

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

C03C 10/00 (2006.01)

C03B 32/02 (2006.01)

H01L 41/00 (2006.01)

专利号 ZL 200510118615.5

[45] 授权公告日 2008年7月2日

[11] 授权公告号 CN 100398476C

[22] 申请日 2005.10.31

[21] 申请号 200510118615.5

[30] 优先权

[32] 2004.10.29 [33] JP [31] 316636/2004

[32] 2005.7.6 [33] JP [31] 197668/2005

[73] 专利权人 株式会社电装

地址 日本爱知县

[72] 发明人 中村雅也 长屋年厚 野野山龙彦

高尾尚史 斋藤康善 本间隆彦

鹰取一雅

[56] 参考文献

CN1378990A 2002.11.13

CN1447452A 2003.10.8

US6387295B1 2002.5.14

审查员 周 静

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

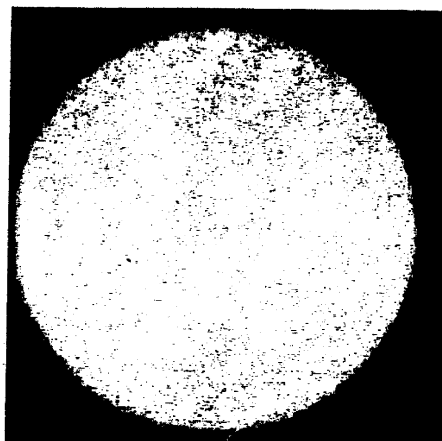
权利要求书7页 说明书61页 附图1页

[54] 发明名称

多晶陶瓷体的制备方法

[57] 摘要

为提供一种具有优异密度的多晶陶瓷体的制备方法而实施了制备步骤、混合步骤、成形步骤和热处理步骤。在制备步骤中制备粗颗粒陶瓷粉末和平均粒径为所述粗颗粒陶瓷粉末平均粒径的1/3或更小的细颗粒粉末。在混合步骤中，粗颗粒陶瓷粉末与细颗粒粉末进行混合，产生原料混合物。在成形步骤中，使原料混合物形成为一种成形体。在热处理步骤中，对成形体进行加热，从而烧结生成多晶陶瓷体。在热处理步骤中实施升温过程和第一保持过程，同时实施第二保持过程和/或冷却过程。在升温过程中，从加热开始升温，在第一保持过程中将成形体保持在温度 T1℃。在第二保持过程中，将成形体保持在低于温度 T1℃ 的温度 T2℃。在冷却过程中，从温度 T1℃ 开始对成形体以 60℃/h 或更低的降温速率进行冷却。



1. 一种制备多晶陶瓷体的方法，其包括：

制备平均粒径为 1-20 μm 的粗颗粒陶瓷粉末，和平均粒径为所述粗颗粒陶瓷粉末平均粒径的 1/3 或更小的细颗粒粉末的制备步骤，当所述细颗粒粉末和粗颗粒陶瓷粉末一起烧结时可产生多晶陶瓷体，

将所述粗颗粒陶瓷粉末与细颗粒粉末混合以产生原料混合物的混合步骤，

使所述原料混合物成形以产生成形体的成形步骤，和

加热所述成形体，由此使所述成形体收缩，同时烧结所述粗颗粒陶瓷粉末与细颗粒粉末以制备多晶陶瓷体的热处理步骤，

其中，在所述热处理步骤中，实施升温过程和第一保持过程，升温过程对成形体开始进行加热以升高温度，第一保持过程将成形体保持在温度 $T_1^\circ\text{C}$ 下 0.1 分钟或更长，其中 $600 \leq T_1 \leq 1,500$ ，同时实施第二保持过程和/或冷却过程，第二保持过程将成形体保持在低于温度 $T_1^\circ\text{C}$ 的温度 $T_2^\circ\text{C}$ 下 10 分钟或更长，其中 $T_2 \geq 300$ ，且所述第二保持过程在第一保持过程之后，冷却过程以 $60^\circ\text{C}/\text{h}$ 或更低的降温速率从温度 $T_1^\circ\text{C}$ 开始对成形体进行冷却，且所述冷却过程在第一保持过程之后。

2. 权利要求 1 的制备多晶陶瓷体的方法，其中在所述混合步骤中粗颗粒陶瓷粉末与细颗粒粉末进行混合时，粗颗粒陶瓷粉末的掺合比为每 100 重量份粗颗粒陶瓷粉末与细颗粒粉末总量 0.01-70 重量份。

3. 权利要求 1 或 2 的制备多晶陶瓷体的方法，其中在所述第一保持过程中保持温度 $T_1(^\circ\text{C})$ 为 $1000 \leq T_1 \leq 1300$ 。

4. 权利要求 1 或 2 的制备多晶陶瓷体的方法，其中在所述第一保持过程中的保持温度 $T_1(^{\circ}\text{C})$ 和所述第二保持过程中的保持温度 $T_2(^{\circ}\text{C})$ 之间满足关系 $5 \leq (T_1 - T_2) \leq 300$ 。

5. 权利要求 3 的制备多晶陶瓷体的方法，其中在所述第一保持过程中的保持温度 $T_1(^{\circ}\text{C})$ 和所述第二保持过程中的保持温度 $T_2(^{\circ}\text{C})$ 之间满足关系 $5 \leq (T_1 - T_2) \leq 300$ 。

6. 权利要求 1、2 和 5 之一的制备多晶陶瓷体的方法，其中在所述冷却过程中的降温速率为 $40^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 或更低。

7. 权利要求 3 的制备多晶陶瓷体的方法，其中在所述冷却过程中的降温速率为 $40^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 或更低。

8. 权利要求 4 的制备多晶陶瓷体的方法，其中在所述冷却过程中的降温速率为 $40^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 或更低。

9. 权利要求 1、2、5、7 和 8 之一的制备多晶陶瓷体的方法，其中在所述升温过程中，控制升温速率以使成形体因受热引起的收缩以 $25\%/\text{h}$ 或更小的线性收缩速率发生。

10. 权利要求 3 的制备多晶陶瓷体的方法，其中在所述升温过程中，控制升温速率以使成形体因受热引起的收缩以 $25\%/\text{h}$ 或更小的线性收缩速率发生。

11. 权利要求 4 的制备多晶陶瓷体的方法，其中在所述升温过程中，控制升温速率以使成形体因受热引起的收缩以 $25\%/\text{h}$ 或更小的线性收缩速率发生。

12. 权利要求 6 的制备多晶陶瓷体的方法，其中在所述升温过程中，控制升温速率以使成形体因受热引起的收缩以 25%/h 或更小的线性收缩速率发生。

13. 权利要求 9 的制备多晶陶瓷体的方法，其中在所述升温过程中，控制升温速率以使成形体因受热引起的收缩以恒定的线性收缩速率、在 $(T1-50)^{\circ}\text{C}$ 至 $T1^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内发生。

14. 权利要求 1、2、5、7、8、10、11、12 和 13 之一的制备多晶陶瓷体的方法，其中所述粗颗粒陶瓷粉末具有平均纵横比为 3 至 100 的各向异性的形状。

15. 权利要求 3 的制备多晶陶瓷体的方法，其中所述粗颗粒陶瓷粉末具有平均纵横比为 3 至 100 的各向异性的形状。

16. 权利要求 4 的制备多晶陶瓷体的方法，其中所述粗颗粒陶瓷粉末具有平均纵横比为 3 至 100 的各向异性的形状。

17. 权利要求 6 的制备多晶陶瓷体的方法，其中所述粗颗粒陶瓷粉末具有平均纵横比为 3 至 100 的各向异性的形状。

18. 权利要求 9 的制备多晶陶瓷体的方法，其中所述粗颗粒陶瓷粉末具有平均纵横比为 3 至 100 的各向异性的形状。

19. 权利要求 1、2、5、7、8、10-13 和 15-18 之一的制备多晶陶瓷体的方法，其中所述多晶陶瓷体包含其中每个晶粒的特定晶面 A 都取向的晶体取向陶瓷。

20. 权利要求 3 的制备多晶陶瓷体的方法，其中所述多晶陶瓷体包含其中每个晶粒的特定晶面 A 都取向的晶体取向陶瓷。

21. 权利要求 4 的制备多晶陶瓷体的方法，其中所述多晶陶瓷体包含其中每个晶粒的特定晶面 A 都取向的晶体取向陶瓷。

22. 权利要求 6 的制备多晶陶瓷体的方法，其中所述多晶陶瓷体包含其中每个晶粒的特定晶面 A 都取向的晶体取向陶瓷。

23. 权利要求 9 的制备多晶陶瓷体的方法，其中所述多晶陶瓷体包含其中每个晶粒的特定晶面 A 都取向的晶体取向陶瓷。

24. 权利要求 14 的制备多晶陶瓷体的方法，其中所述多晶陶瓷体包含其中每个晶粒的特定晶面 A 都取向的晶体取向陶瓷。

25. 权利要求 19 的制备多晶陶瓷体的方法，其中在所述多晶陶瓷体中，根据 Lotgering 方法的伪立方{100}平面取向为所述的晶面 A，而其取向度为 30%或更大。

26. 权利要求 19 的制备多晶陶瓷体的方法，其中所述粗颗粒陶瓷粉末包含具有通过特定晶面取向而形成的取向平面的粗颗粒，在所述粗颗粒中的取向平面具有与构成多晶陶瓷体的特定晶面 A 相匹配的晶格，而在成形步骤中，实施成形以使粗颗粒的取向平面按相同方向排列。

27. 权利要求 25 的制备多晶陶瓷体的方法，其中所述粗颗粒陶瓷粉末包含具有通过特定晶面取向而形成的取向平面的粗颗粒，在所述粗颗粒中的取向平面具有与构成多晶陶瓷体的特定晶面 A 相匹配

的晶格，而在成形步骤中，实施成形以使粗颗粒的取向平面按相同方向排列。

28. 权利要求 26 的制备多晶陶瓷体的方法，其中所述取向平面为伪立方{100}平面。

29. 权利要求 1、2、5、7、8、10-13、15-18 和 20-28 之一的制备多晶陶瓷体的方法，其中所述多晶陶瓷体包含各向同性的钙钛矿型化合物作为主相。

30. 权利要求 3 的制备多晶陶瓷体的方法，其中所述多晶陶瓷体包含各向同性的钙钛矿型化合物作为主相。

31. 权利要求 4 的制备多晶陶瓷体的方法，其中所述多晶陶瓷体包含各向同性的钙钛矿型化合物作为主相。

32. 权利要求 6 的制备多晶陶瓷体的方法，其中所述多晶陶瓷体包含各向同性的钙钛矿型化合物作为主相。

33. 权利要求 9 的制备多晶陶瓷体的方法，其中所述多晶陶瓷体包含各向同性的钙钛矿型化合物作为主相。

34. 权利要求 14 的制备多晶陶瓷体的方法，其中所述多晶陶瓷体包含各向同性的钙钛矿型化合物作为主相。

35. 权利要求 19 的制备多晶陶瓷体的方法，其中所述多晶陶瓷体包含各向同性的钙钛矿型化合物作为主相。

36. 权利要求 1、2、5、7、8、10-13、15-18、20-28 和 30-35 之一的制备多晶陶瓷体的方法, 其中所述多晶陶瓷体包含以下由化学式(1)所表示的各向同性的钙钛矿型化合物作为主相: $\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w)\text{O}_3$, 其中 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 且 $x+z+w > 0$ 。

37. 权利要求 3 的制备多晶陶瓷体的方法, 其中所述多晶陶瓷体包含以下由化学式(1)所表示的各向同性的钙钛矿型化合物作为主相: $\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w)\text{O}_3$, 其中 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 且 $x+z+w > 0$ 。

38. 权利要求 4 的制备多晶陶瓷体的方法, 其中所述多晶陶瓷体包含以下由化学式(1)所表示的各向同性的钙钛矿型化合物作为主相: $\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w)\text{O}_3$, 其中 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 且 $x+z+w > 0$ 。

39. 权利要求 6 的制备多晶陶瓷体的方法, 其中所述多晶陶瓷体包含以下由化学式(1)所表示的各向同性的钙钛矿型化合物作为主相: $\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w)\text{O}_3$, 其中 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 且 $x+z+w > 0$ 。

40. 权利要求 9 的制备多晶陶瓷体的方法, 其中所述多晶陶瓷体包含以下由化学式(1)所表示的各向同性的钙钛矿型化合物作为主相: $\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w)\text{O}_3$, 其中 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 且 $x+z+w > 0$ 。

41. 权利要求 14 的制备多晶陶瓷体的方法, 其中所述多晶陶瓷体包含以下由化学式(1)所表示的各向同性的钙钛矿型化合物作为主

相： $\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w)\text{O}_3$ ，其中 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 且 $x+z+w > 0$ 。

42. 权利要求 19 的制备多晶陶瓷体的方法，其中所述多晶陶瓷体包含以下由化学式(1)所表示的各向同性的钙钛矿型化合物作为主相： $\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w)\text{O}_3$ ，其中 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 且 $x+z+w > 0$ 。

43. 权利要求 29 的制备多晶陶瓷体的方法，其中所述多晶陶瓷体包含以下由化学式(1)所表示的各向同性的钙钛矿型化合物作为主相： $\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w)\text{O}_3$ ，其中 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 且 $x+z+w > 0$ 。

44. 权利要求 36 的制备多晶陶瓷体的方法，其中以每摩尔由化学式(1)所表示的各向同性的钙钛矿型化合物计，所述多晶陶瓷体含有 0.0001 至 0.15 摩尔的一种或多种选自以下的其它元素：属于元素周期表第 2 至 15 族的金属元素、半金属元素、过渡金属元素、贵金属元素和碱土金属元素。

45. 权利要求 44 的制备多晶陶瓷体的方法，其中通过对选自化学式(1)所表示的各向同性钙钛矿型化合物中 Li、K、Na、Nb、Ta 和 Sb 的一种或多种元素进行置换而加入所述其它元素，其加入比例为 0.01 至 15at%。

多晶陶瓷体的制备方法

技术领域

本发明涉及一种多晶陶瓷体的制备方法。

背景技术

包含陶瓷的多晶体(多晶陶瓷体)可用于例如温度、热、气体、离子等的传感器,诸如电容、电阻和集成电路板的电子电路元件以及光或磁记录成分。特别地,具有压电效应的多晶陶瓷体(以下称为“压电陶瓷”)因其性能好、成形自由度高并且材料设计相对简单而正广泛应用于电子或机械电子领域。

压电陶瓷是通过施加电场将铁电材料的极化方向调整到一个固定方向来使铁电陶瓷经受所谓的极化处理而得到的。为了在压电陶瓷中使用极化处理而将自发极化调整到固定的方向,可以在三维空间各方向自发极化的各向同性的钙钛矿型晶体结构较为有利。因此,实际应用中的大多数压电陶瓷为各向同性的钙钛矿型铁电陶瓷。

已知的各向同性钙钛矿型铁电陶瓷的实例包括 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (以下称为“PZT”)、通过向 PZT、 BaTiO_3 和 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 加入铅系复合的钙钛矿所获得的 PZT 三元体系(以下称为“BNT”)。

在这些实例中,与其它压电陶瓷相比,以 PZT 为范例的铅系压电陶瓷具有良好的压电性能,其在目前实际应用的压电陶瓷中处于主导地位。然而,该压电陶瓷含有具有高蒸气压的氧化铅(PbO),这不利地增加了很大的环境负担。因此,需要一种与 PZT 压电性能相当的低铅或无铅的压电陶瓷。

另一方面,在无铅压电材料中,一种 BaTiO_3 陶瓷具有相对较好

的压电性能，并在声纳等系统中得到应用。同时，也有一些 BaTiO_3 固溶体及另一类无铅型钙钛矿化合物(如：BNT)表现出了相对较好的压电性能。然而，这些无铅压电陶瓷的问题是其压电性能不如 PZT 的压电性能。

为了解决这些问题，迄今为此已提出了不同的压电陶瓷。

例如，已知有一种无铅材料或其固溶体的压电陶瓷，该压电陶瓷包含各向同性钙钛矿型的铈酸钾钠，并表现出较好的压电性能(参见日本未审查专利公开 2000-313664、2003-300776、2003-306479、2003-327472、2003-342069 及 2003-342071)。

然而，这些无铅压电陶瓷的问题是，与 PZT 型压电陶瓷相比其压电性能还是不能令人满意。

在这些情况下，公开了一种包含压电陶瓷的压电元件，该压电陶瓷包含一种含各向异性的形状、且易于在同一平面内取向的自发极化的陶瓷晶粒(参见日本未审查专利公开 2004-7406)。

通常已知的是，各向同性钙钛矿型化合物的压电性能等随晶轴方向而变化。因此，如果表现出良好压电性能等的晶轴可以向一个固定的方向取向，就可以最大程度地利用压电性能的各向异性，并可望提升压电陶瓷的性能。如日本未审查专利公开 2004-7406 所公开的，通过按照某方法使用具有预定组成的板状粉末作为反应性模板、烧结该板状粉末与一种原料粉末并由此使特定晶面取向，可产生一种其中所述特定晶面具有高取向度的高性能晶体取向的陶瓷。

然而，不利的是，在如上所述通过板状粉末与原料粉末一起烧结来制备多晶陶瓷体(晶体取向的陶瓷)时，因为是将粒度不同的板状粉末与原料粉末一起烧结，所以不能获得致密的多晶陶瓷体。特别地，当使用非铅类材料时，有很易形成空隙(void)、极少发生致密化等问题。

形成有空隙的多晶陶瓷体的不利之处在于其压电性能如压电常

数 d_{31} 及其介电性能如介电损耗等会变差。另外，还有在使用过程中强度下降和多晶陶瓷体易于因疲劳等原因而产生破裂等问题。

一般来说，在陶瓷的烧结中，随着用作原料的粉末粒径变小，其比表面积会变大，活性会变得更高，因此，与粒径较大的颗粒相比，可在较低的温度下进行烧结。同时，随着原料粉末的粒径变得更加均匀，可烧结性会变得更好，致密化也会更易获得。

而在上述旨在提升陶瓷晶体取向性的技术中，在烧结通过掺合用于加快晶体取向的粗模板颗粒而制备的原料粉末与用于获得目标陶瓷的辅助物质的细小颗粒时，由于细小颗粒和粗模板颗粒之间可烧结性不同，所以在焙烧过程中烧结速率变得不一致。

例如，当原料粉末在可使细小颗粒加速烧结的温度范围内进行焙烧时，虽然细小颗粒的烧结得到加速，但粗模板颗粒却很难和细小颗粒一起进行烧结。因此，在模板颗粒的周边就会形成空隙，从而得不到致密的烧结体。更具体而言，在这此情况下，虽然由于细小颗粒的烧结过程加快而可以得到开口空隙率(open porosity)低的烧结体，但由于模板颗粒的周围存在细小颗粒，模板颗粒的烧结受阻，所以烧结体中可能会残留下闭合的孔(空隙)。其结果是，获得的烧结体的堆密度降低。

反之，当焙烧在高于适于烧结的温度下进行，加速发生的是颗粒生长而不是烧结，这会导致在细小颗粒中发生颗粒生长，而在细小颗粒和模板颗粒间发生烧结和颗粒生长。在该温度条件下，在诸如细小粉末和模板粉末的原料粉末颗粒中形成坚固的结合，但烧结过程却受到阻碍。其结果是，得到的烧结体的开口空隙率增大。

这一问题不但存在于包含晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体的生产中，也存在于许多其它制备多晶陶瓷体的情况下。

换言之，只要是通过混合及烧结粒径不同的原料粉末来制备多晶陶瓷体，就会有难以发生致密化的问题。

本发明在进行时考虑了这些传统的问题，而本发明的目的是提供了一种制备具有优异密度的多晶陶瓷体的方法。

发明内容

本发明为一种制备多晶陶瓷体的方法，其包括：

制备平均粒径为 1-20 μm 的粗颗粒陶瓷粉末，和平均粒径为所述粗颗粒陶瓷粉末平均粒径的 1/3 或更小的细颗粒粉末的制备步骤，当所述细颗粒粉末和粗颗粒陶瓷粉末一起烧结时可产生多晶陶瓷体；

将所述粗颗粒陶瓷粉末与细颗粒粉末混合以产生原料混合物的混合步骤，

使所述原料混合物成形以产生成形体(一种粉块)的成形步骤，和加热所述成形体，由此使所述成形体收缩，同时烧结所述粗颗粒陶瓷粉末与细颗粒粉末以制备多晶陶瓷体的热处理步骤，

其中，在所述热处理步骤中，实施升温过程和第一保持过程，升温过程对成形体开始进行加热以升高温度，第一保持过程将成形体保持在温度 $T_1^\circ\text{C}$ 下 0.1 分钟或更长，其中 $600 \leq T_1 \leq 1,500$ ，同时实施第二保持过程和/或冷却过程，第二保持过程将成形体在保持低于温度 $T_1^\circ\text{C}$ 的温度 $T_2^\circ\text{C}$ 下 10 分钟或更长，其中 $T_2 \geq 300$ ，所述第二保持过程在第一保持过程之后，冷却过程以 $60^\circ\text{C}/\text{h}$ 或更低的降温速率从温度 $T_1^\circ\text{C}$ 开始对成形体进行冷却，所述冷却过程在第一保持过程之后(权利要求 1)。

在本发明的生产方法中，需实施制备步骤、混合步骤、成形步骤和热处理步骤。

在制备步骤中，制备粗颗粒陶瓷粉末和细颗粒粉末，其中所述粗颗粒陶瓷粉末的平均粒径为 1-20 μm ，所述细颗粒粉末的平均粒径为粗颗粒陶瓷粉末平均粒径的 1/3 或更小，当细颗粒粉末与粗颗粒陶瓷粉末一起烧结时可生成多晶陶瓷体。随后在混合步骤中，将粗颗粒陶

瓷粉末与细颗粒粉末混合以产生原料混合物。进而在成形步骤中，使原料混合物成形以产生成形体。其后在热处理步骤中，加热所述成形体以使其收缩，同时烧结所述粗颗粒陶瓷粉末与细颗粒粉末以制备多晶陶瓷体。

这样，在本发明中，可以通过对成形体进行加热和由此烧结粗颗粒陶瓷粉末与细颗粒粉末来制备多晶陶瓷体。

尤其是，在热处理步骤中需实施升温过程和第一保持过程，以及实施第二保持过程和/或冷却过程。更具体地说，在热处理步骤中需实施升温过程和第一保持过程，而且，需实施第二保持过程和冷却过程中之一的步骤，或实施第二保持过程和冷却过程两个步骤。

在升温过程中，通过加热成形体来开始升温，可开始对成形体进行烧结。在第一保持过程中，将成形体保持在温度 $T_1^{\circ}\text{C}$ (条件是 $600 \leq T_1 \leq 1,500$) 下 0.1 分钟或更长。在第二保持过程中，将成形体保持在低于 $T_1^{\circ}\text{C}$ 的温度 $T_2^{\circ}\text{C}$ (条件是 $T_2 \geq 300$) 下 10 分钟或更长。在冷却过程中，以 $60^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 或更低的降温速率从 $T_1^{\circ}\text{C}$ 开始对成形体进行冷却。

这样，在升温过程和第一保持过程中成形体开始烧结，与此同时，颗粒生长在最高温度 $T_1^{\circ}\text{C}$ 下得到令人满意的加速，由此细小颗粒间的结合及粗颗粒和细颗粒间的结合可变得牢固。进而，在第二保温步骤和/或冷却步骤中，通过将温度停留在可使烧结继续进行的范围内，可消除残留的空隙。

在第一保持过程中加热时，开口空隙率很有可能增加，即，虽然没有产生闭合的孔，但容易产生许多与烧结体外部连通的连续的孔。因此，在本发明中，需实施第二保持过程和/或冷却过程，在第二保持过程中，以低于第一保温加热温度 $T_1^{\circ}\text{C}$ 的温度对成形体进行加热，在冷却过程中，以 $60^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 或更低的降温速率对成形体进行冷却，由此，烧结可在较低的温度下继续进行，而通过烧结的进展可消除孔。

因此，可以生产出空隙减少并具有优异密度的多晶陶瓷体。

如上所述,根据本发明,可以提供一种具有优异密度的多晶陶瓷体的生产方法。

附图说明

图 1 为测试例中用超声图像仪观察多晶陶瓷体(样品 E7)时得到的结果示意图。

图 2 为测试例中用超声图像仪观察多晶陶瓷体(样品 C5)时得到的结果示意图。

图 3 为测试例中用超声图像仪观察多晶陶瓷体(样品 C6)时得到的结果示意图。

具体实施方式

本发明的实施方案如下所述。

在本发明的生产方法中,需完成上述的制备步骤、混合步骤、成形步骤和热处理步骤。

在制备步骤中,制备粗颗粒陶瓷粉末和细颗粒粉末。

粗颗粒陶瓷粉末包含陶瓷,且其平均粒径为 1-20 μm 。

可适当选择构成所述粗颗粒陶瓷粉末的陶瓷,以便可获得包含所需陶瓷的多晶陶瓷体。

如果所述粗颗粒陶瓷粉末的平均粒径小于 1 μm ,本发明提升多晶陶瓷体致密度的结果可能不能得到完全实现,如果粒径超过 20 μm ,则会严重降低其可烧结性,并在烧结步骤后不能得到高烧结体密度的多晶陶瓷体密度。粗颗粒陶瓷粉末的平均粒径优选 1-13 μm ,更优选为 2-8 μm 。

所述粗颗粒陶瓷粉末可以有一种各向异性的形状。在此情况下,如后面所述,具有特定晶面取向的各向异性形状的粗颗粒陶瓷粉末(以下有时称为“各向异性形状的粉末”)在成形步骤中被取向,随后,

将该粗颗粒陶瓷粉末作为模板与细颗粒粉末一起在热处理步骤中烧结，由此可产生包含晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体，其中构成多晶陶瓷体的晶粒的特定面被取向。

在此使用的“各向异性的形状”的含义是，与横向和厚度方向的尺寸相比，其纵向的尺寸较大。其具体优选的实例包括板状、柱状、薄板状和针状等形状。

优选粗颗粒陶瓷粉末各向异性形状的平均纵横比为 3-100(权利要求 8)。

如果粗颗粒陶瓷粉末的平均纵横比小于 3，在后面所述的使用粗颗粒陶瓷粉末生产包含晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体时，所述粗颗粒陶瓷粉末很难在一个方向取向，因此可能得不到包含所需晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体。另一方面，如果平均纵横比超过 100，所述粗颗粒陶瓷粉末的强度就会极大降低，在成形步骤时粗颗粒陶瓷粉末可能会破裂。如果要获得包含具有高取向度的晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体，优选粗颗粒陶瓷粉末的纵横比为 5 或更高，更优选为 10 或更高。平均纵横比是粗颗粒陶瓷粉末的最大尺寸/最小尺寸的平均比值。

细颗粒粉末的平均粒径为粗颗粒粉末平均粒径的 1/3 或更小。优选细颗粒粉末的平均粒径为粗颗粒粉末平均粒径的 1/5 或更小，更优选为 1/10 或更小。在此情况下，本发明的实施效果可得到显著发挥，即可得到具有优异密度的多晶陶瓷体。另外，细颗粒粉末的平均粒径优选 4 μm 或更小。在此情况下，可得到具有更优异成形性的多晶陶瓷体。所述细颗粒粉末的平均粒径更优选为 2 μm 或更小，进一步更优选为 1 μm 或更小。

举例来说，所述的细颗粒粉末可以是与粗颗粒陶瓷粉末一起烧结时生成多晶陶瓷体的陶瓷粉末。细颗粒粉末可以具有与粗颗粒陶瓷粉末中的陶瓷相同的组成，或者具有不同的组成。

用于粗颗粒陶瓷粉末和细颗粒粉末的陶瓷种类可根据要求的多

晶陶瓷体的组成而进行适当选择。

随后，在混合步骤中，将粗颗粒陶瓷粉末与细颗粒粉末混合以产生原料混合物。

在混合步骤中，优选将粗颗粒陶瓷粉末与细颗粒粉末混合，以使粗颗粒陶瓷粉末的掺合比为每 100 重量份粗颗粒陶瓷粉末与细颗粒粉末总量 0.01-70 重量份粗颗粒陶瓷粉末(权利要求 2)。

举例来说，如果粗颗粒陶瓷粉末的掺合比低于 0.01 重量份，那么，在制备包含晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体时，晶体取向陶瓷的取向度可能会降低，而如果超过 70 重量份，则会严重降低其可烧性，从而在热处理步骤后不能得到高烧体密度的多晶陶瓷体。粗颗粒陶瓷粉末的掺合比优选 0.1-50 重量份，更优选 1-10 重量份。

在成形步骤中，使原料混合物成形以产生成形体(粉块)。其后，在热处理步骤中实施升温过程和第一保持过程，同时实施第二保持过程和/或冷却过程，由此加热成形体(粉块)以使其收缩，同时，烧结粗颗粒陶瓷粉末与细颗粒粉末，结果制备出了多晶陶瓷体。

在升温过程中，通过加热成形体(粉块)来开始升温。

在升温过程中，优选控制升温速率使得成形体(粉块)因受热引起的收缩以 25%/或更少的线性收缩速率发生(权利要求 6)。

如果线性收缩速率超过 25%/h，升温过程中很易在成形体中产生空隙。线性收缩速率优选 10%/h 或更低，更优选 5%/h 或更低，进一步更优选为 2%/h 或更低。同时，从提高生产效率的角度来看，线性收缩速率优选 0.1%/h 或更高。

线性收缩速率可通过例如热机械分析仪(TMA)来进行测量。

在升温过程中，优选控制升温速率使成形体因受热引起的收缩以接近恒定的线性收缩速率发生(以下有时称为“得到一个恒速收缩因子”)，其温度范围为(T1-50)°C-T1°C(权利要求 7)。

对于接近恒定的线性收缩速率，假定温度的范围为(T1-50)°C-

T_1 °C, 最高线性收缩速率为 A, 最低线性收缩速率为 B, 则 B/A 优选 0.6 或更高, 更优选 0.8 或更高, 进一步更优选 0.9 或更高。

在此情况下, 成形体避免了在升温过程中的突然体积收缩, 并且在细小颗粒与粗颗粒间形成坚固结合之前, 细小颗粒彼此间已进行了烧结, 因此抑制了空隙的产生。

随后, 在第一保持过程中, 成形体在温度 T_1 °C(条件是 $600 \leq T_1 \leq 1,500$)下保持 0.1 分钟或更长。

如果 T_1 低于 600 或温度 T_1 °C 下的保持时间少于 0.1 分钟, 成形体的焙烧就不能令人满意地进行, 可能不能得到致密的多晶陶瓷体, 而如果 T_1 超过 1500, 开口空隙率就会增大, 这样可能也不能得到致密的多晶陶瓷体。

第一保持过程中, 保持温度 T_1 (°C)优选 $1000 \leq T_1 \leq 1300$ (权利要求 3)。

同时, 在温度 T_1 °C 时的保持时间优选 30 分钟或更长, 更优选为 60 分钟或更长。另外, 从防止增加开口空隙率的角度来看, 在温度 T_1 °C 时保持时间的上限优选 2000 分钟或更短, 更优选为 600 分钟或更短, 进一步更优选为 300 分钟或更短。

第一保持过程中, 优选决定的温度 T_1 °C 和在温度 T_1 °C 下的保持时间为可使得当成形体只在温度 T_1 °C 下焙烧时, 开口空隙率变成 10% 或更小时的温度 T_1 °C 和保持时间, 更优选为使开口空隙率变成 5% 或更小、进一步更优选使开口空隙率变成 3% 或更小时的温度 T_1 °C 和保持时间。

开口空隙率可用以下方法计算。

首先, 从热处理后得到的多晶陶瓷体的干重与开口空隙浸满水后的重量之差计算出多晶陶瓷体中开口空隙的体积。然后, 通过阿基米德法, 测量减去计算得到的开口空隙部分的体积后多晶陶瓷体的体积。

用开口空隙的体积除以多晶陶瓷体的总体积(开口空隙的体积与不计开口空隙的多晶陶瓷体体积之和),得到的数再乘以 100,其值就为求得的开口空隙率。

第一保持过程后,实施第二保持过程和/或冷却过程。

在第二保持过程中,成形体在低于温度 $T1^{\circ}\text{C}$ 的温度 $T2^{\circ}\text{C}$ (条件是 $T2 \geq 300$) 下保持 10 分钟或更长时间。

如果 $T2 < 300$,那么成形体的焙烧可能不能令人满意地进行,或者第一保持过程中产生的空隙可能不能令人满意地减少。温度 $T2$ 优选为 $T2 \geq 600$ 。

如果 $T2$ 下的保持时间小于 10 分钟,那么第一保持过程中产生的空隙可能不能令人满意地减少。同时,温度 $T2$ 时的保持时间的上限优选 2000 分钟或更短,否则多晶陶瓷体的生产效率就会降低。

第二保持过程中,优选决定的温度 $T2^{\circ}\text{C}$ 和在温度 $T2^{\circ}\text{C}$ 下的保持时间为可使得当成形体只在温度 $T2^{\circ}\text{C}$ 下焙烧时,开口空隙率变成 3% 或更小时的温度 $T2^{\circ}\text{C}$ 和保持时间,更优选为使开口空隙率变成 2% 或更小、进一步更优选使开口空隙率变成 1% 或更小时的温度 $T2^{\circ}\text{C}$ 和保持时间。

第一保持过程中的保持温度 $T1(^{\circ}\text{C})$ 和第二保持过程中的保持温度 $T2(^{\circ}\text{C})$ 优选满足 $5 \leq (T1 - T2) \leq 300$ (权利要求 4)。

如果 $(T1 - T2) < 5$,成形体中的空隙可能不能令人满意地减少,而如果 $(T1 - T2) > 300$,成形体的焙烧可能不能令人满意地进行。在任何一种情况下,得到的多晶陶瓷体在密度方面可能都不能令人满意。

在冷却过程中,以 $60^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 或更低的降温速率对成形体从 $T1^{\circ}\text{C}$ 进行冷却。如果降温速率超过 $60^{\circ}\text{C}/\text{h}$,第一保持过程中产生的空隙可能不能令人满意地减少。

冷却过程中的降温速率优选 $40^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 或更低(权利要求 5),更优选为 $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 或更低,进一步更优选为 $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 或更低,再进一步更优选

为 5°C/h 或更低。同时，降温速率优选 1°C/h 或更高，否则多晶陶瓷体的生产效率可能会降低。

在冷却过程中，冷却可一直进行到室温，但为了缩短整个过程的时间，冷却过程可仅在能使烧结过程加速的温度范围内进行。这样，所述冷却过程优选进行至(T1-500)°C、更优选至(T1-300)°C、进一步更优选至(T1-100)°C 的温度。

在本发明的生产方法中，多晶陶瓷体可通过实施以上所述的多个步骤来生产。

在本发明中，可通过适当选择在制备步骤中制备的粗颗粒陶瓷粉末与细颗粒粉末，来生产具有不同组成、晶体结构等特性的多晶陶瓷体。

优选多晶陶瓷体包含各向同性的钙钛矿型化合物作为主相(权利要求 13)。

在此情况下，可生产出一种虽然不含铅、但仍具有优良的压电性能(例如：压电常数 d_{31} 、机电耦合系数 K_p 、压电 g_{31} 常数)和介电性能(例如：相对介电常数 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ 、介电损耗 $\tan \delta$)的多晶陶瓷体。

同时，优选所述多晶陶瓷体包含晶体取向的陶瓷，其中该晶体取向陶瓷中每个晶粒的特定晶面 A 都被取向(权利要求 9)。

这样，就可以生产一种压电性能、介电性能等性能更优异的多晶陶瓷体。

这种晶体取向陶瓷的实例包括由以下化学式(1)所表示的各向同性钙钛矿型化合物作为主相的那些陶瓷：



(其中：0≤x≤0.2、0≤y≤1、0≤z≤0.4、0≤w≤0.2 且 x+z+w>0)

“特定晶面 A 被取向”的含义可分两种情况：一种情况是，每种晶粒的排列使得包含例如由化学式(1)所表示化合物的晶体取向陶瓷的特定晶面 A 彼此平行(这一状态以下简称为“平面取向”)；另一种情况

是，每种晶粒的排列使特定晶面 A 平行于一个穿过多晶陶瓷体的轴（这一状态以下简称为“轴取向”）。

举例来说，可根据包括由化学式(1)所表示的化合物或其它化合物的晶体取向陶瓷的自发极化方向，或根据所述晶体取向陶瓷的用途、所要求的性能等来选择取向晶面 A 的种类。即：晶面 A 可根据目的而选自伪立方(pseudo-cubic){100}平面、伪立方{110}平面及伪立方{111}平面等。

“伪立方{HKL}”的含义是，虽然包含各向同性钙钛矿型化合物等的晶体取向陶瓷通常具有着稍微变形的立方晶体结构，如四方晶体、正交晶体或三方结晶，由于变形比较轻微，因此其结构仍被认为是立方晶体，并用镜像指数(Mirror index)来表达。

在特定晶面 A 为平面取向的情况下，平面取向度可根据以下数学公式 1 所表示的 Lotgering 方法用平均取向度 $F\{HKL\}$ 来表示：

(数学式 1)

$$F(HKL) = \frac{\frac{\sum I(HKL)}{\sum I(hkl)} - \frac{\sum I_0(HKL)}{\sum I_0(hkl)}}{1 - \frac{\sum I_0(HKL)}{\sum I_0(hkl)}} \times 100(\%)$$

在数学公式 1 中， $\sum I(hkl)$ 为晶体取向陶瓷测得的所有晶面(hkl)的 X 射线衍射强度的总和， $\sum I_0(hkl)$ 为具有与晶体取向陶瓷相同组成的非取向陶瓷测得的所有晶面(hkl)的 X 射线衍射强度总和， $\sum I(HKL)$ 为晶体取向陶瓷测得的晶体学上相当的特定晶面(HKL)的 X 射线衍射强度总和， $\sum I_0(HKL)$ 为具有与晶体取向陶瓷相同组成的非取向陶瓷测得的晶体学上相当的特定晶面(HKL)的 X 射线衍射强度总和。

因此，当组成多晶陶瓷体的每个晶粒都没有取向时，其平均取向度 $F(HKL)$ 变为 0%，而当组成多晶陶瓷体的所有晶粒的(HKL)平面都按平行于测量平面取向时，其平均取向度 $F(HKL)$ 变为 100%。

在晶体取向陶瓷中，当取向晶粒的比例较高时，获得的性能也更好。例如，在对某个特定晶面平面取向的情况下，为了得到良好的压电性能等，根据数学公式 1 表示的 Lotgering 方法所测得的平均取向度 $F(HKL)$ 优选为 30% 或更大。更优选所述平均取向度为 50% 或更大。待取向的特定晶面优选为与极化轴垂直的平面。在晶体类型为如同钙钛矿型化合物的四方晶体的情况下，待取向的特定晶面 A 优选为 $\{100\}$ 面。

优选在多晶陶瓷体中，根据 Lotgering 方法的伪立方 $\{100\}$ 平面作为晶面 A 来取向，其取向度为 30% 或更大(权利要求 10)。

在对特定晶面 A 作轴取向的情况下，取向度不能按照平面取向时的取向度(数学公式 1)来作同样定义，但轴取向度可根据在垂直于取向轴的平面上进行 X 光衍射时的 Lotgering (HKL) 衍射方法、用平均取向度来表达(以下称为“轴取向度”)。特定晶面 A 几乎完全轴取向时的多晶陶瓷体的轴取向度十分接近于特定晶面几乎完全平面取向时测得的多晶陶瓷体轴的取向度。

在包含上述晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体包含如钙钛矿型化合物作为主相的情况下，其中使用非铅类压电陶瓷的那些多晶陶瓷体表现出了良好的压电性能等。另外，由于晶体取向陶瓷中每个晶粒的特定晶面都朝一个方向取向，所按照与具有含有相同组成的非取向型烧结体相比，所述多晶陶瓷体可表现出良好的压电性能等。

更具体而言，通过优化包含由化学式(1)所表示化合物的晶体取向陶瓷的组成、取向度和生产条件等，可获得的室温下压电常数 d_{31} 是具有相同组成非取向烧结体的多晶陶瓷体的 1.1 倍或更高。同时，通过更优化这些条件，获得的多晶陶瓷体的室温压电常数 d_{31} 可达到具有相同组成非取向烧结体的多晶陶瓷体的 1.2 倍或更高，或甚至可通过继续更好地优化这些条件而达到 1.3 倍。

包含具有复杂组成的由化学式(1)所表示化合物的各相同性钙钛

矿型化合物的陶瓷的多晶陶瓷体通常可通过以下方法来生产：将含有组成元素的简单化合物混合以达到目标的化学计量比，由此形成混合物，临时焙烧及研磨，重新形成并烧结研磨过的混合物。然而，通过这种方法很难产生每个晶粒的特定晶面向某特定方向取向的晶体取向陶瓷。

相应地，优选的是粗颗粒陶瓷粉末含有的粗颗粒具有通过特定晶面取向而形成的已取向平面(取向平面)，在粗颗粒中的已取向平面(取向平面)具有与构成多晶陶瓷体的特定晶面 A 相匹配的晶格，在成形步骤中，进行成形以使粗颗粒的已取向平面(取向平面)几乎向相同方向排列(权利要求 11)。

在此情况下，可以容易地得到一种含有晶体取向的陶瓷的多晶陶瓷体，而在晶体取向陶瓷中特定晶面 A 按如上所述地取向。

更具体而言，当粗颗粒陶瓷粉末(以下有时简称为“第一各向异性形状粉末”)所包含的粗颗粒(以下有时简称为“第一取向颗粒”)具有经特定晶面取向而形成的取向平面时，具有与上述构成多晶陶瓷体的特定晶面 A 相匹配晶格的取向平面在成形步骤中取向，第一各向异性形状粉末在热处理步骤中成为模板或反应性模板，第一各向异性形状粉末与细颗粒粉末一起烧结或反应并烧结，这样就可以容易生产出包含例如由化学式(1)所表示化合物的晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体。

晶格匹配性能可用晶格匹配率来表示。

举例来说，以下通过参考其中第一取向颗粒是金属氧化物的实例来描述晶格匹配性能。例如，如果第一取向颗粒取向平面的二维晶格中含氧原子晶格点或含金属原子晶格点与多晶陶瓷体中取向的特定晶面 A 的二维晶格中含氧原子晶格点或含金属原子晶格点具有相关性，那么就称这两个平面晶格匹配。

晶格匹配率为按以下方法得到的一个值：用第一取向颗粒中取向平面的晶格尺寸与多晶陶瓷体中取向的特定晶面 A 上类似位置的晶

格尺寸之差的绝对值，除以第一取向颗粒中取向平面的晶格尺寸，并以百分比来表达。

晶格尺寸是一个晶面的二维晶格中晶格点之间的距离，可用 X 射线衍射和电子束衍射等方法通过分析晶体结构测得。一般来说，晶格匹配率越小，第一取向颗粒与晶面 A 的晶格匹配就越好，它就可起到更好的模板作用。

为了获得具有高取向度的晶体取向陶瓷，第一取向颗粒的晶格匹配率优选 20%或更小，更优选 10%或更小，进一步更优选 5%或更小。

取向平面优选为伪立方{100}平面(权利要求 12)。

在此情况下，可生产一种多晶陶瓷体，该多晶陶瓷体在取向轴与极化轴一致的四方晶体区域中，在大电场的作用下所产生的位移表现出优异的温度依赖性。

在第一取向颗粒中，取向平面优选为在第一取向平面中占据最大面积的平面。

在此情况下，第一取向平面可以是用于生产包含晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体的更好的反应性模板。

以下描述第一取向颗粒，即具有经特定晶面取向而形成的取向平面的粗颗粒，所述取向平面具有与构成多晶陶瓷体的特定晶面 A 相匹配的晶格。

举例来说，对第一取向颗粒而言，可以使用包括钙钛矿型化合物等的那些化合物。

更具体而言，与目标多晶陶瓷体的陶瓷、例如由化学式(1)所表示的各向同性的钙钛矿型化合物具有相同组成的化合物可用作所述的第一取向颗粒。

还有，第一取向颗粒不一定需要与目标多晶陶瓷体的陶瓷、例如由化学式(1)所表示的化合物具有相同的组成，如果在热处理步骤中与细颗粒粉末烧结时可产生一种包含目标各向同性钙钛矿型化合物

等的陶瓷，就已足够使用。相应地，第一取向颗粒可从每个都含有一种或多种元素的化合物和固溶体等选取，这些元素属于想要生产的如各向同性钙钛矿型化合物的陶瓷中所包含的阳离子元素。

对满足上述条件的第一取向颗粒所使用的物质来说，例如，可以使用由以下化学式(2)所表示的化合物，该化合物为一种各向同性的钙钛矿型化合物，如： NaNbO_3 (以下简称为“NN”)、 KNbO_3 (以下简称为“KN”)或 $(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)\text{NbO}_3$ ($0 < y < 1$)，或源于以预定量的 Li、Ta 和/或 Sb 替代这些化合物的固体溶解物的化合物。

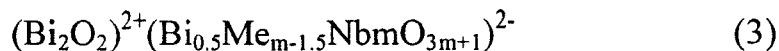


(其中，x、y、z 和 w 为： $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 和 $0 \leq w \leq 1$)

化学式(2)所表示的化合物与化学式(1)所表示的各向同性钙钛矿型化合物当然具有良好的晶格匹配。因此，生产化学式(1)所表示的晶体取向陶瓷时，起反应性模板作用的是包含化学式(2)所表示的第一取向颗粒的第一各向异性形状的粉末，所述第一取向颗粒的取向平面为与多晶陶瓷体中晶面 A 晶格相匹配的平面(以下特别称该粉末为“各向异性形状的粉末 A”)。进一步，各向异性形状的粉末 A 基本上由化学式(1)表示的各向同性钙钛矿型化合物中所含阳离子元素构成，因此，当使用所述各向异性形状的粉末 A 时，可生产杂质元素显著减少的晶体取向的陶瓷。在这些颗粒中，包含化学式(2)所表示化合物、取向平面为伪立方 $\{100\}$ 平面的板状颗粒优选为取向颗粒。更优选为包含 NN 或 KN、取向平面为伪立方 $\{100\}$ 平面的板状颗粒。

对用作第一各向异性形状粉末的物质来说，例如，可以使用层状的钙钛矿型化合物，该化合物中具有小表面能的晶面与包含化学式(1)所表示化合物等的多晶陶瓷体的晶面 A 晶格匹配。所述层状钙钛矿型化合物的晶格各向异性较大，因此，可相对比较容易合成出包含层状钙钛矿型化合物、取向平面为具有小表面能的晶面的各向异性形状的粉末(以下特别称该粉末为“各向异性形状的粉末 B”)。

适合于构成各向异性形状的粉末 B 的层状钙钛矿型化合物的第一个实例包括由以下化学式(3)所表示的铋层状钙钛矿型化合物:



(其中 m 为 2 或更大的整数, Me 选自 Li、K 和 Na 的至少之一)。

化学式(3)所表示的化合物的特征在于, {001}平面的表面能比其它晶面的表面能低, 因此, 使用化学式(3)所表示的化合物很容易合成出以{001}平面为取向平面的各向异性形状的粉末 B。在此使用的“{001}平面”是一个与铋的层状钙钛矿型化合物的 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层平行的平面。此外, 化学式(3)所表示化合物的{001}平面与化学式(1)所表示的各向同性钙钛矿型化合物的伪立方{001}平面有极好的晶格匹配。

因此, 包含化学式(3)所表示的化合物、以{001}平面为取向平面的各向异性形状的粉末 B 适于作为生产取向平面为伪立方{100}平面的晶体取向陶瓷的反应性模板, 即, 适于作为第一各向异性形状的粉末。

此外, 当使用由化学式(3)所表示的化合物且对后面描述的细颗粒粉末的组成进行优化时, 可以产生以包含化学式(1)所表示的各向同性钙钛矿型化合物作为主相的晶体取向陶瓷, 由此可基本上不含 Bi 以作为 A-位置元素。

适合于构成各向异性形状粉末 B 的层状钙钛矿型化合物的第二个实例包括 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 。 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 的{010}平面的表面能低于其它晶面的表面能, 它与化学式(3)所表示的各向同性钙钛矿型化合物的伪立方{110}平面有极好的晶格匹配。因此, 包含 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、以{010}平面为取向平面的第一各向异性形状的粉末适于作为制备取向平面为{110}平面的晶体取向陶瓷的反应性模板。

适合于构成各向异性形状的粉末 B 的层状钙钛矿型化合物的第三个实例包括 $\text{Na}_{1.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_{2.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 、 $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ 、 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、

$\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 、 $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 和 $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ 。这些化合物的 $\{001\}$ 平面与化学式(1)所表示的各向同性钙钛矿型化合物的伪立方 $\{100\}$ 平面有很好的晶格匹配，因此，包含这种化合物、以 $\{001\}$ 平面为取向平面的第一各向异性形状的粉末适于作为生产取向平面为伪立方 $\{100\}$ 平面的晶体取向陶瓷的反应性模板。

适合于构成各向异性形状粉末 B 的层状钙钛矿型化合物的第四个实例包括 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 。这些化合物的 $\{010\}$ 平面与化学式(1)所表示的各向同性钙钛矿型化合物的伪立方 $\{110\}$ 平面有很好的晶格匹配，因此，包含这种化合物、以 $\{010\}$ 平面为取向平面的第一各向异性形状的粉末适于作为生产取向平面为伪立方 $\{110\}$ 平面的晶体取向陶瓷的反应性模板。

第一各向异性形状粉末的生产方法如下所述。

通过使用含有用于原料的组成元素的氧化物、碳酸盐和硝酸盐(以下简称为“各向异性形状的生产粉末的原料”)，将所述各向异性形状的生产粉末的原料与液体或受热后变成为液体的物质一起加热，便很容易制备出包含具有预定的组成、平均粒径和/或纵横比的层状钙钛矿型化合物的第一各向异性形状粉末(即：各向异性形状的粉末 B)。

当各向异性形状的粉末生产原料在液相中受热以便于原子分散时，就可容易地合成出具有小表面能的平面(例如，对于化学式(3)所表示的化合物为 $\{001\}$ 平面)优先生长的各向异性形状的粉末 B。在此情况下，通过适当选择合成条件，可控制各向异性形状粉末 B 的平均纵横比和平均粒径。

各向异性形状的粉末 B 的生产方法的适宜实例包括向各向异性形状的生产粉末的原料中加入适宜的熔剂(例如： NaCl 、 KCl 、 NaCl 和 KCl 的混合物、 BaCl_2 或 KF)，并在预定温度下加热它们的方法(熔剂法)，以及在高压釜内对一种与待生产的各向异性形状的粉末 B 有

相同组成的无定形粉末和碱的水溶液一起加热的方法(热液合成法)。

反之,化学式(2)所表示的化合物晶格的各向异性小,因此,难以直接合成包含化学式(2)所表示化合物、以特定晶面作为取向平面的第一各向异性形状的粉末(即,各向异性形状的粉末 A)。然而,各向异性形状的粉末 A 可通过使用各向异性形状的粉末 B 作为反应性模板,和在熔剂中满足预定条件地加热该粉末及反应原料 B 来生产(以后描述)。

在使用各向异性形状的粉末 B 作为反应性模板来合成各向异性形状的粉末 A 的情况下,如果反应条件得到优化,只有晶体结构发生改变,而粉末形状几乎不发生改变。

为了容易合成可在成形时易于朝一个方向取向的各向异性形状的粉末 A,用于合成的各向异性形状的粉末 B 的形状也应优选为在成形时易于朝一个方向取向。

即:还是在使用各向异性形状的粉末 B 作为反应性模板来合成各向异性形状的粉末 A 的情况下,所述各向异性形状的粉末 A 的平均纵横比优选为至少 3 或更大,更优选为 5 或更大,进一步更优选为 10 或更大。反之,为了防止在后面的步骤中发生破裂,平均纵横比优选为 100 或更小。各向异性形状的粉末 B 的平均粒径优选 1-20 μm ,更优选为 1-13 μm ,进一步更优选为 2-8 μm 。

“反应原料 B”是指一种与各向异性形状的粉末 B 发生反应、生成至少包含化学式(4)所表示化合物的各向异性形状的粉末 A。在此情况下,反应原料 B 可以是一种与各向异性形状的粉末 B 发生反应、只生成化学式(2)所表示的化合物的材料,或者生成化学式(2)所表示的化合物和剩余组分材料。这里所用的“剩余组分”是指除了化学式(2)所表示的目标化合物以外的物质。在各向异性形状的粉末 B 与反应原料 B 生成剩余组分的情况下,所述剩余组分优选包含容易用热或化学法清除的材料。

对于反应原料 B 的形式而言, 举例来说, 可以使用氧化物粉末、复合氧化物粉末、诸如碳酸盐、硝酸盐和草酸盐的盐、以及醇盐。此外, 可根据化学式(2)所表示的将要生成的化合物的组成及各向异性形状粉末 B 的组成来决定反应原料 B 的组成。

例如, 在使用包含化学式(3)所表示的铋层状钙钛矿型化合物 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的各向异性形状的粉末 B(以下简称为“BINN2”)来合成包含化学式(2)所表示的化合物 NN 的各向异性形状粉末 A 时, 可以使用含 Na 的化合物(如: 氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐)作为反应原料 B。在此情况下, 可以按照 1 摩尔 BINN2 加入含 1.5 摩尔 Na 原子的含 Na 化合物, 以作为反应原料 B。

当 1-500wt% 的适宜熔剂(例如, NaCl、KCl 及 NaCl 和 KCl 的混合物、 BaCl_2 或 KF)加入到各自含上述组成的各向异性形状的粉末 B 和第二种反应原料 B、并加热到共熔点熔点时, 可生成 NN 和主要由 Bi_2O_3 组成的剩余组分。 Bi_2O_3 的熔点低, 抗酸性也弱, 因此, 当用热水洗涤等方法除去熔剂, 和在高的温度下进行加热或用酸洗涤后, 可获得包含 NN、取向平面为 {100} 平面的各向异性形状的粉末 A。

另外, 举例来说, 在通过使用包含 BINN2 的各向异性形状的粉末 B 来合成含化学式(2)所表示的 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (以下简称为“KNN”)的各向异性形状粉末 A 时, 可以使用含 Na 的化合物(如: 氧化物、氢氧化物、碳酸盐和硝酸盐)和含 K 的化合物(如: 氧化物、氢氧化物、碳酸盐和硝酸盐), 或同时含有 Na 和 K 的化合物, 以作为反应原料 B。在此情况下, 可以按 1 摩尔 BINN2 加入含 0.5 摩尔 Na 原子的含钠化合物、1 摩尔 BINN2 加入含 1 摩尔 K 原子的含 K 化合物, 以作为反应原料 B。

当 1-500 wt% 的适宜熔剂加入到各自含上述组成的各向异性形状的粉末 B 和反应原料 B, 并加热到共熔点熔点时, 可生成 KNN 和主要由 Bi_2O_3 组成的剩余组分, 因此, 在从获得的反应产物中除去熔剂

和 Bi_2O_3 后, 可获得包含 KNN、取向平面为 $\{100\}$ 的各向异性形状的粉末 A。

同样的方法可应用于通过各向异性形状的粉末 B 和反应原料 B 反应仅仅生成的由化学式(2)所表示的化合物, 具有预定组成的各向异性形状的粉末 B 和具有预定组成的反应原料 B 在适宜的熔剂中加热, 由此可在熔剂中生成具有目标组成、由化学式(2)所表示的化合物。从获得的反应物中除去熔剂后, 可获得包含由化学式(4)所表示的化合物、且取向平面为特定平面的各向异性形状的粉末 A。

由化学式(2)所表示的化合物的晶格各向异性小, 因此, 难以直接制备各向异性形状的粉末 A, 也难以直接制备以人为的晶面为取向平面的各向异性形状的粉末 A。

另一方面, 层状钙钛矿型化合物的晶格各向异性大, 因此, 容易直接合成各向异性形状的粉末。同时, 在许多情况下, 包含层状钙钛矿型化合物的各向异性形状粉末的取向平面与由化学式(2)所表示化合物的特定晶面晶格匹配。进而, 与层状钙钛矿型化合物相比, 化学式(2)所表示的化合物在热力学上稳定。

因此, 当在适宜的熔剂中使包含层状钙钛矿型化合物、取向平面的晶格与化学式(2)所表示化合物的特定晶面相匹配的各向异性形状的粉末 B 与反应原料 B 反应时, 各向异性形状的粉末 B 可以起到反应性模板的作用, 结果, 容易合成包含化学式(2)所表示的化合物、并以各向异性形状的粉末 B 为取向方向的各向异性形状的粉末 A。

此外, 当各向异性形状的粉末 B 与反应原料 B 的组成得到优化时, 各向异性形状的粉末 B 中所含的 A-位置元素(该元素以下称为“剩余 A-位置元素”)作为剩余组分排出, 同时, 生成了包含化学式(2)所表示的化合物、且不含剩余 A-位置元素的各向异性形状的粉末 A。

特别地, 当各向异性形状的粉末 B 包含化学式(3)所表示的铋的层状钙钛矿型化合物时, Bi 作为剩余的 A 位置元素排出, 并生成主

要由 Bi_2O_3 组成的剩余组分。因此，当该剩余组分用热或化学法除去后，可获得基本上不含 Bi、包含由化学式(2)所表示的化合物、以特定晶面为取向平面的各向异性形状的粉末 A。

举例来说，将具有与目标多晶陶瓷体的陶瓷、如由化学式(2)所表示的各向同性钙钛矿型化合物相同组成的粉末用作粗颗粒陶瓷粉末时，可以使用与粗颗粒陶瓷粉末有相同组成、即与目标多晶陶瓷体的陶瓷具有相同组成的粉末作为细颗粒粉末。

对细颗粒粉末而言，可以使用与粗颗粒陶瓷粉末一起烧结时可与第一各向异性形状粉末发生反应，并能生成目标多晶陶瓷体陶瓷的如化学式(1)所表示的化合物。

在此情况下，细颗粒粉末可以通过与粗颗粒陶瓷粉末反应而只生成目标陶瓷如各向同性钙钛矿型化合物，或者可以同时生成诸如各向同性钙钛矿型化合物的目标陶瓷与剩余组分。当粗颗粒陶瓷粉末和细颗粒粉末反应生成剩余组分时，优选剩余组分为易于通过热或化学法除去的物质。

这样，粗颗粒陶瓷粉末和细颗粒粉末有不同的组成，各向异性形状的粉末和细颗粒粉末在热处理步骤中发生化学反应，由此可生成多晶陶瓷体，如各向同性钙钛矿型化合物。

可根据粗颗粒陶瓷粉末的组成和想要生成的各向同性钙钛矿型化合物如化学式(1)所表示的化合物的组成来决定细颗粒粉末的组成。可用作细颗粒粉末的实例包括氧化物粉末、复合氧化物粉末、氢氧化物粉末、诸如碳酸盐、硝酸盐和草酸盐的盐、以及醇盐。

更具体而言，举例来说，在使用含有 KNN 或 NN 组分的各向异性形状的粉末 A 作为粗颗粒陶瓷粉末来制备包含由化学式(1)所表示的各向同性钙钛矿型化合物的晶体取向陶瓷时，可以这样来实现：将包含 Li、K、Na、Nb、Ta 和 Sb 元素至少之一的化合物的混合物用作细颗粒粉末，将各向异性形状的粉末 A 与所述细颗粒粉末掺合至化

学计量比，以使其可以生成具有目标组成、并由化学式(1)所表示的各向同性钙钛矿型化合物。

进一步举例来说，在使用含有化学式(3)所表示组成的各向异性形状的粉末 B 作为粗颗粒陶瓷粉末来制备包含如化学式(1)所表示的各向同性钙钛矿型化合物的晶体取向陶瓷时，可以这样来实现：将包含 Li、K、Na、Nb、Ta 和 Sb 元素至少之一的化合物的混合物用作细颗粒粉末，将各向异性形状的粉末 B 与上述细颗粒粉末掺合至化学计量比，以使其可以生成具有目标组成的由化学式(1)所表示的化合物。同样的方法适用于制备含有其它组成的晶体取向陶瓷。

在混合步骤中，除按预定比例掺合的粗颗粒陶瓷粉末和细颗粒粉末外，还可加入包含一种化合物的无定形细粉，所述化合物与目标陶瓷如化学式(1)所表示的化合物有相同的组成，可通过对粗颗粒陶瓷粉末和细颗粒粉末实施烧结或反应得到(以下称该无定形细粉为“化合物细粉”)，和/或可加入烧结助剂如 CuO。加入化合物细粉或烧结助剂的优点是可以促进烧结体的致密化。

在掺合化合物细粉时，如果化合物细粉的掺合比过大，整个原料中粗颗粒陶瓷粉末所占的掺合比会不可避免地降低，在此情况下，通过使用第一各向异性形状粉末作为粗颗粒陶瓷粉末而得到的晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体中特定晶面 A 的取向度可能会降低。因此，化合物细粉的最佳掺合比应根据要求的烧结体密度和取向度进行优选。

还有，在生产化学式(1)所表示的各向同性钙钛矿型化合物时，粗颗粒陶瓷粉末的掺合比优选设定为使得在由 ABO_3 表示的化学式(1)的化合物中，占据 A 位置的一个或多个组分元素在粗颗粒陶瓷粉末中的比例优选 0.01-70at%，更优选 0.1-50at%，进一步更优选 1-10at%。其中“at%”指以原子数量百分比表示的比例。

粗颗粒陶瓷粉末和第一颗粒粉末及根据需要加入的化合物细粉和烧结助剂的混合可通过干法工艺来实现，或通过加入适宜的分散介

质如水或醇的湿法工艺来实现。此时，若有需要，还可进一步加入粘接剂和/或增塑剂。

成形步骤描述如下：

成形步骤为通过对从粗颗粒陶瓷粉末和细颗粒粉末混合得到的原料混合物进行成形而产生成形体的步骤。

举例来说，使原料混合物成形的成形方法包括刮片法、挤压法、辊压法、挤出成形法和离心成形法等。

通过使用含取向平面的第一各向异性形状粉末作为粗颗粒陶瓷粉末来制备包括以特定晶面 A 取向的晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体时，可以这样来实现：在成形步骤中，通过使原料混合物成形来制备成形体，由此使取向平面几乎按相同方向排列，如前面所描述的。

在此情况下，可通过使原料混合物成形，以使粗颗粒陶瓷粉末(第一各向异性形状的粉末)进行平面取向或轴取向。

可使粗颗粒陶瓷粉末进行平面取向的成形方法的特别优选的实例包括刮片法、挤压法和辊压法。还有，可使粗颗粒陶瓷粉末进行轴取向的成形方法的特别优选的实例包括挤出成形法和离心成形法。

为了增加其中粗颗粒陶瓷粉末为平面取向的成形体(以下称“平面取向成形体”)的厚度或提高取向度，平面取向成形体可能需要进一步处理，如层叠紧压、挤压或辊压等(以下称“平面取向处理”)。

在此情况下，可对平面取向成形体施用任一种平面取向处理，但也可施用两种或多种的平面取向处理。进一步，可对平面取向成形体重复施用一种平面取向处理，或者单独多次重复施用两种或多种平面取向处理。

热处理步骤描述如下：

热处理步骤为加热成形体，由此使成形体收缩，同时烧结粗颗粒陶瓷粉末和细颗粒粉末以生成多晶陶瓷体的步骤。

在热处理步骤中，成形体受到加热，结果烧结得以进行，由此可

以制备出包含作为主相所需陶瓷的诸如各向同性钙钛矿型化合物的多晶陶瓷体。此时，通过对粗颗粒陶瓷粉末和细颗粒粉末进行烧结或进行反应和烧结，可制备出诸如由化学式(3)所表示化合物的陶瓷。

在热处理步骤中，取决于各向异性形状的粉末和/或细颗粒粉末的组成，剩余组分同时产生。

对于热处理步骤的加热温度来说，例如，可根据粗颗粒陶瓷粉末或细颗粒粉末的组成或期望生成的晶体取向陶瓷的组成来选择最佳温度，这样反应和/或烧结就可以有效地进行，并可生成具有目标组成的反应产物。

例如，在使用具有 KNN 组成的各向异性形状粉末 A 制备包含以化学式(1)所表示的化合物为主相的晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体时，实施加热时应使加热步骤中的加热温度、即第一保持过程的温度 $T_1(^{\circ}\text{C})$ 在 $1000 \leq T_1 \leq 1300$ 范围内。

在此温度范围内时，更优的加热温度可以根据化学式(1)所表示的化合物、即目标物质的组成来决定。对于加温时间而言，可根据加热温度来选择最佳的时间，以便可以得到要求的烧结体密度。

进一步，当粗颗粒陶瓷粉末和细颗粒粉末反应生成剩余组分时，可以使剩余组分作为副相(sub-phase)留在烧结体中，或者可以从烧结体中清除剩余组分。对于清除剩余组分的情况，有关方法的实例包括，如以下描述，热清除方法和化学清除方法。

举例来说，热清除方法包括在预定的温度下通过加热烧结体而蒸发剩余组分的方法，其中所述烧结体含有如化学式(1)所表示的化合物的要求组成的陶瓷及剩余组分(以下称为“中间烧结体”)。更具体而言，优选的方法为在减压下或在氧气中，在可以引起剩余组分蒸发的温度下长时间加热中间烧结体。

对于热清除剩余组分时的加热温度，可根据要求的陶瓷如化学式(3)所表示的化合物和/或剩余组分的组成来选择最佳温度，以使剩余

组分的蒸发能有效地进行，而副产品的生成能得到抑制。

另一方面，化学清除剩余组分的方法的实例包括将中间烧结体浸在只腐蚀剩余组分的处理溶液中，然后滤去剩余组分的方法。对于在此使用的处理溶液，可根据要求的陶瓷如化学式(3)所表示的化合物和/或剩余组分的组成来选择最优的处理溶液。例如，当剩余组分为单一相的氧化铋时，可使用诸如硝酸或盐酸的酸作为处理溶液。尤其是，在化学萃取主要由氧化铋组成的剩余组分时，硝酸是合适的处理溶液。

粗颗粒陶瓷粉末和细颗粒粉末的反应及剩余组分的清除可以在任何时候完成，即可以同步、先后、或单独地进行。例如，通过将成形体置于减压下或真空中，直接将其加热到使粗颗粒陶瓷粉末和细颗粒粉末的反应及剩余组分的蒸发都能有效进行的温度，剩余组分的清除就可与反应同步进行。

例如，也可在空气或氧气中在能使粗颗粒陶瓷粉末和细颗粒粉末的反应有效进行而生成中间烧结体的温度下加热成形体，然后在减压下或真空中在能使剩余组分的蒸发有效进行的温度下加热中间烧结体，或者通过生成中间烧结体，然后在空气或氧气中在能使剩余组分的蒸发有效进行的温度下长时间加热中间烧结体，来除去剩余组分。

这种对剩余组分的热清除可以在例如第一保持过程、第二保持过程或冷却过程中进行。

此外，例如可通过生成中间烧结体，将中间烧结体冷却到室温，然后将中间烧结体浸入处理溶液中来化学清除剩余组分，或者通过生成中间烧结体，将其冷却到室温，然后在预定的氛围中以预定的温度对中间烧结体再次进行加热来热清除剩余组分。

如果在成形步骤得到的成形体中含有粘接剂，可在热处理步骤前进行主要针对脱脂的目的热处理。在此情况下，脱脂温度可设定为足够高，以至可以至少使粘接剂热分解。

在对成形体脱脂时,成形体中粗颗粒陶瓷粉末的取向度可能会降低,或成形体可能会发生立体扩张。在此情况下,在实施热处理步骤前,优选对脱脂后的成形体施行冷均衡挤压处理(CIP)。该处理可避免脱脂引起的取向度降低,或成形体立体扩张引起的烧结体密度降低。

如果粗颗粒陶瓷粉末和细颗粒粉末反应生成了剩余组分并且要清除剩余组分,则可对从其清除剩余组分的中间烧结体进行冷均衡挤压处理,然后重新焙烧。同样,为了进一步提高烧结体密度和取向度,热处理步骤后可以对烧结体进一步进行热挤压。此外,可以组合使用加入化合物细粉、CIP处理和热挤压等方法。

在本发明的生产方法中,如上所述,也可以通过使用有利于合成的包括层状钙钛矿型化合物的各向异性形状的粉末 B 作为反应性模板、来合成包含化学式(4)所表示化合物的各向异性形状的粉末 A,然后通过使用所述各向异性形状的粉末 A 作为反应性模板来制备包含晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体。在此情况下,即使包含化学式(1)所表示化合物等的多晶陶瓷体具有小的晶格各向异性,也容易低成本地制备出其中有人为晶面取向的多晶陶瓷体。

此外,当各向异性形状的粉末 B 和反应原料 B 的组成得到优化后,甚至可以合成不含剩余 A 位置元素的各向异性形状的粉末 A。因此,可以很易控制 A 位置元素的组成,并制备出一种其组成很难用常规方法得到的包含晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体,其中晶体取向陶瓷的主相为由化学式(1)所表示的化合物。

同时,以上所述包含层状钙钛矿型化合物的各向异性形状的粉末 B 可用作粗颗粒陶瓷粉末。在此情况下,通过在热处理步骤中的烧结,可同时合成出包含化学式(1)所表示的化合物等的晶体取向的陶瓷。进一步,在将要在成形体中取向的各向异性形状粉末 B 的组成和将要与其发生反应的细颗粒粉末的组成得到优化时,不但可合成出诸如

由化学式(1)所表示化合物的目标陶瓷，还可以从各向异性形状的粉末 B 排出作为剩余组分的剩余 A 位置元素。

此外，当使用易于用热或化学法清除的、生成剩余组分的各向异性形状的粉末 B 作为粗颗粒陶瓷粉末时，可以获得一种基本上不含剩余 A 位置元素、包含化学式(1)所表示的化合物等、以特定晶面取向的晶体取向陶瓷。

如上所述，在本发明中可以制备包含如各向同性钙钛矿型化合物为主相的多晶陶瓷体。构成多晶陶瓷体的各向同性钙钛矿型化合物的实例包括一种基础组分为铌酸钾钠($K_{1-y}Na_y$)NbO₃ 的化合物，其中 A 位置元素部分(K 和 Na)被预定量的 Li 所取代，和/或 B 位置元素部分(Nb)被预定量的 Ta 和/或 Sb 所取代。

多晶陶瓷体优选包含以下化学式(1)所表示的各向同性钙钛矿型化合物为主相： $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ (其中： $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 且 $x+z+w > 0$)(权利要求 14)。

在此情况下，多晶陶瓷体的压电性能、介电性能和温度性能可进一步提高。

在化学式(1)中，“ $x+z+w > 0$ ”的含义为，取代元素中含有 Ti、Ta 和 Sb 至少之一种元素就足够。

在化学式(1)中，y 表示各向同性钙钛矿型化合物中 K 和 Na 的比例。在各向同性的钙钛矿型化合物中，A 位置元素至少包括 K 和 Na 其中之一就足够。

在化学式(1)中，y 的优选范围为 $0 < y \leq 1$ 。

在此情况下，y 为化学式(1)所表示化合物中的基本成分。相应地，多晶陶瓷体的压电性能如压电常数 g_{31} 可得到进一步提升。此外，随着加入 K 的量的增多，成型体可在更低的温度下烧结，因此，生产多晶体时可更加节能，成本也更低。

在化学式(1)中，y 更优选为 $0.05 \leq y \leq 0.75$ ，进一步更优选为 $0.20 \leq y$

≤ 0.70 。在这些情况下，晶体取向陶瓷的压电常数 d_{31} 和机电耦合系数 K_p 可得到进一步提升。进一步地，优选 $0.20 \leq y < 0.70$ ，更优选 $0.35 \leq y \leq 0.65$ ，进一步更优选 $0.35 \leq y < 0.65$ ，最优选 $0.42 \leq y \leq 0.60$ 。

“x”表示取代 A 位置元素 K 和/或 Na 的 Li 的取代量。当部分 K 和/或 Na 被 Li 取代时，可产生诸如提高压电性能等性能、提高居里点温度和/或加速致密化等效果。

在化学式(1)中，x 的范围优选为 $0 < x \leq 0.2$ 。

在此情况下，Li 是化学式(1)所表示化合物中的基本组分。相应地，不但多晶陶瓷体制备中的焙烧更易进行，压电性能也更可以得到改善，居里点(T_c)也可以更高。这是因为，当所含作为基本组分的 Li 在上述 x 范围内时，焙烧温度得到降低，同时 Li 作为助燃剂可使焙烧中的空位(vacancy)更少。

当 x 的值超过 0.2 时，压电性能(如：压电常数 d_{31} 、机电耦合系数 K_p 、压电常数 g_{31})会变差。

同时，在化学式(1)中，x 值可以为： $x=0$ 。

在此情况下，化学式(1)表示为 $(K_{1-y}Na_y)(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ ，由于多晶陶瓷体的生产原料中不包括含有重量最轻的 Li 的化合物如 $LiCO_3$ ，所以在通过原料混合以生产晶体取向陶瓷时，可减少因原料粉末分离所引起的性能波动。而且，在此情况下，可实现高的介电常数和相对较大的压电常数 g。

在化学式(1)中，x 值更优选为 $0 \leq x \leq 0.15$ ，进一步更优选为 $0 \leq x \leq 0.10$ 。

“z”表示取代 B 位置元素 Nb 的 Ta 的取代量。当部分 Nb 被 Ta 取代时，可产生诸如强压电性能等提升的效果。在化学式(3)中，如果 z 的值超过 0.4，居里点温度会下降，从而难以作为压电材料而在家用电器或汽车上得到应用。

在化学式(1)中，z 的范围优选为 $0 < z \leq 0.4$ 。

在此情况下，Ta 是化学式(1)所表示的化合物中的基本组分。相应地，烧结温度变低，同时 Ta 作为烧结助剂可使多晶陶瓷体中的空位变少。

同时，在化学式(1)中，z 值可以为： $z=0$ 。

在此情况下，化学式(1)可表示为 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-w}Sb_w)O_3$ ，由于化学式(1)所表示的化合物中不含 Ta，所以生产中不使用昂贵的 Ta 组分，多晶陶瓷体也可表现出优秀的压电性能。

在化学式(1)中，z 值更优选为 $0 \leq z \leq 0.35$ ，进一步更优选为 $0 \leq z \leq 0.30$ 。

“w”表示取代 B 位置元素 Nb 的 Sb 的取代量。当部分 Nb 被 Sb 取代时，可产生诸如压电性能提升等的效果。如果 w 的值超过 0.2，压电性能和/或居里点温度就会下降，所以这不应优先考虑。

在化学式(1)中，w 的范围优选为 $0 < w \leq 0.2$ 。

在此情况下，Sb 是化学式(1)所表示的化合物中的基本组分，因此，不但多晶陶瓷体烧结温度变低，可烧结性得到增强，而且还可提高介电损耗 $\tan \delta$ 的稳定性。

同时，在化学式(1)中，w 值可以为： $z=0$ 。

在此情况下，化学式(1)可表示为 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z}Ta_z)O_3$ ，由于化学式(1)所表示的化合物中不含有 Sb，所以多晶陶瓷体可表现出相对较高的居里点温度。

在化学式(1)中，w 值更优选为 $0 \leq w \leq 0.15$ ，进一步更优选为 $0 \leq w \leq 0.10$ 。

多晶陶瓷体优选只包含由化学式(1)所表示的各向同性钙钛矿型化合物，但是只要可以保持各向同性钙钛矿型的晶体结构，而各种性能如烧结性能和压电性能又没有受到不利影响，多晶陶瓷体就可以包括其它的元素或其它相。

多晶陶瓷体优选含有每摩尔化学式(1)所表示的各向同性钙钛矿

型化合物 0.0001-0.15 摩尔的一种或多种其它元素，这些元素选自属于元素周期表第 2-15 族的金属、半金属、过渡金属、贵金属和碱土金属等(权利要求 15)。

在此情况下，可进一步提高多晶陶瓷体的压电性能(如：压电常数 d_{31} 、机电耦合系数 K_p 、压电常数 g_{31})、相对介电常数和介电损耗等。在多晶陶瓷体中，其它元素可通过置换而加入到化学式(1)所表示的化合物中，或者可以从外部加入并存在于颗粒中，或存在于化学式(1)所表示的化合物周围的晶粒上。还有，其它元素也可作为额外的单一元素或作为含有所述其它元素的氧化物或化合物而结合进去。

如果其它元素的量低于 0.0001，元素的加入可能不能获得令人满意的提高压电性能的效果，而如果超过 0.15 摩尔，多晶陶瓷体的压电性能或介电性能可能会反而变差。

其它元素的具体实例包括 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 和 Bi 等。

通过对以下化学式(1)中所表示的化合物 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ (其中： $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 且 $x+z+w > 0$) 中选自 Li、K、Na、Nb、Ta 和 Sb 的一种或多种元素进行置换，优选以 0.01-15 at% 的比例加入其它元素。

在此情况下，可进一步提高多晶陶瓷体的压电性能(如：压电常数 d_{31} 、机电耦合系数 K_p)和介电性能(如：相对介电常数 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$)。

如果通过置换而加入的其它元素比例低于 0.01at%，那么可能不能获得令人满意的提高多晶陶瓷体压电性能或介电性能的效果，而如果超过 15at%，多晶陶瓷体的压电性能或介电性能可能会反而变差。通过置换而加入的其它元素的比例优选为 0.01-5 at%，更优选为 0.01-2 at%，进一步更优选为 0.05-2 at%。

“at%”是指置换原子数量与化学式(1)所表示的化合物中 Li、K、

Na、Nb、Ta 和 Sb 原子数量以百分比表示的比例。

实施例

实施例 1

以下描述本发明的实施例。

该实施例为制备多晶陶瓷体的实例。

在本实施例的多晶陶瓷体的制备方法中，要实施制备步骤、混合步骤、成形步骤和热处理步骤等。

在制备步骤中，制备平均粒径为 1-20 μm 的粗颗粒陶瓷粉末和平均粒径为粗颗粒陶瓷粉末平均粒径的 1/3 或更小的细颗粒粉末，该细颗粒粉末与粗颗粒陶瓷粉末一起烧结时生成多晶陶瓷体。

在混合步骤中，粗颗粒陶瓷粉末与细颗粒粉末被混合以生成原料混合物。在成形步骤中，使原料混合物成形而产生粉块。在热处理步骤中加热粉块，从而该粉块发生收缩，同时，烧结粗颗粒陶瓷粉末与细颗粒粉末以产生多晶陶瓷体。

在热处理步骤中，实施升温过程和第一保持过程，进而还实施第二保持过程和/或冷却过程。

在升温过程中，开始对粉块进行加热以升温。在第一保持过程中，粉块在温度 $T_1^\circ\text{C}$ (条件是 $600 \leq T_1 \leq 1,500$) 下保持 0.1 分钟或更长。

同样，在第二保持过程中，粉块在低于温度 $T_1^\circ\text{C}$ 的温度 $T_2^\circ\text{C}$ (其中 $T_2 \geq 300$) 下保持 10 分钟或更长。在冷却过程中，粉块从温度 $T_1^\circ\text{C}$ 开始以 60°C/h 或更低的降温速率进行冷却。

在本实施例中，制备的多晶陶瓷体为包含晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体，其中构成多晶陶瓷体的晶粒的特定晶面被取向。特别地，该实施例中制备的多晶陶瓷体包含主相为由以下化学式(1)所表示的各向同性的钙钛矿型化合物的晶体取向陶瓷： $\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w)\text{O}_3$ (其中： $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 且

$x+z+w>0$)。

在本实施例中，制备出了多个包含由化学式(1)所表示的晶体取向陶瓷、并且有不同的组成和生产条件的多晶陶瓷体。

本实施例多晶陶瓷体的生产方法的详述如下：

在本实施例中，制备了一种其中晶体取向陶瓷的主相为具有以下化学式(1)组成的各向同性钙钛矿型化合物的多晶陶瓷体，其中： $x=0.08$ 、 $y=0.5$ 、 $z=0.1$ 及 $w=0.06$ ，具体地说，制备了一种可表示为 $\{\text{Li}_{0.08}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.92}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 的各向同性钙钛矿型化合物。

(1)粗颗粒陶瓷粉末的制备

首先，按以下方法制备用作粗颗粒陶瓷粉末的第一各向异性形状粉末，该粉末包含通过特定晶面取向而形成的取向平面的第一取向颗粒，该取向平面具有与构成目标多晶陶瓷体的特定晶面 A 相匹配的晶格。更具体而言，在本实施例中，制备了包含 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 的各向异性形状的粉末 B，通过使用这种各向异性形状的粉末 B，制备出了包含 NaNbO_3 的板状的第一各向异性形状的粉末(各向异性形状的粉末 A)。

即，将 Bi_2O_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末和 Nb_2O_5 粉末按化学计量比进行称重，以得到 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 的组成(以下有时称作“BINN5”)，将这些粉末进行湿混。随后，加入 50 wt% 的 NaCl 作为熔剂，将得到的原料干混 1 小时。

将得到的混合物倒入铂坩锅，在 850°C 下加热 1 小时，在熔剂完全融化后，在 1100°C 下继续加热 2 小时，由此合成 BINN5。在此，升温速率为 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ ，冷却通过炉冷却来实现。冷却后，通过热水洗涤将熔剂从反应产物中去除，得到 BINN5 粉末。得到的 BINN5 粉末是取向平面为 $\{001\}$ 平面的板状粉末。

此后，将 Na_2CO_3 粉末(反应原料)以合成 NaNbO_3 (以下有时称作“NN”)所需的量加入到包含 BINN5 的板状粉末中，将这些粉末混合，

然后以 NaCl 为熔剂在 950℃ 的温度下在铂坩锅中热处理 8 小时。

在得到的反应产物中,除了 NaNbO₃ 粉末外还含有 Bi₂O₃。因此,在从中除去熔剂后将反应产物浸入 HNO₃ 的水溶液中,以溶解掉生成的剩余组分 Bi₂O₃。进而,对得到的溶液进行过滤以分离出 NN,然后在 80℃ 下用离子交换水进行洗涤。这样,获得了用作粗颗粒陶瓷粉末的 NN 粉末(各向异性形状的粉末 A)。该粉末标记为粉末样品 A1。

得到的 NaNbO₃ 粉末为板状粉末,其平均粒径为 15μm,纵横比约为 10-20,取向平面为伪立方{100}平面。

(2)细颗粒粉末的制备

接下来,按以下方法制备细颗粒粉末,该细颗粒粉末的平均粒径为粗颗粒陶瓷粉末平均粒径的 1/3 或更小,当其与粗颗粒陶瓷粉末一起烧结时可生成多晶陶瓷体。

在本实施例中,如后面所述的,掺合 NN 粉末以使在化学式 ABO₃ 所表示的目标陶瓷的组成 {Li_{0.08}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.92}}(Nb_{0.84}Ta_{0.1}Sb_{0.06})O₃ 中 5at% 的 A 位置元素来自 NN 粉末(粗颗粒陶瓷粉末)中的元素。

在细颗粒粉末的制备中,将纯度各为 99.99% 或更高的 Na₂CO₃ 粉末、K₂CO₃ 粉末、Li₂CO₃ 粉末、Nb₂O₅ 粉末、Ta₂O₅ 粉末和 Sb₂O₅ 粉末掺合,所得到的组成为从目标陶瓷组成 {Li_{0.08}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.92}}(Nb_{0.84}Ta_{0.1}Sb_{0.06})O₃ 中减去 NN 粉末的掺合部分而得到的组成,以有机溶剂为介质使用 ZrO₂ 球将这些粉末湿混 20 小时。

然后,将得到的混合粉末在温度 750℃ 下临时焙烧 5 小时,再进一步以有机溶剂为介质使用 ZrO₂ 球湿磨 20 小时,由此可得平均粒径为约 0.5μm 的临时焙烧粉末(细颗粒粉末)。该粉末标记为粉末样品 B1。

(3)粉块的制备

然后,使用以上制备的粗颗粒陶瓷粉末(粉末样品 A1)和细颗粒粉末(粉末样品 B1)制备出多晶陶瓷体,该多晶陶瓷体包含晶体取向的陶

瓷，其主相为可由 $\{\text{Li}_{0.08}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.92}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 表示的各向同性钙钛矿型化合物。

即，将粉末样品 A1 和粉末样品 B1 按化学计量比进行称重以得到 $\{\text{Li}_{0.08}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.92}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 的目标组成，以有机溶剂为介质、使用 ZrO_2 球湿混 20 小时，得到原料混合物浆液。

再向该浆液中加入作为粘接剂的聚乙烯醇缩丁缩(PVB)和作为增塑剂的邻苯二甲酸二丁酯，每种加入量各为约 10.35 克/摩尔目标组成 $\{\text{Li}_{0.08}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.92}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ ，随后混合 2 小时。

混合了粘接剂和增塑剂后，将原料混合物浆液用刮片装置成形为厚度约为 $100\mu\text{m}$ 的带条(tape)，将这些带条叠在一起，经过压力结合和辊压而得到 1.5mm 厚的板状粉块。然后对得到的板状粉块脱脂。脱脂在以下条件下的空气中进行：加热温度为 600°C ，加热时间为 5 小时，升温速率为 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ ，冷却速率为炉冷却。进一步使板状粉块在脱脂后在压力为 300 Mpa 下经受 CIP 处理。由此得到的粉块标记为成形样品 D1。

(4)焙烧

然后，通过对以上得到的粉块(成形样品 D1)进行焙烧而制备多晶陶瓷体。在进行成形样品 D1 焙烧时，要实施升温过程、第一保持过程和冷却过程。

即，将成形样品 D1 放入加热炉后，以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率将温度升至温度 1100°C (升温过程)，将样品在温度 1100°C 下保持 1 小时(第一保持过程)，然后以 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率将其冷却至 1000°C (冷却过程)。进一步，以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率将其冷却至室温，然后取出多晶陶瓷体。

这样，就得到包含主相为 $\{\text{Li}_{0.08}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.92}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 的晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体。该多晶陶瓷体标记为样品 E1。

在本实施例中，将焙烧条件改为与样品 E1 的不同，其它制备方

式与样品 E1 的保持一样，从而制备出多个具有与 E1 相同组成的多晶陶瓷体，这些样品标记为样品 E2 至样品 E4。更具体而言，通过制备以上样品 E1 的相同方式制备出上述成形样品 D1，在以下条件下焙烧成形样品 D1，由此制备出样品 E2 至样品 E4。

更具体而言，在制备样品 E2 时，将成形样品 D1 放入加热炉中，将温度升至 1100℃(升温过程)。在该段时间里，以 200℃/h 的升温速率将温度升至 825℃，以 115℃/h 的升温速率将温度升至 990℃，继续以 25℃/h 的升温速率将温度升至 1100℃，同时，在升温过程中控制升温速率，以使成形样品 D1 的收缩以约为 0.0005%/秒或更低的线性收缩率发生(这样在可使烧结发生的温度范围内得到恒定速率的收缩因子)。

其后，按照与生产样品 E1 时一样的方式实施第一保持过程和冷却过程，由此制备出包含与样品 E1 有相同组成的晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体(样品 E2)。

在生产样品 E3 时，将成形样品 D1 放入加热炉中，与样品 E2 类似，以 200℃/h 的升温速率将温度升至 825℃，以 115℃/h 的升温速率将温度升至 990℃，继续以 25℃/h 的升温速率将温度升至 1100℃。同时，在升温过程中应控制升温速率，以使成形样品 D1 的收缩以约为 0.0005%/秒或更低的线性收缩率发生(这样在可使烧结发生的温度范围内得到恒定速率的收缩因子)。其后，按照与生产样品 E1 时的相同方式，将样品在温度 1100℃ 下保持 1 小时以完成第一保持过程，然后使样品以 10℃/h 的降温速率冷却至 1000℃(冷却过程)。进一步，按照与样品 E1 一样的方式，以 200℃/h 的降温速率将样品冷却至室温，由此制备出包含与样品 E1 有相同组成的晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体(样品 E3)。

在生产样品 E4 时，将成形样品 D1 放入加热炉中，与样品 E2 类似，以 200℃/h 的升温速率将温度升至 825℃，以 115℃/h 的升温速

率将温度升至 990℃，继续以 25℃/h 的升温速率将温度升至 1100℃。同时，在升温过程中控制升温速率，以使成形样品 D1 的收缩以约为 0.0005%/秒或更低的线性收缩率进行(这样在可使烧结发生的温度范围内得到恒定速率的收缩因子)。其后，按照与生产样品 E1 时的相同方式，将样品在 1100℃下保持 1 小时以完成第一保持过程，然后，样品以 20℃/h 的降温速率冷却至 1000℃(冷却过程)。进一步，按照与样品 E1 一样的方式，样品以 200℃/h 的降温速率冷却至室温，由此制备出包含与样品 E1 有相同组成的晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体(样品 E4)。

在本实施例中，为了与样品 E1 至 E4 进行比较，只使用平均粒径为约 0.5μm 的临时焙烧粉末来制备与样品 E1 至 E4 有相同组成的多晶陶瓷体。该多晶陶瓷体标记为样品 C1。制备样品 C1 时，没有使用制备样品 E1 至 E4 时作为模板使用的粗颗粒陶瓷粉末，样品 C1 为非取向体。

在样品 C1 的制备中，制备纯度各为 99.99% 或更高的 Na₂CO₃ 粉末、K₂CO₃ 粉末、Li₂CO₃ 粉末、Nb₂O₅ 粉末、Ta₂O₅ 粉末和 Sb₂O₅ 粉末。将这些粉末按化学计量比称重，由此得到 {Li_{0.08}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.92}} (Nb_{0.84}Ta_{0.1}Sb_{0.06})O₃ 的组成，以有机溶剂为介质使用 ZrO₂ 球湿混 20 小时。然后，得到的共混粉末在温度 750℃ 下临时焙烧 5 小时，再进一步以有机溶剂为介质用 ZrO₂ 球湿磨 20 小时，由此可得平均粒径为约 0.5μm 的临时焙烧粉末。该粉末标记为粉末样品 B2。

然后，以有机溶剂为介质使用 ZrO₂ 球，将粉末样品 B2 湿混 20 小时，得到浆液。

此后，按照与制备样品 E1 相同的方式，向浆液中加入粘接剂和增塑剂，用刮片装置使浆液成形，将得到的粉块叠在一起，经过压力结合和辊压而得到 1.5mm 厚的板状粉块。进而，按照与制备样品 E1 相同的方式，使该粉块脱脂并经受随后的 CIP 处理。由此得到的粉块

标记为成形样品 D2。

然后，将成形样品 D2 放入加热炉后，以 200°C/h 的升温速率将温度升至 1100°C，样品在温度 1100°C 下保持 1 小时，在以 200°C/h 的降温速率将其冷却至室温后，取出多晶陶瓷体。这样，就得到了包含可由 $\{\text{Li}_{0.08}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.92}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 表示的非取向陶瓷的多晶陶瓷体(样品 C1)。

同样，在本实施例中，为了与样品 E1 至 E4 进行比较，除了焙烧条件改为不同于这些样品的制备以外，以同样的方式制备出包含与样品 E1 至 E4 有相同组成的晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体。该多晶陶瓷体标记为样品 C2。更具体而言，按照与制备样品 E1 相同的方式制备成形样品 D1，在以下条件下焙烧成形样品 D1，从而制备出样品 C2。

即，在以制备样品 E1 的相同方式将成形样品 D1 放入加热炉后，以 200°C/h 的升温速率将温度升至 1100°C，样品在温度 1100°C 下保持 1 小时。此后，样品以 200°C/h 的降温速率冷却至室温，然后取出多晶陶瓷体。这样，就得到了包含主相为 $\{\text{Li}_{0.08}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.92}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 的晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体(样品 C2)。

表 1 中所示为由此制备出的样品 E1 至 E4 和样品 C1 和 C2 的组成、是否取向、NN 粉末模板的量及焙烧条件。随便提及，在表 1 及以后提及的表 2 和表 3 中，NN 粉末模板的量是指在化学式 ABO_3 表示的目标陶瓷组成中提供给 A 位置元素的量(at%)。

表 1

样品号	组成				是否取向	NaNbO ₃ 模板的量(at%)	升温条件	最高温度条件		降温条件
	x	y	z	w				温度(°C)	时间(h)	
样品 E1	0.08	0.50	0.10	0.06	取向	5	200°C/h	1100	1	5°C/h(至 1000°C)→ 200°C/h(至室温)
样品 E2	0.08	0.50	0.10	0.06	取向	5	200°C/h(至 825°C)→ 115°C/h(至 990°C)→ 25°C/h(至 1100°C)	1100	1	5°C/h(至 1000°C)→ 200°C/h(至室温)
样品 E3	0.08	0.50	0.10	0.06	取向	5	200°C/h(至 825°C)→ 115°C/h(至 990°C)→ 25°C/h(至 1100°C)	1100	1	10°C/h(至 1000°C)→ 200°C/h(至室温)
样品 E4	0.08	0.50	0.10	0.06	取向	5	200°C/h(至 825°C)→ 115°C/h(至 990°C)→ 25°C/h(至 1100°C)	1100	1	20°C/h(至 1000°C)→ 200°C/h(至室温)
样品 C1	0.08	0.50	0.10	0.06	非取向	0	200°C/h	1100	1	200°C/h
样品 C2	0.08	0.50	0.10	0.06	取向	5	200°C/h	1100	1	200°C/h

实施例 2

本实施例为制备与实施例 1 的多晶陶瓷体具有不同组成的多晶陶瓷体的实例。在本实施例中，制备了包含晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体(样品 E5)，该晶体取向陶瓷的主相为具有化学式(1)组成的各向同性钙钛矿型化合物，其中： $x=0.04$ 、 $y=0.54$ 、 $z=0.1$ 及 $w=0.06$ ，即，由 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 表示的各向同性的钙钛矿型化合物。

在样品 E5 的制备中，首先，按照与实施例 1 的相同方式制备出各向异性形状的粉末 B(BINN5)，然后用干式研磨对该各向异性形状的粉末 B 进行研磨。

然后，使用研磨后的各向异性形状的粉末，按照与实施例 1 相同的方式制备出用作粗颗粒陶瓷粉末的各向异性形状的粉末 A(NN 粉末)。该粉末标记为粉末样品 A2。

粉末样品 A2 为板状粉末，其平均粒径为 $6\mu\text{m}$ ，纵横比约为 4-10，取向平面为伪立方 $\{100\}$ 平面。

此后，按照与实施例 1 相同的方式生产出细颗粒粉末。该粉末标记为粉末样品 B3。

按照与实施例 1 中粉末样品 B1 相同的方式制备出粉末样品 B3，除了将 Na_2CO_3 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Li_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末和 Sb_2O_5 粉末混合而得到的目标陶瓷的组成为 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 。粉末样品 B3 为平均粒径为约 $0.5\mu\text{m}$ 的临时焙烧粉末(细颗粒粉末)。

然后，与实施例 1 类似，将粉末样品 A2 和粉末样品 B3 按化学计量比进行称重，由此得到以下的目标组成 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ ，并形成浆液，使该浆液成形并脱脂后生成一种粉块(成形体)。浆液的制备、成形和脱脂的实施过程与实施例 1 的方式相同。由此得到的粉块标记为成形样品 D3。

将成形样品 D3 放入加热炉后, 以 200°C/h 的升温速率将温度升至 1125°C(升温过程), 将样品在此温度 1125°C 下保持 1 小时(第一保持过程), 然后以 5°C/h 的降温速率冷却至温度 1000°C(冷却过程)。进一步, 将样品以 200°C/h 的降温速率冷却至室温, 然后取出多晶陶瓷体。

这样, 就得到了多晶陶瓷体(样品 E5), 该多晶陶瓷体包含主相为 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 的晶体取向陶瓷。

在本实施例中, 将焙烧条件改为与样品 E5 的不同, 其它制备方式与样品 E5 的保持一样, 由此制备出与样品 E5 有相同组成的多晶陶瓷体。该多晶陶瓷体标记为样品 E6。更具体而言, 以制备 E5 的相同方式制备出上述成形样品 D3, 并在以下条件下焙烧成形样品 D3, 从而制备出样品 E6。

即, 将得到的成形样品 D3 放入加热炉中, 升高温度至 1125°C。在该段时间里, 以 200°C/h 的升温速率将温度升至 920°C, 以 65°C/h 的升温速率将温度升至 1040°C, 继续以 12°C/h 的升温速率将温度升至 1125°C。同时, 在升温过程中控制升温速, 以使成形样品 D3 的收缩以约为 0.0005%/秒或更低的线性收缩率发生(这样在可使烧结发生的温度范围内得到恒定速率的收缩因子)。

此后, 按照与制备样品 E5 时的相同方式完成第一保持过程和冷却过程, 然后冷却至室温, 由此, 制备出了包含与试样 E5 有相同组成的晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体(样品 E6)。

同样, 在本实施例中, 为了与试样 E5 和 E6 进行比较, 只使用平均粒径为约 0.5 μm 的临时焙烧粉末来制备与样品 E5 和 E6 有相同组成的多晶陶瓷体。该多晶陶瓷体标记为样品 C3。制备样品 C3 时, 由于没有使用制备样品 E5 至 E6 时作为模板使用的粗颗粒陶瓷粉末, 所以样品 C3 为非取向体。

即, 在样品 C3 的制备中, 按照与实施例 1 中制备样品 C1 的相

同方式首先制备出临时焙烧粉末。该焙烧粉标记为粉末样品 B4。制备粉末样品 B4 的方式与制备粉末样品 B2 相同，除了将纯度各为 99.99%或更高的 Na_2CO_3 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Li_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末和 Sb_2O_5 粉末按化学计量比混合，所得到的目标陶瓷的组成为 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 。粉末样品 B4 为平均粒径约 $0.5\mu\text{m}$ 的临时焙烧粉末。

进一步，按照与制备样品 C1 的相同方式，用粉末样品 B4 制备出浆液，向浆液中加入粘接剂和增塑剂并混合，再用刮片装置使浆液成形。将得到的粉块叠在一起，经过压力结合和辊压而得到 1.5mm 厚的板状粉块，使该粉块脱脂并经受随后的 CIP 处理。由此得到的粉块标记为成形样品 D4。

然后，将成形样品 D4 放入加热炉后，以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率将温度升至 1125°C ，将样品在温度 1125°C 下保持 1 小时，在以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率冷却至室温后，取出多晶陶瓷体。这样，就得到了包含可由 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 表示的非取向陶瓷的多晶陶瓷体(样品 C3)。

同样，在本实施例中，为了与样品 E5 和 E6 进行比较，除了焙烧条件改为不同于这些样品的制备以外，以同样的方式制备出包含与 E5 和 E6 有相同组成的晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体。该多晶陶瓷体标记为样品 C4。更具体而言，以制备 E5 和 E6 时的相同方式制备成形样品 D3，在以下条件下焙烧成形样品 D3，从而制备出样品 C4。

即，以制备样品 E5 的相同方式，将成形样品 D3 放入加热炉，以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率将温度升至 1125°C ，将样品在温度 1125°C 下保持 1 小时。此后，以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率将其冷却至室温，然后取出多晶陶瓷体。这样，就得到了包含以 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 为主相的晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体(样品 C4)。

以下表 2 中所示为由此制备的样品 E5 和 E6 和样品 C3 和 C4 的

组成、是否取向、NN 粉末模板的量及焙烧条件等。

进一步,在本实施例中,制备了包含晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体(样品 E7),该晶体取向陶瓷的主相为具有化学式(1)的组成的各向同性钙钛矿型化合物,其中 $x=0.04$ 、 $y=0.5$ 、 $z=0.1$ 及 $w=0.04$,即,是可表示为 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 的各向同性的钙钛矿型化合物。

在样品 E7 的制备中,首先制备出粗颗粒陶瓷粉末(各向异性形状的粉末 A; NN 粉末)。就粗颗粒陶瓷粉末而言,制备与实施例 1 中粉末样品 A1 相同的粉末。

然后,按照与实施例 1 中的相同方式制备细颗粒粉末。该粉末标记为粉末样品 B5。

按照与实施例 1 中粉末样品 B1 的相同方式制备粉末样品 B5,除了将 Na_2CO_3 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Li_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末和 Sb_2O_5 粉末按化学计量比混合得到以下的目标陶瓷的组成 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 。粉末样品 B5 为平均粒径约 $0.5\mu\text{m}$ 的临时焙烧粉末(细颗粒粉末)。

然后,与实施例 1 类似,按化学计量比称重粉末样品 A1 和粉末样品 B5,得到目标组成 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$,并形成浆液,使该浆液成形并脱脂后生成粉块。浆液的制备、成形和脱脂的实施过程与实施例 1 的方式相同。由此得到的粉块标记为成形样品 D5。

然后,将获得的成形样品 D5 放入加热炉,将温度升至 1125°C (升温过程)。在该段时间里,以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率将温度升至 955°C ,以 $46^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率将温度升至 1069°C ,继续以 $9^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率将温度升至 1125°C 。同时,在升温过程中控制升温速率,以使成形样品 D1 的收缩以约为 $0.0005\%/秒$ 或更低的线性收缩率发生。进一步,因受热引起的粉块(成形样品 D5)收缩几乎以恒定的线性收缩速率发

生，其温度范围为从比最高温度 $T_1(1115)^\circ\text{C}$ 低 50°C 的温度至 $T_1^\circ\text{C}$ ，在本实施例中，温度范围为 1069°C - 1115°C 。因此，将样品在温度 1115°C 下保持 1 小时(第一保持过程)，然后以 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率冷却至 1000°C (冷却过程)。进一步，将样品以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率冷却至室温，然后取出多晶陶瓷体。

这样，就得到了多晶陶瓷体(样品 E7)，该多晶陶瓷体包含主相为 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 的晶体取向陶瓷。

在本实施例中，为了与样品 E7 进行比较，只使用平均粒径为约 $0.5\mu\text{m}$ 的临时焙烧粉末来制备与样品 E7 有相同组成的多晶陶瓷体。该多晶陶瓷体标记为样品 C5。制备样品 C5 时没有使用制备样品 E7 时作为模板使用的粗颗粒陶瓷粉末，所以样品 C5 为非取向体。

即，在样品 C5 的制备中，按照与实施例 1 中制备样品 C1 的相同方式，首先制备临时焙烧粉末。该焙烧粉标记为粉末样品 B6。生产粉末样品 B6 的方式与粉末样品 B2 的相同，除了将纯度各为 99.99% 或更高的 Na_2CO_3 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Li_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末和 Sb_2O_5 粉末按化学计量比混合，而得到 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 的目标陶瓷组成。粉末样品 B6 为平均粒径约 $0.5\mu\text{m}$ 的临时焙烧粉末。

进一步，按照与制备样品 C1 相同的方式，用粉末样品 B6 制备浆液，向浆液中加入粘接剂和增塑剂并混合，用刮片装置使浆液成形。将得到的粉块叠在一起，经过压力结合和辊压而得到 1.5mm 厚的板状粉块，使该粉块脱脂并经受随后的 CIP 处理。由此得到的粉块标记为成形样品 D6。

然后，将成形样品 D6 放入加热炉后，以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率将温度升至 1115°C ，样品在温度 1115°C 下保持 1 小时，在以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率将其冷却至室温后，取出多晶陶瓷体。这样，就得到了包含可由 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 表示的非取向陶瓷的多

晶陶瓷体(样品 C5)。

同样, 在本实施例中, 为了与样品 E7 进行比较, 除了焙烧条件改为不同于样品 E7 的制备以外, 以同样的方式制备出包含与 E7 有相同组成的晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体。该多晶陶瓷体标记为样品 C6。更具体而言, 以制备样品 E7 时的相同方式制备成形样品 D5, 在以下条件下焙烧成形样品 D5, 从而制备出样品 C6。

即, 以制备样品 E7 的相同方式, 将成形样品 D5 放入加热炉后, 以 200°C/h 的升温速率将温度升至 1115°C, 样品在温度 1115°C 下保持 1 小时。此后, 将样品以 200°C/h 的降温速率冷却至室温, 然后取出多晶陶瓷体。这样, 就得到了包含主相为 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 的晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体(样品 C6)。

以下表 2 中所示为由此制备的样品 E7 及样品 C5 和 C6 的组成、是否取向、NN 粉末模板的量及焙烧条件。

表 2

样品号	组成				是否取向	NaNbO ₃ 模板的量(at%)	升温条件	最高温度条件		降温条件
	x	y	z	w				温度(°C)	时间(h)	
样品 E5	0.04	0.54	0.46	0.06	取向	5	200°C/h	1125	1	5°C/h(至 1000°C)→ 200°C/h(至室温)
样品 E6	0.04	0.54	0.46	0.06	取向	5	200°C/h(至 920°C)→ 65°C/h(至 1040°C)→ 12°C/h(至 1125°C)	1125	1	5°C/h(至 1000°C)→ 200°C/h(至室温)
样品 C3	0.04	0.54	0.46	0.06	非取向	0	200°C/h	1125	1	200°C/h
样品 C4	0.04	0.54	0.46	0.06	取向	5	200°C/h	1125	1	200°C/h
样品 E7	0.04	0.50	0.10	0.04	取向	5	200°C/h(至 955°C)→ 46°C/h(至 1069°C)→ 9°C/h(至 1115°C)	1115	1	5°C/h(至 1000°C)→ 200°C/h(至室温)
样品 C5	0.04	0.50	0.10	0.04	非取向	0	200°C/h	1115	1	200°C/h
样品 C6	0.04	0.50	0.10	0.04	取向	5	200°C/h	1115	1	200°C/h

实施例 3

本实施例为生产具有与实施例 1 和实施例 2 的多晶陶瓷体不同组成的多晶陶瓷体的实例。在本实施例中，制备了包含晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体(样品 E8)，该晶体取向陶瓷的主相为具有化学式(1)组成的各向同性钙钛矿型化合物，其中： $x=0.02$ 、 $y=0.5$ 、 $z=0$ 及 $w=0.06$ ，即，由 $\{\text{Li}_{0.02}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.98}\}(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 表示的各向同性的钙钛矿型化合物。

在样品 E8 的制备中，首先制备粗颗粒陶瓷粉末(各向异性形状的粉末 A；NN 粉末)。对该粗颗粒陶瓷粉末而言，制备与实施例 1 中粉末样品 A1 相同的粉末。

然后，将粉末样品 A1、NN 粉末、KN 粉末、LS(LiSbO₃)粉末和 NS(NaSbO₃)粉末按化学计量比称重，得到目标组成 $\{\text{Li}_{0.02}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.98}\}(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ ，并形成浆液，使该浆液成形并脱脂后生成粉块。浆液的制备、成形和脱脂的实施过程与实施例 1 的方式相同。由此得到的粉块标记为成形样品 D7。十分巧合，这些使用的 NN 粉末、KN 粉末、LS(LiSbO₃)粉末和 NS(NaSbO₃)粉末的平均粒径全都为约 0.5 μm 。

将成形样品 D7 放入加热炉后，以 200 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率将温度升至 1125 $^{\circ}\text{C}$ (升温过程)，样品在温度 1125 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 1 小时(第一保持过程)，然后以 200 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的降温速率冷却至 1100 $^{\circ}\text{C}$ (冷却过程)，在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 5 小时(第二保持过程)。进一步使样品以 200 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的降温速率冷却至室温，然后取出多晶陶瓷体。

这样，就得到了多晶陶瓷体(样品 E8)，该多晶陶瓷体包含主相为 $\{\text{Li}_{0.02}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.98}\}(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 的晶体取向陶瓷。

在本实施例中，为了与样品 E8 进行比较，只使用平均粒径为约 0.5 μm 的临时焙烧粉末来制备与样品 E8 有相同组成的多晶陶瓷体。该多晶陶瓷体标记为样品 C7。制备产样品 C7 时，没有使用制备样品 E8 时作为模板使用的粗颗粒陶瓷粉末，所以样品 C7 为非取向体。

即,在样品 C7 的制备中,制备纯度各为 99.99%或以上的 Na_2CO_3 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Li_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末和 Sb_2O_5 粉末,将这些粉末按化学计量比进行混合,得到目标陶瓷的组成为 $\{\text{Li}_{0.02}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.98}\}(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 。以有机溶剂为介质,通过使用 ZrO_2 球湿混 20 小时来实施混合。对得到的混合粉末按照与实施例 1 相同的方式在 750°C 下临时焙烧 5 小时,另外以有机溶剂为介质使用 ZrO_2 球湿磨 20 小时,由此得到平均粒径为约 $0.5\mu\text{m}$ 的临时焙烧粉末(细颗粒粉末)。该粉末标记为粉末样品 B8。

进一步,以实施例 1 中制备样品 C1 的相同方式,用粉末样品 B8 制备浆液,向浆液中加入粘接剂和增塑剂并混合,用刮片装置使浆液成形。将得到的粉块叠在一起,经过压力结合和辊压而得到 1.5mm 厚的板状粉块,使该粉块脱脂并经受随后的 CIP 处理。由此得到的粉块标记为成形样品 D8。

然后,将成形样品 D8 放入加热炉后,以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率将温度升至 1100°C ,样品在温度 1100°C 下保持 1 小时,以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率冷却至室温后,取出多晶陶瓷体。这样,就得到了包含可由 $\{\text{Li}_{0.02}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.98}\}(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 表示的非取向陶瓷的多晶陶瓷体(样品 C7)。

同样,在本实施例中,为了与样品 E8 进行比较,除了焙烧条件改为不同于样品 E8 的制备以外,以同样的方式制备出两种包含与 E8 有相同组成的晶体取向陶瓷多晶陶瓷体。这些多晶陶瓷体分别标记为样品 C8 和样品 C9。更具体而言,以制备 E8 时的相同方式制备成形样品 D7,在以下条件下焙烧成形样品 D7,从而制备出样品 C8 和样品 C9。

即,在样品 C8 的制备中,制备成形样品 D7,然后将其放入加热炉中,以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率将温度升至 1100°C ,样品在温度 1100°C 下保持 1 小时,在以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率冷却至室温后,取出多晶陶

瓷体。这样，就得到了包含以 $\{\text{Li}_{0.02}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.98}\}(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ 为主相的晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体(样品 C8)。

样品 C9 在与制备样品 C8 的相同条件下制备，除了在制备样品 C8 时焙烧是在最高保温温度为 1125℃下进行。

以下表 3 中所示为由此制备的样品 E8 和样品 C7 至 C9 的组成、是否取向、NN 粉末模板含量及焙烧条件。

同样，在本实施例中，制备与实施例 2 中的样品 E7 具有相同组成的多晶陶瓷体，即，包含晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体，该晶体取向陶瓷的主相为可由 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 表示的各向同性钙钛矿型化合物，其中该多晶陶瓷体为加有 Ag_2O 为添加剂的多晶陶瓷体。该多晶陶瓷体标记为样品 E9。

在样品 E9 的制备中，首先制备粗颗粒陶瓷粉末(各向异性形状的粉末 A; NN 粉末)。对该粗颗粒陶瓷粉末而言，制备与实施例 1 中粉末样品 A1 相同的粉末。

同时，制备用于样品 E7 制备中的粉末样品 B5，以作为细颗粒粉末。

然后，按照与实施例 1 中相同的方式，将粉末样品 A1 和粉末样品 B5 按化学计量比混合，得到目标组成 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 。进一步加入添加剂 Ag_2O 并进行混合，使加入的 Ag 的量为目标组成 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 的 1 摩尔%。此后，按照与实施例 1 中的相同方式，使得到的混合粉末形成浆液，使浆液成形并脱脂后生成粉块。由此得到的粉块标记为成形样品 D9。

将成形样品 D9 放入加热炉后，以 200℃/h 的升温速率将温度升至 1125℃(升温过程)，将样品在该温度 1125℃下保持 5 小时(第一保持过程)，然后以 200℃/h 的降温速率冷却至 1100℃(冷却过程)，在温度 1100℃下保持 10 小时(第二保持过程)。进一步以 200℃/h 的降温速

率将样品冷却至室温，然后取出多晶陶瓷体。

这样，就得到了加有添加剂 Ag_2O 、包含主相为 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 的晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体(样品 E9)。

在本实施例中，为了与样品 E9 进行比较，只使用平均粒径为约 $0.5\mu\text{m}$ 的临时焙烧粉末来制备与样品 E9 有相同组成、其中掺合有添加剂 Ag_2O 的多晶陶瓷体。该多晶陶瓷体标记为样品 C10。制备样品 C10 时没有使用制备样品 E9 时作为模板使用的粗颗粒陶瓷粉末，所以样品 C10 为非取向体。

即，在样品 C10 的制备中，按照与实施例 2 中制备样品 C5 的相同方式，首先制备粉末样品 B6 作为临时焙烧粉。然后将 Ag_2O 作为添加剂加入到粉末样品 B6 中并进行混合，使加入 Ag 的量为目标组成 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 的 1 摩尔%。

进一步，按照与实施例 1 中制备样品 C1 的相同方式，用加有添加剂的粉末样品 B6 制备浆液，向浆液中加入粘接剂和增塑剂并混合，用刮片装置使浆液成形。将得到的粉块叠在一起，经过压力结合和辊压而得到 1.5mm 厚的板状粉块，使该粉块脱脂并经受随后的 CIP 处理。由此得到的粉块标作成形样品 D10。

然后，将成形样品 D10 放入加热炉中，以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率将温度升至 1100°C ，样品在温度 1100°C 下保持 1 小时，在以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率将样品冷却至室温后，取出多晶陶瓷体。

这样，就得到了加入有添加剂 Ag_2O 、包含可由 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 表示的非取向陶瓷的多晶陶瓷体(样品 C10)。

同样，在本实施例中，为了与样品 E9 进行比较，除了焙烧条件改为不同于样品 E9 的制备以外，以相同的方式制备出两个包含与 E9 有相同组成、其中掺合有添加剂 Ag_2O 的晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体。这些多晶陶瓷体分别标记为样品 C11 和样品 C12。更具体而言，以生产 E9 时的相同方式制备成形样品 D9，在以下条件下焙烧成形样品

D9, 从而制备出样品 C11 和样品 C12。

即, 在样品 C11 的生产中, 制备成形样品 D9, 然后将其放入加热炉中, 以 200°C/h 的升温速率将温度升至 1100°C, 将样品在温度 1100°C 下保持 1 小时, 在以 200°C/h 的降温速率将样品冷却至室温后, 取出多晶陶瓷体。这样, 就得到了加入有添加剂 Ag_2O 、包含主相为 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ 的晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体 (样品 C11)。

样品 C12 在制备样品 C11 的相同焙烧条件下制备, 除了在制备样品 C8(?)中, 焙烧在最高保温温度为 1135°C、最高保温温度下的保持时间为 5 小时下进行。

以下表 3 中所示为由此制备的样品 E9 和样品 C10 至 C12 的组成、是否取向、NN 粉末模板含量及焙烧条件。

表 3

样品号	组成				添加剂	是否取向	NaNbO ₃ 模板的量(at%)	升温条件	最高温度条件		降温条件
	x	y	z	w					温度(°C)	时间(h)	
样品 E8	0.02	0.50	0.00	0.06	-	取向	5	200°C/h	1125	1	5°C/h(至 1100°C)→ 在 1100°C 下 5 小时 200°C/h(至室温)
样品 C7	0.02	0.50	0.00	0.06	-	非取向	0	200°C/h	1100	1	200°C/h
样品 C8	0.02	0.50	0.00	0.06	-	取向	5	200°C/h	1100	1	200°C/h
样品 C9	0.02	0.50	0.00	0.06	-	取向	5	200°C/h	1125	1	200°C/h
样品 E9	0.04	0.50	0.10	0.04	Ag ₂ O	取向	5	200°C/h	1125	5	200°C/h(至 1100°C)→ 在 1100°C 下 10 小时 →200°C/h(至室温)
样品 C10	0.04	0.50	0.10	0.04	Ag ₂ O	非取向	0	200°C/h	1100	1	200°C/h
样品 C11	0.04	0.50	0.10	0.04	Ag ₂ O	取向	5	200°C/h	1100	1	200°C/h
样品 C12	0.04	0.50	0.10	0.04	Ag ₂ O	取向	5	200°C/h	1135	5	200°C/h

实施例 4

本实施例为制备与实施例 1 至实施例 3 的多晶陶瓷体具有不同组成的多晶陶瓷体的实例,该多晶陶瓷体中加入有 MnO_2 作为添加剂。即,在本实施例中,制备了包含晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体(样品 E10),该晶体取向陶瓷的主相为具有化学式(1)组成的各向同性钙钛矿型化合物,其中: $x=0.065$ 、 $y=0.55$ 、 $z=0.09$ 及 $w=0.08$, 即,由 $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3$ 表示的各向同性的钙钛矿型化合物。

在样品 E10 的制备中,首先制备粗颗粒陶瓷粉末(各向异性形状的粉末 A; NN 粉末)。对该粗颗粒陶瓷粉末而言,制备与实施例 1 中粉末样品 A1 相同的粉末。

然后,按照与实施例 1 中相同的方式制备细颗粒粉末。该细颗粒粉末标记为粉末样品 B7。

按照与实施例 1 中制备粉末样品 B1 的相同方式制备样品 B7,除了将 Na_2CO_3 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Li_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末和 Sb_2O_5 粉末混合,得到 $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3$ 的目标陶瓷组成,加入添加剂 MnO_2 并混合,使加入 Mn 的量为目标组成 $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3$ 的 0.05 摩尔%。粉末样品 B7 为平均粒径约 $0.5\mu\text{m}$ 的临时焙烧粉末(细颗粒粉末)。

然后,与实施例 1 类似,按化学计量比称重粉末样品 A1 和粉末样品 B7,得到不包括 MnO_2 加入部分的 $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3$ 的目标组成,并形成浆液,使浆液成形并脱脂后生成粉块。浆液的制备、成形和脱脂的实施过程与实施例 1 的方式相同。由此得到的粉块标记为型样品 D11。

将成形样品 D9 放入加热炉后,以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率将温度升至 1105°C (升温过程),样品在温度 1105°C 下保持 5 小时(第一保持过程),然后以 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率使其冷却至 1000°C (冷却过程)。进一步,

将样品以 200°C/h 的降温速率冷却至室温，然后取出多晶陶瓷体。

这样，就得到了加入有添加剂 (MnO_2)、包含主相为 $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3$ 的晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体(样品 E10)。

在本实施例中，在将焙烧条件改为与样品 E10 的制备不同，而其它制备方式与样品 E10 保持一样的条件下制备出具有与 E10 相同组成的多晶陶瓷体。该样品标记为样品 E11。

更具体而言，按照与制备样品 E10 相同的方式制备成形样品 D11，在以下条件下焙烧成形样品 D11，从而制备出样品 E11。

即，将成形样品 D11 放入加热炉中，将温度升至 1105°C。在该段时间里，以 200°C/h 的升温速率将温度升至 900°C，以 45°C/h 的升温速率将温度升至 1020°C，继续以 9°C/h 的升温速率将温度升至 1105°C，同时，在升温过程中控制升温速率，以使成形样品 D11 的收缩以约为 0.0005%/秒或更低的线性收缩率发生(这样在可使烧结发生的温度范围内得到恒定速率的收缩因子)。

此后，按照与生产样品 E10 时的相同方式实施第一保持过程和冷却过程，由此制备出包含与 E10 有相同组成的主相的晶体取向陶瓷的多晶陶瓷体(样品 E11)。

同样，在本实施例中，为了与样品 E10 和 E11 进行比较，只使用平均粒径为约 0.5 μm 的临时焙烧粉末来制备与样品 E10 和 E11 有相同组成的多晶陶瓷体。该多晶陶瓷体标记为样品 C13。在制备样品 C13 时，没有使用制备样品 E10 和 E11 时作为模板使用的粗颗粒陶瓷粉末，所以样品 C13 为非取向体。

即，在样品 C13 的制备中，按照与实施例 1 中制备样品 C1 的相同方式首先制备出临时焙烧粉末。该样品标记为粉末样品 B9。

制备粉末样品 B9 的方式与实施例 1 中制备粉末样品 B2 的一样，除了将纯度各为 99.99%或以上的 Na_2CO_3 粉末、 K_2CO_3 粉末、 Li_2CO_3

粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末和 Sb_2O_5 粉末按化学计量比混合，得到 $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3$ 的目标陶瓷组成，和加入添加剂 MnO_2 并混合，使得加入 Mn 的量为目标组成 $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3$ 的 0.05 摩尔%。粉末样品 B9 为平均粒径为约 $0.5\mu\text{m}$ 的临时焙烧粉末。

进一步，按照与实施例 1 中制备样品 C1 相同的方式，用粉末样品 B9 制备浆液，向浆液中加入粘接剂和增塑剂并混合，用刮片装置使浆液成形。将得到的粉块叠在一起，经过压力结合和辊压而得到 1.5mm 厚的板状粉块，使该粉块脱脂并经受随后的 CIP 处理。由此得到的粉块标记为成形样品 D12。

然后，将成形样品 D12 放入加热炉后，以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率将温度升至 1105°C ，样品在温度 1105°C 下保持 5 小时，在以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率将其冷却至室温后，取出多晶陶瓷体。这样，就得到了包含非取向陶瓷的多晶陶瓷体(样品 C13)，该非取向陶瓷为加入有添加剂(MnO_2)、其主相为可由 $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3$ 表示的陶瓷。

同样，在本实施例中，为了与样品 E10 和 E11 进行比较，除了焙烧条件改为不同于这些样品的制备，以同样的方式制备出多晶陶瓷体，该多晶陶瓷体包含与 E10 和 E11 有相同组成的晶体取向陶瓷。该多晶陶瓷体标记为样品 C14。

更具体而言，以制备 E10 和 E11 时的相同方式制备成形样品 D11，在以下条件下焙烧成形样品 D11，从而制备出样品 C14。

即，按照与制备样品 E10 的相同方式，将成形样品 D11 放入加热炉中，以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率将温度升至 1105°C ，样品在 1105°C 下保持 5 小时。此后，将样品以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率冷却至室温，然后取出多晶陶瓷体。这样，就得到加入有添加剂(MnO_2)、包含主相为 $\{\text{Li}_{0.065}(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.55})_{0.935}\}(\text{Nb}_{0.83}\text{Ta}_{0.09}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3$ 的晶体取向陶瓷的多晶

陶瓷体(样品 C14)。

以下表 4 中所示为由此制备的样品 E10 和 E11 及样品 C13 和 C14 的组成、是否取向、NN 粉末模板的量及焙烧条件。

表 4

样品号	组成				添加剂	是否取向	NaNbO ₃ 模板的量 (at%)	升温条件	最高温度条件		降温条件
	x	y	z	w					温度(°C)	时间(h)	
样品 E10	0.065	0.55	0.09	0.08	MnO ₂	取向	5	200°C/h	1105	5	5°C/h(至 1000°C)→ 200°C/h(至室温)
样品 E11	0.065	0.55	0.09	0.08	MnO ₂	取向	5	200°C/h(至 900°C)→ 65°C/h(至 1020°C)→ 12°C/h(至 1105°C)	1105	5	5°C/h(至 1000°C)→ 200°C/h(至室温)
样品 C13	0.065	0.55	0.09	0.08	MnO ₂	非取向	0	200°C/h	1105	5	200°C/h
样品 C14	0.065	0.55	0.09	0.08	MnO ₂	取向	5	200°C/h	1105	5	200°C/h

测试例

在本测试例中,对实施例 1-4 中制备的多晶陶瓷体(样品 E1-E11 和样品 C1-C14)的性能进行测试。

[堆密度]

每个样品(样品 E1-E11 和样品 C1-C14)的堆密度通过以下方法来测量。

测量每个样品干燥时的重量(干重)。然后,将每个样品浸入水中,待每个样品的开口空隙部分被水浸渍透后,测量每个样品的重量(湿重)。由湿重与干重的差计算出每个样品中存在的开口空隙的体积。同时,以阿基米德法测量出每个样品减去开口空隙部分后的体积。这样,通过用每个样品的干重除以全部体积(开口空隙的体积和除去开口空隙后部分的体积之和)来计算出每个样品的堆密度。

得到的结果如表 5 中所示。

[平均取向度]

根据 Lotgering 方法, {100} 平面的平均取向度 $F(100)$ 是对每个样品(样品 E1 至样品 E11、样品 C1 至样品 C3、样品 C5 至样品 C10 及样品 C13)平行于狭带(tape)平面的平面测量而得到的。平均取向度 F 用数学公式 1 计算。

得到的结果如表 5 中所示。

[压电性能 d_{31}]

压电畸变常数(d_{31})是一项对每个样品都测试的压电性能(样品 E1、E2、E5 至 E9 和 E11 及样品 C1、C3、C5、C7、C10 和 C13)。

在压电性能测量中,通过对每个样品进行切割、抛光和机加工而制成盘形样品,该样品厚度为 0.4-0.7mm,直径为 8-11mm,上、下平面与狭带平面平行。然后,在上、下平面形成 Au 电极,在垂直方

向施加极化处理后,在室温下通过谐振-反谐振方法测得压电常数 d_{31} 。

得到的结果如表 5 中所示。

表 5

样品号	堆密度(g/cm ³)	(100)面取向度(%)	压电性能 d ₃₁ (pm/V)
样品 E1	4.70	89	75
样品 E2	4.76	86	81
样品 E3	4.73	84	
样品 E4	4.68	84	
样品 C1	4.72	0	66
样品 C2	4.55	87	
样品 E5	4.70	73	135
样品 E6	4.76	71	138
样品 C3	4.73	0	114
样品 C4	4.59		
样品 E7	4.71	84	121
样品 C5	4.70	0	96
样品 C6	4.48	85	
样品 E8	4.51	82	99
样品 C7	4.47	0	67
样品 C8	4.37	82	
样品 C9	4.41	82	
样品 E9	4.76	93	132
样品 C10	4.74	0	113
样品 C11	4.14		
样品 C12	4.6		
样品 E10	4.69	91	
样品 E11	4.72	90	99
样品 C13	4.72	0	84
样品 C14	4.49		

从表 5 中样品 C1 和样品 C2、样品 C3 和样品 C4、样品 C5 和样品 C6、样品 7 和样品 C8、样品 C10 和样品 C11、以及样品 C13 和样品 14 之间的对比可以看出,在相同焙烧条件下得到的非取向体与取向体的密度差异非常大,与相同焙烧条件下得到的非取向体相比,取

向体的密度比较小。这被认为是由于在制备取向体时采用了彼此平均粒径不同的粗颗粒陶瓷粉末和细颗粒粉末作为原料。

另一方面,举例来说,从样品 E1 和样品 C2、样品 E5 和样品 C4、以及样品 E10 和样品 C14 之间的比较可以看出,在冷却过程中以慢速如 40°C/h 或更低的降温速率冷却时,密度会极大增加。

同样,从样品 E2 至样品 E4 的结果可以看出,当降温速率变慢时,密度可显著增加。

进一步,从样品 E1 和样品 E2、样品 E5 和样品 E6、以及样品 E10 和样品 E11 之间的比较可以看出,通过控制升温过程中的升温速度,例如,使粉块的收缩在线性收缩率为 25%/h 或更低发生时,多晶陶瓷体的密度会极大增强。

此外,从样品 E2 至 E4 和样品 C2、样品 E6 和样品 C4、样品 E7 和样品 C6、以及样品 E11 和样品 C14 之间的比较可以看出,同时控制升温速度和降温速度时,多晶陶瓷体的密度会得到更大提升。

对于评价压电性能样品来说,从表 5 中可以看出,通过排列晶面,可进一步提高压电性能。

同时,在本测试例中,通过使用超声图像仪(SAT)对样品 E7、样品 C5 和样品 C6 三种多晶体的多晶陶瓷体内部空隙状态进行检查。得到的结果如图 1 至 3 中所示。十分巧合,用于 SAT 观察的每个样品的外径都为 8.5mm。

从图 2 和图 3 可以看出,通过使用彼此粒径不同的粗颗粒陶瓷粉末和细颗粒粉末而制备的包含晶体取向陶瓷的样品 C6 中(图 3)与包括使用粒径几乎一致的原料粉末而制备的非取向体样品 C5(图 2)相比,可观察到许多空隙。另一方面,在通过如上所述控制升温速度和降温速度而制备的样品 E7 中,虽然如样品 C3 中的情况而使用了彼此粒径不同的粗颗粒陶瓷粉末和细颗粒粉末来制备晶体陶瓷体,但是与样品 C2 类似,很难观察到空隙。

如前述几页所验证的，根据本测试例，通过在热处理步骤中实施如上所述温度控制，可抑制获得的多晶陶瓷体中空隙的生成，并可获得高密度的多晶陶瓷体。

图 1

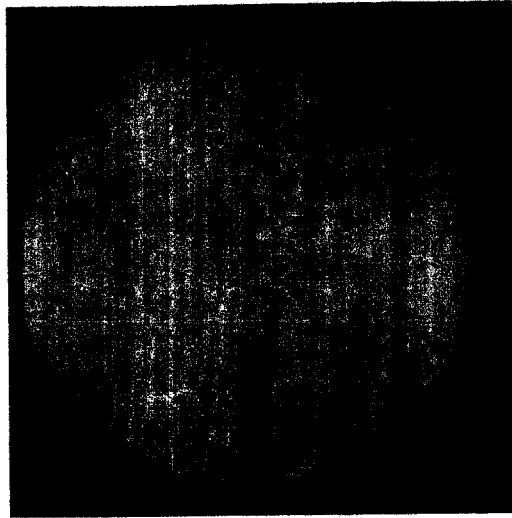


图 2

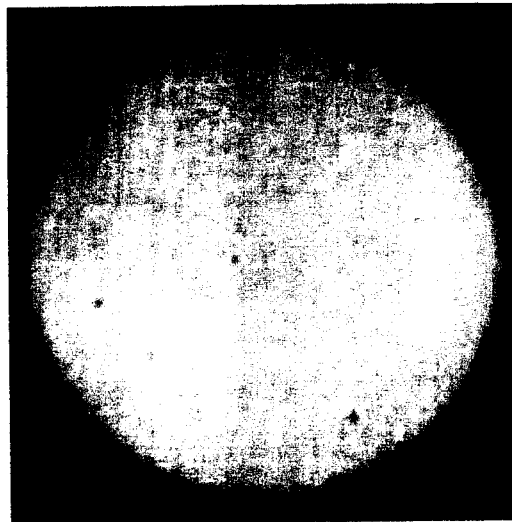


图 3

