikpulvers zu ermöglichen.

[0157] Besonders bevorzugte Beispiele des Formverfahrens, das eine Ebenenorientierung des grobkörnigen Keramikpulvers ermöglicht, schließen ein Schabmesserverfahren, ein Formpressverfahren und ein Walzverfahren ein. Ebenso schließen besonders bevorzugte Beispiele des Formverfahrens, das eine Achsenorientierung des grobkörnigen Keramikpulvers erlaubt, ein Extrusions- und ein Zentrifugalformverfahren ein.

[0158] Um die Dicke des Formkörpers zu erhöhen oder den Ausrichtungsgrad des Formkörpers anzuheben, in dem das grobkörnige Keramikpulver ebenenausgerichtet (nachfolgend als „ebenausgerichteter Formkörper“ bezeichnet) ist, kann der ebenenausgerichtete Formkörper ferner einer Behandlung wie Laminierpressen, Pressen oder Walzpressen (nachfolgend bezeichnet als „Behandlung zur Ebenenausrichtung“) unterzogen werden.

[0159] In diesem Fall kann eine beliebige Behandlung zur Ebenenausrichtung an dem ebenenausgerichteten Formkörper vorgenommen werden, ebenso können zwei oder mehr Behandlung zur Ebenenausrichtung vorgenommen werden. Ferner kann eine Behandlung zur Ebenenausrichtung wiederholt an dem ebenenausgerichteten Formkörper vorgenommen werden oder zwei oder mehrere Behandlungen zur Ebenenausrichtung können jeweils einzeln wiederholt mehrmals vorgenommen werden.

[0160] Der Hitzebehandlungsschritt wird unten beschrieben.

[0161] Der Hitzebehandlungsschritt ist ein Schritt des Erhitzens des Formkörpers, wobei der Formkörper schrumpft und gleichzeitig das grobkörnige Keramikpulver und das feine Partikelpulver zur Herstellung des polykristallinen Keramikkörpers gesintert werden.

[0162] Im Hitzebehandlungsschritt wird der Formkörper erhitzt, wobei als Folge der Sintervorgang fortschreitet, wobei ein polykristalliner Keramikkörper, der als Hauptphase eine gewünschte Keramik, wie z. B., eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ umfasst, hergestellt werden kann. Diesmal kann eine Keramik, wie eine Verbindung die durch Formel (3) wiedergegeben wird, durch Sintern oder Reagieren und Sintern des grobkörnigen Keramikpulvers und des Feinen Partikelpulvers hergestellt werden.

[0163] Im Hitzebehandlungsschritt wird gleichzeitig eine Überschuss-Komponente, abhängig von der Zusammensetzung des anisotrop geformten Pulvers und/oder des feinen Partikelpulvers, gebildet.

[0164] Als Hitzetemperatur kann im Hitzebehandlungsschritt eine optimale Temperatur ausgewählt werden, z. B., entsprechend der Zusammensetzung des grobkörnigen Keramikpulvers oder des feinen Partikelpulvers, die für die Zusammensetzung der kristallorientierten Keramik, deren Herstellung beabsichtigt ist, verwendet werden, so dass die Reaktion und/oder der Sintervorgang wirksam ablaufen und ein Reaktionsprodukt, das die Zielverbindung enthält, hergestellt werden kann.

[0165] Wenn, z. B., im Fall, in dem ein polykristalliner Keramikkörper, der eine kristallausgerichtete Keramik mit einer Hauptphase umfasst, die eine Verbindung ist, die durch Formel (1) wiedergegeben wird, unter Verwendung des anisotrop geformten Pulvers A mit einer KNN-Zusammensetzung, hergestellt wird, kann das Erhitzen so durchgeführt werden, dass die Hitzetemperatur im Hitzebehandlungsschritt, d. h. die Temperatur T_1 (°C) im ersten Halteprozess, in einem Bereich von $1000 \leq T_1 \leq 1300$ liegt.

[0166] Innerhalb dieses Temperaturbereichs kann eine noch bessere Hitzetemperatur, entsprechend der Zusammensetzung der Verbindung, die durch Formel (1) wiedergegeben wird und die eine Zielsubstanz ist, festgesetzt werden. Als Erwärmungszeit kann eine optimale Zeit entsprechend der Hitzetemperatur ausgewählt werden, so dass die gewünschte Dichte des gesinterten Körper erhalten werden kann.

[0167] Ferner kann in dem Fall, indem eine Überschuss-Komponente durch die Reaktion des grobkörnigen Keramikpulvers und des feinen Partikelpulvers gebildet wird, bewirkt werden, dass die Überschuss-Komponente als Subphase im gesinterten Körper zurückbleibt oder daraus entfernt werden kann. Im Fall des Entfernens der Überschuss-Komponente schließen Beispiele der Vefahrens dafür, wie unten beschrieben, ein thermisches Entferungsverfahren und ein chemisches Entferungsverfahren ein.

[0168] Das thermische Entferungsverfahren schließt z. B. ein Verfahren des Abdampfens der Überschuss-Komponente durch Erhitzen des gesinterten Körpers ein, in dem eine Keramik mit einer gewünschten Zusammensetzung, wie eine Verbindung die durch Formel (1) wiedergegeben wird, und eine Überschuss-Komponente (nachfolgend als „zwischen-gesintert Körper“ bezeichnet) bei einer festgelegten Temperatur gebildet werden. Genauer wird ein Verfahren des Erwärmens des zwischen-gesinterten Körpers unter reduzierten Druck oder in Sauerstoff für eine lange Zeit bei einer Temperatur bevorzugt, die das Abdampfen der Überschuss-Komponente hervorruft.

[0169] Als Erwärmungstemperatur zum Zeitpunkt des thermischen Entfernens der Überschuss-Komponente kann eine optimale Temperatur entsprechend der Zusammensetzung der gewünschten Keramik, wie einer Verbindung, die durch Formel (3) wiedergegeben wird, und/oder einer Überschuss-Komponente so ausgewählt werden, dass das Abdampfen der Überschuss-Komponente wirksam ablaufen und die Herstellung von Nebenprodukten unterdrückt werden kann.

[0170] Andererseits schließen Beispiele für das Verfahren des chemischen Entfernens der Überschuss-Komponente ein Verfahren ein, bei dem der zwischen-gesinterte Körper in eine Behandlungslösung eingetaucht

wird, die die Eigenschaft hat nur die Überschuss-Komponente zu erodieren und auszuwaschen. Als Behandlungslösung, die hier eingesetzt wird, kann eine optimale Behandlungslösung entsprechend der Zusammensetzung der gewünschten Keramik, wie einer Verbindung, die durch Formel (3) wiedergegeben wird, und/oder der Überschuss-Komponente ausgewählt werden. Zum Beispiel kann, im Fall, in dem die Überschuss-Komponente eine Wismutoxid-Einzelphase ist, eine Säure wie Salpetersäure oder Salzsäure als Behandlungslösung verwendet werden. Besonders Salpetersäure ist als Behandlungslösung für die chemische Extraktion der Überschuss-Komponente, die hauptsächlich Bismutoxid enthält, geeignet.

[0171] Die Reaktion des grobkörnigen Keramikpulvers mit dem feinen Partikelpulver und das Entfernen der Überschuss-Komponente kann jederzeit, d. h. gleichzeitig, aufeinanderfolgend, oder jeweils einzeln durchgeführt werden. Z. B. kann das Entfernen der Überschuss-Komponente gleichzeitig mit der Reaktion durchgeführt werden, indem man den Formkörper unter reduziertem Druck oder in Vakuum bringt und ihn direkt bis zu einer Temperatur erhitzt, bei der beides, die Reaktion des grobkörnigen Partikelpulvers mit dem feinen Partikelpulver und das Abdampfen der Überschuss-Komponente, wirksam abläuft.

[0172] Die Überschuss-Komponente kann auch entfernt werden, indem man den Formkörper z. B. in Luft oder in Sauerstoff bei einer Temperatur, die ein wirksames Ablaufen der Reaktion des grobkörnigen Keramikpulvers mit dem feinen Partikelpulver zur Herstellung eines zwischengesinterten Körpers erlaubt, und nachfolgend Erhitzen des zwischengesinterten Körpers unter reduziertem Druck oder im Vakuum bei einer Temperatur, die ein effizientes Ablaufen des Abdampfens der Überschuss-Komponente erlaubt, oder durch Herstellung des zwischengesinterten Körpers und nachfolgendem Erhitzen des zwischengesinterten Körpers in Luft oder Sauerstoff für eine lange Zeit bei einer Temperatur, die einen effizienten Ablauf des Abdampfens der Überschuss-Komponente erlaubt.

[0173] Solch ein Entfernen der Überschuss-Komponente durch Erhitzen kann ebenso, z. B. im ersten Halteprozess, im zweiten Halteprozess oder im Abkühlungsprozess durchgeführt werden.

[0174] Weiterhin kann die Überschuss-Komponente chemisch entfernt werden, z. B. durch Herstellung eines zwischengesinterten Körpers, Abkühlen des gesinterten Körpers auf Raumtemperatur und Eintauchen des zwischengesinterten Körpers in eine Behandlungslösung, oder die Überschuss-Komponente kann thermisch durch Herstellung eines zwischengesinterten Körpers entfernt werden, wobei dieser bis Raumtemperatur abgekühlt wird und bei einer festgelegten Atmosphäre und einer festgelegten Temperatur wieder erhitzt wird.

[0175] Im Fall, in dem der Formkörper der im Formungsschritt erhalten wurde, ein Bindemittel enthält, kann eine Hitzebehandlung hauptsächlich für den Zweck des Entfettens vor dem Hitzebehandlungsschritt durchgeführt werden. In diesem Fall wird die Temperatur zum Entfetten auf eine Temperatur festgesetzt, die hoch genug ist, um das Bindemittel thermisch abzubauen.

[0176] Wenn der Formkörper entfettet wird, kann der Ausrichtungsgrad des grobkörnigen Keramikpulvers im Formkörper abnehmen oder eine kubische Expansion des Formkörpers auftreten. In diesem Fall wird bevorzugt eine Behandlung durch kaltes isostatisches Pressen (CIP) vor der Durchführung des Hitzebehandlungsschritts an dem entfetteten Formkörper durchgeführt. Diese Behandlung kann einer Abnahme im Ausrichtungsgrad, die durch das Entfetten entsteht, oder einer Abnahme der Dichte des gesinterten Körpers, die einer kubischen Expansion des gesinterten Körpers zuzuschreiben ist, vorbeugen.

[0177] Im Fall, in dem eine Überschuss-Komponente durch Reaktion des grobkörnigen Keramikpulvers mit dem feinen Partikelpulver gebildet wird und die Überschuss-Komponente entfernt wird, kann der zwischengesinterte Körper, aus dem die Überschuss-Komponente entfernt wurde, einer Behandlung mit kaltem isostatischem Pressen unterzogen und anschließend nochmal gebrannt werden. Ebenso kann der gesinterte Körper zur Erhöhung der Dichte und des Ausrichtungsgrades nach dem Hitzebehandlungsschritt ferner einem Heißpressen unterzogen werden. Zusätzlich können das Verfahren der Zugabe des feinen Verbindungspulvers, die CIP-Behandlung, das Heißpressen und dergleichen in Kombination angewendet werden.

[0178] Im Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung ist es, wie oben beschrieben, ebenfalls möglich, das anisotrop geformte Pulver A, das die Verbindung umfasst, die durch Formel (4) wiedergegeben wird, unter Verwendung des anisotrop geformten Pulvers B als reaktive Vorlage, welches eine geschichtete Verbindung vom Perowskit-Typ umfasst, die eine leichte Synthese erlaubt, und anschließend einen polykristallinen Keramikkörper, der die kristallausgerichtete Keramik umfasst, unter Verwendung des anisotrop geformten Pulvers B als reaktive Vorlage, herzustellen. In diesem Fall, sogar im Fall, in dem ein polykristalliner Keramikkörper eine Verbindung umfasst, die durch Formel (1) wiedergegeben wird oder dergleichen, mit einer geringen Kris-

tallgitteranisotropie, kann ein polykristalliner Keramikkörper, in dem eine beliebige Kristallebene ausgerichtet ist, mit geringen Kosten hergestellt werden.

[0179] Überdies kann, wenn die Zusammensetzungen des anisotrop geformten Pulvers B und des Reaktionsrohmaterials B optimiert sind, sogar ein anisotrop geformtes Pulver A, das kein überschüssiges Element der A-Position enthält, synthetisiert werden. Aus diesem Grund kann die Zusammensetzung des Elements der A-Position leicht gesteuert werden und es kann ein polykristalliner Keramikkörper, der eine kristallausgerichtete Keramik umfasst, in der die Hauptphase eine Verbindung ist, die durch Formel (1) wiedergegeben wird, mit einer Zusammensetzung, die durch eine konventionelle Methode nicht erhältlich wäre, hergestellt werden.

[0180] Ebenso kann das oben beschriebene anisotrop geformte Pulver B, das eine geschichtete Verbindung vom Perowskit-Typ umfasst, als grobkörniges Keramikpulver verwendet werden. In diesem Fall kann im Hitzebehandlungsschritt eine kristallausgerichtete Keramik, die eine Verbindung umfasst, die durch Formel (1) wiedergegeben wird oder dergleichen, gleichzeitig durch Sintern synthetisiert werden. Weiterhin kann, wenn die Zusammensetzung des anisotrop geformten Pulvers B das im Formkörper ausgerichtet werden soll und die Zusammensetzung des feinen Partikelpulvers, das damit reagiert werden soll, optimiert werden, nicht nur die Zielkeramik, wie eine Verbindung, die durch Formel (1) wiedergegeben wird synthetisiert werden, sondern es kann auch ein überschüssiges Element der A-Position als Überschuss-Komponente aus dem anisotrop geformten Pulver B freigesetzt werden.

[0181] Außerdem kann, wenn das anisotrop geformte Pulver B zur Herstellung einer Überschuss-Komponente, die leicht thermisch oder chemisch entfernt werden kann, als grobkörniges Keramikpulver verwendet wird, eine kristallausgerichtete Keramik, die im wesentlichen keine überschüssigen Elemente der A-Position enthält und eine Verbindung umfasst, die durch Formel (1) wiedergegeben wird oder dergleichen, mit einer spezifischen Kristallebene, die ausgerichtet ist, erhalten werden.

[0182] In der vorliegenden Erfindung kann, wie oben beschrieben, ein polykristalliner Keramikkörper hergestellt werden, der eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ als Hauptphase enthält. Beispiele für isotrope Verbindungen vom Perowskit-Typ, die den polykristallinen Keramikkörper bilden, schließen eine Verbindung mit der elementaren Zusammensetzung von Kalium-Natrium-Niobat $(K_{1-y}Na_y)NbO_3$ ein, in der ein Teil der Elemente der A-Position (K und Na) durch eine festgelegte Menge an Li und/oder ein Teil der Elemente der B-Position (Nb) durch eine festgelegte Menge an Ta und/oder Sb ersetzt ist. Der durch die Erfindung erhältliche polykristalline Keramikkörper umfasst als Hauptphase eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ, die durch Formel (1) wiedergegeben wird: $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ (wobei $0 \leq x \leq 0,2$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0,4$, $0 \leq w \leq 0,2$ und $x + z + w > 0$) ist (Anspruch 1).

[0183] In diesem Fall können die piezoelektrischen Eigenschaften, die dielektrischen Eigenschaften und die Temperatureigenschaften des polykristallinen Keramikkörpers stärker verbessert werden.

[0184] In Formel (1) bedeutet „ $x + z + w > 0$ “, dass es ausreichend ist, wenn wenigstens ein Element von Li, Ta und Sb als Austauschelement enthalten ist.

[0185] In Formel (1) gibt „y“ das Verhältnis von K und Na wieder, die in der isotropen Verbindung des Perowskit-Typ enthalten sind. In der isotropen Verbindung vom Perowskit-Typ kann es ausreichend sein, wenn wenigstens entweder K oder Na als Element der A-Position enthalten ist.

[0186] In Formel (1) ist der Bereich von y vorzugsweise $0 < y \leq 1$. In diesem Fall ist Na eine grundlegende Komponente in der Verbindung, die durch Formel (1) wiedergegeben wird. Entsprechend kann die piezoelektrische g_{31} -Konstante des polykristallinen Keramikkörpers stärker verbessert werden.

[0187] Ebenso kann der Bereich von y in Formel (1) $0 \leq y \leq 1$ betragen.

[0188] In diesem Fall ist K eine grundlegende Komponente in der Verbindung, die durch Formel (1) wiedergegeben wird. Entsprechend können die piezoelektrischen Eigenschaften, wie die piezoelektrische d_{31} -Konstante, des polykristallinen Keramikkörpers stärker verbessert werden. Zusätzlich kann der Formkörper bei einer tieferen Temperatur gesintert werden, wobei die zugegebene Menge an K ansteigt, so dass der polykristalline Keramikkörper in einer energiesparenden Weise und mit geringen Kosten hergestellt werden kann.

[0189] In Formel (1) ist y stärker bevorzugt $0,05 \leq y \leq 0,75$, noch stärker bevorzugt $0,20 \leq y \leq 0,70$. In diesem Fall können die piezoelektrische d_{31} -Konstante und der elektromechanische Kopplungsfaktor K_p der kristall-

ausgerichteten Keramik stärker erhöht werden. Ferner ist $0,20 \leq y \leq 0,70$ bevorzugt, $0,35 \leq y \leq 0,65$ ist stärker bevorzugt, $0,35 \leq y \leq 0,65$ ist noch stärker bevorzugt, und $0,42 \leq y \leq 0,60$ ist am stärksten bevorzugt.

[0190] „x“ bedeutet die Menge an Li, das K und/oder Na ersetzt, welche Elemente der A-Position sind. Wenn ein Teil von K und/oder Na durch Lithium ersetzt wird, hat dies Auswirkungen, wie z. B. die Erhöhung der piezoelektrischen Eigenschaften und dergleichen, Erhöhung der Curie-Temperatur und/oder Beschleunigung der Verdichtung.

[0191] In Formel (1) ist der Bereich von x bevorzugt $0 < x \leq 0,2$.

[0192] In diesem Fall ist Li eine grundlegende Komponente in der Verbindung, die durch Formel (1) wiedergegeben wird. Entsprechend kann nicht nur das Brennen bei der Herstellung des polykristallinen Keramikkörpers stärker erleichtert werden, sondern auch die piezoelektrischen Eigenschaften weiter verbessert und die Curie-Temperatur (T_c) stärker erhöht werden. Dies ist der Fall weil, wenn Li als grundlegende Komponente in den oben beschriebenen Bereich von x enthalten ist, die Brenntemperatur abnimmt und zur selben Zeit Li als Brennhilfe dient, um einen Brennvorgang mit weniger Hohlräumen zu ermöglichen.

[0193] Wenn der x-Wert 0,2 übersteigt, können die piezoelektrischen Eigenschaften (z. B. die piezoelektrische d_{31} -Konstante, der elektromechanische Kopplungsfaktor K_p , die piezoelektrische g_{31} -Konstante) verschlechtert werden.

[0194] Ebenso kann der x-Wert in Formel (1) $x = 0$ sein.

[0195] In diesem Fall wird Formel (1) durch $(K_{1-y}Na_y)(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ wiedergegeben und da eine Komponente, das leichteste Li, wie $LiCo_3$, umfasst, nicht im Rohmaterial während der Herstellung des polykristallinen Keramikkörpers enthalten ist, kann die Fluktuation der Eigenschaften wegen der Abscheidung des Rohmaterialpulvers zum Zeitpunkt der Herstellung des kristallausgerichteten Keramikkörpers durch Mischen der Rohmaterialien vermindert werden. Ferner kann in diesem Fall eine hohe dielektrische Konstante und eine relativ hohe dielektrische g-Konstante verwirklicht werden.

[0196] In Formel (1) beträgt der x-Wert stärker bevorzugt $0 \leq x \leq 0,15$, noch stärker bevorzugt $0 \leq x \leq 0,10$.

[0197] „z“ bezeichnet die Menge an Ta, welches Nb ersetzt und ein Element der B-Position ist. Wenn ein Teil von Nb durch Ta ersetzt wird, hat dies Auswirkungen, wie die Steigerung der piezoelektrischen Eigenschaften und dergleichen. In Formel (3) sinkt die Curie-Temperatur, wenn der z-Wert 0,4 übersteigt, und der Einsatz als piezoelektrisches Material für Haushaltsgeräte und Automobile kann schwierig werden.

[0198] Der Bereich von z in Formel (1) ist bevorzugt $0 < z \leq 0,4$. In diesem Fall ist Ta eine essentielle Komponente in der Verbindung, die durch Formel (1) wiedergegeben wird. Entsprechend sinkt zur selben Zeit die Sinter Temperatur und Ta dient als Sinterhilfe, so dass Hohlräume im polykristallinen Keramikkörper vermindert werden können.

[0199] Ebenso kann der z-Wert in Formel (1) $z = 0$ sein.

[0200] In diesem Fall wird die Formel (1) durch $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-w}Sb_w)O_3$ wiedergegeben und da Ta in der Verbindung, die durch Formel (1) wiedergegeben wird, nicht enthalten ist, kann der polykristalline Keramikkörper ohne die Verwendung einer teuren Ta-Komponente zu dessen Herstellung außerordentliche piezoelektrische Eigenschaften aufweisen.

[0201] In Formel (1) beträgt der z-Wert stärker bevorzugt $0 \leq z \leq 0,35$, noch stärker bevorzugt $0 \leq z \leq 0,30$.

[0202] „w“ bezeichnet die Menge an Sb, welches Nb ersetzt und ein Element der B-Position ist. Wenn ein Teil von Nb durch Sb ersetzt wird, bewirkt dies einen Effekt wie die Erhöhung der piezoelektrischen Eigenschaften und dergleichen. Wenn der w-Wert 0,2 übersteigt, sinken die piezoelektrischen Eigenschaften und/oder die Curie-Temperatur, was nicht bevorzugt ist.

[0203] In Formel (1) ist der w-Wert bevorzugt $0 < w \leq 0,2$. In diesem Fall ist Sb eine essentielle Komponente der Verbindung, die durch Formel (1) wiedergegeben wird, und deshalb sinkt nicht nur die Sinter Temperatur des polykristallinen Keramikkörpers und die Sinterfähigkeit kann erhöht werden, sondern es kann ebenso die Stabilität der dielektrischen Verlustkonstante δ erhöht werden.

[0204] Ebenso kann der w-Wert in Formel (1) gleich $w = 0$ sein.

[0205] In diesem Fall wird die Formel (1) durch $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z}Ta_z)O_3$ wiedergegeben, und da Sb in der Verbindung, die durch Formel (1) wiedergegeben wird, nicht enthalten ist, kann der polykristalline Keramikkörper eine relative hohe Curie-Temperatur aufweisen.

[0206] In Formel (1) ist der w-Wert stärker bevorzugt $0 \leq w \leq 0.15$, noch stärker bevorzugt $0 \leq w \leq 0.10$.

[0207] Der polykristalline Keramikkörper umfasst bevorzugt nur eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ, die durch Formel (1) wiedergegeben wird, aber solange die isotrope Kristallstruktur vom Perowskit-Typ beibehalten werden kann und verschiedene Eigenschaften wie die Sinterereigenschaften und die piezoelektrischen Eigenschaften nicht nachteilig beeinflusst werden, können andere Elemente oder andere Phasen enthalten sein.

[0208] Der polykristalline Keramikkörper enthält bevorzugt von 0,0001 bis 0,15 Mol einer oder mehrerer zusätzlicher Elemente die ausgewählt sind aus den metallischen Elementen, halbmolekularen Elementen, Übergangsmetallelementen, Edelmetallelementen und Erdalkalimetallelementen, die zur Gruppe 2 bis 15 des Periodensystems gehören, pro Mol der isotropen Verbindung vom Perowskit-Typ die durch Formel (1) wiedergegeben wird (Anspruch 15).

[0209] In diesem Fall kann der polykristalline Keramikkörper in den piezoelektrischen Eigenschaften (z. B. der piezoelektrischen d_{31} -Konstante, dem elektromechanischen Kopplungsfaktor K_p , der piezoelektrischen g_{31} -Konstante) der relativen dielektrischen Konstante, dem dielektrischen Verlust und dergleichen verbessert werden. Im polykristallinen Keramikkörper kann das zusätzliche Element durch Ersetzen der Verbindung die durch Formel (1) wiedergegeben wird oder durch externe Zugabe zugegeben werden und in Partikeln oder an der Körnergrenze der Verbindung die durch Formel (1) wiedergegeben wird vorliegen. Ebenso kann das zusätzliche Element als zusätzliches Einzelelement oder als Oxid oder Verbindung, die ein zusätzliches Element enthält aufgenommen werden.

[0210] Wenn der Gehalt des zusätzlichen Elements weniger als 0,0001 ist, kann der Effekt der Verbesserung der piezoelektrischen Eigenschaften durch das zusätzliche Element nicht zufriedenstellend erhalten werden, wohingegen sich die piezoelektrischen oder dielektrischen Eigenschaften des polykristallinen Keramikkörpers leicht verschlechtern können, wenn der Gehalt 0,15 Mol übersteigt. Spezifische Beispiele für ein zusätzliches Element schließen Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Mo, Hf, W, Re, Pd, Ag, Ru, Rh, Pt, Au, Ir, Os, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn und Bi ein.

[0211] Das zusätzliche Element wird bevorzugt in einem Verhältnis von 0,01 bis 15 At-% durch Ersetzen eines oder mehrerer Elemente die ausgewählt sind aus Li, K, Na, Nb, Ta und Sb, in der Verbindung zugegeben, die durch Formel (1) wiedergegeben wird: $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ (wobei $0 \leq x \leq 0,2$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0,4$, $0 \leq w \leq 0,2$ und $x + z + w > 0$ ist).

[0212] In diesem Fall kann der polykristalline Keramikkörper in den piezoelektrischen Eigenschaften (z. B. der piezoelektrischen d_{31} -Konstante, dem elektromechanischen Kopplungsfaktor K_p) und den dielektrischen Eigenschaften (z. B. der dielektrischen Konstante $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$) verbessert werden.

[0213] Wenn das Verhältnis des zusätzlichen Elements, das durch Ersetzen zugegeben wurde, weniger als 0,01 At-% beträgt, kann der Effekt der Steigerung der piezoelektrischen Eigenschaften oder die elektrischen Eigenschaften des polykristallinen Keramikkörpers nicht zufriedenstellend erhalten werden, wohingegen sich die piezoelektrischen oder dielektrischen Eigenschaften des polykristallinen Keramikkörpers leicht verschlechtern können, wenn er 15 At-% übersteigt. Das Verhältnis des zusätzlichen Elements, das durch Ersetzen zugegeben wurde, ist bevorzugt von 0,01 bis 5 At-%, stärker bevorzugt von 0,01 bis 2 At-%, ferner noch stärker bevorzugt von 0,05 bis 2 At-%.

[0214] „At-%“ bezeichnet das Verhältnis, ausgedrückt als Prozentsatz der Anzahl der Atome, die durch die Anzahl der Atome von Li, K, Na, Nb, Ta und Sb in der Verbindung, die durch Formel (1) wiedergegeben wird, ersetzt wurden.

(Beispiel 1)

[0215] Die Beispiele der vorliegenden Erfindung werden unten beschrieben.

[0216] Dieses Beispiel ist ein Fall der Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers.

[0217] Im Herstellungsverfahren eines polykristallinen Keramikkörpers in diesem Beispiel werden ein Schritt der Herstellung, ein Schritt des Mischens, ein Schritt des Formens und ein Hitzebehandlungsschritt durchgeführt.

[0218] Im Schritt der Herstellung werden ein grobkörniges Keramikpulver mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 1 bis 20 μm und ein feines Partikelpulver mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 1/3 oder weniger des durchschnittlichen Partikeldurchmessers des groben Partikeldurchmessers, und ein polykristalliner Keramikkörper hergestellt, wenn dieses mit dem grobkörnigen Keramikpulver gesintert wird.

[0219] Im Schritt des Mischens werden das grobkörnige Keramikpulver und das feine Partikelpulver zu Herstellung einer Rohmaterialmischung gemischt. Im Schritt des Formens wird die Rohmaterialmischung zur Herstellung eines Kompaktpulvers geformt. Im Hitzebehandlungsschritt wird das Kompaktpulver erhitzt, wobei das Kompaktpulver schrumpft und gleichzeitig wird das grobkörnige Keramikpulver und das feine Partikelpulver zur Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers gesintert.

[0220] Im Hitzebehandlungsschritt werden ein Temperaturerhöhungsprozess und ein erster Halteprozess durchgeführt und ferner ein zweiter Halteprozess und/oder ein Abkühlungsprozess.

[0221] Im Temperaturerhöhungsprozess wird das Erhitzen des Kompaktpulvers zum Anheben der Temperatur begonnen. Im ersten Halteprozess wird das Kompaktpulver bei einer Temperatur $T1^\circ\text{C}$ (vorausgesetzt, dass $600 \leq T1 \leq 1500$ ist) für 0,1 Minute oder mehr gehalten.

[0222] Ebenso wird im zweiten Halteprozess das Kompaktpulver bei einer Temperatur $T2^\circ\text{C}$ (vorausgesetzt, dass $T2 \geq 300$ ist), die niedriger als die Temperatur $T1^\circ\text{C}$ ist, für 10 Minuten oder mehr gehalten. Im Abkühlungsprozess wird das Kompaktpulver bei einer Temperatursenkungsrate von 60°C/h oder weniger von einer Temperatur $T1^\circ\text{C}$ abgekühlt.

[0223] In diesem Beispiel ist der hergestellte polykristalline Keramikkörper ein polykristalliner Keramikkörper, der eine kristallausgerichtete Keramik umfasst, in der eine spezifische Ebene eines Kristallkorns, die den polykristallinen Keramikkörper bildet, ausgerichtet ist. Insbesondere umfasst der in diesem Beispiel hergestellte polykristalline Keramikkörper eine kristallausgerichtete Keramik in der die Hauptphase eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ ist, die durch Formel (1) wiedergegeben wird: $\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w)\text{O}_3$ (wobei $0 \leq x \leq 0,2$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0,4$, $0 \leq w \leq 0,2$ und $x + z + w > 0$ ist).

[0224] In diesem Beispiel werden eine Vielzahl von polykristallinen Keramikkörpern, die eine kristallausgerichtete Keramik, die durch Formel (1) wiedergegeben wird, umfassen, und die in der Zusammensetzung oder in den Herstellungsbedingungen unterschiedlich sind, hergestellt. In diesem Beispiel wird ein polykristalliner Keramikkörper, in dem die Hauptphase der kristallausgerichteten Keramik eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ mit einer Zusammensetzung der Formel (1), wobei $x = 0,08$, $y = 0,5$, $z = 0,1$ und $w = 0,06$ ist, nämlich, eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ, die durch $\{\text{Li}_{0,08}(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,92}\}(\text{Nb}_{0,84}\text{Ta}_{0,1}\text{Sb}_{0,06})\text{O}_3$ wiedergegeben wird, hergestellt.

(1) Herstellung des grobkörnigen Keramikpulvers

[0225] Zunächst wird als grobkörniges Keramikpulver ein erstes anisotrop geformtes Pulver, das ein erstes ausgerichtetes Partikel mit einer ausgerichteten Ebene aufweist, die durch Ausrichtung einer spezifischen Kristallebene gebildet wird, wobei die ausgerichtete Ebene Gitterübereinstimmung mit einer spezifischen Kristallebene A aufweist, die den angestrebten polykristallinen Keramikkörper bildet, wie folgt hergestellt. Genauer wird in diesem Beispiel ein anisotrop geformtes Pulver B, das $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{3,5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ umfasst, hergestellt und durch Verwendung dieses anisotrop geformten Pulvers B ein plättchenförmiges erstes anisotrop geformtes Pulver (anisotrop geformtes Pulver A), das NaNbO_3 umfasst, hergestellt.

[0226] Das heißt, ein Bi_2O_3 -Pulver, ein Na_2CO_3 -Pulver und ein Nb_2O_5 -Pulver wurden in einem stöchiometrischen Verhältnis, zum Erhalt einer Verbindung von $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{3,5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ (nachfolgend manchmal als „BINN5“ bezeichnet) eingewogen, und diese Pulver wurden nass gemischt. Nachfolgend wurden 50 Gewichts% NaCl als Flussmittel zugegeben und das resultierende Rohmaterial wurde für eine Stunde trocken gemischt.

[0227] Die erhaltene Mischung wurde in einen Platinschmelztiegel überführt, unter den Bedingungen von 850°C für 1 Stunde erhitzt und nach vollständiger Verflüssigung der Schmelze unter den Bedingungen von 1100°C für 2 Stunden weiter erhitzt, wobei BINN5 synthetisiert wurde. Hier betrug die Temperaturanstiegsrate 200°C/h und die Temperaturabsenkung wurde durch Abkühlung in einem Brennofen durchgeführt. Nach Abkühlen wurde die Schmelze vom Reaktionsprodukt durch Waschen mit heißem Wasser zum Erhalt von BINN5-Pulver entfernt. Das erhaltene BINN5-Pulver war ein plättchenförmiges Pulver mit einer ausgerichteten {001} Ebene.

[0228] Nachfolgend wurde Na₂CO₃-Pulver (Reaktionsrohmaterial) in einer Menge, die für die Synthese von NaNbO₃ (nachfolgend manchmal „NN“ bezeichnet) nötig ist, zu dem plättchenförmigen Pulver, das BINN5 umfasst, zugegeben und diese Pulver wurden gemischt und anschließend bei einer Temperatur von 950°C für 8 Stunden in einem Platinschmelztiegel unter Verwendung von NaCl als Flussmittel hitzebehandelt.

[0229] Im erhaltenen Reaktionsprodukt wurde Bi₂O₃ zusätzlich zum NaNbO₃-Pulver erhalten. Deshalb wurde das Reaktionsprodukt nach Entfernen der Schmelze zum Lösen von Bi₂O₃, das als Überschuss-Komponente gebildet wurde, in eine wäßrige HNO₃ Lösung eingetaucht. Ferner wurde das NN-Pulver durch Filtern der erhaltenen Lösung und anschließendem Waschen mit Ionenaustauschwasser bei 80°C getrennt. Auf diese Art und Weise wurde ein NN-Pulver (ein isotrop geformtes Pulver A), als grobkörniges Keramikpulver erhalten. Dies wird als Pulverprobe A1 bezeichnet.

[0230] Das erhaltenen NaNbO₃-Pulver war ein plättchenförmiges Pulver mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 15 µm und einem Längenverhältnis von ungefähr 10 bis 20, mit einer ausgerichteten, pseudo-kubischen {100} Ebene.

(2) Herstellung des feinen Partikelpulvers

[0231] Als nächstes wird ein feines Partikelpulver mit einem durchschnittlichen Partikelpulver von 1/3 oder weniger des durchschnittlichen Partikeldurchmessers des groben Partikeldurchmessers wie folgt hergestellt und ein polykristalliner Keramikkörper wird erzeugt, wenn dieses mit dem grobkörnigen Keramikpulver gesintert wird.

[0232] In diesem Beispiel wird das NN-Pulver so gemischt, dass, wie später beschrieben, 5 At-% des Elements der A-Position in der Zusammensetzung $\{Li_{0,08}(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,92}\}(Nb_{0,84}Ta_{0,1}Sb_{0,06})O_3$ der angestrebten Keramik, die durch die Formel ABO₃ wiedergegeben wird, durch die Elemente des NN-Pulvers (grobkörniges Keramikpulver) zur Verfügung gestellt werden kann.

[0233] Bei der Herstellung des feinen Partikelpulvers wurde ein Na₂CO₃-Pulver, ein K₂CO₃-Pulver, ein Li₂CO₃-Pulver, ein Nb₂O₅-Pulver, ein Ta₂O₅-Pulver und ein Sb₂O₅-Pulver, jedes mit einer Reinheit von 99,99% oder mehr, zum Erhalt einer Zusammensetzung gemischt, die aus der Subtraktion des Mischungsanteils des NN-Pulvers von der angestrebten Keramikzusammensetzung $\{Li_{0,08}(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,92}\}(Nb_{0,84}Ta_{0,1}Sb_{0,06})O_3$ resultiert und diese Pulver wurden für 20 Stunden unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels als Medium und unter Verwendung von ZrO₂-Kugeln nass gemischt.

[0234] Das erhaltene gemischte Pulver wurde dann vorübergehend bei einer Temperatur von 750°C für 5 Stunden gebrannt und weiterhin für 20 Stunden unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels als Medium und unter Verwendung von ZrO₂-Kugeln nass gemahlen, wodurch ein zeitweilig gebranntes Pulver (feines Partikelpulver) mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von ungefähr 0,5 µm erhalten wurde. Dies wird als Pulverprobe B1 bezeichnet.

(3) Herstellung des Kompaktpulvers

[0235] Dann wird unter Verwendung des grobkörnigen Keramikpulvers (Pulverprobe A1) und des feinen Partikelpulvers (Pulverprobe B1), wie sie oben hergestellt wurden, ein polykristalliner Keramikkörper, der eine kristallorientierte Keramik enthält, in der die Hauptphase eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ ist, die durch $\{Li_{0,08}(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,92}\}(Nb_{0,84}Ta_{0,1}Sb_{0,06})O_3$ wiedergegeben wird, hergestellt.

[0236] Das heißt, Pulverprobe A1 und Pulverprobe B1 wurden in einem stöchiometrischen Verhältnis zum Erhalt der Zielverbindung $\{Li_{0,08}(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,92}\}(Nb_{0,84}Ta_{0,1}Sb_{0,06})O_3$ eingewogen und für 20 Stunden unter Verwendung eines organischen Lösungsmittel als Medium und unter Verwendung von ZrO₂-Kugeln zum Erhalt einer Schlämme der Rohmaterialmischung nass gemischt.

[0237] Zu dieser Schlämme wurde Polyvinylbutyral-Kunstharz (PVB) als Bindemittel und Dibutylphtalat als Weichmacher zugegeben, jedes in einer Menge von ungefähr 10,35 g/Mol der Zielzusammensetzung $\{\text{Li}_{0,08}(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,92}\}(\text{Nb}_{0,84}\text{Ta}_{0,1}\text{Sb}_{0,06})\text{O}_3$, gefolgt von einem Mischen für 2 Stunden.

[0238] Die Schlämme der Rohmaterialmischung wurde nach Einmischen des Bindemittels und des Weichmachers zu einem Streifen mit einer Dicke von ungefähr 100 µm, unter Verwendung einer Schabmesservorrichtung geformt, und diese Bänder wurden zum Erhalt eines 1,5 mm dicken, plättchenförmigen Kompaktpulvers gestapelt, durch Pressen verbunden und gewalzt. Dann wurde das erhaltene plättchenförmige Kompaktpulver entfettet. Das Entfetten wurde in Luft unter den Bedingungen durchgeführt, dass die Heiztemperatur 600°C betrug, die Heizzeit 5 Stunden betrug, die Temperaturanstiegsrate 50°C/h betrug und die Abkühlungsrate sich durch Abkühlung in einem Brennofen ergab. Ferner wurde das plättchenförmige Kompaktpulver nach Entfetten einer CIP-Behandlung bei einem Druck von 300 MPa unterzogen. Das derart erhaltene Kompaktpulver wird als geformte Probe D1 bezeichnet.

(4) Brennen

[0239] Anschließend wird ein polykristalliner Keramikkörper durch Brennen des Kompaktpulvers (geformte Probe D1), die oben erhalten wurde, hergestellt. Während des Brennens der geformten Probe D1 wurde ein Temperaturerhöhungsprozess, ein erster Halteprozess und ein Abkühlungsprozess durchgeführt.

[0240] Das heißt, nachdem die Probe D1 in einem Brennofen gelegt wurde, wurde die Temperatur bis zu einer Temperatur von 1100°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 200°C/h (Temperaturerhöhungsprozess) erhöht und die Probe wurde für 1 Stunde (erster Halteprozess) bei einer Temperatur von 1100°C gehalten, anschließend bei einer Temperatursenkungsrate von 5°C/h (Abkühlungsprozess) auf 1000°C abgekühlt. Weiterhin wurde die Probe bei einer Temperatursenkungsrate von 200°C/h bis auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend wurde der polykristalline Keramikkörper herausgenommen.

[0241] Auf diese Weise wurde ein polykristalliner Keramikkörper, der eine kristallorientierte Keramik mit einer Hauptphase von $\{\text{Li}_{0,08}(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,92}\}(\text{Nb}_{0,84}\text{Ta}_{0,1}\text{Sb}_{0,06})\text{O}_3$ umfasst, erhalten. Dies wird als Probe E1 bezeichnet.

[0242] In diesem Beispiel wurde eine Vielzahl von polykristallinen Körpern, die dieselbe Zusammensetzung wie die Probe E1 hatten, auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe E1 hergestellt, abgesehen von einer Änderung der Brennbedingungen von denen der Probe E1. Diese Proben werden als Probe E2 bis Probe E4 bezeichnet. Genauer wurden die Proben E2 bis E4 durch Anfertigen der oben genannten geformten Probe D1 auf dieselbe Art und Weise wie Probe E1 hergestellt und die geformte Probe D1 unter folgenden Bedingungen gebrannt.

[0243] Genauer wurde die geformte Probe D1 bei der Herstellung der Probe E2, in einen Brennofen gelegt und die Temperatur wurde bis zu einer Temperatur von 1100°C (Temperaturerhöhungsprozess) erhöht. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Temperatur auf eine Temperatur von 825°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 200°C/h erhöht, auf eine Temperatur von 990°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 115°C/h erhöht, und weiterhin auf eine Temperatur von 1100°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 25°C/h erhöht. Ebenso wurde, im Temperaturerhöhungsprozess, die Temperaturerhöhungsrate so gesteuert, dass das Schrumpfen der geformten Probe D1 bei einer linearen Schrumpfrate von ungefähr 0,0005%/sec oder weniger (so, dass ein Schrumpfungsfaktor mit einer konstanten Rate in einem Temperaturbereich, der das Sintern erlaubt, erhalten wurde) erfolgte.

[0244] Nachfolgend wurde ein erster Halteprozess und ein Abkühlungsprozess auf dieselbe Art durchgeführt wie bei der Herstellung der Probe E1, wobei ein polykristalliner Keramikkörper (Probe E2), der eine kristallausgerichtete Keramik mit derselben Zusammensetzung wie Probe E1 umfasst, hergestellt wurde.

[0245] Bei der Herstellung der Probe E3 wurde die geformte Probe E1 in einen Brennofen gelegt und ähnlich wie bei Probe E2 wurde die Temperatur auf eine Temperatur von 825°C mit einer Temperaturanstiegsrate von 200°C/h erhöht, auf eine Temperatur von 990°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 115°C/h erhöht, und weiterhin auf eine Temperatur von 1100°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 25°C/h erhöht. Ebenso wurde, im Temperaturerhöhungsprozess, die Temperaturanstiegsrate derart gesteuert, dass die Schrumpfung der geformten Probe D1 bei einer linearen Schrumpfrate von ungefähr 0,0005%/sec oder weniger (so, dass ein Schrumpfungsfaktor mit einer konstanten Rate, in einem Temperaturbereich der das Sintern erlaubt, erhalten wurde) erfolgte.

[0246] Nachfolgend wurde ein erster Halteprozess auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe E1 durchgeführt, indem die Probe bei einer Temperatur von 1100°C für 1 Stunde gehalten und, anschließend, auf eine Temperatur von 1000°C bei einer Temperatursenkungsrate von 10°C/h (Abkühlungsprozess) abgekühlt wurde. Weiterhin wurde die Probe bis auf Raumtemperatur bei einer Temperatursenkungsrate von 200°C/h auf dieselbe Weise wie Probe E1 abgekühlt, wobei ein polykristalliner Keramikkörper (Probe E3), der eine kristallausgerichtete Keramik mit derselben Zusammensetzung wie Probe E1 umfasst, hergestellt wurde.

[0247] Bei der Herstellung der Probe E4 wurde die geformte Probe E1 in einen Brennofen gelegt und ähnlich wie bei Probe E2, die Temperatur auf eine Temperatur von 825°C mit einer Temperaturanstiegsrate von 200°C/h erhöht, auf eine Temperatur von 990°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 115°C/h erhöht, und weiterhin auf eine Temperatur von 1100°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 25°C/h erhöht. Ebenso wurde, im Temperaturerhöhungsprozess, die Temperaturanstiegsrate derart gesteuert, dass die Schrumpfung der geformten Probe D1 bei einer linearen Schrumpfrate von ungefähr 0,0005%/sec oder weniger (so, dass ein Schrumpfungsfaktor mit einer konstanten Rate, in einem Temperaturbereich der das Sintern erlaubt, erhalten wurde) erfolgte. Nachfolgend wurde ein erster Halteprozess auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe E1 durchgeführt, indem die Probe bei einer Temperatur von 1100°C für 1 Stunde gehalten wurde und anschließend auf eine Temperatur von 1000°C bei einer Temperatursenkungsrate von 20°C/h (Abkühlungsprozess) abgekühlt wurde. Weiterhin wurde die Probe auf Raumtemperatur bei einer Temperatursenkungsrate von 200°C/h auf dieselbe Weise wie Probe E1 abgekühlt, wobei ein polykristalliner Keramikkörper (Probe E4), der eine kristallausgerichtete Keramik mit derselben Zusammensetzung wie Probe E1 umfasst, hergestellt wurde.

[0248] In diesem Beispiel wurde, zum Zweck des Vergleichs mit den Proben E1 bis E4 ein polykristalliner Keramikkörper mit derselben Zusammensetzung wie in den Proben E1 bis E4, unter Verwendung eines zeitweilig gebrannten Pulvers mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von ungefähr 0,5 µm hergestellt. Dies wird als Probe C1 bezeichnet. Die Probe C1 wird hergestellt, indem das grobkörnige Keramikpulver nicht verwendet wurde, das als Vorlage bei der Herstellung der Proben E1 bis E4 eingesetzt wurde, und ist ein nicht-ausgerichteter Körper.

[0249] Bei der Herstellung der Probe C1 wird ein Na₂CO₃-Pulver, ein K₂CO₃-Pulver, ein Li₂CO₃-Pulver, ein Nb₂O₅-Pulver, ein Ta₂O₅-Pulver und ein Sb₂O₅-Pulver, jedes mit einer Reinheit von 99,99% oder mehr, hergestellt. Diese Pulver wurden in einem stöchiometrischen Verhältnis zum Erhalt der Zusammensetzung $\{Li_{0,08}(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,92}\}(Nb_{0,84}Ta_{0,1}Sb_{0,06})O_3$ eingewogen und für 20 Stunden unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels als Medium und unter Verwendung von ZrO₂-Kugeln nass gemischt.

[0250] Das resultierende gemischte Pulver wurde dann bei einer Temperatur von 750°C für 5 Stunden zeitweilig gebrannt und anschließend für 20 Stunden unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels als Medium und unter Verwendung von ZrO₂-Kugeln nass gemahlen, wobei ein zeitweilig gebranntes Pulver mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von ungefähr 0,5 µm erhalten wurde. Dies wird als Pulverprobe B2 bezeichnet. Die Pulverprobe B2 wurde dann für 20 Stunden unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels als Medium und unter Verwendung von ZrO₂-Kugeln zum Erhalt einer Schlämme nass gemischt.

[0251] Anschließend wurde auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe E1, ein Bindemittel und Weichmacher zur Schlämme zugegeben und die Schlämme wurde unter Verwendung einer Schabmesservorrichtung geformt und die resultierenden Kompaktpulver wurden zum Erhalt eines 1,5 mm dicken plättchenförmigen Kompaktpulvers gestapelt, durch Pressen verbunden und gewalzt. Weiterhin wurde auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe E1, das erhaltene Kompaktpulver entfettet und anschließend einer CIP-Behandlung unterzogen. Das derart erhaltene Kompaktpulver wird als geformte Probe D2 bezeichnet.

[0252] Nachfolgend wird die geformte Probe D2 in einen Brennofen gelegt, die Temperatur bis auf eine Temperatur von 1100°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 200°C/h erhöht, die Probe wurde bei einer Temperatur von 1100°C für 1 Stunde gehalten und nach Abkühlung auf Raumtemperatur bei einer Temperatursenkungsrate von 200°C/h wurde der polykristalline Keramikkörper herausgenommen. Auf diese Weise wurde ein polykristalliner Keramikkörper (Probe C1), der eine nicht-ausgerichtete Keramik umfasst, die durch $\{Li_{0,08}(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,92}\}(Nb_{0,84}Ta_{0,1}Sb_{0,06})O_3$ wiedergegeben wird, erhalten.

[0253] Ebenso wurde in diesem Beispiel, zum Zweck des Vergleichs mit den Proben E1 bis E4 ein polykristalliner Keramikkörper, der eine kristallausgerichtete Keramik mit derselben Zusammensetzung wie die Proben E1 bis E4 umfasst, auf dieselbe Weise, abgesehen von einer Änderung der Brennbedingungen von denen bei der Herstellung dieser Proben, hergestellt. Dies wird als Probe C2 bezeichnet. Genauer wurde die Probe

C2, durch Anfertigen der geformten Probe D1 auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe E1 und Brennen der geformten Probe D1 unter den folgenden Bedingungen hergestellt.

[0254] Das heißt, die geformte Probe D1 wurde auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe E1 in einen Brennofen gelegt und die Temperatur wurde bis zu einer Temperatur von 1100°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 200°C/h erhöht und die Probe wurde bei einer Temperatur von 1100°C für 1 Stunde gehalten. Anschließend wurde die Probe bei einer Temperatursenkungsrate von 200°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt und dann wurde der polykristalline Keramikkörper herausgenommen. Auf diese Weise wurde ein polykristalliner Keramikkörper (Probe C2), der eine kristallausgerichtete Keramik mit einer Hauptphase von $\{Li_{0,08}(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,92}\}(Nb_{0,84}Ta_{0,1}Sb_{0,06})O_3$ umfasst, erhalten.

[0255] Die Zusammensetzung, die An- oder Abwesenheit von Ausrichtung, die Menge von NN-Pulvervorlagen und die Brennbedingungen der so hergestellten Proben E1 bis E4 und Proben C1 und C2 sind in Tabelle 1 dargestellt.

[0256] Übrigens gibt in Tabelle 1, genauso wie in den später angegebenen Tabellen 2 und 3, die Menge an NN-Pulvervorlage die Menge an Prozent (At-%) an, die zu dem Element der A-Position in der angestrebten Keramikzusammensetzung, die durch die Formel ABO_3 wiedergegeben wird, zugegeben wurde.

Tabelle 1

Probe Nr.	Zusammensetzung				An- oder Abwesenheit von Ausrichtung	Menge an NaNbO ₃ -Vorlage At-%	Temperaturerhöhungs-Bedingungen	Bedingungen der Höchsttemperatur		Temperatur-absenkungsrate
	x	y	z	w				Temperatur (°C)	Zeit (Std.)	
Probe E1	0,08	0,50	0,10	0,06	ausgerichtet	5	200°C/Std.	1100	1	5°C/Std. (bis 1000°C) → 200°C/Std. (bis Raumtemperatur)
Probe E2	0,08	0,50	0,10	0,06	ausgerichtet	5	200°C/Std. (bis 825°C) → 115°C/Std. (bis 990°C) → 25°C/Std. (bis 1100°C)	1100	1	5°C/Std. (bis 1000°C) → 200°C/Std. (bis Raumtemperatur)
Probe E3	0,08	0,50	0,10	0,06	ausgerichtet	5	200°C/Std. (bis 825°C) → 115°C/Std. (bis 990°C) → 25°C/Std. (bis 1100°C)	1100	1	10°C/Std. (bis 1000°C) → 200°C/Std. (bis Raumtemperatur)
Probe E4	0,08	0,50	0,10	0,06	ausgerichtet	5	200°C/Std. (bis 825°C) → 115°C/Std. (bis 990°C) → 25°C/Std. (bis 1100°C)	1100	1	20°C/Std. (bis 1000°C) → 200°C/Std. (bis Raumtemperatur)
Probe C1	0,08	0,50	0,10	0,06	nicht-ausgerichtet	0	200°C/Std.	1100	1	200°C/Std.
Probe C2	0,08	0,50	0,10	0,06	ausgerichtet	5	200°C/Std.	1100	1	200°C/Std.

(Beispiel 2)

[0257] Dieses Beispiel ist der Fall der Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers mit einer Zusammensetzung, die sich von der in Beispiel 1 unterscheidet. In diesem Beispiel wird ein polykristalliner Keramikkörper (Probe E5) hergestellt, der eine kristallausgerichtete Keramik mit der Hauptphase umfasst, die eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ ist, mit einer Zusammensetzung der Formel (1), wobei $x = 0,04$, $y = 0,54$, $z = 0,1$ und $w = 0,06$ ist, nämlich eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ, die durch $\{\text{Li}_{0,04}(\text{K}_{0,46}\text{Na}_{0,54})_{0,96}\}(\text{Nb}_{0,84}\text{Ta}_{0,1}\text{Sb}_{0,06})\text{O}_3$ wiedergegeben wird. Bei der Herstellung der Probe E5 wurde zunächst, ein anisotrop geformtes Pulver B (BINN5) auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 hergestellt und dann wurde das anisotrop geformte Pulver B durch Trockenmahlen gemahlen.

[0258] Nachfolgend wurde unter Verwendung des anisotrop geformten Pulvers nach dem Mahlen, ein anisotropes Pulver A (NN-Pulver) als grobkörniges Keramikpulver auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Dies wird als Pulverprobe A2 bezeichnet.

[0259] Die Pulverprobe A2 war ein plättchenförmiges Pulver mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 6 μm und einem Längenverhältnis von ungefähr 4 bis 10, mit einer ausgerichteten pseudo-kubischen $\{100\}$ Ebene.

[0260] Nachfolgend wurde ein feines Partikelpulver auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Dies wird als Pulverprobe B3 bezeichnet.

[0261] Die Pulverprobe B3 wurde auf dieselbe Weise wie Pulverprobe B1 aus Beispiel 1 hergestellt, außer dass ein Na_2CO_3 -Pulver, ein K_2CO_3 -Pulver, ein Li_2CO_3 -Pulver, ein Nb_2O_5 -Pulver, ein Ta_2O_5 -Pulver und ein Sb_2O_5 -Pulver zum Erhalt der angestrebten Keramikzusammensetzung $\{\text{Li}_{0,04}(\text{K}_{0,46}\text{Na}_{0,54})_{0,96}\}(\text{Nb}_{0,84}\text{Ta}_{0,1}\text{Sb}_{0,06})\text{O}_3$ gemischt wurden. Pulverprobe B3 ist ein zeitweilig gebranntes Pulver (feines Partikelpulver) mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von ungefähr 0,5 μm .

[0262] Dann wurde, ähnlich wie in Beispiel 1, die Pulverprobe A2 und die Pulverprobe B3 in einem stöchiometrischen Verhältnis zum Erhalt der Zielverbindung $\{\text{Li}_{0,04}(\text{K}_{0,46}\text{Na}_{0,54})_{0,96}\}(\text{Nb}_{0,84}\text{Ta}_{0,1}\text{Sb}_{0,06})\text{O}_3$ eingewogen und zu einer Schlämme geformt und die Schlämme wurde zur Herstellung eines Kompaktpulvers (eines Formkörpers) geformt und entfettet. Die Herstellung, das Formen und Entfetten der Schlämme wurden auf dieselbe Weise durchgeführt wie in Beispiel 1. Das so erhaltene Kompaktpulver wird als geformte Probe D3 bezeichnet.

[0263] Nachdem die geformte Probe D3 in einen Brennofen gelegt wurde, wurde die Temperatur auf eine Temperatur von 1125°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 200°C/h (Temperaturerhöhungsprozess) erhöht und die Probe wurde bei dieser Temperatur von 1125°C für 1 Stunde (erster Halteprozess) gehalten und anschließend auf eine Temperatur von 1000°C bei einer Temperatursenkungsrate von 5°C/h (Abkühlungsprozess) abgekühlt. Weiterhin wurde die Probe auf Raumtemperatur bei einer Temperatursenkungsrate von 200°C/h abgekühlt und anschließend wurde der polykristalline Keramikkörper herausgenommen. Auf diese Weise wurde ein polykristalliner Keramikkörper (Probe E5), der eine kristallausgerichtete Keramik mit einer Hauptphase von $\{\text{Li}_{0,04}(\text{K}_{0,46}\text{Na}_{0,54})_{0,96}\}(\text{Nb}_{0,84}\text{Ta}_{0,1}\text{Sb}_{0,06})\text{O}_3$ umfasst, erhalten.

[0264] In diesem Beispiel wurde ein polykristalliner Keramikkörper der dieselbe Zusammensetzung wie in Beispiel 5 aufweist, auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe E5, abgesehen von einer Änderung der Brennbedingungen von denen der Probe E5 hergestellt. Dies wird als Probe E6 bezeichnet. Genauer wurde die Probe E6 durch Herstellung der geformten Probe D3 auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe E5 hergestellt, und das Brennen der geformten Probe D3 erfolgte unter folgenden Bedingungen.

[0265] Das heißt, die erhaltene geformte Probe D3 wurde in einen Brennofen gelegt und die Temperatur wurde bis zu einer Temperatur von 1125°C erhöht. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Temperatur auf eine Temperatur von 920°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 200°C/h erhöht, auf eine Temperatur von 1040°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 65°C/h erhöht und weiter auf eine Temperatur von 1125°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 12°C/h erhöht. Ebenso wurde im Temperaturerhöhungsprozess die Temperaturerhöhungsrate derart gesteuert, dass das Schrumpfen der geformten Probe D3 bei einer linearen Schrumpfrate von ungefähr 0,0005%/sec oder weniger (so, dass ein Schrumpfungsfaktor mit einer konstanten Rate, in einem Temperaturbereich, der das Sintern erlaubt, erhalten wurde) erfolgte.

[0266] Nachfolgend wurden der erste Halteprozess und der Abkühlungsprozess auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe E5 durchgeführt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei ein polykris-

talliner Keramikkörper (Probe E6), der eine kristallausgerichtete Keramik mit derselben Zusammensetzung wie in Probe E5 umfasst, hergestellt wurde.

[0267] Ebenso wurde in diesem Beispiel, zum Zweck des Vergleichs mit den Proben E5 und E6, ein polykristalliner Keramikkörper mit derselben Zusammensetzung wie die Proben E5 und E6, unter Verwendung von nur zeitweilig gebranntem Pulver mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von ungefähr 0,5 µm, hergestellt. Dies wird als Probe C3 bezeichnet. Die Probe C3 wird hergestellt, indem das grobkörnige Keramikpulver nicht verwendet wurde, das als Vorlage bei der Herstellung der Proben E5 und E6 eingesetzt wurde, und ist ein nicht-ausgerichteter Körper.

[0268] Das heißt von der Herstellung der Probe C3 wurde zunächst ein zeitweilig gebranntes Pulver auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe C1 in Beispiel 1 hergestellt. Dies wird als Pulverprobe B4 bezeichnet. Pulverprobe B4 wurde auf dieselbe Weise wie Pulverprobe B2 hergestellt, außer dass ein Na₂CO₃-Pulver, ein K₂CO₃-Pulver, ein Li₂CO₃-Pulver, ein Nb₂O₅-Pulver, ein Ta₂O₅-Pulver und ein Sb₂O₅-Pulver, jedes mit einer Reinheit von 99,99% oder mehr, in einem stöchiometrischen Verhältnis zum Erhalt der angestrebten Keramikzusammensetzung $\{Li_{0,04}(K_{0,46}Na_{0,54})_{0,96}\}(Nb_{0,84}Ta_{0,1}Sb_{0,06})O_3$ gemischt wurden. Die Pulverprobe B4 ist ein zeitweilig gebranntes Pulver mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von ungefähr 0,5 µm.

[0269] Weiterhin wurde, auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe C1, eine Schlämme unter Verwendung von Pulverprobe B4 hergestellt, ein Bindemittel und ein Weichmacher wurden zur Schlämme zugegeben und die Schlämme wurde unter Verwendung einer Schabmesservorrichtung geformt. Das resultierende Kompaktpulver wurde zum Erhalt eines 1,5 mm dicken, plättchenförmigen Kompaktpulvers gestapelt, durch Pressen verbunden und gewalzt und dieses Kompaktpulver wurde entfettet und anschließend einer CIP-Behandlung unterzogen. Das so erhaltene Kompaktpulver wird als geformte Probe D4 bezeichnet.

[0270] Nachfolgend wurde die geformte Probe D4 in einen Brennofen gelegt und die Temperatur wurde bis auf eine Temperatur von 1125°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 200°C/h erhöht, die Probe wurde bei einer Temperatur von 1125°C für 1 Stunde gehalten und nach Abkühlen auf Raumtemperatur bei einer Temperatursenkungsrate von 200°C/h wurde der polykristalline Keramikkörper herausgenommen. Auf diese Weise wurde ein polykristalliner Keramikkörper (Probe C3) der eine nicht-ausgerichtete Keramik, die durch $\{Li_{0,04}(K_{0,46}Na_{0,54})_{0,96}\}(Nb_{0,84}Ta_{0,1}Sb_{0,06})O_3$ wiedergegeben wird, erhalten.

[0271] Ebenso wurde in diesem Beispiel, zum Zweck des Vergleichs mit den Proben E5 und E6, ein polykristalliner Keramikkörper, der eine kristallausgerichtete Keramik mit derselben Zusammensetzung wie die Proben E5 und E6 umfasst, unter denselben Bedingungen, abgesehen von einer Änderung der Brennbedingungen bei der Herstellung dieser Proben, hergestellt. Dies wird als Probe C4 bezeichnet. Genauer wurde Probe C4, durch Anfertigen einer geformten Probe D3 auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Proben E5 und E6 hergestellt und das Brennen der geformten Probe D3 erfolgte unter folgenden Bedingungen.

[0272] Das heißt, auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe E5 wurde die geformte Probe D3 in einen Brennofen gelegt, die Temperatur wurde auf eine Temperatur von 1125°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 200°C/h erhöht und die Probe wurde bei einer Temperatur von 1125°C für 1 Stunde gehalten. Nachfolgend wurde die Probe auf Raumtemperatur bei einer Temperatursenkungsrate von 200°C/h abgekühlt und anschließend wurde der polykristalline Keramikkörper herausgenommen. Auf diese Weise wurde ein polykristalliner Keramikkörper (Probe C4), der eine kristallausgerichtete Keramik mit einer Hauptphase von $\{Li_{0,04}(K_{0,46}Na_{0,54})_{0,96}\}(Nb_{0,84}Ta_{0,1}Sb_{0,06})O_3$ umfasst, erhalten.

[0273] Die Zusammensetzung, die An- oder Abwesenheit von Ausrichtung, die Menge von NN-Pulvervorlagen und die Brennbedingungen der so hergestellten Proben E5 und der Proben C3 und C4 sind in untenstehender Tabelle 2 dargestellt.

[0274] Weiterhin wurde in diesem Beispiel ein polykristalliner Keramikkörper (Probe E7), der eine kristallausgerichtete Keramik mit einer Hauptphase umfasst, die eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ mit einer Zusammensetzung der Formel (1) ist, wobei $x = 0,04$, $y = 0,5$, $z = 0,1$ und $w = 0,04$, nämlich eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ, die durch $\{Li_{0,04}(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,96}\}(Nb_{0,86}Ta_{0,1}Sb_{0,04})O_3$ wiedergegeben wird, hergestellt.

[0275] Bei der Herstellung der Probe E7 wurde zunächst ein grobkörniges Keramikkpulver (anisotrop geformtes Pulver A; NN-Pulver) hergestellt. Als grobkörniges Keramikkpulver wurde dasselbe Pulver wie Pulverprobe A1 im Beispiel 1 hergestellt.

[0276] Nachfolgend wurde ein feines Partikelpulver auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Dies wird als Pulverprobe B5 bezeichnet.

[0277] Die Pulverprobe B5 wurde auf dieselbe Weise wie Pulverprobe B1 in Beispiel 1 hergestellt, außer dass ein Na_2CO_3 -Pulver, ein K_2CO_3 -Pulver, ein Li_2CO_3 -Pulver, ein Nb_2O_5 -Pulver, ein Ta_2O_5 -Pulver und ein Sb_2O_5 -Pulver in einem stöchiometrischen Verhältnis zum Erhalt der angestrebten Keramikzusammensetzung $\{\text{Li}_{0,04}(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,96}\}(\text{Nb}_{0,86}\text{Ta}_{0,1}\text{Sb}_{0,04})\text{O}_3$ gemischt wurden. Pulverprobe B5 ist ein zeitweilig gebranntes Pulver (feines Partikelpulver) mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von ungefähr 0,5 μm .

[0278] Dann wurde, ähnlich wie in Beispiel 1, die Pulverprobe A1 und die Pulverprobe B5 in einem stöchiometrischen Verhältnis zum Erhalt der gewünschten Zusammensetzung $\{\text{Li}_{0,04}(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,96}\}(\text{Nb}_{0,86}\text{Ta}_{0,1}\text{Sb}_{0,04})\text{O}_3$ gemischt und zu einer Schlämme geformt, die Schlämme zur Herstellung eines Kompaktpulvers geformt und entfettet. Die Herstellung, das Formen und Entfetten der Schlämme wurden auf dieselbe Weise durchgeführt wie in Beispiel 1. Das so erhaltene Kompaktpulver wird als geformte Probe D5 bezeichnet.

[0279] Nachfolgend wurde die geformte Probe D5 in einen Brennofen gelegt, und die Temperatur wurde auf eine Temperatur von 1115°C (Temperaturerhöhungsprozess) erhöht. Diesmal wurde die Temperatur auf eine Temperatur von 955°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 200°C/h erhöht, auf eine Temperatur von 1069°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 46°C/h erhöht und weiter auf eine Temperatur von 1115°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 9°C/h erhöht. Ebenso wurde, im Temperaturerhöhungsprozess, die Temperaturanstiegsrate so gesteuert, dass die Schrumpfung der geformten Probe D1 bei einer linearen Schrumpfungsrates von ungefähr 0,005%/sec oder weniger erfolgte. Weiterhin wurde bewirkt, dass die Schrumpfung des Kompaktpulvers (geformte Probe D5) aufgrund des Erhitzens bei einer nahezu linearen Schrumpfungsrates in einem Temperaturbereich von einer Temperatur, die 50°C niedriger als die Maximaltemperatur T1 (1115)°C bis T1°C ist, erfolgte, in diesem Beispiel in einem Temperaturbereich von einer Temperatur von 1069°C zu einer Temperatur bis 1115°C. Nachfolgend wurde die Probe bei einer Temperatur von 1115°C für 1 Stunde (erster Halteprozess) gehalten und dann auf eine Temperatur von 1000°C bei einer Temperatursenkungsrate von 5°C/h (Abkühlungsprozess) abgekühlt. Weiterhin wurde die Probe auf Raumtemperatur bei einer Temperatursenkungsrate von 200°C/h abgekühlt und dann wurde der polykristalline Keramikkörper herausgenommen. Auf diese Weise wurde ein polykristalliner Keramikkörper (Probe E7), der eine kristallausgerichtete Keramik mit einer Hauptphase von $\{\text{Li}_{0,04}(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,96}\}(\text{Nb}_{0,86}\text{Ta}_{0,1}\text{Sb}_{0,04})\text{O}_3$ umfasst, erhalten.

[0280] In diesem Beispiel wurde zum Zweck des Vergleichs mit Probe E7, ein polykristalliner Keramikkörper mit derselben Zusammensetzung wie Probe E7 hergestellt, in dem nur das zeitweilig gebrannte Pulver mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von ungefähr 0,5 μm verwendet wurde. Dies wird als Probe C5 bezeichnet. Probe C5 wird hergestellt, indem das grobkörnige Keramikpulver nicht verwendet wurde, das als Vorlage bei der Herstellung der Probe E7 eingesetzt wurde, und ist ein nicht-ausgerichteter Körper.

[0281] Das heißt bei der Herstellung der Probe C5 wird zunächst ein zeitweilig gebranntes Pulver auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe C1 in Beispiel 1 hergestellt. Dies wird als Pulverprobe B6 bezeichnet. Pulverprobe B6 wird auf dieselbe Weise wie Pulverprobe B2 hergestellt, außer dass ein Na_2CO_3 -Pulver, ein K_2CO_3 -Pulver, ein Li_2CO_3 -Pulver, ein Nb_2O_5 -Pulver, ein Ta_2O_5 -Pulver und ein Sb_2O_5 -Pulver, jedes mit einer Reinheit von 99,99% oder mehr, in einem stöchiometrischen Verhältnis zum Erhalt der angestrebten Keramikzusammensetzung $\{\text{Li}_{0,04}(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,96}\}(\text{Nb}_{0,86}\text{Ta}_{0,1}\text{Sb}_{0,04})\text{O}_3$ gemischt wurden. Pulverprobe B6 ist ein zeitweilig gebranntes Pulver mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von ungefähr 0,5 μm .

[0282] Weiterhin wurde eine Schlämme auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe C1 unter Verwendung der Pulverprobe B6 hergestellt, ein Bindemittel und ein Weichmacher wurden zur Schlämme zugegeben und gemischt und die Schlämme wurde unter Verwendung einer Schabmesservorrichtung geformt. Das resultierende Kompaktpulver wurde zum Erhalt eines 1,5 mm dicken, plättchenförmigen Kompaktpulvers gestapelt, durch Pressen verbunden und gewalzt, und dieses Kompaktpulver wurde entfettet und anschließend einer CIP-Behandlung unterzogen. Das so erhaltene Kompaktpulver wird als geformte Probe D6 bezeichnet.

[0283] Nachfolgend wurde die geformte Probe D6 in einen Brennofen gelegt, und die Temperatur bis auf eine Temperatur von 1115°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 200°C/h erhöht, die Probe wurde bei einer Temperatur von 1115°C für 1 Stunde gehalten und nach Abkühlen auf Raumtemperatur bei einer Temperatursenkungsrate von 200°C/h wurde der polykristalline Keramikkörper herausgenommen. Auf diese Weise wurde ein polykristalliner Keramikkörper (Probe C5) der eine nicht-ausgerichtete Keramik umfasst, die durch $\{\text{Li}_{0,04}(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,96}\}(\text{Nb}_{0,86}\text{Ta}_{0,1}\text{Sb}_{0,04})\text{O}_3$ wiedergegeben wird, erhalten.

[0284] Ebenso wurde in diesem Beispiel zum Zweck des Vergleichs mit Probe E7 ein polykristalliner Keramikkörper, der eine kristallausgerichtete Keramik mit derselben Zusammensetzung wie Probe E7 umfasst auf dieselbe Weise hergestellt, abgesehen von einer Änderung der Brennbedingungen von denen bei der Herstellung der Probe E7. Dies wird als Probe C6 bezeichnet. Genauer wird Probe C6, durch Anfertigen einer geformten Probe D5 auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe E7 hergestellt, und das Brennen der geformten Probe D5 erfolgt unter folgenden Bedingungen.

[0285] Das heißt, die geformte Probe D5 wurde auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe E7 in einen Brennofen gelegt, die Temperatur wurde bis auf eine Temperatur von 1115°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 200°C/h erhöht und die Probe wurde bei einer Temperatur von 1115°C für 1 Stunde gehalten. Nachfolgend wurde die Probe auf Raumtemperatur bei einer Temperatursenkungsrate von 200°C/h abgekühlt und dann wurde der polykristalline Keramikkörper herausgenommen. Auf diese Weise wurde ein polykristalliner Keramikkörper (Probe C6), der eine kristallausgerichtete Keramik mit einer Hauptphase von $\{Li_{0,04}(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,96}\}(Nb_{0,86}Ta_{0,1}Sb_{0,04})O_3$ umfasst, erhalten.

[0286] Die Zusammensetzung, die An- oder Abwesenheit von Ausrichtung, die Menge von NN-Pulvervorlagen und die Brennbedingungen der so hergestellten Proben E7 und Proben C5 und C6 werden in untenstehender Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Probe Nr.	Zusammensetzung				An- oder Abwesenheit von Ausrichtung	Menge an NaNbO ₃ -Voriage At-%	Temperaturerhöhungs-Bedingungen	Bedingungen der Höchsttemperatur		Temperatur absenkungsrate
	x	y	z	w				Temperatur (°C)	Zeit (Std.)	
Probe E5	0,04	0,54	0,10	0,06	ausgerichtet	5	200°C/Std.	1125	1	5°C/Std. (bis 1000°C) → 200°C/Std. (bis Raumtemperatur)
Probe E6	0,04	0,54	0,10	0,06	ausgerichtet	5	200°C/Std. (bis 920°C) → 65°C/Std. (bis 1040°C) → 12°C/Std. (bis 1125°C)	1125	1	5°C/Std. (bis 1000°C) → 200°C/Std. (bis Raumtemperatur)
Probe C3	0,04	0,54	0,10	0,06	nicht-ausgerichtet	0	200°C/Std.	1125	1	200°C/Std.
Probe C4	0,04	0,54	0,10	0,06	ausgerichtet	5	200°C/Std.	1125	1	200°C/Std.
Probe E7	0,04	0,50	0,10	0,04	ausgerichtet	5	200°C/Std. (bis 955°C) → 46°C/Std. (bis 1069°C) → 9°C/Std. (bis 1115°C)	1115	1	5°C/Std. (bis 1000°C) → 200°C/Std. (bis Raumtemperatur)
Probe C5	0,04	0,50	0,10	0,04	nicht-ausgerichtet	0	200°C/Std.	1115	1	200°C/Std.
Probe C6	0,04	0,50	0,10	0,04	ausgerichtet	5	200°C/Std.	1115	1	200°C/Std.

(Beispiel 3)

[0287] Dieses Beispiel ist ein Fall für die Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers mit einer Zusammensetzung, die sich von denen in den Beispielen 1 und 2 unterscheidet. In diesem Beispiel wird ein polykristalliner Keramikkörper (Probe E8), der eine kristallausgerichtete Keramik mit einer Hauptphase umfasst, die eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ mit einer Zusammensetzung der Formel (1) ist, wobei $x = 0,02$, $y = 0,5$, $z = 0$ und $w = 0,06$, nämlich eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ, die durch $\{Li_{0,02}(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,98}\}(Nb_{0,94}Sb_{0,06})O_3$ wiedergegeben wird, hergestellt.

[0288] Bei der Herstellung der Probe E8 wird zunächst, ein grobkörniges Keramikpulver (anisotrop geformtes Pulver A; NN-Pulver) hergestellt. Für dieses grobkörnige Keramikpulver wurde dasselbe Pulver wie Pulverprobe A1 in Beispiel 1 hergestellt.

[0289] Anschließend wurde Pulverprobe A1, ein NN-Pulver, ein KN-Pulver, ein LS(LiSbO₃)-Pulver und ein NS(NaSbO₃)-Pulver in einem stöchiometrischen Verhältnis zum Erhalt der angestrebten Zusammensetzung $\{\text{Li}_{0,02}(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,98}\}(\text{Nb}_{0,94}\text{Sb}_{0,06})\text{O}_3$ eingewogen und zu einer Schlämme geformt und die Schlämme wurde zur Herstellung eines Kompaktpulvers geformt und entfettet. Die Herstellung, das Formen und Entfetten der Schlämme wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Das so erhaltene Kompaktpulver wird als geformte Probe D7 bezeichnet. Übrigens hatten all diese verwendeten Pulver, das NN-Pulver, KN-Pulver, LS (LiSbO₃)-Pulver und NS(NaSbO₃)-Pulver einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von ungefähr 0,5 µm.

[0290] Nachdem die geformte Probe D7 in einen Brennofen gelegt wurde, wurde die Temperatur auf eine Temperatur von 1125°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 200°C/h (Temperaturerhöhungsprozess) erhöht und die Probe wurde bei dieser Temperatur von 1125°C für 1 Stunde (erster Halteprozess) gehalten, dann auf eine Temperatur von 1100°C bei einer Temperatursenkungsrate von 200°C/h (Abkühlungsprozess) abgekühlt und bei einer Temperatur von 1100°C für 5 Stunden (zweiter Halteprozess) gehalten. Weiterhin wurde die Probe auf Raumtemperatur bei einer Temperatursenkungsrate von 200°C/h abgekühlt und dann wurde der polykristalline Keramikkörper herausgenommen. Auf diese Weise wurde ein polykristalliner Keramikkörper (Probe E8), der eine kristallausgerichtete Keramik mit einer Hauptphase von $\{\text{Li}_{0,02}(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,98}\}(\text{Nb}_{0,94}\text{Sb}_{0,06})\text{O}_3$ umfasst, erhalten.

[0291] In diesem Beispiel wurde, zum Zweck des Vergleichs mit der Probe E8 ein polykristalliner Keramikkörper mit derselben Zusammensetzung wie Probe E8 hergestellt, indem nur ein zeitweilig gebranntes Pulver mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von ungefähr 0,5 µm verwendet wurde. Dies wird als Probe C7 bezeichnet. Die Probe C7 wird hergestellt, indem das grobkörnige Keramikpulver nicht verwendet wurde, das als Vorlage bei der Herstellung der Probe E8 eingesetzt wurde, und ist ein nicht-ausgerichteter Körper.

[0292] Das heißt, bei der Herstellung der Probe C7 wird ein Na₂CO₃-Pulver, ein K₂CO₃-Pulver, ein Li₂CO₃-Pulver, ein Nb₂O₅-Pulver, ein Ta₂O₅-Pulver und ein Sb₂O₅-Pulver, jedes mit einer Reinheit von 99,99% oder mehr, hergestellt und diese Pulver wurden in einem stöchiometrischen Verhältnis zum Erhalt der angestrebten Keramikzusammensetzung $\{\text{Li}_{0,02}(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,98}\}(\text{Nb}_{0,94}\text{Sb}_{0,06})\text{O}_3$ gemischt. Das Mischen wurde durch Nassmischen für 20 Stunden, unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels als Medium unter Verwendung von ZrO₂-Kugeln durchgeführt. Das resultierende gemischte Pulver wurde dann vorübergehend bei einer Temperatur von 750°C für 5 Stunden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 gebrannt und weiter für 20 Stunden unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels als Medium und unter Verwendung von ZrO₂-Kugeln nass gemahlen, wobei ein zeitweilig gebranntes Pulver (feines Partikelpulver) mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von ungefähr 0,5 µm erhalten wurde. Dies wird als Pulverprobe B8 bezeichnet.

[0293] Weiterhin wurde auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe C1 im Beispiel 1, eine Schlämme unter Verwendung der Pulverprobe B8 hergestellt, ein Bindemittel und ein Weichmacher wurden zur Schlämme zugegeben und gemischt und die Schlämme wurde unter Verwendung einer Schabmesservorrichtung geformt. Das resultierende Kompaktpulver wurde zum Erhalt eines 1,5 mm dicken, plättchenförmigen Kompaktpulvers gestapelt, durch Pressen verbunden und gewalzt und dieses Kompaktpulver wurde entfettet und anschließend einer CIP-Behandlung unterzogen. Das so erhaltene Kompaktpulver wird als geformte Probe D8 bezeichnet.

[0294] Nachfolgend wird die geformte Probe D8 in einen Brennofen gelegt, die Temperatur bis auf eine Temperatur von 1100°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 200°C/h erhöht, die Probe wurde bei einer Temperatur von 1100°C für 1 Stunde gehalten und dann, nach Abkühlen bei einer Temperatursenkungsrate von 200°C/h auf Raumtemperatur wurde der polykristalline Keramikkörper herausgenommen. Auf diese Weise wurde ein polykristalliner Keramikkörper (Probe C7), der eine nicht-ausgerichtete Keramik, die durch $\{\text{Li}_{0,02}(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,98}\}(\text{Nb}_{0,94}\text{Sb}_{0,06})\text{O}_3$ wiedergegeben wird, erhalten.

[0295] Ebenso wurden in diesem Beispiel zum Zweck des Vergleichs mit der Probe E8 zwei Arten von polykristallinen Keramikkörpern, die eine kristallausgerichtete Keramik mit derselben Zusammensetzung wie Probe E8 umfassen auf dieselbe Weise hergestellt, abgesehen von einer Änderung der Brennbedingungen bei der Herstellung der Probe E8. Diese werden als Probe C8 und Probe C9 bezeichnet. Genauer wurden die Proben C8 und C9 durch Anfertigung der geformten Proben D7 auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe E8 hergestellt und die geformte Probe D7 wurde unter folgenden Bedingungen gebrannt.

[0296] Das heißt, bei der Herstellung der Probe C8 wurde die Probe D7 angefertigt und anschließend in einen Brennofen gelegt, die Temperatur wurde bis auf eine Temperatur von 1100°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 200°C/h erhöht, die Probe wurde bei einer Temperatur von 1100°C für 1 Stunde gehalten und der polykristalline Kermikkörper nach Abkühlen auf Raumtemperatur bei einer Temperatursenkungsrate von 200°C/h herausgenommen. Auf diese Weise wurde ein polykristalliner Kermikkörper (Probe C8), der eine kristallausgerichtete Keramik mit einer Hauptphase von $\{Li_{0,02}(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,98}\}(Nb_{0,94}Sb_{0,06})O_3$ umfasst, erhalten.

[0297] Die Probe C9 wurde unter denselben Brennbedingungen wie bei der Herstellung der Probe C8 hergestellt, außer dass bei der Herstellung der Probe C8 das Brennen bei einer maximalen Haltetemperatur von 1125°C durchgeführt wurde.

[0298] Die Zusammensetzung, die An- oder Abwesenheit von Ausrichtung, die Menge an NN-Pulvervorlagen und die Brennbedingungen der so hergestellten Probe E8 und Proben C7 bis C9 sind in untenstehender Tabelle 3 dargestellt.

[0299] Ebenso wurde, in diesem Beispiel ein polykristalliner Keramikkörper mit derselben Zusammensetzung wie Probe E7 in Beispiel 2 hergestellt, das heißt einer der eine kristallausgerichtete Keramik mit der Hauptphase, die eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ ist und durch $\{Li_{0,04}(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,96}\}(Nb_{0,86}Ta_{0,1}Sb_{0,04})O_3$ wiedergegeben wird, welches ein polykristalliner Keramikkörper ist, in dem Ag_2O als Additiv zugegeben wurde. Dies wird als Probe E9 bezeichnet.

[0300] Bei der Herstellung der Probe E9 wird zunächst, ein grobkörniges Keramikpulver (anisotrop geformtes Pulver A; NN-Pulver) hergestellt. Als grobkörniges Keramikpulver wurde dasselbe Pulver wie Pulverprobe A1 im Beispiel 1 hergestellt.

[0301] Ebenso wurde Pulverprobe D5, die bei der Herstellung der Probe E7 angefertigt wurde, als feines Partikelpulver verwendet.

[0302] Dann wurden die Pulverprobe A1 und die Pulverprobe B5 auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 in einem stöchiometrischen Verhältnis zum Erhalt der angestrebten Zusammensetzung $\{Li_{0,04}(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,96}\}(Nb_{0,86}Ta_{0,1}Sb_{0,04})O_3$ gemischt. Weiterhin wurde Ag_2O als Additiv so zugegeben, dass die Menge an zugegebenem Ag 1 Mol% der angestrebten Zusammensetzung $\{Li_{0,04}(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,96}\}(Nb_{0,86}Ta_{0,1}Sb_{0,04})O_3$ betrug, und gemischt. Anschließend wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 das erhaltene gemischte Pulver zu einer Schlämme geformt und die Schlämme wurde zum Erhalt eines Kompaktpulvers geformt und entfettet. Das so erhaltene Kompaktpulver wird als geformte Probe D9 bezeichnet.

[0303] Nachdem die geformte Probe D9 in einen Brennofen gelegt wurde, wurde die Temperatur auf eine Temperatur von 1125°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 200°C/h (Temperaturerhöhungsprozess) erhöht und die Probe wurde bei dieser Temperatur von 1125°C für fünf Stunden (erster Halteprozess) gehalten, anschließend auf eine Temperatur von 1100°C bei einer Temperatursenkungsrate von 200°C/h abgekühlt und bei der Temperatur von 1100°C für 10 Stunden (zweiter Halteprozess) gehalten. Weiterhin wurde die Probe auf Raumtemperatur bei einer Temperatursenkungsrate von 200°C/h abgekühlt und dann wurde der polykristalline Keramikkörper herausgenommen.

[0304] Auf diese Weise wurde ein polykristalliner Keramikkörper (Probe E9), der eine kristallausgerichtete Keramik mit der Hauptphase von $\{Li_{0,04}(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,96}\}(Nb_{0,86}Ta_{0,1}Sb_{0,04})O_3$ umfasst, indem Ag_2O als Additiv zugegeben wurde, erhalten.

[0305] In diesem Beispiel wurde zum Vergleich mit Probe E9, ein polykristalliner Keramikkörper mit derselben Zusammensetzung wie Probe E9, in die Ag_2O als Additiv eingemischt wurde, hergestellt, indem nur ein zeitweilig gebranntes Pulver mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von ungefähr 0,5 µm verwendet wurde. Dies wird als Probe C10 bezeichnet. Probe C10 wird hergestellt, indem das grobkörnige Keramikpulver, das als Vorlage bei der Herstellung der Probe E9 dient, nicht verwendet wird und ist ein nicht-ausgerichteter Körper.

[0306] Das heißt, bei der Herstellung von Probe C10 wurde zunächst die Pulverprobe B6 als zeitweilig gebranntes Pulver auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe C5 im Beispiel 2 angefertigt. Nachfolgend wurde Ag_2O als Additiv zur Pulverprobe B6 so zugegeben, dass die Menge an zugegebenen Ag 1 Mol% der angestrebten Verbindung $\{Li_{0,04}(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,96}\}(Nb_{0,86}Ta_{0,1}Sb_{0,04})O_3$ betrug, und gemischt. Weiterhin wurde auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe C1 im Beispiel 1 eine Schlämme unter Verwendung der

Pulverprobe B6 hergestellt, wobei hierzu ein Additiv zugegeben wurde, ein Bindemittel und ein Weichmacher wurden zur Schlämme zugegeben und gemischt und die Schlämme wurde unter Verwendung einer Schabmesservorrichtung geformt. Das resultierende Kompaktpulver wurde zum Erhalt eines 1,5 mm dicken plättchenförmigen Kompaktpulvers gestapelt, durch Pressen verbunden und gewalzt und dieses Kompaktpulver wurde entfettet und anschließend einer CIP-Behandlung unterzogen. Das so erhaltene Kompaktpulver wird als geformte Probe D10 bezeichnet.

[0307] Nachfolgend wurde die geformte Probe D10 in einen Brennofen gelegt, die Temperatur bei einer Temperaturanstiegsrate von 200°C/h auf eine Temperatur von 1100°C erhöht, die Probe wurde bei einer Temperatur von 1100°C für eine Stunde gehalten und der polykristalline Keramikkörper wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur bei einer Temperatursenkungsrate von 200°C/h herausgenommen.

[0308] Auf diese Weise wurde ein polykristalliner Keramikkörper (Probe C10), der eine nicht-ausgerichtete Keramik mit einer Hauptphase von $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ umfasst, indem Ag_2O als Additiv zugegeben wurde, erhalten.

[0309] Ebenso wurden in diesem Beispiel zum Zweck des Vergleichs mit Probe E9 zwei Arten von polykristallinen Keramikkörpern die eine kristallausgerichtete Keramik mit derselben Zusammensetzung wie Probe E9 umfassen, in die Ag_2O als Additiv eingemischt wurde, auf dieselbe Weise hergestellt, abgesehen von einer Änderung der Brennbedingungen von denen bei der Herstellung der Probe E9. Diese werden als Probe C11 und Probe C12 bezeichnet. Genauer werden Probe C11 und C12 durch Anfertigung einer geformten Probe D9 auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe E9 hergestellt und das Brennen der geformten Probe D9 erfolgt unter folgenden Bedingungen.

[0310] Das heißt bei der Herstellung der Probe C11 wird die geformte Probe D9 angefertigt und anschließend in einen Brennofen gelegt, die Temperatur wurde bis auf eine Temperatur von 1100°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 200°C erhöht, die Probe wurde bei einer Temperatur von 1100°C für eine Stunde gehalten und der polykristalline Keramikkörper wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur bei einer Temperatursenkungsrate von 200°C/h herausgenommen. Auf diese Weise wurde ein polykristalliner Keramikkörper (Probe C11), der eine ausgerichtete Keramik mit einer Hauptphase von $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ umfasst, der Ag_2O als Additiv zugegeben wurde, erhalten.

[0311] Probe C12 wurde unter denselben Brennbedingungen wie bei der Herstellung der Probe C11 hergestellt, außer dass bei der Herstellung der Probe C8 das Brennen bei einer maximalen Haltetemperatur von 1135°C mit einer Haltezeit bei dieser maximalen Haltetemperatur von fünf Stunden, durchgeführt wurde.

[0312] Die Zusammensetzung, die An- oder Abwesenheit von Ausrichtung, die Menge an NN-Pulvervorlage und die Brennbedingungen der so erhaltenen Probe E9 und Proben C10 und C12 sind in untenstehender Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

Probe Nr.	Zusammensetzung				Zusatz	An- oder Abwesenheit von Ausrichtung	Menge an NaNbO ₃ -Vorlage At.-%	Temperaturerhöhungs-Bedingungen	Bedingungen der Höchsttemperatur		Temperatur absenkungsrate
	x	y	z	w					Temperatur (°C)	Zeit (Std.)	
Probe E8	0,02	0,50	0,00	0,06	-	ausgerichtet	5	200°C/Std.	1125	1	5°C/Std. (bis 1100°C) → für 5 Std. bei 1100°C gehalten → 200°C/Std. (bis Raumtemperatur)
Probe C7	0,02	0,50	0,00	0,06	-	nicht-ausgerichtet	0	200°C/Std.	1100	1	200°C/Std.
Probe C8	0,02	0,50	0,00	0,06	-	ausgerichtet	5	200°C/Std.	1100	1	200°C/Std.
Probe C9	0,02	0,50	0,00	0,06	-	ausgerichtet	5	200°C/Std.	1125	1	200°C/Std.
Probe E9	0,04	0,50	0,10	0,04	Ag ₂ O	ausgerichtet	5	200°C/Std.	1125	5	200°C/Std. (bis 1100°C) → für 10 Std. bei 1100°C gehalten → 200°C/Std. (bis Raumtemperatur)
Probe C10	0,04	0,50	0,10	0,04	Ag ₂ O	nicht-ausgerichtet	0	200°C/Std.	1100	1	200°C/Std.
Probe C11	0,04	0,50	0,10	0,04	Ag ₂ O	ausgerichtet	5	200°C/Std.	1100	1	200°C/Std.
Probe C12	0,04	0,50	0,10	0,04	Ag ₂ O	ausgerichtet	5	200°C/Std.	1135	5	200°C/Std.

(Beispiel 4)

[0313] Dieses Beispiel ist ein Fall der Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers mit einer Zusammensetzung, die sich von der in den Beispielen 1 bis 3 unterscheidet, und dies ist ein polykristalliner Keramikkörper, dem MnO₂ als Additiv zugegeben wird. Das heißt, in diesem Beispiel wurde ein polykristalliner Keramikkörper

per (Probe E10), der eine kristallausgerichtete Keramik mit einer Hauptphase, die eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ mit einer Zusammensetzung der Formel (1) ist, wobei $x = 0,065$, $y = 0,55$, $z = 0,09$ und $w = 0,08$, umfasst, nämlich eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ, die durch $\{\text{Li}_{0,065}(\text{K}_{0,45}\text{Na}_{0,55})_{0,935}\}(\text{Nb}_{0,83}\text{Ta}_{0,09}\text{Sb}_{0,08})\text{O}_3$ wiedergegeben wird, hergestellt.

[0314] Bei der Herstellung von Probe E10 wird zunächst ein grobkörniges Keramikpulver (anisotrop geformtes Pulver A; NN-Pulver) hergestellt. Als grobkörniges Keramikpulver wird dasselbe Pulver wie Pulverprobe A1 in Beispiel 1 angefertigt.

[0315] Nachfolgend wird ein feines Partikelpulver auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Dies wird als Pulverprobe B7 bezeichnet.

[0316] Pulverprobe B7 wurde auf dieselbe Weise wie Pulverprobe B1 in Beispiel 1 hergestellt, außer dass ein Na_2CO_3 -Pulver, ein K_2CO_3 -Pulver, ein Ni_2CO_3 -Pulver, ein Nb_2O_5 -Pulver, ein Ta_2O_5 -Pulver und Sb_2O_5 -Pulver zum Erhalt der angestrebten Keramikzusammensetzung $\{\text{Li}_{0,065}(\text{K}_{0,45}\text{Na}_{0,55})_{0,935}\}(\text{Nb}_{0,83}\text{Ta}_{0,09}\text{Sb}_{0,08})\text{O}_3$ gemischt wurden und MnO_2 als Additiv so zugegeben wurde, dass die Menge an zugegebenen Mn 0.05 Mol % der angestrebten Keramikzusammensetzung $\{\text{Li}_{0,065}(\text{K}_{0,45}\text{Na}_{0,55})_{0,935}\}(\text{Nb}_{0,83}\text{Ta}_{0,09}\text{Sb}_{0,08})\text{O}_3$ betrug, und gemischt. Pulverprobe B7 ist ein zeitweilig gebranntes Pulver (feines Partikelpulver) mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von ungefähr 0,5 μm .

[0317] Anschließend wurden, ähnlich wie in Beispiel 1, die Pulverprobe A1 und die Pulverprobe B7 in einem stöchiometrischen Verhältnis zum Erhalt der angestrebten Verbindung $\{\text{Li}_{0,065}(\text{K}_{0,45}\text{Na}_{0,55})_{0,935}\}(\text{Nb}_{0,83}\text{Ta}_{0,09}\text{Sb}_{0,08})\text{O}_3$, der Anteil an zugegebenen MnO_2 nicht eingeschlossen, eingewogen und zu einer Schlämme geformt und die Schlämme wurde zur Herstellung eines Kompaktpulvers geformt und entfettet. Die Herstellung, das Formen und Entfetten der Schlämme wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Das so erhaltene Kompaktpulver wird als geformte Probe D11 bezeichnet.

[0318] Nachdem die geformte Probe D11 in einen Brennofen gelegt wurde, wurde die Temperatur auf eine Temperatur von 1105°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 200°C/h (Temperaturerhöhungsprozess) erhöht und die Probe wurde bei dieser Temperatur von 1105°C für fünf Stunden (erster Halteprozess) gehalten und anschließend auf eine Temperatur von 1000°C bei einer Temperatursenkungsrate von 5°C/h (Abkühlungsprozess) abgekühlt. Weiterhin wurde die Probe auf Raumtemperatur bei einer Temperaturlenkungsrate von 200°C/h abgekühlt und dann wurde der polykristalline Keramikkörper herausgenommen.

[0319] Auf diese Weise wurde ein polykristalliner Keramikkörper (Probe E10), der eine kristallausgerichtete Keramik mit einer Hauptphase von $\{\text{Li}_{0,065}(\text{K}_{0,45}\text{Na}_{0,55})_{0,935}\}(\text{Nd}_{0,83}\text{Ta}_{0,09}\text{Sb}_{0,08})\text{O}_3$ umfasst, dem MnO_2 als Additiv zugegeben wurde, erhalten.

[0320] In diesem Beispiel wurde ein polykristalliner Keramikkörper mit derselben Zusammensetzung wie Probe E10 auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe E10 hergestellt, abgesehen von einer Änderung der Brennbedingungen von denen der Probe E10. Dies wird als Probe E11 bezeichnet.

[0321] Genauer wurde die Probe E11 durch Anfertigen der geformten Probe D11 auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe E10 hergestellt und das Brennen der geformten Probe D11 erfolgte unter folgenden Bedingungen.

[0322] Das heißt die geformte Probe D11 wurde in einen Brennofen gelegt und die Temperatur wurde auf eine Temperatur von 1105°C erhöht. Diesmal wurde die Temperatur auf eine Temperatur von 900°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 200°C/h erhöht, auf eine Temperatur von 1020°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 45°C/h erhöht und weiter auf eine Temperatur von 1105°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 9°C/h erhöht. Ebenso wurde im Temperaturerhöhungsprozess die Temperaturanstiegsrate so gesteuert, dass die Schrumpfung der geformten Probe D11 bei einer linearen Schrumpfrate von ungefähr 0,005%/h oder weniger (so, dass ein Schrumpfungsfaktor mit einer konstanten Rate, in einem Temperaturbereich der das Sintern erlaubt, erhalten wurde) erfolgte.

[0323] Nachfolgend wurde der erste Halteprozess und der Abkühlungsprozess auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe E10 durchgeführt und dann wurde die Abkühlung auf Raumtemperatur durchgeführt, wobei ein polykristalliner Keramikkörper (Probe E11), der als Hauptphase eine kristallausgerichtete Keramik mit derselben Zusammensetzung wie Probe E10 umfasst, hergestellt wurde.

[0324] Ebenso wurde in diesem Beispiel zum Zweck des Vergleichs mit den Proben E10 und E11 ein polykristalliner Keramikkörper mit derselben Zusammensetzung wie die Proben E10 und E11 hergestellt, indem nur ein zeitweilig gebranntes Pulver mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von ungefähr 0,5 µm verwendet wurde. Dies wird als Probe C13 bezeichnet. Probe C13 wird hergestellt, indem das grobkörnige Keramikpulver nicht verwendet wurde, das als Vorlage bei der Herstellung der Proben E10 und E11 eingesetzt wurde, und ist ein nicht-ausgerichteter Körper.

[0325] Das heißt, bei der Herstellung der Probe C13 wurde zunächst ein zeitweilig gebranntes Pulver auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe C1 in Beispiel 1 hergestellt. Dies wird als Pulverprobe B9 bezeichnet.

[0326] Pulverprobe B9 wurde auf dieselbe Weise wie Pulverprobe B2 in Beispiel 1 hergestellt, außer dass ein Na₂CO₃-Pulver ein K₂CO₃-Pulver, ein Li₂CO₃-Pulver, ein Nb₂O₅-Pulver, ein Ta₂O₅-Pulver und ein Sb₂O₅-Pulver, jedes mit einer Reinheit von 99,99%, in einem stöchiometrischen Verhältnis zum Erhalt der angestrebten Keramikzusammensetzung $\{Li_{0,065}(K_{0,45}Na_{0,55})_{0,935}\}(Nd_{0,83}Ta_{0,09}Sb_{0,08})O_3$ gemischt wurden und MnO₂ als Additiv so zugegeben wurde, dass die Menge an zugegebenen Mn 0,05 Mol% der angestrebten Zusammensetzung $\{Li_{0,065}(K_{0,45}Na_{0,55})_{0,935}\}(Nd_{0,83}Ta_{0,09}Sb_{0,08})O_3$ betrug und gemischt. Pulverprobe B9 ist ein zeitweilig gebranntes Pulver mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von ungefähr 5 µm.

[0327] Weiterhin wurde auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe C1 im Beispiel 1 eine Schlämme unter Verwendung der Pulverprobe B9 hergestellt, ein Bindemittel und ein Weichmacher zugegeben und gemischt und die Schlämme wurde unter Verwendung einer Schabmesservorrichtung geformt. Das resultierende Kompaktpulver wurde zum Erhalt eines 1,5 mm dicken plättchenförmigen Kompaktpulvers gestapelt, durch Pressen verbunden und gewalzt und dieses Kompaktpulver wurde entfettet und anschließend einer CIP-Behandlung unterzogen. Das so erhaltene Kompaktpulver wird als geformte Probe D12 bezeichnet.

[0328] Nachfolgend wurde die geformte Probe D12 in einen Brennofen gelegt, die Temperatur auf eine Temperatur von 1105°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 200°C/h erhöht, die Probe wurde bei einer Temperatur von 1105°C für fünf Stunden gehalten und nach Abkühlen auf Raumtemperatur bei einer Temperatursenkungsrate von 200°C/h wurde der polykristalline Keramikkörper herausgenommen. Auf diese Weise wurde ein polykristalliner Keramikkörper (Probe C13), der einen nichtausgerichteten Körper umfasst und dem ein Additiv (MnO₂) zugegeben wurde, mit einer Hauptphase die eine Keramik ist, die durch $\{Li_{0,065}(K_{0,45}Na_{0,55})_{0,935}\}(Nd_{0,83}Ta_{0,09}Sb_{0,08})O_3$ wiedergegeben wird, erhalten.

[0329] Ebenso wurde in diesem Beispiel zum Zweck des Vergleichs mit den Proben E10 und E11 ein polykristalliner Keramikkörper, der eine kristallausgerichtete Keramik mit derselben Zusammensetzung wie die Proben E10 und E11 umfasst, auf dieselbe Weise hergestellt, abgesehen von einer Veränderung der Brennbedingungen von denen bei der Herstellung dieser Proben. Dies wird als Probe C14 bezeichnet.

[0330] Genauer wurde die Probe C14 durch Anfertigen der geformten Probe D11 auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Proben E10 und E11 hergestellt und die geformte Probe D11 wurde unter folgenden Bedingungen gebrannt.

[0331] Das heißt die geformte Probe D11 wurde auf dieselbe Weise wie bei der Herstellung der Probe E10 in einen Brennofen gelegt, die Temperatur wurde auf eine Temperatur von 1105°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 200°C/h erhöht und die Probe wurde bei einer Temperatur von 1105°C für fünf Stunden gehalten. Nachfolgend wurde die Probe auf Raumtemperatur bei einer Temperatursenkungsrate von 200°C/h abgekühlt und dann wurde der polykristalline Keramikkörper herausgenommen. Auf diese Weise wurde ein polykristalliner Keramikkörper (Probe C14), der eine kristallausgerichtete Keramik mit einer Hauptphase von $\{Li_{0,065}(K_{0,45}Na_{0,55})_{0,935}\}(Nd_{0,83}Ta_{0,09}Sb_{0,08})O_3$ umfasst und dem (MnO₂) als Additiv zugegeben wurde, erhalten.

[0332] Die Zusammensetzung, die An- oder Abwesenheit von Ausrichtung, die Menge an NN-Pulvervorlage und die Brennbedingungen der so erhalten Proben E10 und E11 und Proben C13 und C14 sind in untenstehender Tabelle 4 dargestellt.

(Tabelle 4)

Probe Nr.	Zusammensetzung				Zusatz	An- oder Abwesenheit von Ausrichtung	Menge an NaNbO ₃ -Vorlage at%	Temperaturerhöhungs-Bedingungen	Bedingungen der Höchsttemperatur		Temperaturabsenkungsrate
	x	y	z	w					Temperatur (°C)	Zeit (Std.)	
Probe E10	0,065	0,55	0,09	0,08	MnO ₂	ausgerichtet	5	200°C/Std.	1105	5	5°C/Std. (bis 1000°C) → 200°C/Std. (bis Raumtemperatur)
Probe E11	0,065	0,55	0,09	0,08	MnO ₂	ausgerichtet	5	200°C/Std. (bis 900°C) → 45°C/Std. (bis 1020°C) → 9°C/Std. (bis 1105°C)	1105	5	5°C/Std. (bis 1000°C) → 200°C/Std. (bis Raumtemperatur)
Probe C13	0,065	0,55	0,09	0,08	MnO ₂	nicht-ausgerichtet	0	200°C/Std.	1105	5	200°C/Std.
Probe C14	0,065	0,55	0,09	0,08	MnO ₂	ausgerichtet	5	200°C/Std.	1105	5	200°C/Std.

(Testbeispiel)

[0333] In diesem Beispiel werden die Eigenschaften der polykristallinen Keramikkörper (Proben E1 bis E11 und Proben C1 bis C14), die in Beispiel 1 bis 4 hergestellt werden, überprüft.

[Schüttdichte]

[0334] Die Schüttdichte jeder Probe (Proben E1 bis E11 und Proben C1 bis C14) wurde wie folgt gemessen.

[0335] Das Gewicht zur Trockenzeit (Trockengewicht) jeder Probe wurde gemessen. Anschließend wurde jede Probe in Wasser getaucht und nachdem Wasser in den Anteil mit offenen Poren jeder Probe eingedrungen war wurde das Gewicht (Nassgewicht) jeder Probe gemessen. Aus dem Unterschied zwischen dem Nassgewicht und dem Trockengewicht wurde das Volumen an offenen Poren, die in jeder Probe vorkommen, berechnet. Ebenso wurde das Volumen in den Anteilen, die keine offenen Poren enthalten, in jeder Probe gemäß dem Verfahren von Archimedes gemessen. Nachfolgend wurde die Schüttdichte jeder Probe durch Teilen des Trockengewichts jeder Probe durch das Gesamtvolumen (die Gesamtheit des Volumens an offenen Poren und des Volumens der Anteile ohne offene Poren) berechnet.

[0336] Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

[Durchschnittlicher Ausrichtungsgrad]

[0337] Der durchschnittliche Ausrichtungsgrad $F(100)$ von der $\{100\}$ Ebene wurde gemäß Lotgering's Verfahren für eine Ebene gemessen, die parallel zur Streifenebene einer jeden Probe verlief (Probe E1 bis Probe E11, Probe C1 bis Probe C3, Probe C5 bis Probe C10 und/oder C13). Der durchschnittliche Ausrichtungsgrad F wurde unter Verwendung der mathematischen Formel 1 berechnet.

[0338] Die erhaltenen Ergebnisse werden in Tabelle 5 dargestellt.

[Piezoelektrische Eigenschaft d_{31}]

[0339] Die Piezoelektrische Verzerrungskonstante (d_{31}), die eine piezoelektrische Eigenschaft ist, wurde für jede Probe (E1, E2, E5 bis E9 und C1, C3, C5, C7, C10 und C13) gemessen.

[0340] In der Messung der piezoelektrischen Eigenschaft, wurde eine platten-ähnliche Probe mit einer Dicke von 0,4 bis 0,7 mm mit einem Durchmesser von 8 bis 11 mm mit oben- und untenliegenden Ebenen, die parallel zu den Streifenebenen waren, von jeder Probe durch Schneiden, Polieren und maschinelle Bearbeitung hergestellt. Nachfolgend wurde eine Au-Elektrode auf die oben- und untenliegenden Ebenen angelegt und nach Anwendung eines polarisierenden Prozesses wurde die Piezoelektrische d_{31} Konstante bei Raumtemperatur durch ein Resonanz-Antiresonanz-Verfahren gemessen.

[0341] Die erhaltenen Ergebnisse werden in Tabelle 5 dargestellt.

(Tabelle 5)

Probe Nr.	Schüttdichte (g/cm ³)	Ausrichtungswinkel der $\{100\}$ Ebene (%)	Piezoelektrische Eigenschaft d_{31} (pm/V)
Probe E1	4,70	89	75
Probe E2	4,76	86	81
Probe E3	4,73	84	
Probe E4	4,68	84	
Probe C1	4,72	0	66
Probe C2	4,55	87	
Probe E5	4,70	73	135
Probe E6	4,76	71	138
Probe C3	4,73	0	114

Probe C4	4,59		
Probe E7	4,71	84	121
Probe C5	4,70	0	96
Probe C6	4,48	85	
Probe E8	4,51	82	99
Probe C7	4,47	0	67
Probe C8	4,37	82	
Probe C9	4,41	82	
Probe E9	4,76	93	132
Probe C10	4,74	0	113
Probe C11	4,14		
Probe C12	4,6		
Probe E10	4,69	91	
Probe E11	4,72	90	99
Probe C13	4,72	0	84
Probe C14	4,49		

[0342] Wie durch Vergleich zwischen Probe C1 und Probe C2, zwischen Probe C3 und Probe C4, zwischen Probe C5 und Probe C6, zwischen Probe C7 und Probe C8, zwischen Probe C10 und Probe C11 und zwischen Probe C13 und Probe C14 in Tabelle 5 offensichtlich wird, unterscheidet sich die Dichte zwischen einem nicht-ausgerichteten Körper und einem ausgerichtetem Körper unter den selben Brennbedingungen erheblich und die Dichte des ausgerichtetem Körpers ist klein im Vergleich zu Dichte eines nichtausgerichteten Körpers der unter den selben Brennbedingungen hergestellt wurde. Dies könnte der Fall sein, weil der ausgerichtete Körper hergestellt wird, indem als Rohmaterialien ein grobkörniges Keramikpulver und ein feines Partikelpulver verwendet werden, die sich voneinander im durchschnittlichen Partikeldurchmesser unterscheiden.

[0343] Andererseits steigt, wie im Vergleich zum Beispiel zwischen der Probe E1 und der Probe C2, zwischen der Probe E5 und der Probe C4 und zwischen Probe E10 und Probe C14 beobachtet werden kann, die Dichte erheblich, wenn eine langsame Abkühlung bei einer Temperatursenkungsrate von, zum Beispiel, 40°C/h oder mehr im Abkühlungsprozess durchgeführt wird.

[0344] Ebenso kann, wie es in den Ergebnissen für die Proben E2 bis E4 dargestellt ist, bei einer geringeren Temperatursenkungsrate die Dichte erheblich ansteigen.

[0345] Weiterhin kann, wie aus dem Vergleich zwischen der Probe E1 und Probe E2, zwischen Probe E5 und Probe E6 und zwischen Probe E10 und E11 ersichtlich, die Dichte des polykristallinen Keramikkörpers erheblich durch Steuerung der Temperaturanstiegsrate im Temperaturerhöhungsprozess erhöht werden, zum Beispiel derart, dass die Schrumpfung des Kompaktpulvers bei einer linearen Schrumpfrate von 25%/h oder weniger erfolgt.

[0346] Ebenso kann zusätzlich, wie aus dem Vergleich zwischen den Proben E2 bis E4 und Probe C2, zwischen Probe C6 und Probe C4, zwischen Probe E7 und Probe C6 und zwischen Probe E11 und Probe C14 ersichtlich, wenn beide, die Temperaturerhöhungsrate und Temperatursenkungsrate gesteuert werden, die Dichte des kristallinen Keramikkörpers weiter erhöht werden.

[0347] Für die Proben, für die die piezoelektrische Eigenschaft berechnet wurden, kann aus Tabelle 5 entnommen werden, dass die piezoelektrischen Eigenschaften stärker durch Ausrichten der Kristallebene erhöht werden können. Ebenso wurde in diesem Beispiel der Zustand der Hohlräume innerhalb des polykristallinen Keramikkörpers unter Verwendung eines bildgebenden Ultraschallsystems (SAT), für drei Arten von polykristallinen Keramikkörpern der Probe E7, Probe C5 und Probe C6 untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse werden in den Figuren den 1 bis 3 gezeigt. Übrigens hatten die Proben, die für die Betrachtung durch SAT verwendet wurden jeweils einen äußeren Durchmesser von 8,5 mm.

[0348] Wie aus den **Fig. 2** und **Fig. 3** ersichtlich, wurden in Probe C6, die eine kristallausgerichtete Keramik umfasst, und durch Verwendung eines grobkörnigen Pulvers und eines feinen Partikelpulvers, die jeweils im Partikeldurchmesser (**Fig. 3**) voneinander abweichen, viele Hohlräume im Vergleich zur Probe C5 beobachtet, die einen nicht-ausgerichteten Körper umfasst, der durch Verwendung eines Rohmaterialpulvers mit einem nahezu einheitlichen Partikeldurchmesser (**Fig. 2**) hergestellt wurde. Andererseits wurden in Probe E7, die hergestellt wurde indem die Temperaturerhöhungsrate und die Temperatursenkungsrate wie oben beschrieben gesteuert wurden und obwohl der kristalline Keramikkörper unter Verwendung eines grobkörnigen Keramikpulvers und eines feinen Partikelpulvers, die sich im Partikeldurchmesser wie im Fall von Probe C3 unterscheiden, hergestellt wurde, kaum Hohlräume, ähnlich wie bei Probe C2, beobachtet.

[0349] Wie es auf den vorhergehenden Seiten nachgewiesen wurde, und entsprechend dem Beispiel, wurde die Temperatursteuerung, wie oben beschrieben, im Hitzebehandlungsschritt durchgeführt, wobei die Entstehung von Hohlräumen in dem erhaltenen polykristallinen Keramikkörper unterdrückt wird und ein polykristalliner Keramikkörper mit einer hohen Dichte erhalten werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers, der eine isotrope Verbindung vom Perowskit-Typ als Hauptphase umfasst, die durch die Formel: $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ wiedergegeben wird, wobei gilt: $0 \leq x \leq 0,2$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0,4$, $0 \leq w \leq 0,2$ und $x + z + w > 0$, umfassend:

einen Schritt zur Herstellung eines grobkörnigen Keramikpulvers mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 1–20 μm und einer anisotropen Form mit einem durchschnittlichen Längenverhältnis von 3 bis 100, und eines feinen Partikelpulvers, mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 1/3 oder weniger des durchschnittlichen Partikeldurchmessers des grobkörnigen Keramikpulvers, und Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers, wenn dieses mit dem dem grobkörnigen Keramikpulver gesintert wird,

einen Schritt, in dem das grobkörnigen Keramikpulver und das feine Partikelpulver zur Herstellung einer Rohmaterialmischung gemischt werden,

einen Schritt des Formens der Rohmaterialmischung zur Herstellung eines Formkörpers, und

einen Schritt des Erhitzens des Formkörpers, wobei der genannte Formkörper schrumpft und, gleichzeitig, Sintern des grobkörnigen Keramikpulvers als Vorlage zusammen mit dem feinen Partikelpulver zur Herstellung des polykristallinen Keramikkörpers,

wobei in dem genannten Hitzebehandlungsschritt ein Temperaturerhöhungsprozess zu Beginn des Erhitzens des Formkörpers, zum Anheben der Temperatur, sowie ein erster Halteprozess, bei dem der Formkörper bei einer Temperatur $T1^\circ\text{C}$, mit $600 \leq T1 \leq 1500$, für 0,1 Minute oder mehr gehalten wird und gleichzeitig, ein zweiter Halteprozess, welcher ein Prozess ist, der auf den genannten ersten Halteprozess folgt, bei dem der Formkörper bei einer Temperatur $T2^\circ\text{C}$, mit $T2 \geq 300$, die niedriger als die Temperatur $T1^\circ\text{C}$ ist für 10 Minuten oder mehr gehalten wird, und/oder ein Prozess zur Abkühlung des Formkörpers bei einer Temperatursenkungsrate von 60°C/h oder weniger von der Temperatur $T1^\circ\text{C}$, welcher ein Prozess ist, der auf den ersten Halteprozess folgt, durchgeführt werden.

2. Verfahren zur Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers gemäß Anspruch 1, wobei das grobkörnige Keramikpulver und das feine Partikelpulver beim Mischungsschritt so gemischt werden, dass das Mischungsverhältnis des grobkörnigen Keramikpulvers von 0,01 bis 70 Gewichtsanteile auf 100 Gewichtsanteile der Gesamtmenge des grobkörnigen Keramikpulvers und des feinen Partikelpulvers ist.

3. Verfahren zur Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Haltetemperatur $T1$ ($^\circ\text{C}$) im ersten Halteprozess $1000 \leq T1 \leq 1300$ ist.

4. Verfahren zur Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Haltetemperatur $T1$ ($^\circ\text{C}$) im ersten Halteprozess und die Haltetemperatur $T2$ ($^\circ\text{C}$) im zweiten Halteprozess der Beziehung von $5 \leq (T1 - T2) \leq 300$ entspricht.

5. Verfahren zur Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Temperaturabsenkungsrate im Abkühlungsprozess 40°C/h oder weniger beträgt.

6. Verfahren zur Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei im Temperaturerhöhungsprozess die Temperaturanstiegsrate so gesteuert wird, dass die Schrumpfung des Formkörpers, infolge des Erhitzens bei einer linearen Schrumpfrate von $25\%/h$ oder weniger erfolgt.

7. Verfahren zur Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers gemäß Anspruch 6, wobei im Temperaturerhöhungsprozess die Temperaturanstiegsrate so gesteuert wird, dass das Schrumpfen des Formkörpers infolge des Erhitzens bei einer nahezu konstanten linearen Schrumpfrate, in einem Temperaturbereich von einer Temperatur $(T_1 - 50)^\circ\text{C}$ bis $T_1^\circ\text{C}$ erfolgt.

8. Verfahren zur Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der polykristalline Keramikkörper eine kristallausgerichtete Keramik umfaßt, in der eine spezifische Kristallebene A eines jeden Kristallkorns ausgerichtet ist.

9. Verfahren zur Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers gemäß Anspruch 8, wobei in dem polykristallinen Keramikkörper eine pseudo-kubische $\{100\}$ Ebene, nach Lotgering's Verfahren als Kristallebene A ausgerichtet ist, und deren Ausrichtungswinkel 30% oder mehr beträgt.

10. Verfahren zur Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers gemäß Anspruch 8 oder 9, wobei das grobkörnige Keramikpulver ein grobes Partikel mit einer ausgerichteten Ebene umfaßt, die durch Ausrichtung einer spezifischen Kristallebene gebildet wird, wobei die ausgerichtete Ebene in dem genannten groben Partikel eine Gitterübereinstimmung mit der spezifischen Kristallebene A aufweist, die den polykristallinen Keramikkörper bildet, und wobei im Formungsschritt das Formen durchgeführt wird, um die ausgerichteten Ebenen der groben Partikel nahezu in dieselbe Richtung auszurichten.

11. Verfahren zur Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers gemäß Anspruch 10, wobei die ausgerichtete Ebene eine pseudo-kubische $\{100\}$ Ebene ist.

12. Verfahren zur Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers gemäß Anspruch 1 bis 11, wobei der polykristalline Keramikkörper von 0,0001 bis 0,15 mol eines oder mehrerer zusätzlicher Elemente pro mol der isotropen Verbindung des Perowskit-Typs, die durch Formel (1) wiedergegeben wird, enthält, wobei die Elemente ausgewählt sind aus metallischen Elementen, halbmethallischen Elementen, Übergangsmetallelementen, Edelmetallelementen und Erdalkalimetallelementen die zur Gruppe 2 bis 15 des Periodensystems gehören.

13. Verfahren zur Herstellung eines polykristallinen Keramikkörpers gemäß Anspruch 12, wobei das zusätzliche Element in einem Verhältnis von 0,01 bis 15 At-% durch Ersetzen eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus Li, K, Na, Nb, Ta und Sb in der isotropen Verbindung des Perowskit-Typs, die durch Formel (1) wiedergegeben wird, zugegeben wird.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig.1

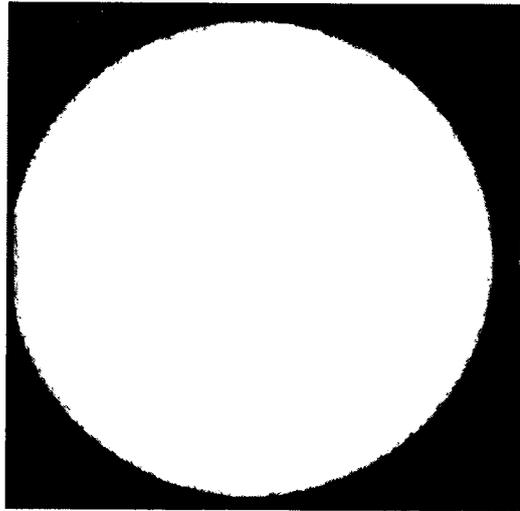


Fig.2

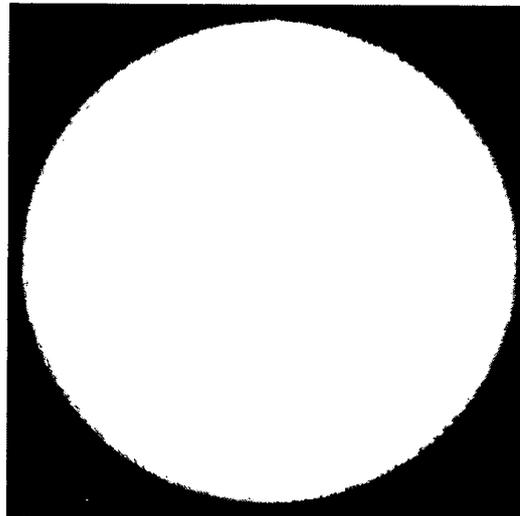


Fig.3

