

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C04B 35/495 (2006.01)

C04B 35/499 (2006.01)

H01L 41/187 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480011585.1

[45] 授权公告日 2007年9月19日

[11] 授权公告号 CN 100337980C

[22] 申请日 2004.5.28

[21] 申请号 200480011585.1

[30] 优先权

[32] 2003.5.29 [33] JP [31] 153426/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/007392 2004.5.28

[87] 国际公布 WO2004/106264 日 2004.12.9

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.28

[73] 专利权人 日本特殊陶业株式会社

地址 日本爱知县

[72] 发明人 山崎正人 伊藤浩平 山际胜也

冲村康之 光冈健 大林和重

[56] 参考文献

JP11-228225A 1999.8.24

JP2001-240471A 2001.9.4

审查员 史 惠

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 3 页 说明书 24 页 附图 1 页

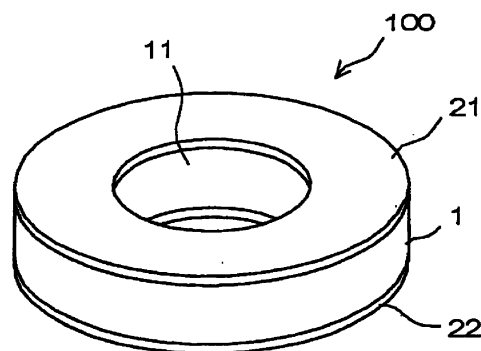
[54] 发明名称

压电陶瓷组合物以及含该组合物的压电元件

[57] 摘要

本发明的目的是提供一种基本上不含铅的压电陶瓷组合物，其具有优良的压电性能，且具有高的耐热性；和提供一种包括所述组合物的压电元件。该压电陶瓷组合物含 M1 (二价金属元素，或在形式上等同于二价金属元素的金属元素组合)；M2 (四价金属元素，或形式上等同于四价金属元素的金属元素组合)；和 M3 (助烧结组分的金属元素)，其中，当这些金属元素构成通式 $[(1/2)aK_2O - (1/2)bNa_2O - cM1O - (1/2)dNb_2O_5 - eM2O_2]$ 时，通式中的 a、b、c、d 和 e 满足以下关系： $0 < a < 0.5$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.11$ 、 $0.4 < d < 0.56$ 、 $0 < e < 0.12$ 、 $0.4 < a + b + c \leq 0.5$ ，且 $a + b + c + d + e = 1$ ；当折合成对应氧化物后 K、Na、Nb、M1 和 M2 的总量为 100 质量份时，折合成 M3 氧化物后 M3 的量不大于 5 质量份。所述压电元件包括由所述压电陶瓷组合

物形成的压电构件，和一对与压电构件接触的电极。



1. 一种压电陶瓷组合物，特征在于含有：

金属元素 K；

5 金属元素 Na；

金属元素 Nb；

M1，其表示二价金属元素，或在形式上等同于二价金属元素的金属元素组合；

10 M2，其表示四价金属元素，或在形式上等同于四价金属元素的金属元素组合；

M3，其表示助烧结组分的金属元素，且其为 Fe、Co、Ni、Mg、Zn 和 Cu 中的至少一种；和

15 非金属元素 O，其中当 K、Na、Nb、M1 和 M2 构成通式 $[(1/2)aK_2O-(1/2)bNa_2O-cM1O-(1/2)dNb_2O_5-eM2O_2]$ 时，通式中的 a、b、c、d 和 e 满足以下关系：

$$0.2 \leq a < 0.5,$$

$$0 < b \leq 0.25,$$

$$0 < c < 0.11,$$

$$0.4 < d < 0.56,$$

20 $0 < e < 0.12,$

$$0.4 < a+b+c \leq 0.5, \text{ 且}$$

$a+b+c+d+e=1$ ；当折合成对应氧化物后 K、Na、Nb、M1 和 M2 的总量为 100 质量份时，折合成 M3 氧化物后 M3 的量为不大于 5 质量份。

25 2. 如权利要求 1 所述的压电陶瓷组合物，其中，当折合成对应氧化物后 K、Na、Nb、M1 和 M2 的总量为 100 质量份时，折合成 M3 氧化物后 M3 的量不小于 0.1 质量份。

30 3. 如权利要求 1 或 2 所述的压电陶瓷组合物，其中 M1 是 Ca、Sr、Ba、 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})$ 和 $(Bi_{0.5}K_{0.5})$ 中的至少一种。

4. 如权利要求 1~3 中任一项所述的压电陶瓷组合物, 其中 M2 是 Ti、Zr 和 Sn 中的至少一种。

5. 如权利要求 1~4 中任一项所述的压电陶瓷组合物, 其中 M3 是 Cu 与 Fe、Co、Ni、Mg 和 Zn 中至少一种的组合。

6. 如权利要求 1~5 中任一项所述的压电陶瓷组合物, 其中通式中的 a、b 和 d 满足以下关系: $(a+b)/d \leq 1.00$ 。

10

7. 如权利要求 1~6 中任一项所述的压电陶瓷组合物, 其中通式中的 a、b 和 c 满足以下关系: $0 < c/(a+b+c) \leq 0.20$ 。

8. 如权利要求 1~7 中任一项所述的压电陶瓷组合物, 其除了含 K、Na、Nb、M1、M2 和 M3 外, 还含有金属元素 Li, 其中通式中 K 和 Na 的至少一种部分被 Li 取代。

15

9. 如权利要求 1~8 中任一项所述的压电陶瓷组合物, 其除了含 K、Na、Nb、M1、M2 和 M3 外, 还含有金属元素 Ta, 其中通式中的 Nb 部分被 Ta 取代。

20

10. 如权利要求 1~9 中任一项所述的压电陶瓷组合物, 其除了含 K、Na、Nb、M1、M2 和 M3 外, 还含有金属元素 Sb, 其中通式中的 Nb 部分被 Sb 取代。

25

11. 如权利要求 1~11 中任一项所述的压电陶瓷组合物, 其具有钙钛矿型晶体结构。

12. 如权利要求 11 中所述的压电陶瓷组合物, 其中钙钛矿型晶体属于斜方晶系。

30

13. 一种压电元件，特征在于包括由权利要求 1~12 中任一项的压电陶瓷组合物形成的压电构件；和至少一对与压电构件接触的电极。

压电陶瓷组合物以及含该组合物的压电元件

5 技术领域

本发明涉及一种压电陶瓷组合物，以及压电元件。更具体地，本发明涉及基本不含铅的压电陶瓷组合物，其具有优良的压电性能，且具有优良的耐热性；本发明还涉及包括所述组合物的压电元件。

10 本发明的压电陶瓷组合物和压电元件广泛用于例如振动传感器、压力传感器、振荡器和压电设备。例如，压电陶瓷组合物和压电元件可用于多种压电设备，例如振动传感器（例如，爆振传感器或燃烧压力传感器）、振动器、致动器和过滤器；高电压产生装置；微能量供应器；各种驱动装置；位置控制装置；振动控制装置；和流体释放装置（例如涂料释放装置或燃料释放装置）。特别地，压电陶瓷组合物
15 和压电元件适合用于需要优良耐热性的设备（例如，爆振传感器或燃烧压力传感器）。

背景技术

20 现有物质制备的压电陶瓷材料通常含有铅。这类含铅压电陶瓷材料需要较高的处理成本，因为必须避免铅对环境的有害影响，因此，日益需要开发无铅的压电陶瓷材料。目前已知的无铅压电陶瓷材料包括 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 化合物和铋层状化合物。但是，这类无铅的压电陶瓷材料的压电应变常数低于含铅压电陶瓷材料的压电应变常数，从而
25 产生的问题在于就施加的电压而言应变量小，或者就施加的应力而言产生的电压量小。因此，这类无铅压电陶瓷材料难于用于特别是有源元件，例如振动器中。同时，下面公开的专利文件 1 和 2 均公开了主要含碱金属铋酸盐基化合物的压电陶瓷材料。

30 专利文件 1：日本专利公开（kokoku）No. 56-12031

专利文件 2：日本专利申请未决（kokai）No. 11-228227

发明内容

所述发明要解决的问题

5 专利文件 1 公开了一种含 $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ 与氧化铁和/或氧化钴的压电陶瓷材料。该材料产生的问题在于难于获得充分的相对介电常数。而专利文件 2 公开了一种主要含 $(K_{1-x-y}Na_xLi_y)(Nb_{1-z}Ta_z)O_3-m_1m_2O_3$ （其中 m_1 表示二价金属元素， m_2 表示四价金属元素）的压电陶瓷组合物，该组合物的相对压电常数高于专利文件 1 中公开材料的相对压电常数。但是，这些碱金属铌酸盐基化合物非常难于烧结，从而需要能够可靠地烧结的压电陶瓷材料。另外，需要具有进一步改善压电性能（例如，压电应变常数和机电耦合系数）的压电陶瓷材料。

15 另外，需要具有高耐热性的压电陶瓷材料，使得其能够用在置于高温环境下的设备中（例如，爆震传感器或燃烧压力传感器）。

20 本发明已经解决了前述问题，本发明的目的在于提供一种基本不含铅的压电陶瓷组合物，其具有优良的可烧结性、优良的压电性能（机电耦合系数、压电应变常数和相对介电常数），且其具有优良的耐热性；本发明还提供一种包括所述组合物的压电元件。

技术方案

本发明提供如下内容。

25 （1）压电陶瓷组合物，特征在于含金属元素 K；金属元素 Na；金属元素 Nb；M1，其表示二价金属元素，或在形式上等同于二价金属元素的金属元素的组合（以下称为“金属元素组合”）；M2，其表示四价金属元素，或形式上等同于四价金属元素的金属元素的组合；M3，表示助烧结组分的金属元素；和非金属元素 O，其中 K、Na、Nb、M1 和 M2 构成通式 $[(1/2)aK_2O-(1/2)bNa_2O-cM1O-(1/2)dNb_2O_5-eM2O_2]$ ，通

30

式中的 a、b、c、d 和 e 满足以下关系： $0 < a < 0.5$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.11$ 、 $0.4 < d < 0.56$ 、 $0 < e < 0.12$ 、 $0.4 < a+b+c \leq 0.5$ 且 $a+b+c+d+e=1$ ；当折合成对应氧化物后 K、Na、Nb、M1 和 M2 的总量为 100 质量份时，折合成 M3 氧化物后 M3 的量不大于 5 质量份。

5

(2)如上(1)所述的压电陶瓷组合物，其中，当折合成对应氧化物后 K、Na、Nb、M1 和 M2 的总量为 100 质量份时，折合成 M3 氧化物后 M3 的量不小于 0.1 质量份。

10

(3)如上(1)或(2)所述的压电陶瓷组合物，其中 M1 是 Ca、Sr、Ba、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})$ 和 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})$ 中的至少一种。

(4)如上(1)~(3)中任一项所述的压电陶瓷组合物，其中 M2 是 Ti、Zr 和 Sn 中的至少一种。

15

(5)如上(1)~(4)中任一项所述的压电陶瓷组合物，其中 M3 是 Fe、Co、Ni、Mg、Zn 和 Cu 中的至少一种。

20

(6)如上(1)~(5)中任一项所述的压电陶瓷组合物，其中 M3 是 Cu 与 Fe、Co、Ni、Mg 和 Zn 中至少一种的组合。

(7)如上(1)~(6)中任一项所述的压电陶瓷组合物，其中通式中的 a、b 和 d 满足以下关系： $(a+b)/d \leq 1.00$ 。

25

(8)如上(1)~(7)中任一项所述的压电陶瓷组合物，其中通式中的 a、b 和 c 满足以下关系： $0 < c/(a+b+c) \leq 0.20$ 。

30

(9)如上(1)~(8)中任一项所述的压电陶瓷组合物，除了 K、Na、Nb、M1、M2 和 M3 外，其含有金属元素 Li，其中通式中 K 和 Na 的至少一种部分被 Li 取代。

(10)如上(1)~(9)中任一项所述的压电陶瓷组合物,除了K、Na、Nb、M1、M2和M3外,其含有金属元素Ta,其中通式中的Nb部分被Ta取代。

5

(11)如上(1)~(9)中任一项所述的压电陶瓷组合物,除了K、Na、Nb、M1、M2和M3外,其含有金属元素Sb,其中通式中的Nb部分被Sb取代。

10

(12)如上(1)~(11)中任一项所述的压电陶瓷组合物,其具有钙钛矿型晶体结构。

(13)如上(12)中所述的压电陶瓷组合物,其中钙钛矿型晶体属于斜方晶系。

15

(14)一种压电元件,特征在于包括由上述(1)~(13)中任一项所述的压电陶瓷组合物形成的压电构件;和至少一对与压电构件接触的电极。

20 发明效果

本发明的压电陶瓷组合物具有优良的耐热性。由于压电陶瓷组合物含M3,其代表烧结助剂金属元素,所以组合物具有优良的可烧性。在所述压电陶瓷组合物中,当折合成对应氧化物后K、Na、Nb、M1和M2的总量为100质量份时,折合成M3氧化物后M3的量不大于5质量份。因此,压电陶瓷材料具有平衡的优良性能,而且不会破坏压电性能(包括机电耦合系数、压电应变常数和相对介电常数)。本發明中基本不含鉛(Pb)的压电陶瓷组合物从环保角度讲是有利的。本發明中所用術語“基本不含鉛(Pb)的压电陶瓷组合物”是指组合物中不含有意添加的Pb(金属元素)的情况。因此,作为不可避免的杂质含极少量(通常少于1,000ppm)鉛的压电陶瓷组合物在本發明中是

30

可接受的。但是，从可靠的环保角度出发，不含铅的压电陶瓷组合物是优选的。

5 当折合成对应氧化物后 K、Na、Nb、M1 和 M2 的总量为 100 质量份时，折合成 M3 氧化物后 M3 的量不小于 0.1 质量份。这是因为，当 M3 的量落入上述范围时，可较好地促进压电陶瓷组合物的烧结。

当 M1 是预定的金属元素或预定的金属元素组合时，压电陶瓷组合物具有更加优良的压电性能。

10

当 M2 是预定的金属元素或预定的金属元素组合时，压电陶瓷组合物具有更加优良的压电性能。

15 当 M3 是 Fe、Co、Ni、Mg、Zn 和 Cu 中的至少一种，或 M3 是 Cu 与 Fe、Co、Ni、Mg 和 Zn 中至少一种的组合时，压电陶瓷组合物具有特别优良的可烧性。

当前述通式中 a、b 和 c 满足以下关系： $0 < c/(a+b+c) \leq 0.20$ 时，压电陶瓷组合物具有更加优良的压电性能。

20

当前述通式中 a、b 和 d 满足以下关系： $(a+b)/d \leq 1.00$ 时，压电陶瓷组合物具有更加优良的可烧性。

25 当前述通式中 K 和 Na 的至少一种部分被 Li 取代时，压电陶瓷组合物保持 K 和 Na 均没有被取代时的优良耐热性和可烧性，且组合物具有平衡的优良压电性能（包括机电耦合系数、压电应变常数和相对介电常数）。

30 当前述通式中的 Nb 部分被 Ta 取代时，压电陶瓷组合物保持 Nb 没有被取代时的优良耐热性和可烧性，且组合物具有平衡的优良压电

性能（包括机电耦合系数、压电应变常数和相对介电常数）。

5 当前述通式中的 Nb 部分被 Sb 取代时，压电陶瓷组合物保持 Nb 没被取代时的优良耐热性和可烧结性，且组合物具有平衡的优良压电性能（包括机电耦合系数、压电应变常数和相对介电常数）。另外，在极化处理过程中可很大程度上抑制泄漏电流的产生。

10 当压电陶瓷组合物具有钙钛矿型晶体结构时，组合物具有更加优良的压电性能。特别优选地，调节 $c/(a+b+c)$ 使其大于 0 但不大于 0.20。本发明中所用的“ $c/(a+b+c)$ ”表示 M1 与构成钙钛矿型晶体结构 A 晶格点的金属元素的摩尔比。当 M1（金属元素）的比被调节到预定范围内时，压电陶瓷材料可具有改进的压电性能，以及在高温下使用时足够的耐热性。

15 当钙钛矿型晶体属于斜方晶系时，压电陶瓷组合物具有特别优良的压电性能。

本发明的压电元件具有优良的耐热性。压电元件具有平衡的优良压电性能（包括机电耦合系数、压电应变常数和相对介电常数）。

20

附图说明

图 1 为本发明压电元件实施例的透视图。

序号说明

25 100：压电元件
1：压电构件
11：通孔
21，22：导电层

30 本发明的最佳实施方式

下面将对本发明作详细描述。

[1] 压电陶瓷组合物

5 本发明的压电陶瓷组合物包括金属元素 K、金属元素 Na、金属元素 Nb、M1（二价金属元素，或形式上等同于二价金属元素的金属元素组合）、M2（四价金属元素，或形式上等同于四价金属元素的金属元素组合）、M3（助烧结组分的金属元素）和非金属元素 O。

10 如上所述，“M1”表示二价金属元素，或形式上等同于二价金属元素的金属元素组合。

本发明中所用术语“形式上等同于二价金属元素的金属元素组合”（以下简称为“二价组合”）指下列组合（1）～（4）：

15 （1）非二价金属元素的组合（以下也称为“非二价金属元素组合”），例如（ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$ ）、（ $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}$ ）或（ $\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}$ ），该组合形式上等同于二价金属元素；

20 （2）二价金属元素的组合（以下简称为“二价金属元素组合”），例如（ $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}$ ）、（ $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}$ ）或（ $\text{Ca}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}$ ），该组合形式上等同于二价金属元素；

25 （3）非二价金属元素组合和二价金属元素的组合，例如（ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$ ） $_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$ 、（ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$ ） $_{0.5}\text{Sr}_{0.5}$ 、（ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$ ） $_{0.5}\text{Ba}_{0.5}$ 、（ $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}$ ） $_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$ 、（ $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}$ ） $_{0.5}\text{Sr}_{0.5}$ 、或（ $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}$ ） $_{0.5}\text{Ba}_{0.5}$ ，该组合物形式上等同于二价金属元素；和

30 （4）非二价金属元素组合和二价金属元素组合的组合，例如（ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$ ） $_{0.5}$ （ $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}$ ） $_{0.5}$ 、（ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$ ） $_{0.5}$ （ $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}$ ） $_{0.5}$ 、（ $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}$ ） $_{0.5}$ （ $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}$ ） $_{0.5}$ 或（ $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}$ ） $_{0.5}$ （ $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}$ ） $_{0.5}$ ，该组合物形式上等同于二价金属元

素。

5 优选，M1 含 Ca、Sr、Ba、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})$ 和 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})$ 中的至少一种
(即，M1 含 Ca、Sr、Ba、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})$ 或 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})$ ，或 Ca、Sr、Ba、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})$
和 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})$ 中的至少两种)。这是因为，这类 M1 具有极大改进压电性能的效果。

10 如上所述，“M2”表示四价金属元素，或形式上等同于四价金属元素的金属元素组合。“四价金属元素”的例子包括 Ti、Zr、Sn 和 Hf。本发明中所用术语“形式上等同于四价金属元素的金属元素组合”(以下简称“四价组合”)指下列组合(1)~(4):

15 (1) 四价金属元素的组合(以下称为“四价金属元素组合”)，例如 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})$ 、 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})$ 、 $(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})$ 或 $(\text{Ti}_{1/3}\text{Zr}_{1/3}\text{Sn}_{1/3})$ ，该组合形式上等同于四价金属元素；

20 (2) 非四价金属元素的组合(以下也称为“非四价金属元素组合”)，例如 $(\text{Mg}_{0.33}\text{Ta}_{0.67})$ 、 $(\text{Al}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})$ 或 $(\text{Zn}_{0.5}\text{W}_{0.5})$ ，该组合形式上等同于四价金属元素；

(3) 非四价金属元素组合和四价金属元素的组合，例如 $\text{Ti}_{0.5}(\text{Mg}_{0.33}\text{Ta}_{0.67})_{0.5}$ 或 $\text{Ti}_{0.5}(\text{Al}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_{0.5}$ ，该组合形式上等同于四价金属元素；和

25 (4) 四价金属元素组合和非四价金属元素组合的组合，例如 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{0.5}(\text{Mg}_{0.33}\text{Ta}_{0.67})_{0.5}$ 或 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{0.5}(\text{Al}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_{0.5}$ ，该组合物形式上等同于四价金属元素。

30 优选，M2 含 Ti、Zr 和 Sn 中的至少一种(即，M2 含 Ti、Zr 或 Sn，或 Ti、Zr 和 Sn 中的至少两种)。这是因为，这类四价金属元素具有极

大地改进压电性能的效果。

如上所述，“M3”表示助烧结组分的金属元素。含 M3 和构成烧
5 结助剂的助烧结剂组分的例子包括 M3 的化合物，例如 M3 的氧化物、
M3 的碳酸盐和 M3 的氢氧化物。由于压电陶瓷组合物含助烧结组分，
所以组合物的烧结被促进，因此组合物形成的压电构件易于烧结。M3
是 K、Na、Nb、用作 M1 的金属元素和用作 M2 的金属元素以外的金
属元素。M3 通常是过渡金属元素，特别优选是 Fe、Co、Ni、Mg、Zn
10 或 Cu。这是因为这类金属元素具有致密压电陶瓷组合物的特别优良
的效果。这类金属元素可单独使用或两种或多种结合使用。在后种情况
下，优选使用 Cu 与前述任一种金属元素的组合。与 Cu 组合使用的金
属元素特别优选是 Ni。

当折合成对应氧化物后 K、Na、Nb、M1 和 M2 的总量为 100 质
15 量份时，折合成 M3 氧化物后 M3 的量不大于 5 质量份。当折合成 M3
的氧化物后 M3 的量超过 5 质量份时，压电陶瓷组合物可能具有恶化
的压电性能。以 M3 氧化物即 M_3O_n (其中 n 为由 M3 的价态确定的整
数或分数) 的量来计算 M3 的量。例如，当 M3 是 Fe、Co、Ni、Cu、Zn
或 Mg 时，分别计算 $FeO_{3/2}$ 、 $CoO_{4/3}$ 、NiO、CuO、ZnO 或 MgO 的量
20 作为 M3 的量。折合成 M3 氧化物后 M3 的量下限为 0.1 质量份。当
M3 的量不小于 0.1 质量份时，由压电陶瓷组合物形成的压电构件的可
烧结性能被有效地增强，这是优选的。当折合成对应氧化物后 K、Na、
Nb、M1 和 M2 的总量为 100 质量份时，折合成 M3 氧化物后 M3 的
量优选为 0.1~3.5 质量份，更优选为 0.1~2.0 质量份。

25 对 M1、M2 和 M3 的组合没有特别的限制。优选，M1 含上述 Ca、
Sr、Ba、 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})$ 和 $(Bi_{0.5}K_{0.5})$ 中的至少一种；M2 含上述 Ti、Zr 和 Sn
中的至少一种；且 M3 含上述 Fe、Co、Ni、Mg、Zn 和 Cu (特别地，Cu
和 Fe、Co、Ni、Mg 或 Zn 的组合) 中的至少一种。当 M1、M2 和 M3
30 在上述条件下组合在一起时，压电陶瓷组合物具有进一步改进的压电

性能。

在本发明的压电陶瓷组合物中，当 K、Na、Nb、M1 和 M2 构成如下通式 $[(1/2)aK_2O-(1/2)bNa_2O-cM1O-(1/2)dNb_2O_5-eM2O_2]$ (其中，K、Na 和 Nb 均为金属元素，M1 和 M2 均为金属元素或金属元素组合)时，
5 通式中的 a、b、c、d 和 e 各自表示折合成其氧化物后该金属元素或金属元素组合的摩尔分数，基本上满足下述预定的条件。

前述“a”表示折合成其氧化物 $\{1/2(K_2O)\}$ 后 K 的摩尔分数，且
10 满足如下关系： $0 < a < 0.5$ (优选 $0.2 \leq a \leq 0.25$)。当 a 不小于 0.5 时，可降低压电陶瓷组合物的可烧性，这不是优选的。

前述“b”表示折合成其氧化物 $\{1/2(Na_2O)\}$ 后 Na 的摩尔分数，且满足如下关系： $0 < b < 0.5$ (优选 $0.2 \leq b \leq 0.25$)。当 b 不小于 0.5 时，
15 可降低压电陶瓷组合物的可烧性，这不是优选的。

前述“c”表示折合成其氧化物(M1O)后 M1 的摩尔分数，且满足如下关系： $0 < c < 0.11$ (优选 $0.01 \leq c \leq 0.1$)。当 c 不小于 0.11 时，压电陶瓷组合物的压电性能可能极大地恶化，这不是优选的。
20

前述“d”表示折合成其氧化物 $\{1/2(Nb_2O_5)\}$ 后 Nb 的摩尔分数，且满足如下关系： $0.4 < d < 0.56$ (优选 $0.4 < d < 0.5$)。当 d 不大于 0.4 时，压电陶瓷组合物可能得不到所期望的压电性能；而当 d 不小于 0.56 时，组合物的压电性能往往恶化，这不是优选的。
25

前述“e”表示折合成其氧化物(M2O₂)后 M2 的摩尔分数，且满足如下关系： $0 < e < 0.12$ (优选 $0 < e < 0.1$)。当 e 不小于 0.12 时，压电陶瓷组合物可能得不到所期望的压电性能，这不是优选的。
30

前述“a+b+c”表示 K、Na 和 M1 的摩尔分数和，且满足如下关

系式： $0.4 < a+b+c \leq 0.5$ 。当前述“ $a+b+c$ ”不大于 0.4 或超过 0.5 时，压电陶瓷组合物的压电性能可很大程度地恶化，这不是优选的。

前述“ $c/(a+b+c)$ ”表示 M1 的摩尔分数与 K、Na 和 M1 摩尔分数总和的比。具体而言，在本发明的压电陶瓷组合物中，当 K、Na、Nb、M1 和 M2 构成如下通式 $(K_aNa_bM1_c)(Nb_dM2_e)O_3$ 时，比值 $c/(a+b+c)$ 是 M1 与 A 晶格点所含金属元素的摩尔比。比值 $c/(a+b+c)$ 优选满足如下关系： $0 < c/(a+b+c) \leq 0.20$ 。这是因为，当比值 $c/(a+b+c)$ 不大于 0.20（特别地不大于 0.15）时，压电陶瓷组合物可获得非常优良的压电性能。

在本发明的压电陶瓷组合物所含的金属元素中，K 和 Na（包括含在 M1 中的 K 和 Na）可被 Li 部分取代。对 Li 的取代量没有特别限制，但是 Li 与（K+Na）的摩尔比，即 $\{Li/(K+Na)\}$ 通常为不小于 0.001 且不大于 0.3（优选不大于 0.2，更优选不大于 0.15）。当 $\{Li/(K+Na)\}$ 不大于 0.3 时，压电陶瓷组合物可获得优良的可烧结性能和压电性能。

与 K 和 Na 的情况相似，Nb（其为本发明压电陶瓷组合物所含金属元素中的一种）可被 Ta 部分取代。对 Ta 的取代量没有特别限制，但 Ta 与 Nb 的摩尔比，即 (Ta/Nb) 通常不小于 0.001 且不大于 0.4（优选不大于 0.3，更优选不大于 0.25）。当比值 (Ta/Nb) 不大于 0.4 时，压电陶瓷组合物可获得优良的可烧结性能和压电性能。

作为本发明压电陶瓷组合物中所含的一种金属元素 Nb 也可部分被 Sb 取代。对 Sb 的取代量没有特别限制，但 Sb 与 Nb 的摩尔比，即 (Sb/Nb) 不大于 0.025。当比值 (Sb/Nb) 不大于 0.025 时，可提高压电陶瓷组合物的相对介电常数，且在极化处理过程中可被有效地抑制泄漏电流的产生。

对本发明压电陶瓷组合物的晶体结构没有特别限制，但通常，组合物主要由钙钛矿型晶体结构形成。钙钛矿型晶体结构可属于斜方晶

系、立方晶系、四方晶系等中的任何一种，或由这些晶系（其中这些晶系可被包含在主晶相或次级晶相中）中的一种或两种形成。在这些晶系中，斜方晶系是特别优选的。这是因为，当压电陶瓷组合物含斜方钙钛矿晶体时，组合物具有特别优良的压电性能。可选择地，钙钛矿型晶体结构仅由斜方钙钛矿晶系形成。

对制备本发明压电陶瓷组合物的方法没有特别限制，但通常，制备方法包括下述原材料的制备步骤、煅烧步骤、模塑步骤、焙烧步骤和极化处理步骤。

在原材料制备步骤中，压电陶瓷组合物的原材料由含 K 的化合物、含 Na 的化合物、含 Nb 的化合物、含 M1 的化合物、含 M2 的化合物和含 M3 的化合物制备，从而前述通式中的 a、b、c、d 和 e（即在这些化合物中所含金属元素的摩尔分数）满足上述条件，且当折合成对应氧化物后 K、Na、Nb、M1 和 M2 的总量为 100 质量份时，折合成 M3 氧化物后 M3 的量不大于 5 质量份。可使用含二价组合如 M1 的化合物或使用含四价组合如 M2 的化合物。只要通式中所示的摩尔分数满足上述条件，可使用仅含一种组成 M1 和 M2 的单一金属元素的化合物。

对原材料制备步骤中使用的化合物没有特别限制。所用化合物的例子包括氧化物、碳酸盐、氢氧化物、碳酸氢盐、硝酸盐和前述金属元素的有机金属化合物。对所用化合物的形式没有特别限制，化合物可为粉末状或液态。所用化合物可仅含前述金属元素中的一种，或含所述金属元素的两种或多种。

在煅烧步骤中，对原材料制备步骤中制备的陶瓷原材料进行煅烧。对煅烧温度、煅烧时间、煅烧环境等没有特别限制。例如，煅烧温度通常为 600~1000℃，这低于下述的焙烧温度。煅烧时间可被控制在 1~10 小时。煅烧步骤通常在空气中进行。

在模塑步骤中，将煅烧步骤得到的产物形成可模压的产物，然后对可模压的产物进行模塑。通常，对煅烧产物进行研磨，然后与有机粘合剂、分散剂、溶剂等混合。随后，对得到的混合物进行干燥，然后进行造粒，从而得到细粒。然后，将如此得到的细粒模制成具有希望形状的产品。细粒的模塑通常通过加压模塑实现。对加压模塑法没有特别的限制。例如，通过单轴向压制法对细粒进行主模塑，随后通过冷等静水压（CIP）处理法或相似的技术进行次级模塑。

在焙烧步骤中，对模塑步骤得到的产物进行焙烧。对焙烧温度、焙烧时间、焙烧环境等没有特别的限制。例如，焙烧温度通常为 900~1,300°C。焙烧时间可被控制为 1~10 小时。焙烧步骤通常在空气中进行。

在极化处理步骤中，对焙烧步骤得到的陶瓷产物进行极化处理，使得陶瓷产物具有压电性能。通常，极化处理可通过如下步骤进行：在焙烧步骤得到的陶瓷产物上形成电极；将得到的陶瓷产物放置在温度保持在预定水平的绝热环境中（即，在高绝热液体中）；在电极上施加 0.5~5 kV/mm 的直流电压 1~30 分钟。前述电极可通过下述步骤形成：对焙烧步骤得到的陶瓷产物的上表面、下表面进行平行抛光；随后将导电性浆料涂覆在如此抛光的上、下表面上，随后在 600~800 °C 下焙烤 10 分钟。

压电元件

本发明的压电元件包括由本发明的压电陶瓷组合物形成的压电构件；和至少与压电构件接触的一对电极。

前述为压电元件一部分的“压电构件”具有压电性能。对压电构件的形状和尺寸没有特别限定。优选，根据压电元件的使用目的适当地确定压电构件的形状和尺寸；例如，振动传感器、压力传感器、振

荡器或压电设备。压电构件可为各种形状，包括矩形片、圆形片、在
其中心厚度方向上具有通孔的片、矩形柱和圆柱。压电元件可通过层
叠多个具有这种形状的压电构件形成。

5 前述“一对电极”是形成在压电构件表面上的导电层。这些电极
可分别形成在压电构件的一个表面和另一个表面上，或者电极形成在
压电构件的同一表面上。对电极的形状、尺寸、材料等没有特别限制。
优选电极的形状等根据如压电构件的尺寸或压电元件的使用目的来适
当地确定。电极可为平面形。特别地，当一对电极形成在压电构件的
10 同一面时，电极可为梳齿状。对形成电极的方法没有特别的限制，但
通常，电极通过将导电浆料涂覆到压电构件的预定表面上并随后焙烤
而形成。

 图 1 表示用在非共振爆振传感器中的压电元件 1，其为本发明压
15 电元件的一种实施方式。压电元件 100 包括在其中心具有通孔 11 的
圆盘状压电构件 1；和导电层 21 和 22（一对电极），其通过将导电浆
料涂覆到压电构件 1 的上表面和下表面并随后焙烤而形成。

 使用玻璃粉、导电组分和有机介质制备导电浆料。

20

 使用的玻璃粉可含例如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 或 TiO_2 。该玻璃粉可
增强由压电陶瓷组合物形成的压电构件和一对电极之间的接合强度。

 使用的导电成分可为例如贵金属（例如银、金、钯或铂）粉末；
25 含两种或多种所述贵金属的粉末混合物；或由两种或多种贵金属形成
的合金的粉末。可选择地，导电组分可为例如铜、镍等粉末；这类金
属粉末的混合物；或这类金属形成的合金的粉末。该导电组分特别优
选为银粉末、钯粉末或银-钯合金粉末。这类导电粉末的平均粒度优选
为不大于 $20\mu\text{m}$ （更优选为 $1\sim 5\mu\text{m}$ ）。当平均粒度不大于 $20\mu\text{m}$ 时，电
30 极可通过丝网印刷法而不用焙烧法来制备。该导电成分的加入量通常

占导电浆料固体量的 70~99 质量%。

使用的有机介质可为通常用来制备这类导电浆料的介质；例如，醇、酯或醚。有机介质的加入量基于导电浆料的总量（100 质量%）通常为约 10~约 40 质量%。

实施例

通过如下实施例对本发明作详细描述。

[1] 压电构件的制备（如表 1 所示的试验例 1~20）

称量商业购买的 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末、 $CaCO_3$ 粉末、 $SrCO_3$ 粉末、 $BaCO_3$ 粉末、 Bi_2O_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末和 TiO_2 粉末，使得前述通式中的摩尔分数 a、b、c、d 和 e 分别达到表 1 中所示的值。随后，称量商业购买的 Fe_3O_4 粉末、 Co_3O_4 粉末和 CuO 粉末，使得相对于折合成对应氧化物后 K、Na、Nb、M1 和 M2 的量，折合成 M3 氧化物后 M3 的质量满足表 1 中所示的 α 值。通过球磨机使用乙醇将这些粉末湿混合 15 小时，从而得到浆料。然后，干燥浆料，然后在空气中于 600~1,000°C 下将得到的粉末混合物烧结 1~10 小时。随后，使用球磨机研磨如此得到的烧结产物，并与分散剂、粘合剂和乙醇混合，以得到浆料。然后，干燥浆料并对其进行造粒，将得到的细粒在 20 Mpa 下进行单轴向压制，从而形成如下两种类型的产物：圆盘状产物（直径：20mm，厚度：2mm）和圆柱状产物（直径：3mm，高度：8mm）。

然后，对如此形成的产物在 150Mpa 下进行 CIP 处理，将得到的 CIP 产物在空气下于 900~1300°C 焙烧 1~10 小时，从而制备压电构件。

通过焙烧步骤，所有含 M3 的 CIP 产物能够烧结，但是不含 M3 的试验例 1~3、12 和 13 的 CIP 产物不能烧结。

试验例	a	b	c	d	e	C/(a+b+c)	M1	M2	M3	α	焙烧温度
*1	0.2500	0.2500	*0	0.5000	*0	0	-	-	-	*-	未烧结
*2	0.2750	0.2250	*0	0.5000	*0	0	-	-	-	*-	未烧结
*3	0.2625	0.2375	*0	0.5000	*0	0	-	-	-	*-	未烧结
*4	0.2500	0.2500	*0	0.5000	*0	0	-	-	Cu	0.47	1050
*5	0.2500	0.2500	*0	0.5000	*0	0	-	-	Co	0.17	1050
*6	0.2500	0.2500	*0	0.5000	*0	0	-	-	Fe	0.25	1050
7	0.2375	0.2375	0.0250	0.4750	0.0250	0.0500	Ca	Ti	Co	0.17	1050
8	0.2375	0.2375	0.0250	0.4750	0.0250	0.0500	Sr	Ti	Co	0.17	1050
9	0.2375	0.2375	0.0250	0.4750	0.0250	0.0500	Ba	Ti	Co	0.17	1050
10	0.2375	0.2375	0.0250	0.4750	0.0250	0.0500	Bi _{0.5} Na _{0.5}	Ti	Co	0.17	1050
11	0.2375	0.2375	0.0250	0.4750	0.0250	0.0500	Bi _{0.5} K _{0.5}	Ti	Co	0.17	1050
*12	0.2375	0.2375	0.0250	0.4750	0.0250	0.0500	Sr	Ti	-	*-	未烧结
*13	0.2375	0.2375	0.0250	0.4750	0.0250	0.0500	Bi _{0.5} Na _{0.5}	Ti	-	*-	未烧结
14	0.2250	0.2250	0.0500	0.4500	0.0500	0.1000	Sr	Ti	Co	0.17	1100
15	0.2125	0.2125	0.0750	0.4250	0.0750	0.1500	Sr	Ti	Co	0.17	1100
*16	0.1875	0.1875	*0.1250	*0.3750	*0.1250	0.2500	Sr	Ti	Co	0.17	1200
17	0.2494	0.2256	0.0250	0.4750	0.0250	0.0500	Sr	Ti	Fe	0.25	1050
18	0.2256	0.2494	0.0250	0.4750	0.0250	0.0500	Sr	Ti	Fe	0.25	1050
19	0.2438	0.2438	0.1250	0.4876	0.0125	0.0250	Sr	Ti	Fe	0.25	1050
20	0.2375	0.2375	0.0250	0.4750	0.0250	0.0500	Sr	Ti	Fe	0.25	1050

表 1 中没有对“(a+b)/d”的值进行描述，因为在试验例 1~20 的情况下比值(a+b)/d 均为 1.00。在表 1 中用*标记的试验例的压电构件为比较产物。栏“a”~“e”和“ α ”中用*标记的数值落在本发明的范围外。

5

压电构件的制备（示于表 2 中的试验例 21~39）

称量商业购买的 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末、 Ca_2CO_3 粉末、 Sr_2CO_3 粉末、 Ba_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末和 TiO_2 粉末，使得前述通式中的摩尔分数 a、b、c、d 和 e 分别达到表 2 中的值。

10

在表 2 的各个试验例 21、24、26、27 和 30 中，使用 Sb_2O_3 粉末，使得压电陶瓷组合物中构成通式 $[(1/2)aK_2O-(1/2)bNa_2O-cM1O-(1/2)dNb_2O_5-eM2O_2]$ 的 Nb 部分被 Sb 取代，并称量所用的 Sb_2O_3 粉末，使得 $d'(Sb)$ 的摩尔分数达到表 2 中所示的值[表 2 中所示的摩尔分数 d 对应于基于 $d'(Sb)$ 和 Nb_2O_5 粉末的摩尔分数最终获得的值]。在表 2 中试验例 31 的情况下，使用 Ta_2O_5 粉末，使得用前述通式表示的压电陶瓷组合物中的 Nb 部分被 Ta 取代，并称量所用的 Ta_2O_5 粉末，使得 $d'(Ta)$ 的摩尔分数达到表 2 中所示的数值[表 2 中所示的摩尔分数 d 对应于基于 $d'(Ta)$ 和 Nb_2O_5 粉末的摩尔分数最终获得的值]。在表 2 中所示各个试验例 37~39 的情况下，使用 Li_2CO_3 粉末，使得前述通式表示的压电陶瓷组合物中 K 或 Na 部分被 Li 取代，并称量所用的 Li_2CO_3 粉末，使得 Li 的摩尔分数达到表 2 中所示的数值（即，在试验例 37-39 的每一个中，可部分取代 K 或 Na 的 Li 被认为仅取代 Na，从而表 2 中所示的摩尔分数 b 包括 Li 的摩尔分数；即，表 2 中所示的摩尔分数 b 对应于基于 Li 和 Na_2CO_3 粉末的摩尔分数最终获得的值）。

15

20

25

随后，称量商业购买的 Co_3O_4 粉末、 MgO 粉末、 NiO 粉末、 ZnO 粉末和 CuO 粉末，使得相对于折合成对应氧化物后 K、Na、Nb、M1 和 M2 的总质量，折合成 M3 氧化物后 M3 的质量达到表 2 中的 α 值。通过球磨机使用乙醇将这些粉末湿混合 15 小时，从而得到浆料。然

30

后，干燥浆料，然后在空气中于 600~1,000℃下将得到的粉末混合物
烧结 1~10 小时。随后，在球磨机中，研磨如此得到的烧结产物，并
与分散剂、粘合剂和乙醇混合，从而得到浆料。然后，干燥浆料并对
其进行造粒，将得到的细粒在 20Mpa 压力下进行单轴向压制，从而形
成如下两种类型的产物：圆盘状产物（直径：20mm，厚度：2mm）
5 和圆柱状产物（直径：3mm，高度：8mm）。

然后，对如此形成的各种产物在 150Mpa 下进行 CIP 处理，将得
到的 CIP 产物在空气中于 900~1,300℃下焙烧 1~10 小时，从而制备
10 压电构件。

试验例 21~39 中含 M3 的所有 CIP 构件均能进行烧结。

试验例	a	b	c	d	d'(Sb)	d'(Ta)	e	Li	C/(a+b+c)	(a+b)/(d+d')	M1	M2	M3	α	焙烧温度
21	0.2361	0.2313	0.0254	0.4771	0.0048		0.0254		0.0515	0.970	Ba	Ti	Cu	0.50	1075
22	0.2361	0.2313	0.0254	0.4819			0.0254		0.0515	0.970	Ba	Ti	Ni(0.25),Cu(0.25)	0.50	1040
23	0.2361	0.2313	0.0254	0.4819			0.0254		0.0515	0.970	Ca	Ti	Zn(0.25),Cu(0.25)	0.50	1070
24	0.2361	0.2313	0.0254	0.4723	0.0096		0.0254		0.0515	0.970	Ba	Ti	Ni(0.5),Cu(1.0)	1.50	1035
25	0.2361	0.2313	0.0254	0.4819			0.0254		0.0515	0.970	Ba	Ti	Ni	0.50	1055
26	0.2361	0.2313	0.0254	0.4723	0.0096		0.0254		0.0515	0.970	Ba	Ti	Ni	0.50	1070
27	0.2361	0.2313	0.0254	0.4771	0.0048		0.0254		0.0515	0.970	Ba	Ti	Ni	0.50	1075
28	0.2361	0.2313	0.0254	0.4819			0.0254		0.0515	0.970	Ba	Ti	Cu	2.00	955
29	0.2361	0.2313	0.0254	0.4819			0.0254		0.0515	0.970	Ba	Ti	Ni(0.25),Zn(0.25)	0.50	1075
30	0.2361	0.2313	0.0254	0.4723	0.0096		0.0254		0.0515	0.970	Ba	Ti	Ni	0.50	1080
31	0.2361	0.2313	0.0254	0.4337		0.0482	0.0254		0.0515	0.970	Ba	Ti	Ni	0.50	1100
32	0.2361	0.2313	0.0254	0.4819			0.0254		0.0515	0.970	Ba	Ti	Mg	0.50	1060
33	0.2375	0.2375	0.0250	0.4750			0.0250		0.0500	1.000	Ba	Zr	Co	0.17	1080
34	0.2375	0.2375	0.0250	0.4750			0.0250		0.0500	1.000	Ba	Sn	Co	0.17	1100
35	0.2361	0.2313	0.0254	0.4819			0.0254		0.0515	0.970	Ba	Ti	Cu	5.00	1010
*36	0.2361	0.2313	0.0254	0.4819			0.0254		0.0515	0.970	Ba	Ti	Cu	*6.00	1000
37	0.2361	0.1813	0.0254	0.4819			0.0254	0.05	0.0573	0.866	Ba	Ti	Ni	0.50	1075
38	0.2361	0.2113	0.0254	0.4819			0.0254	0.02	0.0536	0.929	Ba	Ti	Cu(0.25),Ni(0.25)	0.50	1075
39	0.2361	0.1813	0.0254	0.4819			0.0254	0.05	0.0573	0.866	Ba	Ti	Cu(0.25),Ni(0.25)	0.50	1075

表 2 中标记*的试验例的压电构件为对比产物。栏“α”中标记*的值在本发明的范围外。

[3]压电元件的制备（电极的形成）

5 对表 1 和表 2 所示试验例中上述烧结压电构件的各个上表面和下表面（圆盘状和圆柱状构件）平行抛光。随后，通过丝网印刷法将导电浆料施加到如此抛光的上表面和下表面，其中的导电浆料用含 SiO₂、Al₂O₃、ZnO 和 TiO₂、银粉和有机介质的玻璃粉制备，随后在 600~800℃下焙烤 10 分钟，从而形成电极。将具有如此形成的电极的烧结
10 构件插入到温度保持在 20~200℃的绝缘油（硅油）中，在 0.5~5kV/mm 的直流电压下对烧结构件极化处理 1~30 分钟，从而制备压电元件。

[4]压电性能评价

15 根据 EMAS 6000 系列对上述在[3]中由上述[1]制备的压电构件而制备的各个压电元件就压电性能进行评价。结果如表 3 所示。表 3 中描述的压电性能如下。

$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$: 相对介电常数

k_r : 加热前的机电耦合系数（圆盘状元件的拉伸振动模式）

k_r^* : 加热后的机电耦合系数（圆盘状元件的拉伸振动模式）

20 Δk_r : k_r 的减少百分数 $\{(k_r - k_r^*)/k_r \times 100$, 单位: %}

k_{33} : 加热前的机电耦合系数（圆盘状元件的垂直振动模式）

k_{33}^* : 加热后的机电耦合系数（圆盘状元件的垂直振动模式）

Δk_{33} : k_{33} 的减少百分数 $\{(k_{33} - k_{33}^*)/k_{33} \times 100$, 单位: %}

d_{33} : 加热前的压电应变常数（单位: pC/N）

25 d_{33}^* : 加热后的压电应变常数（单位: pC/N）

Δd_{33} : d_{33} 的减少百分数 $\{(d_{33} - d_{33}^*)/d_{33} \times 100$, 单位: %}

30 根据 EMAS 6000 系列对上述[3]中由[2]制备的压电元件制备的各个压电元件就压电性能进行评价。结果如表 4 所示。如表 4 所示，对这些压电元件就 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 、 k_r 和 d_{33} 进行评价，这些参数在上述 10 种压

电性能中特别重要。

5 在这些性能中，通过阻抗分析仪（型号：HP4194A，Hewlett-Packard 公司的产品）在电容为 1 kHz 时计算相对压电常数。通过共振-反共振法得到的机电耦合系数，并在由此获得数值的基础上计算压电应变常数。本发明中所用的术语“加热后的机电耦合系数（或压电应变常数）”是指元件在 200℃下保持 1 小时后测得压电元件的机电耦合系数（或压电应变常数）。

10

表 3

试验例	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	k_r	k_r^*	Δk_r (%)	k_{33}	k_{33}^*	Δk_{33} (%)	d_{33} (pC/N)	d_{33}^* (pC/N)	Δd_{33} (%)	钙钛矿 型晶体
*1	未测试										斜方
*2	未测试										斜方
*3	未测试										斜方
*4	250	0.313	0.105	66.3	0.448	0.163	63.7	66	25	62.6	斜方
*5	390	0.408	0.270	33.7	0.515	0.317	38.5	101	67	33.4	斜方
*6	440	0.309	0.238	23.1	0.411	0.285	30.6	84	65	23.0	斜方
7	1120	0.212	0.162	23.8	0.274	0.198	27.7	101	73	28.0	斜方
8	1060	0.318	0.281	11.7	0.368	0.328	10.8	127	113	11.0	斜方
9	970	0.304	0.274	9.7	0.322	0.300	6.7	104	97	6.4	斜方
10	1090	0.291	0.262	10.0	0.363	0.334	8.0	120	107	10.4	斜方
11	1160	0.270	0.223	17.5	0.307	0.265	13.7	102	87	15.4	斜方
*12	未测试										斜方
*13	未测试										斜方
14	590	0.415	0.363	12.7	0.530	0.474	10.7	133	117	11.9	斜方
15	660	0.295	0.252	14.7	0.362	0.327	9.7	91	83	8.1	斜方
*16	未测试										立方
17	1120	0.344	0.269	22.0	0.410	0.340	16.5	149	122	18.3	斜方
18	1020	0.358	0.286	20.2	0.430	0.340	22.1	154	116	24.4	斜方
19	620	0.287	0.239	16.8	0.400	0.330	17.8	104	84	18.8	斜方
20	1390	0.392	0.331	15.6	0.440	0.350	20.1	189	145	23.4	斜方

在表 3 中，标记*的试验例压电元件是对比产品。

表 4

试验例	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	k_r	d_{33} (pC/N)	钙钛矿型晶体
21	1190	0.250	120	斜方
22	1120	0.330	136	斜方
23	1330	0.290	121	斜方
24	1535	0.270	130	斜方
25	1000	0.310	140	斜方
26	1400	0.400	200	斜方
27	1300	0.370	170	斜方
28	1140	0.290	135	斜方
29	1070	0.280	115	斜方
30	1400	0.220	100	斜方
31	1000	0.260	120	斜方
32	1420	0.226	100	斜方
33	700	0.300	110	斜方
34	700	0.200	70	斜方
35	1380	0.150	65	斜方
*36			未共振	立方
37	1000	0.180	50	斜方
38	1100	0.340	140	斜方
39	1100	0.210	70	斜方

在表 4 中，标记*的试验例压电元件是对比产物。

5

晶相的鉴别

通过使用 X-射线衍射仪来鉴别上述[1]和[2]中制备的各个烧结元件的晶相。结果表明，试验例中所有压电元件均发现含钙钛矿型晶体。当钙钛矿型晶体属于斜方晶系时，在表 3 和 4 中“钙钛矿型晶体”栏用“斜方”表示。当钙钛矿型晶体属于立方晶系时，在表 3 和 4 中“钙钛矿型晶体”栏用“立方”表示。

10

[4]结论

(1) 可烧结性

所有含 M3 的压电陶瓷组合物均能被烧结，但不含 M3 的试验例 1~3、12 和 13 的压电陶瓷组合物不能被烧结。试验例 1~3 的结果表明，不管是否有 M1 或 M2，不含 M3 的压电陶瓷组合物均不能烧结，即使改变 K 或 Na 的摩尔分数。试验例 12 中压电陶瓷组合物的结果（其
5 与试验例 8 的不同仅仅在于不含 M3）和试验例 13 中压电陶瓷组物的结果（其与试验例 10 的不同仅仅在于不含 M3）表明将 M3 加到压电陶瓷组合物中能使组合物被烧结。

（2） 压电性能

10 既不含 M1 也不含 M2 的对比产物试验例 4~6 中压电元件具有 250~440 的低相对介电常数 ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$)。其中 c、d 和 e 在本发明范围外的试验例 16 中压电元件不具有压电性能。试验例 36 中含 M3 的压电元件（压电构件）能被烧结，但不具有压电性能，试验例 36 中相对于折合成对应氧化物后 K、Na、Nb、M1 和 M2 的总质量，折合成
15 M3 氧化物后 M3 的量超过 5 质量份。

相比而言，为本发明产物的试验例 7~11、14、15、17~35 和 37~39 的压电元件具有 590~1535 的相对介电常数 ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$)。特别地，试验例 7、8、10、11、17、18、20~32、35 和 37~39 的压电元件具有
20 不小于 1000 的相对介电常数 ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$)。在这些压电元件中，试验例 24 的压电元件具有非常高的 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ，为 1,535。

为本发明产物的试验例 7~11、14、15、17~35 和 37~39 的压电元件具有 0.150~0.415 的加热前机电耦合系数 (k_r)。特别地，试验
25 例 8、9、14、17、18、20、22、25~27、33 和 38 中压电元件的 k_r 不小于 0.300。在这些压电元件中，试验例 14 和 26 的压电元件具有非常高的 k_r ，为 0.400 或更高。相似地，这些发明产物的 k_{33} 为 0.274~0.530（注：对试验例 21~39 中压电元件的机电耦合系数 (k_{33}) 没有进行评价）。特别地，除试验例 7 中压电元件以外的压电元件均具有较高的
30 的 k_{33} ，为 0.307~0.530。这些发明产物加热前的压电应变常数 (d_{33})

为 50~200 pC/N, 试验例 18、20、26 和 27 中压电元件的 d_{33} 大于 150 pC/N。特别地, 试验例 26 中压电元件具有非常高的 d_{33} , 为 200 pC/N。

(3) 耐热性

5 在为对比产物的试验例 4~6 的压电元件中, 发现所有的 Δk_r 、 Δk_{33} 和 Δd_{33} 均为 30%或更高。即, 这些压电元件具有低的耐热性。

10 相比而言, 在为本发明产物的试验例 7~11、14、15 和 17~20 的压电元件中, 所有 Δk_r 、 Δk_{33} 和 Δd_{33} 均被限制在 28%以下。特别地, 在除试验例 7 (其含 Ca 作为 M1) 以外的压电元件中, 所有 Δk_r 、 Δk_{33} 和 Δd_{33} 均被限制在 24.4%以下。另外, 在试验例 8~11、14、15 和 19 的压电元件中, 所有 Δk_r 、 Δk_{33} 和 Δd_{33} 均被限制在 20%以下, 即, 这些压电元件具有非常优良的耐热性 (注: 加热后没有对试验例 21~39 中的压电元件进行性能评价)。

15

(4) 晶相

为本发明产物的试验例 7~11、14、15、17~35 和 37~39 中的各个压电元件发现均具有斜方钙钛矿型晶体结构。

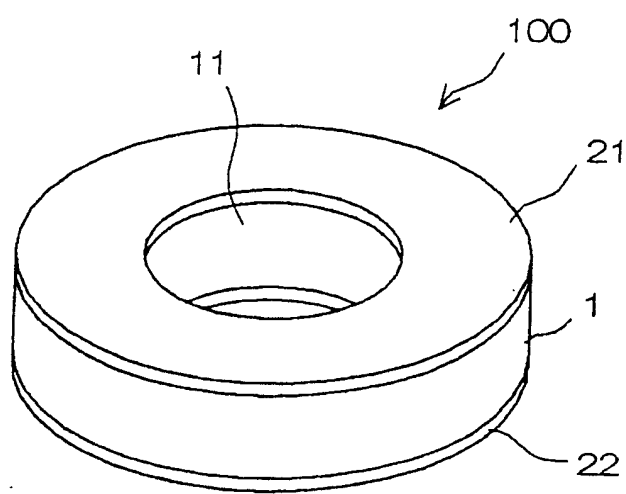


图1