



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103649008 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 02

(21) 申请号 201280034765. 6

(22) 申请日 2012. 07. 04

(30) 优先权数据

2011-154430 2011. 07. 13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 01. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/004329 2012. 07. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/008418 JA 2013. 01. 17

(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 松冈誉幸 北村和昭

山田嗣人 仓桥利明 山际胜也

大林和重

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C04B 35/00(2006. 01)

G01L 23/22(2006. 01)

H01L 41/08(2006. 01)

H01L 41/09(2006. 01)

H01L 41/187(2006. 01)

H01L 41/22(2013. 01)

H01L 41/39(2013. 01)

H03H 9/17(2006. 01)

H04R 17/00(2006. 01)

审查员 尹会燕

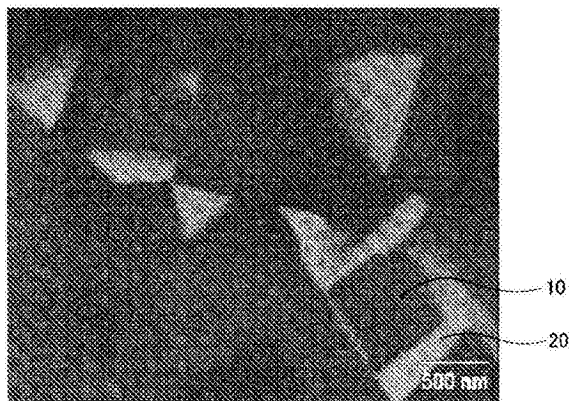
权利要求书2页 说明书21页 附图23页

(54) 发明名称

无铅压电陶瓷组合物及其制造方法、使用无铅压电陶瓷组合物的压电元件、超声波加工机、超声波驱动装置和传感装置

(57) 摘要

该无铅压电陶瓷组合物主要由第一结晶相(KNN相)和第二结晶相(NTK相)组成。第一结晶相(KNN相)由具有压电特性的碱式铌酸盐/钽酸盐钙钛矿氧化物形成的多个晶粒组成,所述晶粒以堆积状态彼此结合。第二结晶相由含钛(Ti)化合物形成,并填充第一结晶相中的多个晶粒之间的间隙。



1. 一种无铅压电陶瓷组合物,其主要包括:

第一结晶相,其中由具有压电特性的碱式铌酸盐/钽酸盐钙钛矿氧化物形成的多个晶粒以堆积状态彼此结合;和

第二结晶相,其由含钛(Ti)化合物形成并填充第一结晶相的多个晶粒之间的间隙;

所述无铅压电陶瓷组合物通过包括以下步骤的方法来制造:

在第一温度下将第一晶体粉末和第二晶体粉末的混合粉末煅烧,所述第一晶体粉末由具有压电特性的碱式铌酸盐/钽酸盐钙钛矿氧化物形成,并且所述第二晶体粉末由含钛(Ti)化合物形成;

通过将在第一温度下煅烧的混合粉末混合并成型来制造成型产物;和

通过在比第一温度高的第二温度下,将所述成型产物烧结来制造无铅压电陶瓷组合物,其中通过将所述第一晶体粉末的多个晶粒以堆积状态结合来形成第一结晶相,并通过将所述第二晶体粉末熔融以填充第一结晶相的多个晶粒之间的间隙来形成第二结晶相。

2. 根据权利要求1所述的无铅压电陶瓷组合物,其中以2至10mol%的含量含有第二结晶相。

3. 根据权利要求1或2所述的无铅压电陶瓷组合物,其进一步包括至少一种选自铜(Cu)、铁(Fe)和锌(Zn)的金属元素,与在第一结晶相中相比,所述金属元素更多地包含在第二结晶相中。

4. 根据权利要求1或2所述的无铅压电陶瓷组合物,其进一步包括至少一种选自钴(Co)、铜(Cu)、铁(Fe)和锌(Zn)的金属元素,与在第一结晶相中相比,所述金属元素更多地包含在第二结晶相中。

5. 根据权利要求1或2所述的无铅压电陶瓷组合物,其进一步包括至少一种选自锆(Zr)和钙(Ca)的金属元素,与在第二结晶相中相比,所述金属元素更多地包含在第一结晶相中。

6. 根据权利要求1或2所述的无铅压电陶瓷组合物,其中形成第二结晶相的化合物为A-Ti-B-O复合化合物,其中元素A为碱金属,元素B是铌(Nb)和钽(Ta)中的至少一种,并且元素A、元素B和钛(Ti)的含量都不为零。

7. 根据权利要求6所述的无铅压电陶瓷组合物,其中元素A是钾(K)。

8. 根据权利要求1或2所述的无铅压电陶瓷组合物,其中与形成第一结晶相的碱式铌酸盐/钽酸盐钙钛矿氧化物相比,形成第二结晶相的化合物具有更低的熔点。

9. 一种压电元件,其包括:

由根据权利要求1或2所述的无铅压电陶瓷组合物形成的压电陶瓷;和
安装在所述压电陶瓷上的电极。

10. 一种超声波加工机,其包括根据权利要求9所述的压电元件。

11. 一种超声波驱动装置,其包括根据权利要求9所述的压电元件。

12. 一种传感装置,其包括根据权利要求9所述的压电元件。

13. 一种无铅压电陶瓷组合物的制造方法,该方法包括:

在第一温度下将第一晶体粉末和第二晶体粉末的混合粉末煅烧,所述第一晶体粉末由具有压电特性的碱式铌酸盐/钽酸盐钙钛矿氧化物形成,并且所述第二晶体粉末由含钛(Ti)化合物形成;

通过将在第一温度下煅烧的混合粉末混合并成型来制造成型产物 ;和

通过在比第一温度高的第二温度下,将所述成型产物烧结来制造无铅压电陶瓷组合物,其中通过将所述第一晶体粉末的多个晶粒以堆积状态结合来形成第一结晶相,并通过将所述第二晶体粉末熔融以填充第一结晶相的多个晶粒之间的间隙来形成第二结晶相。

无铅压电陶瓷组合物及其制造方法、使用无铅压电陶瓷组合物的压电元件、超声波加工机、超声波驱动装置和传感装置

技术领域

[0001] 本发明涉及用于压电元件等的无铅压电陶瓷组合物,以及使用压电元件的超声波加工机、超声波驱动装置和传感装置。

背景技术

[0002] 许多大规模生产的传统压电陶瓷(piezoceramics)是由 PZT (锆钛酸铅)材料构成的,并含有铅。关于这一点,需要开发无铅压电陶瓷来消除铅对环境的不良影响。例如,已经提议由组成式 $ANbO_3$ (A 为碱金属)表示的组合物例如铌酸钠钾 ((K, Na)NbO₃) 作为该无铅压电陶瓷材料(被称作“无铅压电陶瓷组合物”)。然而,因为可烧结性和耐湿性不佳,ANbO₃ 无铅压电陶瓷组合物本身是有问题的。

[0003] 作为应对这些问题的对策,专利文献 1 公开了一种方法,其中将铜(Cu)、锂(Li)、钽(Ta)等加入到 ANbO₃ 无铅压电陶瓷组合物中来改善可烧结性,并最终改善压电特性。

[0004] 专利文献 2 公开了通式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z}Sb_z)O_3$ ($0 \leq x \leq 0.2, 0 \leq y \leq 1.0, 0 \leq z \leq 0.2$, 不包括 $x=z=0$) 的无铅压电陶瓷组合物,以实现相对理想的可烧结性和压电特性。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1 :JP-A-2000-313664

[0008] 专利文献 2 :JP-A-2003-342069

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 然而,虽然在专利文献 1 中描述的压电陶瓷组合物改善了可烧结性,但从压电特性的观点来看,该组合物不如传统含铅的压电陶瓷组合物,且不能满足实际应用。在专利文献 2 中描述的压电陶瓷组合物具有较高的压电常数。然而,问题是因为相变点落在 -50℃ 至 +150℃ 之间,在相变点附近的特性会突然变动。

[0011] 因此,存在对能够用于改善无铅压电陶瓷组合物特性的技术的需要。对于无铅压电陶瓷组合物,也需要其它改善,包括降低成本、节约资源、易于生产、实用性和耐久性。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 已经进行了本发明来解决上述问题,并且可以以下面的方面或应用实施例的形式来实现。

[0014] (1)根据本发明的一个方面,提供一种无铅压电陶瓷组合物。该无铅压电陶瓷组合物主要包括:第一结晶相,其中由具有压电特性的碱式铌酸盐 / 钽酸盐钙钛矿氧化物形成的多个晶粒以堆积状态彼此结合;和第二结晶相,其由含钛(Ti)化合物形成并填充第一结

晶相的多个晶粒间的间隙。与其它不包括第二结晶相的无铅压电陶瓷组合物相比,采用如上构成的无铅压电陶瓷组合物,更能改善压电特性。

[0015] (2) 在根据上述方面的无铅压电陶瓷组合物中,优选以 2 至 10mol% 的含量含有第二结晶相。采用根据该方面的无铅压电陶瓷组合物,可以进一步改善绝缘特性和压电特性。

[0016] (3) 在根据上述方面的无铅压电陶瓷组合物中,无铅压电陶瓷组合物可以进一步包括至少一种选自铜(Cu)、铁(Fe)和锌(Zn)的金属元素,与在第一结晶相中相比,所述金属元素更多地包含在第二结晶相中。采用根据本方面的无铅压电陶瓷组合物,可以进一步改善压电特性。

[0017] (4) 在根据上述方面的无铅压电陶瓷组合物中,无铅压电陶瓷组合物可以进一步包括至少一种选自钴(Co)、铜(Cu)、铁(Fe)和锌(Zn)的金属元素,与在第一结晶相中相比,所述金属元素更多地包含在第二结晶相中。采用根据该方面的无铅压电陶瓷组合物,可以进一步改善压电特性。

[0018] (5) 在根据上述方面的无铅压电陶瓷组合物中,无铅压电陶瓷组合物可以进一步包括至少一种选自锆(Zr)和钙(Ca)的金属元素,与在第二结晶相中相比,所述金属元素更多地包含在第一结晶相中。采用根据该方面的无铅压电陶瓷组合物,可以进一步改善压电特性。

[0019] (6) 在根据上述方面的无铅压电陶瓷组合物中,形成第二结晶相的化合物可以为 A-Ti-B-O 复合化合物(其中元素 A 为碱金属,元素 B 是铌(Nb)和钽(Ta)中的至少一种,并且元素 A、元素 B 和钛(Ti)的含量都不为零)。采用根据该方面的无铅压电陶瓷组合物,可以更容易地形成第二结晶相。

[0020] (7) 在根据上述方面的无铅压电陶瓷组合物中,元素 A 可以是钾(K)。采用根据该方面的无铅压电陶瓷组合物,可以更容易地形成第二结晶相。

[0021] (8) 在根据上述方面的无铅压电陶瓷组合物中,元素 B 可以是铌(Nb)。采用根据该方面的无铅压电陶瓷组合物,当元素 B 是钽(Ta)时,可以使居里温度(T_c)更高。

[0022] (9) 在根据上述方面的无铅压电陶瓷组合物中,与形成第一结晶相的碱式铌酸盐/钽酸盐钙钛矿氧化物相比,形成第二结晶相的化合物优选具有更低的熔点。采用根据该方面的无铅压电陶瓷组合物,可以容易地在第一结晶相的晶粒之间形成第二结晶相。

[0023] (10) 根据本发明另一方面的无铅压电陶瓷组合物是通过将由具有压电特性的碱式铌酸盐/钽酸盐钙钛矿氧化物形成的晶体粉末和由含钛(Ti)化合物形成的晶体粉末混合、成型和烧结而制造。采用根据本方面的无铅压电陶瓷组合物,可能形成第一结晶相和第二结晶相,第一结晶相由碱式铌酸盐/钽酸盐钙钛矿氧化物形成的多个晶粒以堆积状态彼此结合;并且第二结晶相由含钛(Ti)化合物形成,并填充第一结晶相中晶粒间的间隙。与其它不包括第二结晶相的无铅压电陶瓷组合物相比,用这种方法更能改善压电特性。

[0024] (11) 根据本发明一个方面的压电元件,包括由根据上述方面的无铅压电陶瓷组合物形成的压电陶瓷;和安装在所述压电陶瓷上的电极。采用根据该方面的压电元件,可以改善压电特性。

[0025] (12) 根据本发明一个方面的超声波加工机,包括根据上述方面的压电元件。采用根据该方面的超声波加工机,可以改善加工性能和耐热性。

[0026] (13) 根据本发明一个方面的超声波驱动装置,包括根据上述方面的压电元件。采

用根据该方面的超声波驱动装置,可以改善驱动性能和耐热性。

[0027] (14)根据本发明一个方面的传感装置,包括根据上述方面的压电元件。采用根据该方面构成的传感装置,可以改善检测性能和耐热性。

[0028] (15)根据本发明的一个方面,提供无铅压电陶瓷组合物的制造方法。该方法包括:通过将由具有压电特性的碱式铌酸盐/钽酸盐钙钛矿氧化物形成的第一晶体粉末与由含钛(Ti)化合物形成的第二晶体粉末混合并成型来制造成型产物;并通过将成型产物烧结来制造无铅压电陶瓷组合物,其中通过将第一晶体粉末的多个晶粒以堆积状态结合来形成第一结晶相,并通过将第二晶体粉末熔融以填充第一结晶相的多个晶粒之间的间隙,来形成第二结晶相。采用根据该方面的制造方法,可能获得相对于其它不包括第二结晶相的无铅压电陶瓷组合物的压电特性,具有改善压电特性的无铅压电陶瓷组合物。

[0029] (16)根据本发明另一方面,无铅压电陶瓷组合物的制造方法包括:在第一温度下将第一晶体粉末和第二晶体粉末的混合粉末煅烧,第一晶体粉末由具有压电特性的碱式铌酸盐/钽酸盐钙钛矿氧化物形成,第二晶体粉末由含钛(Ti)化合物形成;通过将在第一温度下煅烧的混合粉末混合并成型,来制造成型产物;并通过在比第一温度高的第二温度下将成型产物烧结来制造无铅压电陶瓷组合物,其中通过将第一晶体粉末的多个晶粒以堆积状态结合来形成第一结晶相;并通过将第二晶体粉末熔融以填充第一结晶相的多个晶粒之间的间隙,来形成第二结晶相。采用根据该方面的制造方法,可能获得相对于其它不包括第二结晶相的无铅压电陶瓷组合物的压电特性,具有进一步改善压电特性的无铅压电陶瓷组合物。

[0030] 本发明的方面不局限于以下这些方面:无铅压电陶瓷组合物、压电元件、超声波加工机、超声波驱动装置、传感装置和无铅陶瓷组合物的制造方法,例如还可以适用于使用无铅压电陶瓷组合物的各种类型的装置以及这些装置的各种制造方法。此外,本发明绝不局限于前述的方面,并且在本发明主旨的范围内,可以在很宽范围内的方面中实施。

附图说明

[0031] 图 1 是显示典型无铅压电陶瓷组合物结构的说明图;

[0032] 图 2 是表示压电元件制造方法的说明图;

[0033] 图 3 是显示本发明实施方案的压电元件的透视图;

[0034] 图 4 是显示本发明实施方案的传感装置的分解透视图;

[0035] 图 5 是本发明实施方案的超声波驱动装置的纵向剖面图;

[0036] 图 6 是显示本发明实施方案的超声波加工机的透视图;

[0037] 图 7 是表示副相含量和组分元素对压电陶瓷组合物特性的影响的实验结果的说明图;

[0038] 图 8 是表示副相含量对压电陶瓷组合物的电压常数的影响的实验结果的图;

[0039] 图 9 是表示副相含量和其它变量对转变温度的影响的实验结果的说明图;

[0040] 图 10 是表示母相组成式的系数对压电陶瓷组合物特性的影响的实验结果的说明图;

[0041] 图 11 是表示母相组成式的系数对压电陶瓷组合物压电常数的影响的实验结果的图;

- [0042] 图 12 是表示添加金属对压电陶瓷组合物特性的影响的试验结果的说明图；
- [0043] 图 13 是表示存在或不存在副相对压电陶瓷组合物绝缘性的影响的实验结果的说明图；
- [0044] 图 14 是表示压电陶瓷组合物中第二结晶相的定性分析结果的说明图；
- [0045] 图 15 是表示压电陶瓷组合物中第二结晶相的定性分析结果的说明图；
- [0046] 图 16 是表示添加金属对压电陶瓷组合物特性的影响的实验结果的说明图；
- [0047] 图 17 是表示压电陶瓷组合物的热循环评价试验结果的说明图；
- [0048] 图 18 是表示副相含量对压电陶瓷组合物特性的影响的实验结果的说明图；
- [0049] 图 19 是表示副相含量对压电陶瓷组合物孔隙率的影响的实验结果的图；
- [0050] 图 20 是表示副相含量对压电陶瓷组合物电压常数的影响的实验结果的图；
- [0051] 图 21 是表示副相含量对压电陶瓷组合物介电击穿电压的影响的实验结果的图；
- [0052] 图 22 是表示副相含量和制造方法对无铅压电陶瓷组合物结构的影响的说明图；
- [0053] 图 23 是显示在压电陶瓷组合物中痕量元素分布的说明图；
- [0054] 图 24 是表示压电元件制造方法的说明图；
- [0055] 图 25 是表示压电陶瓷组合物特性的实验结果的说明图；
- [0056] 图 26 是表示压电陶瓷组合物特性的实验结果的说明图；
- [0057] 图 27 是表示变换器动态特性的实验结果的说明图；和
- [0058] 图 28 是表示变换器静态特性的实验结果的说明图。

具体实施方式

[0059] A. 无铅压电陶瓷组合物的构成

[0060] 作为本发明实施方案的压电陶瓷组合物是无铅压电陶瓷组合物，其主要包括由具有压电特性的化合物形成的第一结晶相，和由不具有压电特性的化合物形成的第二结晶相。作为本发明实施方案的无铅压电陶瓷组合物典型地包括比例超过 0mol% 且小于 20mol% 的第二结晶相，剩下的是第一结晶相。以下，第一结晶相也将被称作“母相”或“KNN 相”，且第二结晶相被称作“副相”或“NTK 相”。

[0061] 图 1 是显示典型的无铅压电陶瓷组合物结构的说明图。图 1 中所示的结构是：作为在凹部加工 (dimpling) 和离子研磨之后的无铅压电陶瓷组合物的薄片形式制备的样品，在透射电子显微镜 (TEM-EDS) 下观察的图像。在图 1 中，黑色部分表示第一结晶相 (母相) 10，白色部分表示第二结晶相 (副相) 20。如图 1 中所示，第一结晶相 10 优选是其中多个晶粒堆积以堆积状态彼此结合的结晶相，第二结晶相 20 优选是填充第一结晶相 10 的晶粒之间间隙的结晶相。

[0062] 在如图 1 中所示结构的无铅压电陶瓷组合物中，形成三维网状结构的第二结晶相 20 约束第一结晶相 10，并在第一结晶相 10 中产生变形，从而改善压电特性。此外，当烧结该无铅压电陶瓷组合物时，具有比第一结晶相 10 更低熔点的第二结晶相 20 呈现液相，并填充第一结晶相 10 中的间隙，来抑制孔的形成，从而改善可烧结性和绝缘性。此外，由于第一结晶相 10 和第二结晶相 20 之间绝缘性的差异，在极化时，域结构被细分，并改善了压电特性。此外，由于第一结晶相 10 和第二结晶相 20 的热行为 (thermal behavior) 不同，与单独使用第一结晶相 10 相比，温度特性更稳定。

[0063] 优选地,使用碱式铌酸盐 / 钽酸盐钙钛矿氧化物作为形成第一结晶相 10 的化合物。如本文中使用的,“碱式铌酸盐 / 钽酸盐钙钛矿氧化物”是用来指两种钙钛矿氧化物的总称,具体地说是碱式铌酸盐钙钛矿氧化物和碱式钽酸盐钙钛矿氧化物。

[0064] 形成第一结晶相 10 的碱式铌酸盐 / 钽酸盐钙钛矿氧化物的碱性成分至少包含碱金属(例如, K (钾)、Na (钠) 和 Li (锂)),还可以包含碱土金属(例如, Ca (钙)、Sr (锶) 和 Ba (钡))。碱式铌酸盐 / 钽酸盐钙钛矿氧化物优选表示由下列组成式表示的那些。

[0065] < 第一结晶相的优选组成式 >



[0067] 这里,元素 E 为选自 Ca (钙)、Sr (锶) 和 Ba (钡) 的至少一种碱土金属。元素 D 为 Nb (铌) 和 Ta (钽) 中的至少一种。符号 a、b、c 和 d 满足 $a+b+c+d=1$, 并且 e 和 f 为任意值。

[0068] 在上述组成式中, K (钾)、Na (钠)、Li (锂) 和元素 E (Ca、Sr、Ba) 位于钙钛矿结构的所谓 A 位置,而元素 D (Nb、Ta) 位于钙钛矿结构的所谓 B 位置。具体地说,碱式铌酸盐 / 钽酸盐钙钛矿氧化物是如下的钙钛矿氧化物,其可以在 A 位置包含一种或多种碱金属(K、Na、Li) 和碱土金属 (Ca、Sr、Ba), 并且可以在 B 位置包含 Nb (铌) 和 Ta (钽) 中的至少一种。

[0069] 在形成钙钛矿结构的组合中,选择组成式中系数 a 至 f 的值,且优选从无铅压电陶瓷组合物的电特性或压电特性(特别是压电常数 d_{33}) 的观点来选择。具体地说,系数 a 至 d 满足 $0 \leq a \leq 1, 0 \leq b \leq 1, 0 \leq c \leq 1$ 和 $0 \leq d \leq 1$, 除了 $a=b=c=0$ (即:排除不含 K (钾)、Na (钠) 和 Li (锂) 的组合物)。K (钾) 和 Na (钠) 的系数 a 和 b 典型地为 $0 < a \leq 0.6$ 且 $0 < b \leq 0.6$ 。Li (锂) 的系数 c 可以为 0, 优选 $0 < c \leq 0.2$, 进一步优选 $0 < c \leq 0.1$ 。元素 E (Ca、Sr、Ba) 的系数 d 可以为 0, 并优选为 $0 < d \leq 0.1$, 进一步优选 $0 < d \leq 0.05$ 。A 位置作为整体的系数 e 可以为任意值,且典型地为 $0.9 \leq e \leq 1.1$, 优选 $0.97 \leq e \leq 1.08$, 进一步优选 $1.00 \leq e \leq 1.08$ 。

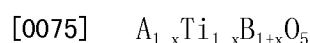
[0070] 在上述组成式中, K、Na 和 Li 具有 +1 价,元素 E (Ca、Sr、Ba) 具有 +2 价,元素 D (Nb、Ta) 具有 +5 价,且 O (氧) 具有 +2 价。系数 f 取可以使第一结晶相 10 形成钙钛矿氧化物的任意值,典型地为大约 3。从组合物电中和条件来看,系数 a 至 f 可以由下式(1)表示。

$$[0071] \quad (a+b+c+2 \cdot d) \cdot e+5 \approx 2 \cdot f \cdot \dots (1)$$

[0072] 第一结晶相 10 的典型组成为 $(K, Na, Li, Ca)_{1.07} NbO_{3.06}$ (系数 a 至 d 省略)。上述组合物的第一结晶相 10 含有 K (钾)、Na (钠) 和 Nb (铌) 作为主要金属组分,因此该材料也被称作“KNN 材料”,且第一结晶相 10 被称作“KNN 相”。如上面列举的,在分别选择 Ca (钙) 和 Nb (铌) 作为元素 E 和 D 的情况下,可以以低廉的成本获得具有优异特性的压电陶瓷组合物。

[0073] 优选地,使用含钛(Ti)化合物作为形成第二结晶相 20 的化合物,优选使用例如由下面组成式表示的那些。

[0074] < 第二结晶相的优选组成式 >



[0076] 这里,元素 A 为至少一种碱金属(例如 K (钾)、Rb (铷) 和 Cs (铯))。元素 B 为 Nb (铌) 和 Ta (钽) 中的至少一种。系数 x 为任意值。优选系数 x 满足 $0 \leq x \leq 0.15$ 。在系数 x 的这个范围内,第二结晶相 20 可以具有稳定结构,并可以获得均一的结晶相。

[0077] 根据上述组成式的第二结晶相 20 的具体例子,包括: $KTiNbO_5$ 、 $K_{0.90} Ti_{0.90} Nb_{1.10} O_5$ 、 $K_{0.85} Ti_{0.85} Nb_{1.15} O_5$ 、 $RbTiNbO_5$ 、 $Rb_{0.90} Ti_{0.90} Nb_{1.10} O_5$ 、 $Rb_{0.85} Ti_{0.85} Nb_{1.15} O_5$ 、 $CsTiNbO_5$ 、

$\text{Cs}_{0.90}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{1.10}\text{O}_5$ 、 KTiTaO_5 和 CsTiTaO_5 。从第二结晶相 20 结构稳定性的观点来看,当元素 A 是 K (钾)或 Rb (铷)时,系数 x 优选满足 $0 \leq x \leq 0.15$;当元素 A 是 Cs (铯)时, x 优选满足 $0 \leq x \leq 0.10$ 。在分别选择 K (钾)和 Nb (铌)作为元素 A 和 B 的情况下,可以以低廉的成本获得具有优异特性的压电陶瓷组合物。

[0078] 第二结晶相 20 不具备压电特性;然而,通过与第一结晶相 10 一起使用,第二结晶相 20 可以改善可烧结性和绝缘性。此外,认为第二结晶相 20 对防止在 -50°C 和 $+150^\circ\text{C}$ 之间出现相变点的效果有所贡献。第二结晶相 20 为层状结构的化合物(或层状化合物),并且认为:由于是层状结构化合物,第二结晶相 20 改善了压电陶瓷组合物的绝缘性,并对防止出现相变点的效果有所贡献。应注意的是,在 H.Rebbah et al., Journal of Solid State Chemistry, 第 31 卷,第 321-328 页,1980 中公开了第二结晶相 20 具有稳定结构,将其全部公开内容引入此处以作参考。

[0079] 第二结晶相 20 的含量可以为大于 0mol% 且小于 20mol%,并优选 2mol% 至 15mol%,进一步优选 2mol% 至 10mol%。不含第二结晶相 20 的组合物(只含有第一结晶相 10 的组合物)倾向于在 -50°C 至 $+150^\circ\text{C}$ 之间出现突然的特性波动。第二结晶相 20 的含量超过 10mol% 有降低压电特性(特别是压电常数 d_{33}) 的风险。

[0080] 第二结晶相 20 的典型组成为 $\text{K}_{0.85}\text{Ti}_{0.85}\text{Nb}_{1.15}\text{O}_5$ 。上述组合物的第二结晶相 20 含有 Nb (铌)、Ti (钛)和 K (钾)作为主要金属组分,因此,该材料也被称作“NTK 材料”,第二结晶相 20 也被称作“NTK 相”。

[0081] 除了由 $\text{A}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{B}_{1+x}\text{O}_5$ 表示的结晶相外,作为第二结晶相 20,还优选由 $\text{A}_1\text{Ti}_3\text{B}_1\text{O}_9$ 表示的结晶相。尽管一般会被省略系数 1,但在一些情况下会有意地记载系数 1,来将该式与由 $\text{A}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{B}_{1+x}\text{O}_5$ 表示的结晶相明确地区分开。以下,由 $\text{A}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{B}_{1+x}\text{O}_5$ 表示的结晶相也被称作“NTK1115 相”,或简称为“1115 相”;由 $\text{A}_1\text{Ti}_3\text{B}_1\text{O}_9$ 表示的结晶相被称作“NTK1319 相”,或简称为“1319 相”。

[0082] 在由 $\text{A}_1\text{Ti}_3\text{B}_1\text{O}_9$ 表示的结晶相中,元素 A 为至少一种碱金属(例如 K (钾)、Rb (铷)和 Cs (铯)),且元素 B 为 Nb (铌)和 Ta (钽)中的至少一种。由 $\text{A}_1\text{Ti}_3\text{B}_1\text{O}_9$ 表示的第二结晶相 20 不具有压电特性;然而,通过与第一结晶相 10 一起使用,该组合物的第二结晶相 20 可以改善可烧结性和绝缘性。认为上述组合物的第二结晶相 20 对防止在 -50°C 和 $+150^\circ\text{C}$ 之间出现相变点的效果有所贡献。

[0083] 由 $\text{A}_1\text{Ti}_3\text{B}_1\text{O}_9$ 表示的第二结晶相 20 的含量可以为大于 0mol% 且小于 20mol%,并优选 2mol% 至 15mol%,进一步优选 2mol% 至 10mol%。不含第二结晶相 20 的组合物(只含有第一结晶相 10 的组合物)倾向于在 -50°C 至 $+150^\circ\text{C}$ 之间出现突然的特性波动。此外,第二结晶相 20 的含量超过 10mol% 有降低压电特性(特别是压电常数 d_{33}) 的风险。

[0084] 由 $\text{A}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{B}_{1+x}\text{O}_5$ 表示的结晶相和由 $\text{A}_1\text{Ti}_3\text{B}_1\text{O}_9$ 表示的结晶相,都是元素 A(碱金属)、Ti (钛)和元素 B (Nb 和 Ta 中的至少一种)的复合氧化物,这点是相同的。元素 A、Ti (钛)和元素 B 的该复合氧化物被称作“A-Ti-B-O 复合氧化物”。在本发明中,A-Ti-B-O 复合氧化物(元素 A 为碱金属,元素 B 为 Nb 和 Ta 中的至少一种,并且元素 A、元素 B 和 Ti 的含量不为零)可以被用作第二结晶相 20。特别优选的是自身不具有压电特性的 A-Ti-B-O 复合氧化物,其可以通过与第一结晶相 10 一起使用来改善可烧结性和绝缘性,并且可以防止在 -50°C 和 $+150^\circ\text{C}$ 之间出现相变点。

[0085] 作为本发明实施方案的无铅压电陶瓷组合物可以含有至少一种选自 Cu (铜)、Ni (镍)、Co (钴)、Fe (铁)、Mn (锰)、Cr (铬)、Zr (锆)、Ag (银)、Zn (锌)、Sc (钪) 和 Bi (铋) 的金属元素。添加这些金属元素,可以改善无铅压电陶瓷组合物的特性(特别是压电常数 d_{33})。添加金属(additional metals)的总含量优选为 5mol% 以下,进一步优选 1mol% 以下。添加金属总含量超过 5mol% 有降低压电特性的风险。当添加两种以上金属时,优选以小于 1mol% 来添加每种添加金属。每种添加金属的量超过 1mol% 有降低压电特性的风险。

[0086] B. 压电元件制造方法

[0087] B1 :第一制造方法

[0088] 图 2 是表示压电元件制造方法的说明图。通过采用图 2 的方法制造的压电元件是装配有由无铅压电陶瓷组合物形成的压电陶瓷的装置。

[0089] 如图 2 中所示,在步骤 T110 中,母相(KNN 相)所需的原料选自例如 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末、 Li_2CO_3 粉末、 $CaCO_3$ 粉末、 $SrCO_3$ 粉末、 $BaCO_3$ 粉末、 Nb_2O_5 粉末和 Ta_2O_5 粉末的材料,并根据在母相组成式中系数 a 至 e 的值来进行称重。然后,向原料粉末中加入乙醇,利用球磨机将全部材料湿法混合优选至少 15 小时,以获得浆料。在步骤 T120 中,将通过干燥浆料获得的混合粉末煅烧,例如在大气气氛下在 600 至 1000℃ 下煅烧 1 至 10 小时,以制造母相煅烧产物。

[0090] 在步骤 T130 中,副相(NTK 相)所需的原料选自例如 K_2CO_3 粉末、 Rb_2CO_3 粉末、 Cs_2CO_3 粉末、 TiO_2 粉末、 Nb_2O_5 粉末和 Ta_2O_5 的材料,并根据在副相组成式中系数 x 的值来进行称重。然后,向原料粉末中加入乙醇,利用球磨机将全部材料湿法混合优选至少 15 小时,以获得浆料。在步骤 T140 中,将通过干燥浆料获得的混合粉末煅烧,例如在大气气氛下在 600 至 1000℃ 下煅烧 1 至 10 小时,以制造副相煅烧产物。

[0091] 在步骤 T150 中,将母相煅烧产物和副相煅烧产物分别称重,在加入分散剂、粘合剂和乙醇之后,利用球磨机粉碎并混合,以获得浆料。当加入添加金属时,所需材料选自例如 CuO 粉末、 Fe_2O_3 粉末、NiO 粉末、 Ag_2O 粉末、 ZrO_2 粉末、ZnO 粉末、MgO 粉末、 Sc_2O_3 粉末、 Bi_2O_3 粉末、 Cr_2O_3 粉末、 MnO_2 粉末和 CoO 粉末的材料,将其称重并混合成浆料。可以将浆料再次煅烧,并粉碎混合。

[0092] 应注意的是,在步骤 T150 中加入的添加金属是金属氧化物,各种添加金属的含量优选以单质金属的 mol% 给出。作为以只含有添加金属的金属氧化物的形式添加的替代方式,在步骤 T150 中加入到第一结晶相(母相)和第二结晶相(副相)中的添加金属可以为氧化物 EMO_3 的形式(含有碱土金属和添加金属,其中,元素 E 为 Ca、Sr 和 Ba 的至少一种,且元素 M 为添加金属)。在氧化物 EMO_3 中作为第三组分含有的元素 E(碱土金属元素),在烧结之后,被用作压电陶瓷第一结晶相中的元素 E。

[0093] 在步骤 T150 中,将由母相煅烧产物和副相煅烧产物获得的浆料干燥、造粒、并单轴加压,以成型为所需形状(例如圆盘形或圆柱形),例如在 20MPa 压力下。随后,例如将产物在 150MPa 压力下进行 CIP 处理(冷等静压处理(cold isostatic pressing)),以获得 CIP 压制体(pressed body)。

[0094] 在步骤 T160 中,将步骤 T150 中获得的 CIP 压制体例如在 900 至 1300℃ 的大气环境中保持并烧结 1 至 10 小时,以获得无铅压电陶瓷组合物的压电陶瓷。烧结可以在还原气氛或 O_2 气氛中进行。副相 NTK 材料具有比母相 KNN 材料更低的熔点,所以在步骤 T160 中

进行的烧结期间,在母相中 KNN 材料的多个晶粒在保持制品状态的情况下熔融,临近的晶粒堆积以堆积状态彼此结合。同时,副相 NTK 材料熔融成液相,流入并填充在 KNN 材料晶粒之间形成的间隙。

[0095] 在步骤 T170 中,将步骤 T160 中获得的压电陶瓷,按照压电元件所需的尺寸精度进行加工。在步骤 T180 中,将电极安装在压电陶瓷上,并在步骤 T190 中进行极化处理。

[0096] 采用上述制造方法,可以获得无铅压电陶瓷组合物,与其它不含第二结晶相的无铅压电陶瓷组合物相比,其具有改善的压电特性。应该注意的是:上述制造方法仅仅是一个例子,可以适当地使用其它方法以及用于压电元件生产的处理条件。如在图 2 中所示的、包括将母相煅烧产物和副相煅烧产物混合并烧结的方法,也被称作“两相控制法”。

[0097] B2:第二制造方法

[0098] 图 24 是表示压电元件制造方法的说明图。利用图 24 的制造方法制备的压电元件是装配有无铅压电陶瓷组合物的压电陶瓷的装置。

[0099] 如图 24 中所示,在步骤 T210 中,母相(KNN 相)所需的原料选自例如 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末、 Li_2CO_3 粉末、 $CaCO_3$ 粉末、 $SrCO_3$ 粉末、 $BaCO_3$ 粉末、 Nb_2O_5 粉末和 Ta_2O_5 粉末的材料,并根据在母相组成式中系数 a 至 e 的值来进行称重。然后,向原料粉末中加入乙醇,利用球磨机将全部材料湿法混合优选至少 15 小时,以获得浆料。在步骤 T220 中,将通过浆料干燥获得的混合粉末煅烧,例如在大气气氛下在 600 至 1000℃ 下煅烧 1 至 10 小时,以制造母相煅烧产物。

[0100] 在步骤 T230 中,副相(NTK 相)所需的原料选自例如 K_2CO_3 粉末、 Rb_2CO_3 粉末、 Cs_2CO_3 粉末、 TiO_2 粉末、 Nb_2O_5 粉末和 Ta_2O_5 的材料,并根据在副相组成式中系数 x 的值来进行称重。然后,向原料粉末中加入乙醇,利用球磨机将全部材料湿法混合优选至少 15 小时,以获得浆料。在步骤 T240 中,将通过干燥浆料获得的混合粉末煅烧,例如在大气气氛下在 600 至 1000℃ 下煅烧 1 至 10 小时,以获得煅烧产物,并制造副相煅烧产物。

[0101] 在步骤 T252 中,将母相煅烧产物和副相煅烧产物分别称重,并在加入乙醇后,利用球磨机粉碎并混合,以获得浆料。在步骤 T254 中,将通过干燥浆料获得的混合粉末,在大气气氛下在第一温度(例如,600 至 1000℃)下煅烧 1 至 10 小时,以获得煅烧产物,并制造混合的煅烧产物。用于煅烧(步骤 T254)的第一温度比将来自副相煅烧产物的粉末烧结的温度要低。

[0102] 在步骤 T258 中,将混合的煅烧产物称重,在加入分散剂、粘合剂和乙醇之后,将其粉碎并混合,以获得浆料。当加入添加金属时,所需材料选自例如 CuO 粉末、 Fe_2O_3 粉末、 NiO 粉末、 Ag_2O 粉末、 ZrO_2 粉末、 ZnO 粉末、 MgO 粉末、 Sc_2O_3 粉末、 Bi_2O_3 粉末、 Cr_2O_3 粉末、 MnO_2 粉末和 CoO 粉末的材料,将其称重并混合成浆料。

[0103] 应注意的是,在步骤 T258 中加入的添加金属是金属氧化物,各种添加金属的含量优选以单质金属的 mol% 给出。作为以只含有添加金属的金属氧化物的形式添加的替代方式,在步骤 T258 中与第一结晶相(母相)和第二结晶相(副相)混合的添加金属可以为含有碱土金属和添加金属的氧化物 EMO_3 的形式,其中,元素 E 为 Ca、Sr 和 Ba 的至少一种,且元素 M 为添加金属。在氧化物 EMO_3 中作为第三组分含有的元素 E (碱土金属元素),在烧结之后,被用作压电陶瓷的第一结晶相中的元素 E。

[0104] 在步骤 T258 中,将由母相煅烧产物和副相煅烧产物获得的浆料干燥、造粒、并在

例如 20MPa 压力下单轴加压,以成型为所需形状(例如圆盘形或圆柱形)。随后,例如将产物在 150MPa 压力下进行 CIP 处理(冷等静压处理),以获得 CIP 压制体。

[0105] 在步骤 T260 中,将在步骤 T258 中获得的 CIP 压制体在大气气氛下在比步骤 T254 中用于煅烧的第一温度更高的第二温度(例如,900 至 1300℃)下,保持并烧结 1 至 10 小时,以获得无铅压电陶瓷组合物的压电陶瓷。烧结可以在还原气氛或 O₂ 气氛中进行。副相 NTK 材料具有比母相 KNN 材料更低的熔点,所以在步骤 T260 中进行的烧结期间,在母相中 KNN 材料的多个晶粒在保持颗粒状态的情况下熔融,且临近的晶粒堆积以堆积状态彼此结合。同时,副相 NTK 材料熔融成液相,流入并填充在 KNN 材料的晶粒之间形成的间隙。

[0106] 在步骤 T270 中,将步骤 T260 中获得的压电陶瓷,按照压电元件所需的尺寸精度进行加工。在步骤 T280 中,将电极安装在压电陶瓷上,并在步骤 T290 中进行极化处理。

[0107] 采用上述制造方法,可以获得与其它不含第二结晶相的无铅压电陶瓷组合物相比,具有改善的压电特性的无铅压电陶瓷组合物。应该注意的是:上述制造方法仅仅是一个例子,可以适当地使用用于压电元件生产的其它步骤和处理条件。如在图 24 中所示的、包括将母相煅烧产物和副相煅烧产物混合并烧结的方法,也被称作“两相控制法”。

[0108] C. 采用无铅压电陶瓷组合物的装置

[0109] C1. 压电元件

[0110] 图 3 是显示本发明实施方案的压电元件 100 的透视图。图 3 的压电元件 100 是通过使用图 2 的制造方法制造的,并且包括压电陶瓷 110 以及一对电极 120 和 130。压电元件 100 的压电陶瓷 110 是由无铅压电陶瓷组合物形成的,并且在图 3 的实施例中具有圆盘形状。将压电元件 100 的电极 120 和 130 安装在压电陶瓷 110 的两侧上。在图 3 的实施例中,电极 120 和 130 与压电陶瓷 110 一样是圆盘形,并且被安装在压电陶瓷 110 的两个端面上。

[0111] 压电元件 100 可以改善压电特性。要注意的是:压电元件的构造不局限于图 3 中所示的构造,并且压电元件可以以多种构造来实现。

[0112] C2. 传感装置

[0113] 图 4 是显示本发明实施方案的传感装置 200 的分解透视图。传感装置 200 是采用了由使用图 2 制造方法制造的压电元件的检测器,并且是图 4 的实施例中所谓的非共振型爆震传感器(non-resonant type knock sensor)。传感装置 200 包括金属壳(metal shell) 210、绝缘套管 220、绝缘片 230、压电元件 240、绝缘片 250、特性调整用重物 260、垫圈(washer) 270、螺母 280 和壳体 290。

[0114] 传感装置 200 的金属壳 210 由其中已形成通孔 210a 的圆柱管 212 和伸出管 212 的一个端部的凸缘状座位部分 214 构成。在与座位部分 214 相对的管 212 的端部的外周,刻有螺纹 210b。管 212 和座位部分 214 的外周部分,分别刻有凹槽(groove) 210c 和 210d,来改善与壳体 290 的接触。金属壳 210 是采用合适的制造方法(例如铸造、锻造和机械加工)形成的一体单元(integral unit)。将金属壳 210 的表面镀覆(例如,镀铬镀覆(zinc chromate plating)),以改善抗腐蚀性。

[0115] 传感装置 200 的绝缘套管 220 是中空的圆柱构件,并且是由绝缘材料(例如,诸如 PET 和 PBT 的塑料材料,和橡胶材料)形成的。传感装置 200 的绝缘片 230 和 250 是中空圆盘状的构件,并且是由绝缘材料(例如,诸如 PET 和 PBT 的塑料材料,和橡胶材料)形成的。

[0116] 传感装置 200 的压电元件 240 通过使用图 2 的制造方法制造,并作为用于检测振动的振动监测装置。压电元件 240 的构成为薄片电极 242 和 246 以及位于其间的压电陶瓷 244 的层压体,其整体形成中空圆盘状的构件。

[0117] 传感装置 200 的特性调整用重物 260 是中空圆盘状的构件,并且由各种金属材料形成,例如黄铜。传感装置 200 的垫圈 270 和螺母 280 由各种金属材料形成。

[0118] 在传感装置 200 中,绝缘套管 220 被安装至金属壳 210 的管 212 上。绝缘片 230、压电元件 240、绝缘片 250 和特性调整用重物 260 依次安装至绝缘套管 220。在此状态下,将螺母 280 通过垫圈 270 螺纹安装在金属壳 210 的管 212 上的螺纹 210b 上。以此方式,将绝缘片 230、压电元件 240、绝缘片 250、特性调整用重物 260 和垫圈 270 通过将其保持在金属壳 210 的座位部分 214 和螺母 280 之间来固定。对于固定其组件的金属壳 210,提供由注射成型绝缘材料(各种塑料材料,例如 PA)形成的壳体 290,并将固定至金属壳 210 的组件用壳体 290 覆盖。

[0119] 在传感装置 200 中的压电元件 240 被绝缘套管 220、绝缘片 230 和 250 以及壳体 290 所围绕,并且与金属壳 210 和特性调整用重物 260 是电绝缘的。壳体 290 引出的引线(未示出)被电连接到压电元件 240 的薄片电极 242 和 246 上。

[0120] 传感装置 200 采用具有优异压电特性的压电元件 240,因此可以改善检测性能和耐热性。因此,可以抑制检测误差和不准确的检测。应该注意的是:传感装置的构造并不局限于图 4 中所示的构造,传感装置不仅可以是爆震传感器,还可以由各种其它构造来实施,包括超声波传感器和振动传感器。

[0121] C3. 超声波驱动装置

[0122] 图 5 是本发明实施方案的超声波驱动装置 300 的纵向剖面图。超声波驱动装置 300 是采用由图 2 制造方法制造的压电元件的驱动装置。在图 5 的实施例中,超声波驱动装置 300 是所谓的郎之万(Langevin)型超声波变换器(transducer)。超声波驱动装置 300 包括压电元件对 310、前面板 320、衬板(backing panel)330 和中心螺栓 340。

[0123] 超声波驱动装置 300 的压电元件对 310 位于前面板 320 和衬板 330 之间,并且它们用中心螺栓 340 彼此结合为一体。压电元件对 310 包括:一对中空圆盘状压电元件 312 和 314 以及一对电极片 313 和 315。压电元件对 310 的组件相对于从前面板 320 侧朝向衬板 330 的方向,从压电元件 312、电极板 313、压电元件 314 到电极板 315 依次排列。压电元件 312 和 314 是采用图 2 的制造方法制造的,并作为产生振动用的驱动部件。

[0124] 超声波驱动装置 300 的前面板 320 和衬板 330 由圆柱形金属块(例如,铁或铝)形成。前面板 320 具有比压电元件 312 更大的直径,并且与压电元件 312 接触的部分是具有递减直径的圆锥部分 322,其在压电元件 312 一侧与压电元件 312 的直径相匹配。衬板 330 具有比压电元件 314 更大的直径,通过电极板 315 与压电元件 314 接触的部分是具有递减直径的圆锥部分 332,其在压电元件 314 一侧与压电元件 314 的直径相匹配。前面板 320 和衬板 330 的直径大致相同。

[0125] 与压电元件对 310 相对的前面板 320 的端部形成放射超声波的超声波放射面 328。与压电元件对 310 侧相对的衬板 330 的端部具有沿着超声波驱动装置 300 的轴线方向延伸的盲端孔 338。沿着超声波驱动装置 300 轴线的总长度基本上与共振频率的 $3/2$ 波长的共振长度一致。

[0126] 超声波驱动装置 300 采用具有优异压电特性的压电元件 312 和 314, 因此可以改善驱动性能和耐热性。因此, 能够以稳定的频率制造超声波。应该注意的是: 超声波驱动装置的构成并不局限于图 5 中所示的构成, 并且超声波驱动装置不仅可以按超声波变换器来实施, 还可以按多种其它构成来实施, 包括超声波制动器(actuators)和超声波马达。

[0127] C4. 超声波加工机

[0128] 图 6 是显示本发明实施方案的超声波加工机 400 的透视图。超声波加工机 400 是采用由图 2 制造方法制造的压电元件的加工装置。在图 6 的实施例中, 超声波加工机 400 是切削目标物体用的切削工具。超声波加工机 400 包括基材 (base) 410、压电元件 420、磨石部(grinding stone portion) 430、主轴 440 和安装夹具 450。

[0129] 超声波加工机 400 的基材 410 是圆盘形构件, 并具有环绕其外周形成的磨石部 430。采用安装夹具 450 将基材 410 的中心固定至主轴 440。

[0130] 超声波加工机 400 的压电元件 420 是采用图 2 的制造方法制造的。压电元件 420 (环形) 被嵌入到基材 410 的两个表面中, 并作为产生振动用的驱动部件。压电元件 420 的驱动方向是从基材 410 中心向外围的射线方向(radial direction)。为了切削目标物体, 在由压电元件 420 产生的振动下, 当主轴 440 沿着轴线旋转时, 将在基材 410 外周形成的磨石部 430 压向目标物体。

[0131] 超声波加工机 400 采用具有优异压电特性的压电元件 420, 因此可以改善加工性能和耐热性。应该注意的是: 超声波加工机的构造并不局限于图 6 中所示的构造, 并且超声波加工机不仅可以按切削工具的形式来实施, 还可以按各种其它构造来实施, 包括接合装置(接合机(bonder))、超声波密封装置和超声波清洗机。

[0132] 本发明实施方案的压电陶瓷组合物和压电元件具有广泛的潜在应用, 包括振动检测、压力检测、振荡和压电装置。例子包括: 压电装置(例如传感器、变换器、制动器和过滤器(filters))、高压产生装置、微电源、电池、各种驱动装置、位置控制装置、振动抑制装置、液体喷射装置(例如, 涂料喷射装置和燃料喷射装置)。此外, 本发明实施方案的压电陶瓷组合物和压电元件, 特别优选适用于需要优异耐热性的应用(例如爆震传感器和燃烧压力传感器)。

[0133] 实施例

[0134] 图 7 是表示副相含量和组分元素对压电陶瓷组合物特性影响的实验结果的说明图。在图 7 中出现的实验结果表示多个样品组合物的特性, 包括本发明的实施例。这些实验结果可以用来评价副相含量对压电陶瓷组合物特性的影响。结果还可以用来评价副相组分元素 B (Na、Ta) 的类型和主相组分元素 E (Ca、Sr、Ba) 的类型对压电陶瓷组合物特性的影响。

[0135] 在图 7 中的样品 S01 至 S04 是作为比较例的样品制备的。样品 S01 和 S02 仅由第二结晶相构成。样品 S01 和 S02 是通过下面方法制备的: 称量 K_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末和 TiO_2 粉末, 以使得第二结晶相的组成式中的系数 x 如在图 7 中所示。然后, 向粉末中加入乙醇, 利用球磨机将全部材料湿法混合 15 小时, 以获得浆料。随后, 将通过干燥浆料获得的混合粉末在大气气氛下在 600 至 1000℃ 下煅烧 1 至 10 小时, 以获得煅烧产物。在加入分散剂、粘合剂和乙醇之后, 利用球磨机将煅烧产物粉碎并混合, 以获得浆料。随后, 将浆料干燥、造粒, 并在 20MPa 压力下单轴加压并成型为圆盘形(直径 20mm; 厚度 2mm)。随后, 将产物在

150MPa 压力下进行 CIP 处理,并将所得 CIP 压制体在大气气氛下在 900 至 1300℃ 下保持并烧结 1 至 10 小时。

[0136] 样品 S03 至 S04 仅由第一结晶相构成。样品 S03 和 S04 是通过下面方法制备的:称量 K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末、 Li_2CO_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末,以使得第一结晶相组成式中的系数 a、b、c、d 和 e 如图 7 中所示。然后,向粉末中加入乙醇,利用球磨机将全部材料湿法混合 15 小时,以获得浆料。随后,将通过干燥浆料获得的混合粉末在大气气氛下在 600 至 1000℃ 下煅烧 1 至 10 小时,以获得煅烧产物。在加入分散剂、粘合剂和乙醇之后,利用球磨机将煅烧产物粉碎并混合,以获得浆料。随后,将浆料干燥、造粒,并在 20MPa 压力下单轴加压并成型为圆盘形(直径 20mm ;厚度 2mm)。随后,将产物在 150MPa 压力下进行 CIP 处理,并将所得 CIP 压制体在大气气氛下在 900 至 1300℃ 下保持并烧结 1 至 10 小时。

[0137] 样品 S05 至 S15 表示含有第一结晶相和第二结晶相两者的组合物。样品 S05 至 S15 是根据图 2 的步骤 T110 至 T160 制备的。在步骤 T150 中成型后的样品具有圆盘形(直径 20mm ;厚度 2mm)。

[0138] 将样品 S01 至 S15 各自进行图 2 中步骤 T170 至 T190 的处理以制备压电元件 100 (图 3)。随后,测量每个样品的压电元件 100 的电特性(相对介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) 和压电特性(压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 kr)。结果示于图 7 中。

[0139] 仅由第二结晶相构成的样品 S01 和 S02 不具有压电特性。这些样品 S01 和 S02 对于第二结晶相组成式中的 x 系数具有不同的值,并且在相对介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 中并不存在差别。因此,认为:即使在含有第一结晶相和第二结晶相两者的压电陶瓷组合物中,在第二结晶相组成式中的系数 x 对压电陶瓷组合物的电特性和压电特性也只有很小的影响。在这方面,系数 x 可以是能够提供稳定、均一的结晶相作为第二结晶相的任意值。

[0140] 仅由第一结晶相构成的样品 S03 和 S04 具有压电特性。这些样品 S03 和 S04 的共同点是它们都不含元素 E (Ca、Sr、Ba)。不同在于 Li,样品 S04 中含有 Li,但样品 S03 中不含。第一结晶相的元素 D 是 Nb (铌)。样品 S03 和 S04 在电特性(相对介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) 和压电特性(压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 kr) 上区别不大。然而,更优选含有 Li 的样品 S04,因为它比不含 Li 的样品 S03 具有稍大的压电常数 d_{33} 。考虑到这一点,即使在含有第一结晶相和第二结晶相两者的压电陶瓷组合物中,也优选第一结晶相含有 Li。

[0141] 样品 S05 是含有 5mol% 的第二结晶相以及第一结晶相的组合物。第一结晶相不含元素 E (Ca、Sr、Ba),并且在第二结晶相组成式中的系数 x 为零。样品 S05 相当于样品 S01 和 S04 的组合。与只含有第一结晶相的样品 S04 的特性相比,样品 S05 具有大得多的相对介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 和压电常数 d_{33} 值,并且它的特性是作为压电陶瓷组合物所优选的。在机电耦合系数 kr 方面,样品 S05 也优于样品 S04。

[0142] 样品 S06 至 S12 是含有从 3mol% 至 20mol% 变化的副相含量的组合物。样品 S06 至 S12 的第一结晶相组成为 $(K_{0.421}Na_{0.518}Li_{0.022}Ca_{0.039})_{1.07}NbO_{3.06}$ 。样品 S06 至 S12 的第二结晶相组成为 $K_{0.85}Ti_{0.85}B_{1.15}O_5$ 。样品 S06 至 S12 是更优选的,因为与比较例的样品 S04 相比,它们具有足够更大的相对介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 值。从相对介电常数的观点来看,副相含量优选在 3 至 10mol% 的范围内,进一步优选 3 至 6mol%。

[0143] 还更优选样品 S06 至 S11,因为与比较例的样品 S04 相比,它们的压电常数 d_{33} 值足够更大。与比较例的样品 S04 相比,副相含量为 20mol% 的样品 S12 因为它较小的压电常

数 d_{33} 而较不优选。

[0144] 图 8 是表示副相含量对压电陶瓷组合物的电压常数 d_{33} 影响的实验结果的图。图 8 显示样品 S06 至 S12 的压电常数 d_{33} 的变化。横轴表示副相含量, 纵轴表示压电常数 d_{33} 。由图中可以理解, 从压电常数 d_{33} 的观点来看, 副相含量优选在 3 至 15mol% 范围内, 进一步优选 3 至 10mol%, 最优选 4 至 6mol%。

[0145] 样品 S06 至 S11 的机电耦合系数 k_r (图 7) 可以与比较例的样品 S04 相媲美或者比它更好, 并且都是优选的。与比较例的样品 S04 相比, 副相含量为 20mol% 的样品 S12 因为它的机电耦合系数 k_r 要小很多而较不优选。从机电耦合系数的观点来看, 副相含量优选在 3 至 10mol% 的范围内, 进一步优选 4 至 6mol%。

[0146] 样品 S05 和 S08 的副相含量均为 5mol%, 在这点上是一样的。然而, 它们的一个显著区别是: 样品 S05 的第一结晶相完全不含元素 E (Ca、Sr、Ba), 而样品 S08 的第一结晶相含有 Ca (钙) 作为元素 E。样品 S05 和 S08 具有不同的第二结晶相组成式中的系数 x 值。然而, 如同在样品 S01 和 S02 一起讨论的, 系数 x 值的差异对压电陶瓷组合物特性的影响被认为是相对较小的。通过对比样品 S05 和 S08, 就相对介电常数 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ 、压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_r 而言, 在第一结晶相中含有 Ca (钙) 的样品 S08 更加优异。因此, 优选第一结晶相含有 Ca 作为组分元素 E。类似地, 对于作为组分元素 E 含有的其它碱土金属元素 (例如 Sr 和 Ba), 能够预期同样的效果。

[0147] 注意到: 介电常数 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ 、压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_r 的重要性随着压电陶瓷组合物的不同应用而不同。例如, 具有大的相对介电常数 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ 的组合物适用于电容器。具有大的压电常数 d_{33} 的组合物适用于制动器和传感器。具有大的机电耦合系数 k_r 的组合物适用于压电变压器和制动器。根据各个不同应用所需的特性, 来适当地确定使用哪种压电陶瓷组合物。

[0148] 制备图 7 中的样品 S13 和 S14 以主要检测第二结晶相的元素 B (Nb、Ta) 的影响。就相对介电常数 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ 、压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_r 而言, 这些样品区别不大。因此, 可以理解的是: Nb 和 Ta 作为元素 B 都是优选的。

[0149] 样品 S14 具有与样品 S08 相似的组成。即: 这些样品的组成基本相同, 主要的差别是作为第一结晶相的组分元素 E 含有的 Ca 的量, 以及相应地 K 和 Na 的量。通过比较这些样品的特性, 从相对介电常数 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ 的观点来看, 含有更多 Ca 的样品 S14 是更优选的。然而, 从压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_r 的观点来看, 含有较少 Ca 的样品 S08 是更优选的。

[0150] 样品 S15 含有相同量 (相同 at%) 的 Ca 和 Sr, 作为第一结晶相的组分元素 E。其它组成类似于样品 S08 的组成。在相对介电常数 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ 、压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_r 的所有方面, 样品 S15 都不如样品 S08。然而, 样品 S15 与比较例的样品 S04 相比, 因为其足够大的相对介电常数 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ 和压电常数 d_{33} 而更优选。如上所述, 无论是使用碱土金属 Ca 或是 Sr 作为第一结晶相的组分元素 E, 都可以获得优选的组合物。因此, 使用 Ba 代替 Ca 或 Sr (或加入到 Ca 或 Sr 中), 预期也可提供类似的特性。然而, 注意: 当使用 Ca 作为组分元素 E 时, 能够以低的成本来提供具有优异特性的压电陶瓷组合物。

[0151] 图 9 是表示副相含量和其它变量对转变温度的影响的实验结果的说明图。图 9 呈现图 7 中样品 S01 至 S15 的结果, 并显示了居里点以及在室温下存在和不存在相转变的评价试验的结果。样品 S05 至 S15 在 300 至 350°C 范围内具有居里点。一般而言, 当它是

300℃以上时,压电陶瓷组合物的居里点是足够的。因此,样品 S05 至 S15 都具有足够高的居里点。居里点主要根据第一结晶相的特性来确定,因此,认为:即使副相组成或副相含量存在轻微改变时,整个压电陶瓷组合物的居里点也不会大幅波动。与使用 Ta 的样品 S13 相比,采用 Nb 作为第二结晶相的组分元素 B 的样品 S05 至 S12 和 S14 至 S15,具有更高的居里点。因此,就居里点而言,作为第二结晶相的组分元素 B,更优选使用 Nb,而不是 Ta。

[0152] 在室温下存在或不存在相转变的评价试验中,当在 -50℃至 +150℃温度范围内逐渐改变环境温度时,测量相对介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 。一般而言,在某一温度范围内进行相转变的压电陶瓷组合物的相对介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 经历突然变化,并且在该温度范围内根据温度变化表现出明显的峰。另一方面,对在该温度范围内没有进行相转变的压电陶瓷组合物而言,相对介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 不出现明显的峰,并且改变更加平缓。因此,测量图 7 的样品 S03 至 S15 以确定:当在 -50℃至 +150℃范围内缓慢改变温度时,能否从相对介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 的变化观察到明显的相转变,并确定在室温下存在或不存在相转变。如本文中使用的,“室温”意指比通常的室温(25℃)更宽的温度范围,如可以从上下文中理解的那样。

[0153] 在比较例的样品 S03 和 S04 中,观察到了在室温下的相转变。另一方面,在样品 S05 至 S15 的任意样品中,未观察到在室温下的相转变。在室温下的相转变是不优选的,因为在转变前后压电陶瓷组合物的电性能和压电特性会大幅变化。从这个观点来看,与比较例的样品 S03 和 S04 相比,含有第一结晶相和第二结晶相两者的样品 S05 至 S15 因为在室温下不存在相转变是更优选的。

[0154] 图 10 是表示母相组成式的系数 e 对压电陶瓷组合物特性的影响的实验结果的说明图。图 10 还示出作为比较例的样品 S04 的特性。样品 S21 至 S27 在第一结晶相组成式的系数 a 至 f 中具有相同的系数 a 至 d 值,但具有不同的系数 e 值(在 A 位置碱性元素的数量)。在第一结晶相中含有的碱土金属(在组成式中的元素 E)是 Ca (钙)。在样品 S21 至 S27 中,副相含量均为 5mol%。在样品 S21 中,在第二结晶相组成式中的系数 x 是零,而在其它样品 S22 至 S27 中系数 x 为 0.15。然而,正如上面所提到的,在系数 x 中的差异对特性仅有较小的影响。应注意的是:样品 S25 与图 7 中所示的样品 S14 相同。

[0155] 与比较例的样品 S04 相比,样品 S21 至 S27 因为它们的相对介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 值充分更大是更优选的。从相对介电常数的观点来看,在第一结晶相组成式中系数 e 的值优选在 0.97 至 1.1 的范围内,进一步优选 1.0 至 1.1。与比较例的样品 S04 相比,样品 S21 至 S25 因为它们更大的压电常数 d_{33} 而更优选。然而,与比较例的样品 S04 相比,具有大于 1.08 的系数 e 的样品 S26 和 S27 因为它们更小的压电常数 d_{33} 是较不优选的。

[0156] 图 11 是表示母相组成式的系数 e 对压电陶瓷组合物的压电常数 d_{33} 影响的实验结果的图。图 11 示出样品 S21 至 S27 的压电常数 d_{33} 的值。横轴表示在第一结晶相组成式中系数 e 的值。要注意的是:系数 e 表示碱金属元素(K+Na+Li)和碱土金属元素(在组成式中的元素 E)原子数之和与 Nb (铌)的原子数之比。从图中可以理解,从压电常数 d_{33} 的观点来看,在第一结晶相组成式中系数 e 的值优选在 0.97 至 1.08 的范围内,进一步优选 1.00 至 1.07 的范围内。

[0157] 参考图 10,与比较例的样品 S04 相比,样品 S26 和 S27 因为它们更小的机电耦合系数 k_r 是较不优选的。从机电耦合系数的观点来看,第一结晶相组成式中系数 e 的值优选在 0.97 至 1.08 的范围内,进一步优选 1.00 至 1.07。

[0158] 图 12 是表示添加金属对压电陶瓷组合物特性影响的试验结果的说明图。图 12 还给出了作为比较例的样品 S04 的特性。样品 S31 也表示仅由第一结晶相构成的比较例,并含有 1mol% 添加金属 Cu。样品 S31 具有比样品 S04 更小的相对介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, 但机电耦合系数 kr 比样品 S04 的要大。

[0159] 样品 S32 至 S43 是含有 5mol% 第二结晶相的组合物。在第一结晶相组成式的系数 a 至 f 中,对于不同的样品,系数 a 和 b 不同,而其它的系数 c 至 f 基本相同。样品 S32 与图 7 中所示的样品 S08 相同,并且不含添加金属。

[0160] 如从样品 S33 至 S43 可以理解的,当含有至少一种选自 Cu (铜)、Ni (镍)、Co (钴)、Fe (铁)、Mn (锰)、Zr (锆)、Ag (银)、Zn (锌)、Sc (钪) 和 Bi (铋) 的金属元素作为添加金属时,与比较例的样品 S04 和 S31 相比,可以获得具有充分更需要的特性的压电陶瓷组合物。应注意的是,加入 Cr (铬) 预期也可提供与加入 Mn (锰) 的情况一样的特性。如从 S32 至 S34 三个样品的比较可以理解的,每种添加金属的含量优选小于 1mol%。添加金属的总量优选为 5mol% 以下。不优选含有超过该范围的添加金属,因为它主要会降低相对介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 和压电常数 d_{33} 。

[0161] 图 13 是表示存在或不存在副相对压电陶瓷组合物绝缘性影响的实验结果的说明图。图 13 示出了对于参考图 7 描述的样品 S03、S04 和 S08 以及参考图 12 描述的样品 S35 的容许电压 (allowable voltage) 的测量值。术语“容许电压”意指可以施加到每个样品的压电元件 100 上,不会引起破坏(例如在压电陶瓷 110 中的破裂)的最大电压。在图 13 中所示的试验中,在 80℃ 的环境中,施加电压 30 分钟,并测定存在或不存在破坏(例如在压电陶瓷 110 中的破裂)。容许电压可以视为压电陶瓷组合物绝缘性的指标。

[0162] 没有副相的样品 S03 和 S04 具有 3kV/mm 的容许电压,而含有 5mol% 副相的样品 S08 和 S35 分别具有 7kV/mm 和 9kV/mm 的容许电压。从这些实验结果可以理解:通过一起含有结构上稳定的副相(第二结晶相)和第一结晶相,可以改善压电陶瓷组合物的绝缘性。

[0163] 图 14 是表示压电陶瓷组合物中第二结晶相的定性分析结果的说明图。最初四个样品 S06、S08、S10 和 S12 表示与图 7 中呈现的相同样品编号的压电陶瓷组合物。样品 S33、S35、S36、S40 和 S42 表示与图 12 中出现的相同样品编号的压电陶瓷组合物。对于副相 (NTK 相) 的分析,采用 XRD 分析 (X-射线衍射法) 和 TEM-EDS 分析 (使用透射电子显微镜的能量分散型 X-射线分析) 对这九个样品进行分析。要注意的是,通常可以通过采用 X-射线衍射法来确认副相组成,当加入量或产生量少时,可以通过采用例如 TEM-EDS 技术来确认。

[0164] 在图 14 右端最后两列表示定性分析的结果,其中“1115”意指 1115 相 (KTiNbO_5 相),“1319”意指 1319 相 (KTi_3NbO_9 相)。如从定性分析结果可以理解的,压电陶瓷组合物的副相由 1115 相或 1319 相单独构成,或者由 1115 相和 1319 相一起构成。可以理解的是,在存在添加金属的情况下,副相更可能形成 1319 相。

[0165] 参考图 7 至 12 描述的样品,包括图 14 中的 9 个样品,都是在制造步骤中采用以 1115 相的形式准备的副相材料而制备的。具体地说,在图 2 的步骤 T130 和 T140 中,以 1115 相的形式准备副相材料,并在步骤 T150 中与母相材料混合,并在步骤 T160 中烧结,以制备每个样品。因此认为,在图 14 中所示每个样品的副相中的 1319 相是在步骤 T160 的烧结步骤中由 1115 相转化的结果。如参考图 7 和 12 所述的,在图 14 中所示的样品在电特性(相对介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) 和压电特性(压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 kr) 方面均优异。因此,可

以获得具有优异特性的压电陶瓷组合物,无论在烧结之后的副相是 1115 相或是 1319 相。

[0166] 图 15 是表示压电陶瓷组合物中第二结晶相的定性分析结果的说明图。在图 15 中所示的定性分析结果是通过将母相材料与以 1319 相形式制备的副相材料混合而制备的压电陶瓷组合物的结果。对于样品 S51,副相含量是 3mol%;对于其它样品 S52 至 S57,副相含量为 5mol%。样品 S51 和 S52 不含添加金属,而其它样品 S53 至 S57 含有例如 Cu、Fe、Zn 和 Mn 的添加金属。为了制造这些样品,将在图 2 步骤 T130 和 T140 中作为 1319 相制备的副相材料,与母相材料在步骤 T150 中混合,并在步骤 T160 中烧结。样品 S51 至 S57 的定性分析显示:在所有样品中,副相为 1319 相。此外,样品 S51 至 S57 具有与图 14 中所示的样品 S35 和 S36 相类似的特性(参见图 12),并且在电特性(相对介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$)和压电特性(压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 kr)方面均优异(在图中未示出)。

[0167] 图 16 是表示添加金属对压电陶瓷组合物特性影响的试验结果的说明图。图 16 显示对于样品 S61 至 S81 进行的实验的结果与图 12 样品 S32 至 S43 的结果不同。图 16 还显示了在图 12 中呈现的样品 S04 和 S31 的特性作为比较例。通过使用作为 1115 相制备的第二结晶相来制造每个样品。参考图 16,样品 S61 至 S80 都含有 5mol% 的第二结晶相,且样品 S81 不含第二结晶相。除了样品 S69、S72 和 S76 之外, S61 至 S81 的所有样品每个都含有 Ca、Sr 和 Ba 中的两种作为第一结晶相的元素 E。这两种元素显示在“第一结晶相”标题下“元素 E1、E2”栏中。在“d1”和“d2”栏中给出元素 E1 和 E2 的系数。

[0168] 在样品 S61 至 S81 中,样品 S80 和 S81 是有缺陷的,因为组合物没有通过图 2 的步骤 T160 中的烧结而充分地致密化。这被认为是因为对于样品 S80 中的整个 A 位置,系数 e 值过大,为 1.12。然而,应该注意的是:具有系数 e 为 1.09 的样品 S79 和具有系数 e 为 0.98 的样品 S78 在电特性(相对介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$)和压电特性(压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 kr)方面均优异。将图 16 中所示的结果综合起来,表明:含有添加金属时,在第一结晶相组成式中的系数 e ,优选在 0.97 至 1.10 范围内,进一步优选 1.00 至 1.09。

[0169] 如从图 12 和 16 可以理解的,当含有 Cu(铜)、Ni(镍)、钴(钴)、Fe(铁)、Mn(锰)、Zr(锆)、Ag(银)、Zn(锌)、Sc(钪)和 Bi(铋)中的至少一种作为添加金属时,可以获得与比较例的样品 S04 和 S31 相比,具有足够更期望特性的压电陶瓷组合物。添加 Cr(铬)也预期可提供与在添加 Mn(锰)的情况下相同的特性。

[0170] 图 17 是表示压电陶瓷组合物的热循环评价试验结果的说明图。对于在图 9 中的三个样品 S04、S31 和 S32,以及图 17 中的 8 个样品 S61 至 S65 和 S67 至 S69,进行热循环评价试验。在热循环评价试验中,将每个样品置于恒温室中,评价室温下的压电特性(在图 17 中“机电耦合系数 kr ”标题下的“初始值”一栏)。随后,通过以 $2^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度在 -50°C 、 150°C 、 20°C 、 150°C 和 20°C 之间升温 and 降温,来重复热循环。将样品在每个温度下保持 1 小时。在热循环之后,在室温下再次评价压电特性(在图 17 中“机电耦合系数 kr ”标题下的“热循环之后”一栏)。

[0171] 如从图 17 所示结果可以理解的,不含第二结晶相的样品 S04 和 S31 在热循环之后,具有大的机电耦合系数 kr 的降低率,其接近 70%。另一方面,在含有第二结晶相的样品 S32、S61 至 S65 和 S67 至 S69 中,在热循环之后,机电耦合系数 kr 的降低率足够更小,大约 10% 至大约 26%,是更期望的。如上所述,含有第二结晶相的压电陶瓷组合物在热循环后不会出现特性急剧下降,并且对于需要优异耐热性的应用(包括例如:爆震传感器和燃烧压力

传感器)是优选的。

[0172] 图 18 是表示副相含量对压电陶瓷组合物特性影响的实验结果的说明图。图 18 示出了图 16 的样品 S68 以及与样品 S68 副相含量不同的七个样品 S90 至 S96 的实验结果。除了在图 2 的步骤 T150 中,以不同的比例将副相材料与母相材料混合以外,通过使用与用于样品 S68 的方法相同的方法,来制备样品 S90 至 S96。在图 18 所示的实验中,除了电特性(相对介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$)和压电特性(压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 kr)之外,还测量了样品的孔隙率和介电击穿电压。

[0173] 在图 18 所示的实验中,通过测量样品的干重、在水中的重量和湿重来计算样品的孔隙率。如下测量在水中的重量和湿重。在测量样品的干重之后,将样品完全浸入水中,并真空脱气以使样品充分吸收水。随后,通过使用阿基米德法来测量样品浸入水中的重量以给出在水中的重量。之后,将样品从水中拿出,并在除去多余的水后,测量样品的重量以给出湿重。根据下面的等式(2),使用干重、在水中的重量和湿重来计算样品的孔隙率。

[0174] 孔隙率[体积%]=(((湿重)-(干重))/((湿重)-(在水中的重量))) $\cdot$ 100...(2)

[0175] 图 19 是表示副相含量对压电陶瓷组合物孔隙率影响的实验结果的图。图 19 示出了样品 S68 和 S90 至 S96 的孔隙率变化。横轴表示副相含量,纵轴表示孔隙率。如在图 19 中清楚呈现的,在含有 1mol% 副相含量的样品 S90 中,孔隙率为 1.0 体积%(Vol%)。副相含量为 2mol% 的样品 S91 具有更小的孔隙率为 0.5 体积%。在含有 4 至 20mol% 副相含量的样品中,孔隙率甚至更小,为 0.0 体积%,表示孔被消除。认为在压电陶瓷组合物中存在孔,会降低制造期间的可烧结性和压电陶瓷组合物的绝缘性。因此,从孔隙率的观点出发,优选副相含量在 2 至 20mol% 范围内,进一步优选 4 至 20mol%。

[0176] 图 20 是表示副相含量对压电陶瓷组合物电压常数 d_{33} 影响的实验结果的图。图 20 示出样品 S68 和 S90 至 S96 的压电常数 d_{33} 的变化。横轴表示副相含量,纵轴表示压电常数 d_{33} 。如从图 20 的图中可以理解的,副相含量为 1 至 20mol% 的样品令人满意地具有大于 100pC/N 的压电常数 d_{33} 。然而,从压电常数 d_{33} 的观点来看,副相含量优选为 2 至 10mol%,进一步优选 4 至 6mol%,最优选 5mol%。

[0177] 图 21 是表示副相含量对压电陶瓷组合物介电击穿电压影响的实验结果的图。图 21 示出了样品 S68 和 S90 至 S96 的介电击穿电压的变化。横轴表示副相含量,纵轴表示介电击穿电压。如从图 21 的图中可以理解的,从介电击穿电压的观点来看,副相含量优选 1 至 15mol%,进一步优选 2 至 10mol%,最优选 4 至 6mol%。

[0178] 图 22 是表示副相含量和制造方法对无铅压电陶瓷组合物结构的影响的说明图。图 22 (a)至(b)中所示的样品结构,是在凹部加工和离子研磨无铅压电陶瓷组合物之后,在透射电子显微镜(TEM-EDS)下观察的薄片部分。在图 22 中,黑色部分表示第一结晶相(母相,KNN 相),白色部分表示第二结晶相(副相,NTK 相)。

[0179] 图 22 (a)显示了具有 1mol% 副相含量的样品 S90 (图 18)的结构。样品 S90 是通过采用两相控制法(图 2)制备的,并具有 100pC/N 的压电常数 d_{33} 。如在图 22 (a)中所示,在具有 1mol% 副相含量的结构中,第二结晶相被精细地分散在第一结晶相中,并且在第一结晶相中没有确认出晶粒。

[0180] 图 22 (b)显示了具有 5mol% 副相含量的样品 S68 (图 17 和 18)的结构。样品 S68 是通过使用两相控制法(图 2)制备的,并具有 250pC/N 的压电常数 d_{33} 。如在图 22 (b)中

所示,在具有 5mol% 副相含量的结构中,在第一结晶相中,多个晶粒堆积以堆积状态彼此结合,并且第二结晶相填充在第一结晶相中晶粒之间的间隙。

[0181] 图 22 (c) 显示了具有 10mol% 副相含量的样品 S94 (图 18) 的结构。样品 S94 是通过采用两相控制法(图 2)制备的,并具有 120pC/N 的压电常数 d_{33} 。如在图 22 (c) 中所示,在具有 10mol% 副相含量的结构中,在第一结晶相中,多个晶粒堆积以堆积状态彼此结合,并且如在图 22 (b)中,第二结晶相填充在第一结晶相中的间隙。然而,在第一结晶相中晶粒的表面比在图 22 (b)中的更平滑,并且在第一结晶相中的晶粒部分被第二结晶相所包围。

[0182] 图 22 (d) 示出了具有 5mol% 副相含量、且通过采用与在图 22 (b) 中所示的样品 S68 所用的方法不同的方法制备的样品的结构。在用于制备样品的方法中,不像两相控制法(图 2),而是将母相原料和副相原料彼此混合而不煅烧,并成型、烧结以制备无铅压电陶瓷组合物。该制备方法被称作通常固相法。在图 22 (d) 中所示的样品具有 160pC/N 的压电常数 d_{33} 。如在图 22 (d) 中所示,如在通过通常固相法形成的结构中所预期的一样,在第一结晶相中的多个晶粒被第二结晶相所包围,并且该结构与通过采用两相控制法制备的结构(图 22 (b))不同。

[0183] 如从图 22 (a)至(d)可以理解的,从压电常数 d_{33} 的观点来看,优选主要由其中多个晶粒堆积以堆积状态彼此结合的第一结晶相和填充在第一结晶相中晶粒之间间隙的第二结晶相形成的无铅陶瓷压电组合物。另外,从获得具有优异压电特性的结构的观点来看,优选通过采用两相控制法而不是通常固相法来制备无铅压电陶瓷组合物。

[0184] 图 23 是显示在压电陶瓷组合物中痕量元素分布的说明图。图 23 (a)至(f)的图片示出了样品 S68 (图 17 和 18) 各痕量元素的分布,以在凹部加工和离子研磨无铅压电陶瓷组合物之后,以薄片样品在透射电子显微镜(TEM-EDS)下观察所显示的。图 23 (a)至(f)示出了痕量元素 Ti (钛)、Cu (铜)、Zr (锆)、Fe (铁)、Zn (锌)和 Ca (钙)的分布。在图 23 (a)至(f)中,较亮的部分含有更多感兴趣的痕量元素,较暗的部分几乎不含感兴趣的痕量元素。通过观察样品 S68 的相同部分得到在图 23 (a)至(f)中所示的图片。如从图 23 (a)、(b)、(d)和(e)可以理解的,痕量元素 Ti、Cu、Fe、Zn 偏在(localize)于第二结晶相(副相,NTK 相)20 中。如从图 23 (c)和(f)可以理解的,痕量元素 Zr 和 Ca 偏在于第一结晶相(母相,KNN 相)10 中。如上所述,认为偏在于第一结晶相 10 和第二结晶相 20 中的痕量元素对无铅压电陶瓷组合物的压电特性具有影响。

[0185] 图 25 是表示压电陶瓷组合物特性的实验结果的说明图。图 25 示出了对样品 S04 和样品 S101 至 S114 进行的实验的结果。如在图 25 中所示,对于每个样品的相对介电常数 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ 、柔量(compliance) S_{33}^E 、压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_r 进行实验。

[0186] 在图 25 中的样品 S101 至 S114 含有 :Ca 作为第一结晶相的元素 E1, Ba 作为第一结晶相的元素 E2, 1115 相作为第二结晶相。在图 24 中的样品 S101 至 S114 含有添加金属,其中至少两种金属元素选自 Cu (铜)、Co (钴)、Fe (铁)、Zr (锆)、Zn (锌)和 Co。

[0187] 样品 S04 和 S101 通过采用图 2 的第一制造方法来制备,在将母相煅烧产物和副相煅烧产物的混合物烧结之后,不煅烧混合物。样品 S102 至 S114 通过采用图 24 的第二制造方法在将母相煅烧产物和副相煅烧产物的混合物煅烧(步骤 T254)和烧结之后来制备。

[0188] 从图 24 所示的实验结果以及对不含第二结晶相的样品 S04 与含有第二结晶相的

样品 S101 至 S114 的比较来看,认为在压电陶瓷组合物中存在第二结晶层,不仅改善相对介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 和机电耦合系数 k_r ,还改善柔量 S_{33}^E ,反过来改善压电常数 d_{33} 。应注意的是:压电常数 d_{33} 可以由下面等式(3)表示。

[0189] [数学式 1]

$$[0190] \quad d_{33} = k_{33} \sqrt{\epsilon_{33}^T \bullet S_{33}^E} \dots (3)$$

[0191] 从图 24 所示的实验结果还发现:含有金属元素 Cu (铜)、Co (钴)、Fe (铁)、Zr (锆)、Zn (锌) 和 Co (钴) 中的至少两种作为添加金属的压电陶瓷组合物,与比较例的样品 S04 相比,可具有更理想的特性。

[0192] 此外,通过比较具有基本相同的组成、但区别在于存在或不存在煅烧(步骤 T254)的样品 S101 和 S104,可以看出:采用煅烧(步骤 T254)制造的样品 S104 在所有特性上都优于不采用煅烧(步骤 T254)制造的样品 S101。

[0193] 图 26 是表示压电陶瓷组合物特性的实验结果的说明图。对于每个样品 S04、S101 和 S104,根据欧洲标准 BS EN50324-3:2002,通过测量施加交流电压时表示介电损耗的损耗 $\tan \delta$,来进行评价试验。将每个样品的实验结果绘制在图 26 中,其中横轴表示电压,纵轴表示损耗 $\tan \delta$ 。

[0194] 从图 26 的实验结果可以看出,与比较例的样品 S04 相比,在样品 S101 和 S104 中,在任意电压范围内损耗 $\tan \delta$ 都更小(即,介电损耗更小)。

[0195] 此外,通过比较具有基本相同的组成、但区别在于存在或不存在煅烧(步骤 T254)的样品 S101 和 S104,可以看出:与不采用煅烧(步骤 T254)制造的样品 S101 相比,在采用煅烧(步骤 T254)制造的样品 S104 中,在任意电压范围内损耗 $\tan \delta$ 都更小(即,介电损耗更小)。还可以看出,在样品 S101 和 S104 之间损耗 $\tan \delta$ 的差异随着电压的增加而增加。因此,可以看出:采用煅烧(步骤 T254)制造的压电陶瓷组合物在电场特性方面优于不采用煅烧(步骤 T254)制造的压电陶瓷组合物,特别是在包括施加驱动用电场的变换器应用中,是更加有用的。

[0196] 图 27 是表示变换器动态特性的实验结果的说明图。参照图 27,通过测量在 $15 \mu\text{m}$ (微米)的振幅、700mm/s 的振动速度和 10W (瓦特)的输入电力下驱动的变换器的温度,对由 S04、S101 和 S104 每个样品制造的变换器进行评价实验。如图 27 中所示,绘制每个样品的实验结果,其中横轴表示驱动时间,纵轴表示变换器温度。

[0197] 如图 27 中所示,采用样品 S04 的变换器,在 400 秒驱动时间之后,经历了一次温度的急剧上升,无法维持其操作。另一方面,采用样品 S101 和 S104 的变换器,在开始驱动之后,温度缓缓上升,并在 600 秒驱动时间之后稳定化,使得能够稳定地维持变换器的驱动。特别是,可以看出:与在使用不采用煅烧(步骤 T254)制造的样品 S101 的变换器中的温度提高相比,在使用采用煅烧(步骤 T254)制造的样品 S104 的变换器中,温度的上升更小。

[0198] 图 28 是表示变换器静态特性的实验结果的说明图。参照图 28,如同在图 27 的评价实验中一样,对由各个样品 S04、S101、S104 制造的变换器进行评价实验,并且是通过测量在改变变换器温度下的机械品质系数 Q_m 而进行的。机械品质系数 Q_m 越大,意味着损失越小。图 28 中示出了每个样品的实验结果,其中横轴表示变换器温度,纵轴表示机械品质系数 Q_m 。

[0199] 如从图 28 中可以看出的,与使用样品 S04 的变换器相比,在使用样品 S101 和 S104 的变换器中,随着温度上升损失变得更小。特别是,可以看出:与在使用不采用煅烧(步骤 T254)制造的样品 S101 的变换器中相比,在使用采用煅烧(步骤 T254)制造的样品 S104 的变换器中,随着温度上升,损失变得甚至更小。因此,认为如在图 27 中所示的实验结果所示,在使用样品 S101 和 S104 的变换器中,可以抑制连续使用期间的温度上升,但在使用样品 S04 的变换器中不行。

[0200] 本发明并不限于上述的实施方式、实施例和变形例,并且可以以各种构成来实现,只要这些改变不偏离本发明的主旨。例如,在与在发明内容部分中描述的构成的技术特征对应的实施方案、实施例和变形例中,其技术特征可以适当地替换或组合,以解决一些或所有上述问题,或者实现一些或所有上述效果。此外,如果在本发明的说明书中未被描述为必要的,这样的技术特征可以适当地删除。

[0201] 附图标记说明

[0202] 10 第一结晶相(母相, KNN 相)

[0203] 20 第二结晶相(副相, NTK 相)

[0204] 100 压电元件

[0205] 110 压电陶瓷

[0206] 120 电极

[0207] 200 传感装置

[0208] 210 金属壳

[0209] 210a 通孔

[0210] 210b 螺纹

[0211] 210c, 210d 凹槽

[0212] 212 管

[0213] 214 座位部分

[0214] 220 绝缘套管

[0215] 230 绝缘片

[0216] 240 压电元件

[0217] 242 薄片电极

[0218] 244 压电陶瓷

[0219] 246 薄片电极

[0220] 250 绝缘片

[0221] 260 特性调整用重物

[0222] 270 垫圈

[0223] 280 螺母

[0224] 290 壳体

[0225] 300 超声波驱动装置

[0226] 310 压电元件对

[0227] 312 压电元件

[0228] 313 电极板

- [0229] 314 压电元件
- [0230] 315 电极板
- [0231] 320 前面板
- [0232] 322 圆锥部分
- [0233] 328 超声波放射面
- [0234] 330 衬板
- [0235] 332 圆锥部分
- [0236] 338 盲端孔
- [0237] 340 中心螺栓
- [0238] 400 超声波加工机
- [0239] 410 基材
- [0240] 420 压电元件
- [0241] 430 磨石部
- [0242] 440 主轴
- [0243] 450 夹具

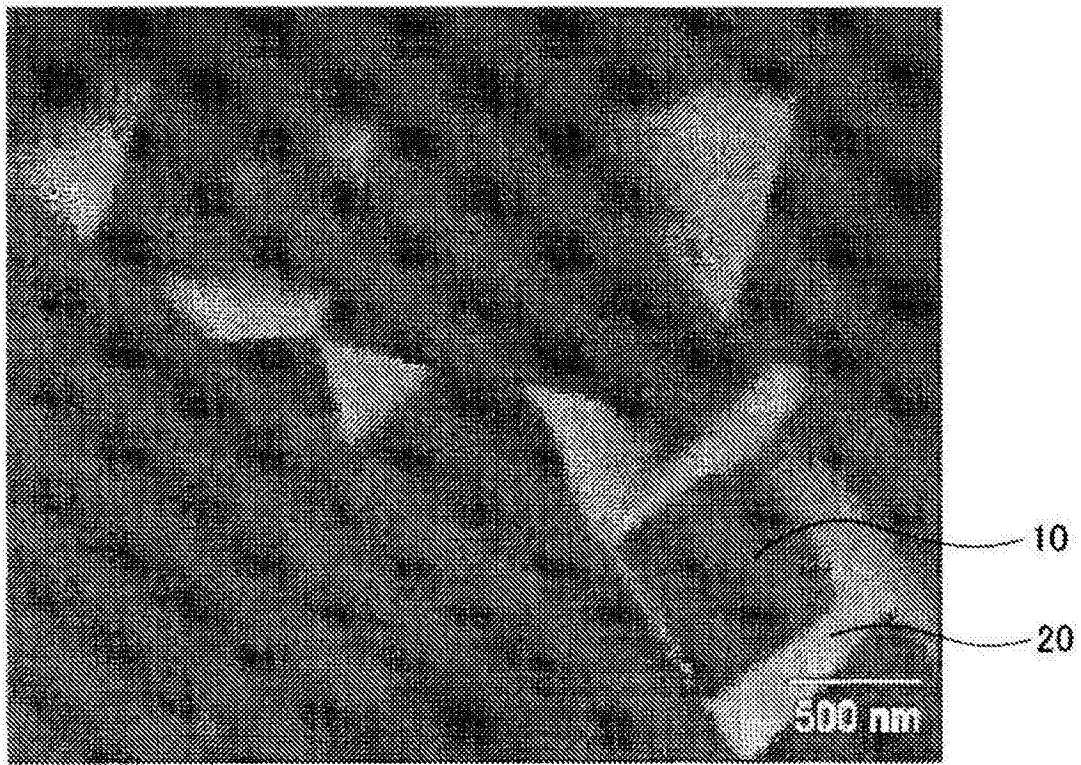


图 1

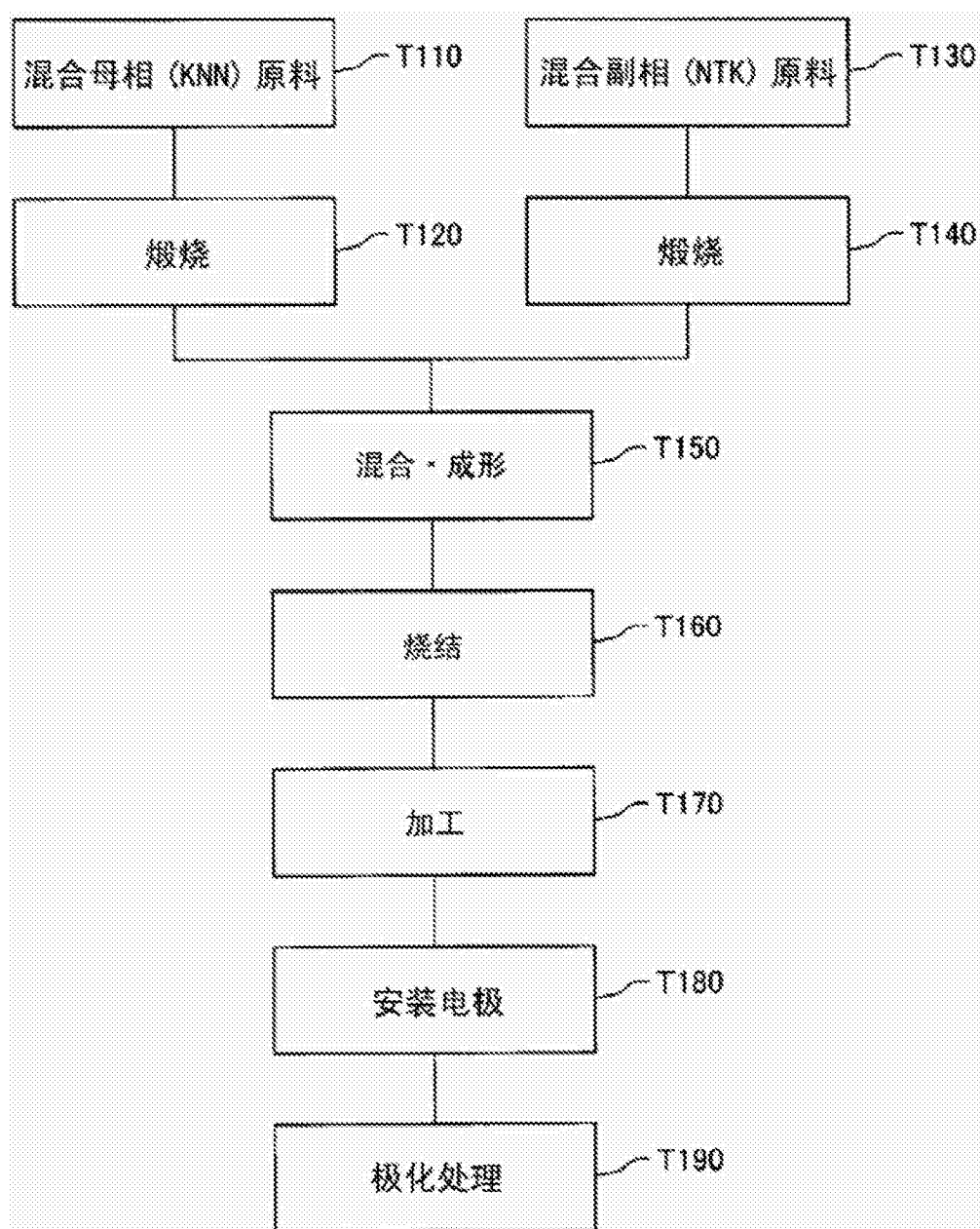


图 2

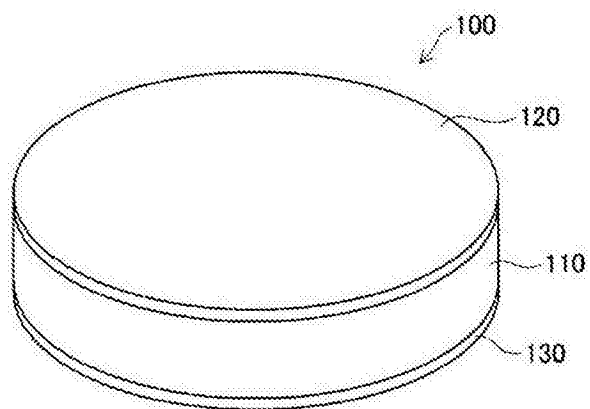


图 3

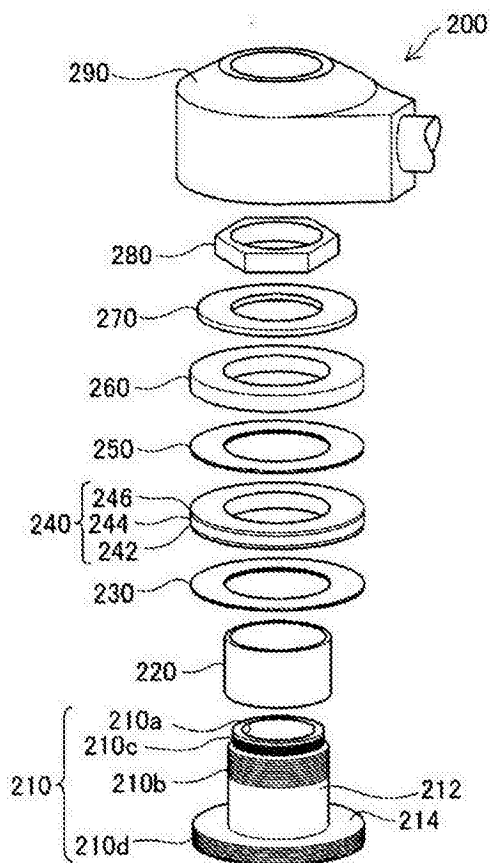


图 4

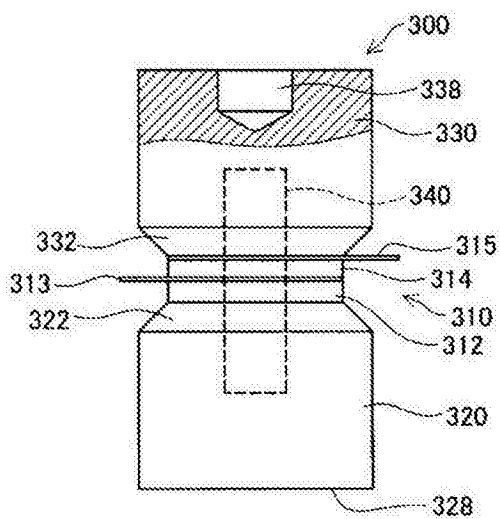


图 5

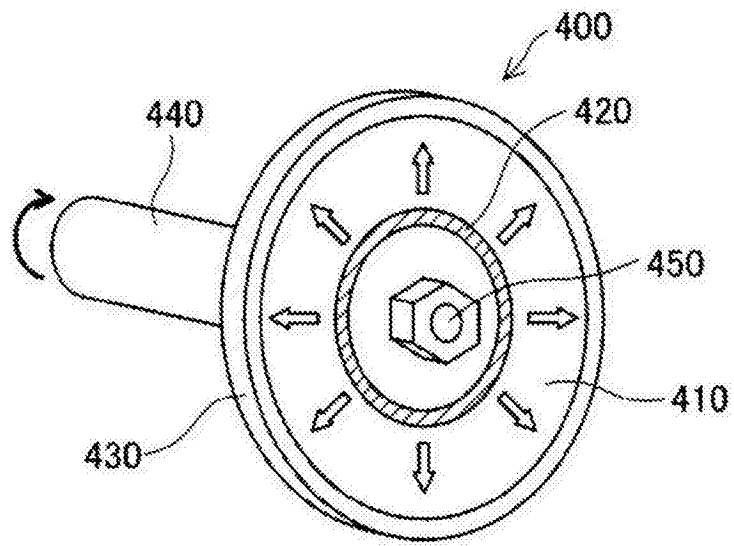


图 6

样品	第一结晶相 (母相)						第二结晶相 (副相)		副相含量 (mol%)	相对介电 常数 $\epsilon_{221}/\epsilon_0$	压电常数 $d_{31}(\text{pC/N})$	机电 耦合系数 K_r
	元素E	元素D	a	b	c	d	e	f	元素A	元素B	x	
S01	-	-	-	-	-	-	-	-	K	Nb	0	-
S02	-	-	-	-	-	-	-	-	K	Nb	0.15	-
S03	-	Nb	0.500	0.500	0	0	1.00	3.00	-	-	-	0.30
S04	-	Nb	0.490	0.490	0.020	0	1.00	3.00	-	-	-	0.31
S05	-	Nb	0.490	0.490	0.020	0	1.00	3.00	K	Nb	0	0.36
S06	Ca	Nb	0.421	0.518	0.022	0.039	1.07	3.06	K	Nb	0.15	0.30
S07	Ca	Nb	0.421	0.518	0.022	0.039	1.07	3.06	K	Nb	0.15	0.32
S08	Ca	Nb	0.421	0.518	0.022	0.039	1.07	3.06	K	Nb	0.15	0.43
S09	Ca	Nb	0.421	0.518	0.022	0.039	1.07	3.06	K	Nb	0.15	0.35
S10	Ca	Nb	0.421	0.518	0.022	0.039	1.07	3.06	K	Nb	0.15	0.31
S11	Ca	Nb	0.421	0.518	0.022	0.039	1.07	3.06	K	Nb	0.15	0.30
S12	Ca	Nb	0.421	0.518	0.022	0.039	1.07	3.06	K	Nb	0.15	0.20
S13	Ca	Nb	0.455	0.474	0.022	0.049	1.07	3.06	K	Ta	0	0.35
S14	Ca	Nb	0.455	0.474	0.022	0.049	1.07	3.06	K	Nb	0.15	0.38
S15	Ca, Sr	Nb	0.420	0.519	0.022	0.039	1.07	3.06	K	Nb	0	0.31

第一结晶相 (母相): $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{E}_y)_2\text{DO}_7$

(E 为 Ca, Sr 和 Ba 中的至少一种; D 为 Nb 和 Ta 中的至少一种; $a+b+c+d=1$; e 为任意值; f 为形成钙钛矿的任意值)

第二结晶相 (副相): $\text{A}_{1-x}\text{Ti}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_5$

(A 为至少一种碱金属; B 为 Nb 和 Ta 中的至少一种; x 为任意值)

图 7

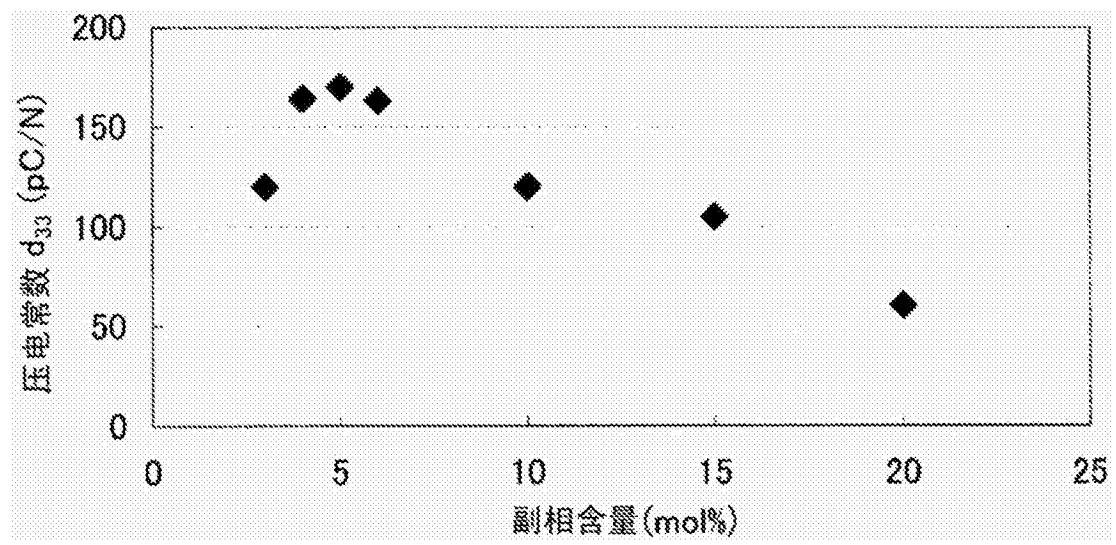


图 8

样品	第一结晶相（母相）								第二结晶相（副相）			副相含量 (mol%)	居里点 T _c (°C)	室温 下相转变
	元素E	元素D	a	b	c	d	e	f	元素A	元素B	x			
S01	-	-	-	-	-	-	-	-	K	Nb	0	100	-	-
S02	-	-	-	-	-	-	-	-	K	Nb	0.15	100	-	-
S03	-	Nb	0.500	0.500	0	0	1.00	3.00	-	-	-	0	400	有
S04	-	Nb	0.490	0.490	0.020	0	1.00	3.00	-	-	-	0	410	有
S05	-	Nb	0.490	0.490	0.020	0	1.00	3.00	K	Nb	0	5	340	无
S06	Ca	Nb	0.421	0.518	0.022	0.039	1.07	3.06	K	Nb	0.15	3	350	无
S07	Ca	Nb	0.421	0.518	0.022	0.039	1.07	3.06	K	Nb	0.15	4	350	无
S08	Ca	Nb	0.421	0.518	0.022	0.039	1.07	3.06	K	Nb	0.15	5	350	无
S09	Ca	Nb	0.421	0.518	0.022	0.039	1.07	3.06	K	Nb	0.15	6	350	无
S10	Ca	Nb	0.421	0.518	0.022	0.039	1.07	3.06	K	Nb	0.15	10	350	无
S11	Ca	Nb	0.421	0.518	0.022	0.039	1.07	3.06	K	Nb	0.15	15	350	无
S12	Ca	Nb	0.421	0.518	0.022	0.039	1.07	3.06	K	Nb	0.15	20	350	无
S13	Ca	Nb	0.455	0.474	0.022	0.049	1.07	3.06	K	Ta	0	5	300	无
S14	Ca	Nb	0.455	0.474	0.022	0.049	1.07	3.06	K	Nb	0.15	5	350	无
S15	CaSr	Nb	0.420	0.519	0.022	0.039	1.07	3.06	K	Nb	0	5	340	无

第一结晶相 (母相): $(K_eNa_bLi_cE_d)_2DO_f$

(E 为 Ca, Sr 和 Ba 中的至少一种; D 为 Nb 和 Ta 中的至少一种; $a+b+c+d=1$; e 为任意值; f 为形成钙钛矿的任意值)

第二结晶相 (副相): $A_{1-x}Ti_{1-x}B_{1+x}O_6$

(A 为至少一种碱金属; B 为 Nb 和 Ta 中的至少一种; x 为任意值)

图 9

样品	第一结晶相 (母相)						第二结晶相 (副相)			副相含量 (mol%)	相对 介电常数 $\epsilon_{23}T/\epsilon_0$	压电常数 $d_{33}(\text{pC/N})$	机电 耦合系数 K_r
	a	b	c	d	e	f	元素 A	元素 B	x				
S04	0.490	0.490	0.020	0	1.00	3.00	-	-	-	0	430	95	0.31
S21	0.455	0.474	0.022	0.049	0.970	3.01	K	Nb	0	5	880	105	0.29
S22	0.455	0.474	0.022	0.049	1.000	3.02	K	Nb	0.15	5	1040	139	0.36
S23	0.455	0.474	0.022	0.049	1.035	3.04	K	Nb	0.15	5	1110	157	0.40
S24	0.455	0.474	0.022	0.049	1.049	3.05	K	Nb	0.15	5	1060	167	0.42
S25(S14)	0.455	0.474	0.022	0.049	1.070	3.06	K	Nb	0.15	5	1200	155	0.38
S26	0.455	0.474	0.022	0.049	1.089	3.07	K	Nb	0.15	5	1100	47	0.12
S27	0.455	0.474	0.022	0.049	1.100	3.08	K	Nb	0.15	5	1090	45	0.12

第一结晶相 (母相): $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ca}_3)_2\text{NbO}_7$

($a+b+c+d=1$; e 为任意值; f 为形成钙钛矿的任意值)

第二结晶相 (副相): $\text{A}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{B}_{1-x}\text{O}_5$

(A 为至少一种碱金属; B 为 Nb 和 Ta 中的至少一种; x 为任意值)

图 10

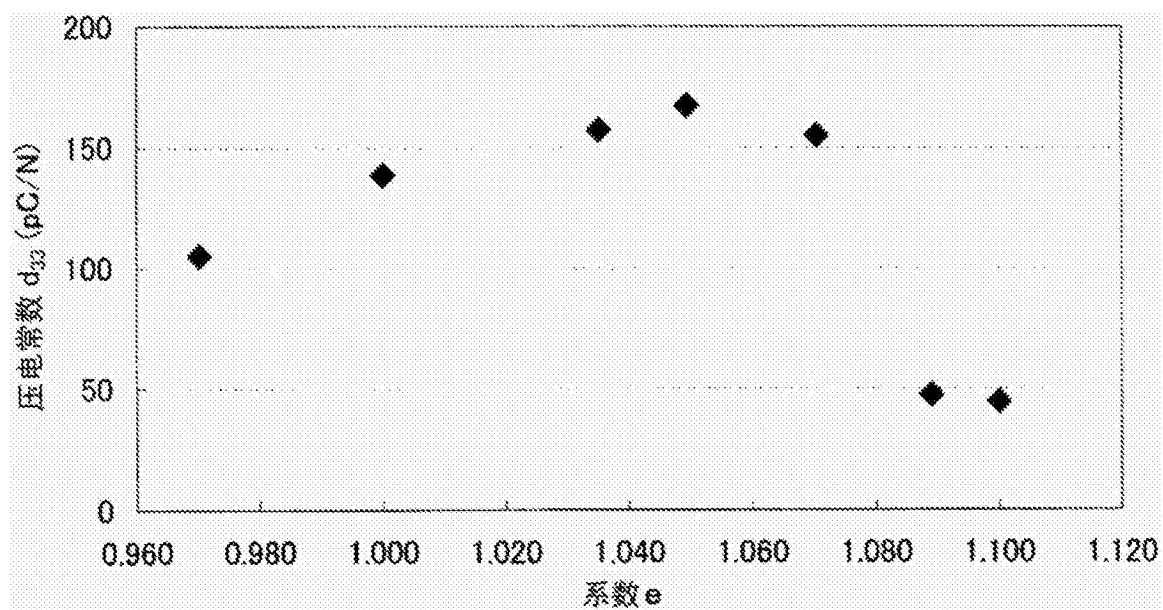


图 11

样品	第一结晶相 (母相)						第二结晶相 (副相)		副相含量 (mol%)	添加金属		相对 介电常数 ϵ_{33}/ϵ_0	压电常数 $d_{33}(\text{pC/N})$	机电 耦合系数 K_T
	a	b	c	d	e	f	元素 A	元素 B		金属	mol%			
S04	0.490	0.490	0.020	0	1.00	3.00	-	-	0	-	0	430	95	0.31
S31	0.500	0.500	0	0	1.000	3.00	-	-	0	Cu	1	235	95	0.37
S32(S08)	0.421	0.518	0.022	0.039	1.070	3.06	K	Nb	5	-	0	1130	170	0.43
S33	0.455	0.484	0.022	0.039	1.070	3.06	K	Nb	5	Cu	0.5	1050	186	0.46
S34	0.455	0.484	0.022	0.039	1.070	3.06	K	Nb	5	Cu	1	985	138	0.38
S35	0.455	0.484	0.022	0.039	1.070	3.06	K	Nb	5	Cu, Fe	0.5, 0.5	1042	200	0.48
S36	0.464	0.474	0.022	0.039	1.070	3.06	K	Nb	5	Fe	0.5	1119	199	0.48
S37	0.464	0.474	0.022	0.039	1.070	3.06	K	Nb	5	Cu, Ni	0.5, 0.5	1150	170	0.44
S38	0.464	0.474	0.022	0.039	1.070	3.06	K	Nb	5	Ag	0.5	1060	171	0.42
S39	0.464	0.474	0.022	0.039	1.070	3.06	K	Nb	5	Zr	0.5	1121	166	0.42
S40	0.464	0.474	0.022	0.039	1.070	3.06	K	Nb	5	Zn	0.5	1221	175	0.42
S41	0.464	0.474	0.022	0.039	1.070	3.06	K	Nb	5	Sc, Bi	0.5, 0.5	1213	172	0.41
S42	0.464	0.474	0.022	0.039	1.070	3.06	K	Nb	5	Mn	0.5	976	156	0.42
S43	0.455	0.474	0.022	0.049	1.070	3.06	K	Nb	5	Co	0.5	1080	180	0.45

第一结晶相 (母相): $(K_xNa_{1-x}Li_xCa_x)_2NbO_6$

($a+b+c+d=1$; e 为任意值; f 为形成钙钛矿的任意值)

第二结晶相 (副相): $A_{1-x}Ti_{1-x}B_{1+x}O_5$

(A 为至少一种碱金属; B 为 Nb 和 Ta 中的至少一种; x 为任意值)

图 12

样品	第一结晶相（母相）						第二结晶相（副相）			副相含量 (mol%)	添加金属		容许电压 (kV/mm)
	a	b	c	d	e	f	元素 A	元素 B	x		金属	mol%	
S03	0.500	0.500	0	0	1.00	3.00	-	-	-	0	-	0	3
S04	0.490	0.490	0.020	0	1.00	3.00	-	-	-	0	-	0	3
S08	0.421	0.518	0.022	0.039	1.070	3.06	K	Nb	0.15	5	-	0	7
S35	0.455	0.484	0.022	0.039	1.070	3.06	K	Nb	0.15	5	Cu, Fe	0.5, 0.5	9

第一结晶相（母相）： $(K_xNa_{6-x}Li_2Ca_d)_eNbO_7$
($a+b+c+d=1$; e 为任意值; f 为形成钙钛矿的任意值)
第二结晶相（副相）： $A_{1-x}Ti_{1-x}B_{1+x}O_5$
(A 为至少一种碱金属; B 为 Nb 和 Ta 中的至少一种; x 为任意值)

图 13

将第二结晶相作为 $KTiNbO_5$ 相混合的情况

样品	第一结晶相（母相）						副相含量 (mol%)	添加金属		NTK 相 (XRD 分析)	NTK 相 (TEM-EDS)
	a	b	c	d	e	f		金属	mol%		
S06(图7)	0.421	0.518	0.022	0.039	1.070	3.06	3	—	0	—	1115
S08(图7)	0.421	0.518	0.022	0.039	1.070	3.06	5	—	0	1115	1115
S10(图7)	0.421	0.518	0.022	0.039	1.070	3.06	10	—	0	1115	1115
S12(图7)	0.421	0.518	0.022	0.039	1.070	3.06	20	—	0	1115	1115
S33(图12)	0.455	0.484	0.022	0.039	1.070	3.06	5	Cu	0.5	—	1115
S35(图12)	0.455	0.484	0.022	0.039	1.070	3.06	5	Cu, Fe	0.5, 0.5	1319	1319
S36(图12)	0.464	0.474	0.022	0.039	1.070	3.06	5	Fe	0.5	1319	1319
S40(图12)	0.464	0.474	0.022	0.039	1.070	3.06	5	Zn	0.5	1115	1115
S42(图12)	0.464	0.474	0.022	0.039	1.070	3.06	5	Mn	0.5	1115, 1319	1115, 1319

第一结晶相（母相）： $(K_xNa_{6-x}Li_2Ca_d)_eNbO_7$
($a+b+c+d=1$; e 为任意值; f 为形成钙钛矿的任意值)
第二结晶相（副相）：
NTK 相: 1115 ... $KTiNbO_5$ 相
NTK 相: 1319 ... KTi_2NbO_9 相

图 14

将第二结晶相作为 KTi_3NbO_9 相混合的情况

样品	第一结晶相 (母相)							副相含量 (mol%)	添加金属		NTK相 (XRD分析)	NTK相 (TEM-EDS)
	a	b	c	d	e	f	金属		mol%			
S51	0.421	0.518	0.022	0.039	1.070	3.06	3	—	—	0	—	1319
S52	0.421	0.518	0.022	0.039	1.070	3.06	5	—	—	0	1319	1319
S53	0.455	0.484	0.022	0.039	1.070	3.06	5	Cu	Cu	0.5	—	1319
S54	0.455	0.484	0.022	0.039	1.070	3.06	5	Cu, Fe	Cu, Fe	0.5, 0.5	1319	1319
S55	0.421	0.518	0.022	0.039	1.070	3.06	5	Fe	Fe	0.5	1319	1319
S56	0.421	0.508	0.022	0.049	1.070	3.07	5	Zn	Zn	0.5	1319	1319
S57	0.416	0.503	0.033	0.049	1.080	3.07	5	Mn	Mn	0.5	1319	1319

第一结晶相 (母相) : $(\text{K}_a\text{Na}_b\text{Li}_c\text{Ca}_d)_e\text{NbO}_f$
($a+b+c+d=1$; e 为任意值; f 为形成钙钛矿的任意值)

第二结晶相 (副相) :
NTK 相 : 1115 ... KTiNbO_9 相
NTK 相 : 1319 ... KTi_3NbO_9 相

图 15

样品	第一结晶相（母相）										副组含量 (mol%)	添加金属		相对介电常数 ϵ_{33}/ϵ_0	压电系数 $d_{33}(\text{pC/N})$	机电耦合系数 k_r
	元素E1,E2	a	b	c	d1	d2	e	f	金属			mol%				
S04(图12)	—	0.490	0.490	0.020	0	0	1.00	3.00	0	—	0	430	95	0.31		
S31(图12)	—	0.500	0.500	0.000	0	0	1.00	3.00	0	Cu	1	235	95	0.37		
S61	Ca, Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	5	Zr	1	1207	189	0.42		
S62	Ca, Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	5	Cu, Zr	0.5, 1	1370	224	0.50		
S63	Ca, Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	5	Fe, Zr	0.5, 1	1405	185	0.42		
S64	Ca, Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	5	Zn, Zr	0.5, 1	1414	203	0.46		
S65	Ca, Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	5	Cu, Fe, Zr	0.5, 0.5, 1	1480	234	0.52		
S66	Ca, Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	5	Cu, Fe, Zr	0.5, 0.3, 1	1502	243	0.52		
S67	Ca, Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	5	Fe, Zn, Zr	0.5, 0.5, 1	1445	205	0.47		
S68	Ca, Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	5	Cu, Fe, Zn, Zr	0.5, 0.5, 0.5, 1	1550	253	0.51		
S69	Ca	0.449	0.478	0.022	0.050	0	1.08	3.07	5	Cu, Fe, Zr	0.5, 0.5, 1	1380	217	0.48		
S70	Ca, Sr	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	5	Cu, Fe, Zr	0.5, 0.5, 1	1278	211	0.47		
S71	Ca, Ba	0.396	0.532	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	5	Cu, Fe, Zr	0.5, 0.5, 1	1317	205	0.46		
S72	Ca	0.396	0.532	0.022	0.050	0	1.08	3.07	5	Ni, Cu, Zr	0.5, 0.5, 1	1329	189	0.43		
S73	Ca, Sr	0.396	0.532	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	5	Ni, Cu, Zr	0.5, 0.5, 1	1285	183	0.41		
S74	Ca, Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.012	0.98	3.01	5	Cu, Fe, Zr	0.5, 0.5, 1	904	83	0.24		
S75	Ca, Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.012	1.047	3.05	5	Cu, Fe, Zr	0.5, 0.5, 1	968	121	0.33		
S76	Ca	0.396	0.537	0.022	0.045	0	1.08	3.06	5	Ni, Cu, Zr	0.5, 0.5, 1	1070	142	0.37		
S77	Ca, Sr	0.396	0.537	0.022	0.034	0.011	1.08	3.06	5	Ni, Cu, Zr	0.5, 0.5, 1	1300	195	0.45		
S78	Ca, Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	0.98	3.01	5	Cu, Fe, Zn, Zr	0.5, 0.5, 0.5, 1	1360	174	0.39		
S79	Ca, Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.09	3.07	5	Cu, Fe, Zn, Zr	0.5, 0.5, 0.5, 1	1500	205	0.41		
S80	Ca, Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.12	3.09	5	Cu, Fe, Zn, Zr	0.5, 0.5, 0.5, 1	未致密化 未致密化				
S81	Ca, Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	0	—	0					

第一结晶相 (母相): $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{Li}_{1-x}\text{E1}_{1-x}\text{E2}_{x/2})_m\text{NbO}_3$

(E1 和 E2 为 Ca, Sr 和 Ba 中的至少一种; $a+b+c+d1+d2=1$; e 为任意值; f 为形成钙钛矿的任意值)

第二结晶相 (副相): $\text{K}_{0.85}\text{Ti}_{0.85}\text{Nb}_{1.15}\text{O}_5$

图 16

热循环评价试验结果

样品	第一结晶相（母相）									副相含量 (mol%)	添加金属		机电耦合系数 k_r		
	元素 E1 E2	a	b	c	d1	d2	e	f	金属		mol%	初始值	热循环 之后	降低率 (%)	
S04(图12)	—	0.490	0.490	0.020	0	0	1.00	3.00	0	0	—	0.31	0.10	-67.7	
S31(图12)	—	0.500	0.500	0	0	0	1.00	3.00	0	0	Cu	0.37	0.12	-67.6	
S32(图12)	Ca	0.421	0.518	0.022	0.039	0	1.07	3.06	5	5	—	0.43	0.32	-25.6	
S61(图16)	Ca, Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	5	5	Zr	0.42	0.32	-23.8	
S62(图16)	Ca, Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	5	5	Cu, Zr	0.5, 1	0.50	0.40	-20.0
S63(图16)	Ca, Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	5	5	Fe, Zr	0.5, 1	0.42	0.36	-14.3
S64(图16)	Ca, Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	5	5	Zn, Zr	0.5, 1	0.46	0.34	-26.1
S65(图16)	Ca, Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	5	5	Cu, Fe, Zr	0.5, 0.5, 1	0.52	0.44	-15.4
S67(图16)	Ca, Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	5	5	Fe, Zn, Zr	0.5, 0.5, 1	0.47	0.37	-21.3
S68(图16)	Ca, Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	5	5	Cu, Fe, Zn, Zr	0.5, 0.5, 0.5, 1	0.51	0.45	-11.8
S69(图16)	Ca	0.449	0.478	0.022	0.050	0	1.08	3.07	5	5	Cu, Fe, Zr	0.5, 0.5, 1	0.48	0.43	-10.4

第一结晶相 (母相): $(K_xNa_bLi_cE1_dE2_{42})NbO_f$

(E1 和 E2 为 Ca, Sr 和 Ba 中的至少一种; $a+b+c+d1+d2=1$; e 为任意值; f 为形成钙钛矿的任意值)

第二结晶相 (副相): $K_{0.85}Ti_{0.85}Nb_{1.15}O_5$

图 17

样品	第一结晶相 (母相)							副相含量 (mol%)	添加金属		相对介电常数 ϵ_{33}/ϵ_0	压电常数 $d_{33}(\text{pC/N})$	机电耦合系数 k_T	孔隙率 体积%	介电击穿电压 kV/mm
	元素 E1 E2	a	b	c	d1	d2	e	f	金属	mol%					
S90	Ca Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	Cu, Fe, Zn, Zr	0.5, 0.5, 0.5, 1	1150	105	0.36	1	6
S91	Ca Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	Cu, Fe, Zn, Zr	0.5, 0.5, 0.5, 1	1200	160	0.38	0.5	7
S92	Ca Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	Cu, Fe, Zn, Zr	0.5, 0.5, 0.5, 1	1500	233	0.49	0	9
S93	Ca Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	Cu, Fe, Zn, Zr	0.5, 0.5, 0.5, 1	1550	253	0.51	0	9
S94	Ca Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	Cu, Fe, Zn, Zr	0.5, 0.5, 0.5, 1	1550	240	0.49	0	9
S95	Ca Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	Cu, Fe, Zn, Zr	0.5, 0.5, 0.5, 1	1400	130	0.3	0	5
S96	Ca Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	Cu, Fe, Zn, Zr	0.5, 0.5, 0.5, 1	1350	120	0.28	0	4
	Ca Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	Cu, Fe, Zn, Zr	0.5, 0.5, 0.5, 1	1350	110	0.27	0	2

第一结晶相 (母相): $(\text{K}_x\text{Na}_y\text{Li}_z\text{E1}_{1-x-y-z}\text{E2}_{1-x-y-z})_n\text{NbO}_3$
 (E1 和 E2 为 Ca, Sr 和 Ba 中的至少一种; $x+b+c+d1+d2=1$; e 为任意值; f 为形成钙钛矿的任意值)
 第二结晶相 (副相): $\text{K}_{0.95}\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{1.15}\text{O}_5$

图 18

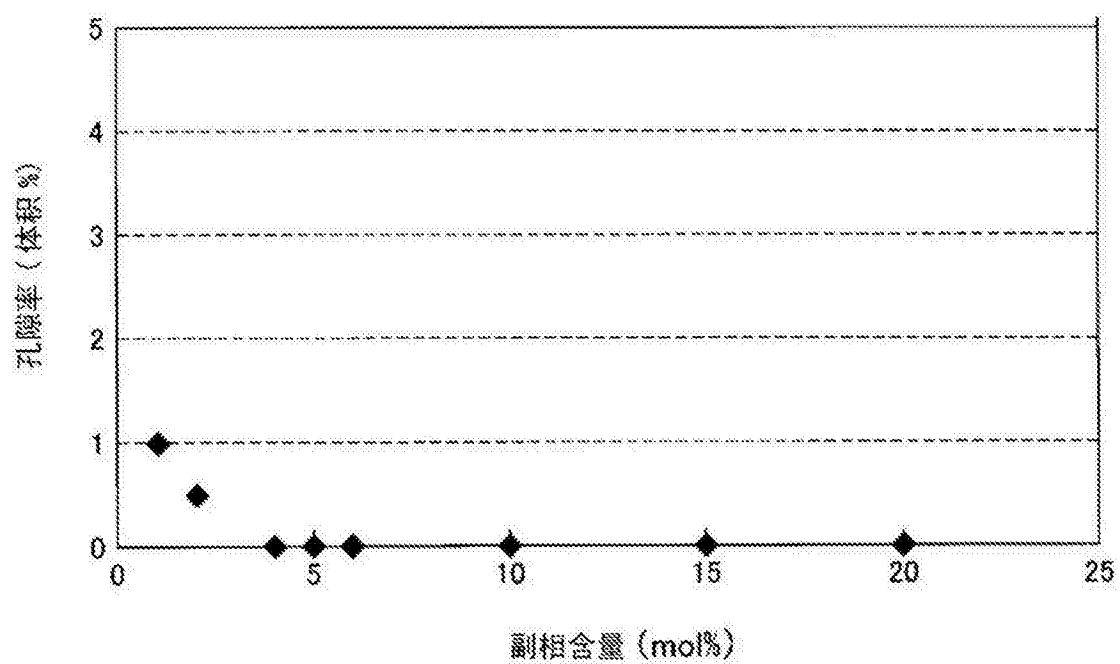


图 19

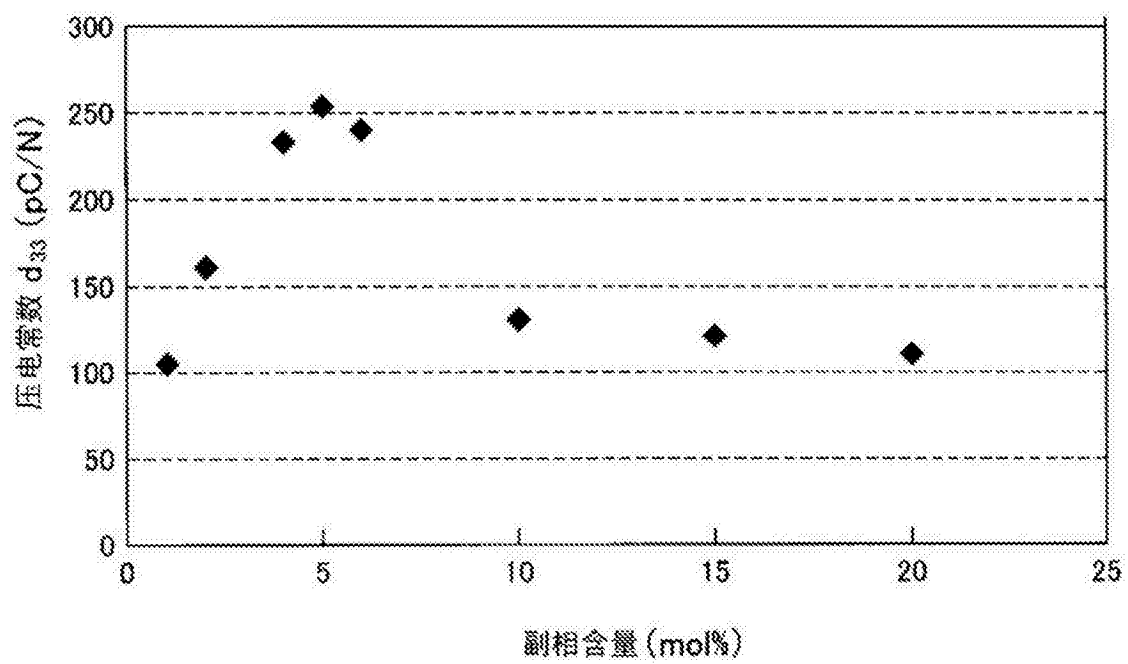


图 20

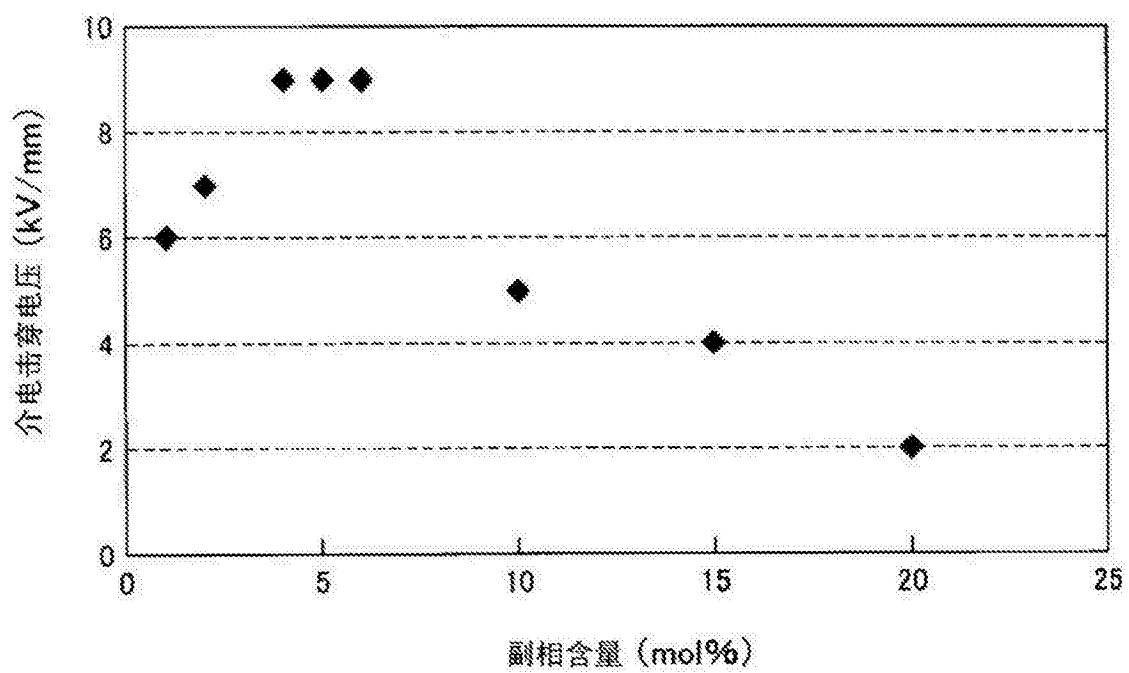


图 21

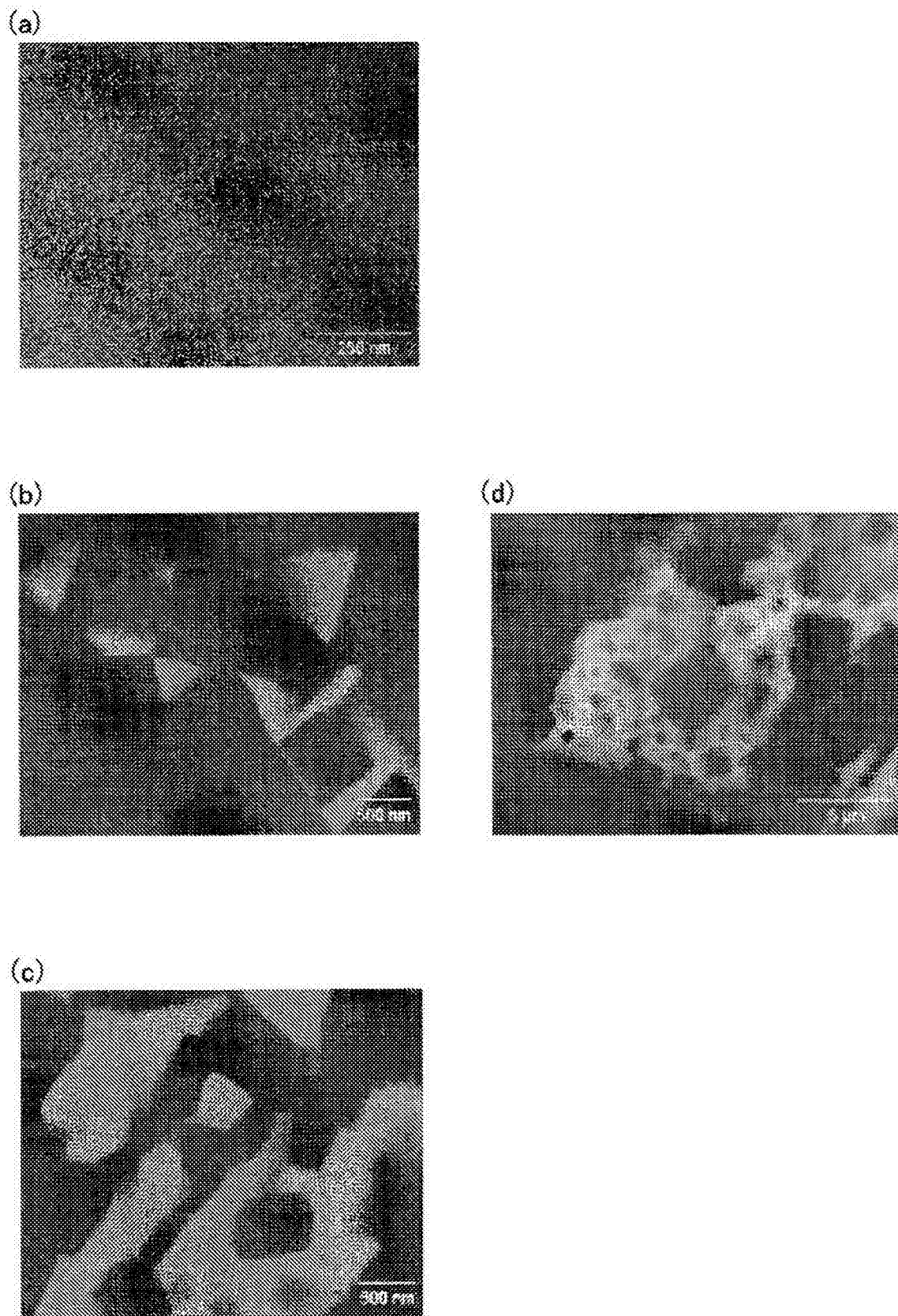


图 22

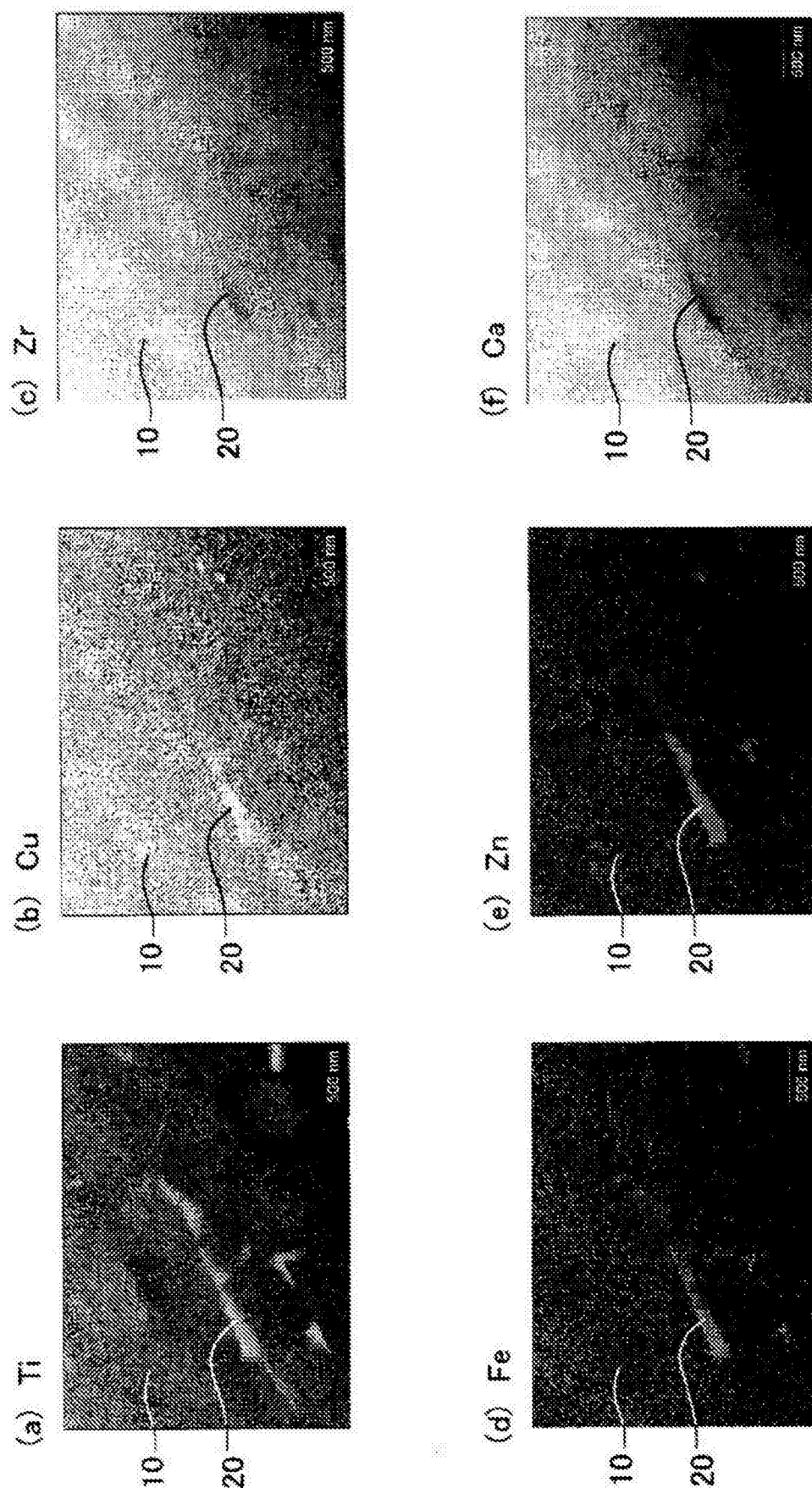


图 23

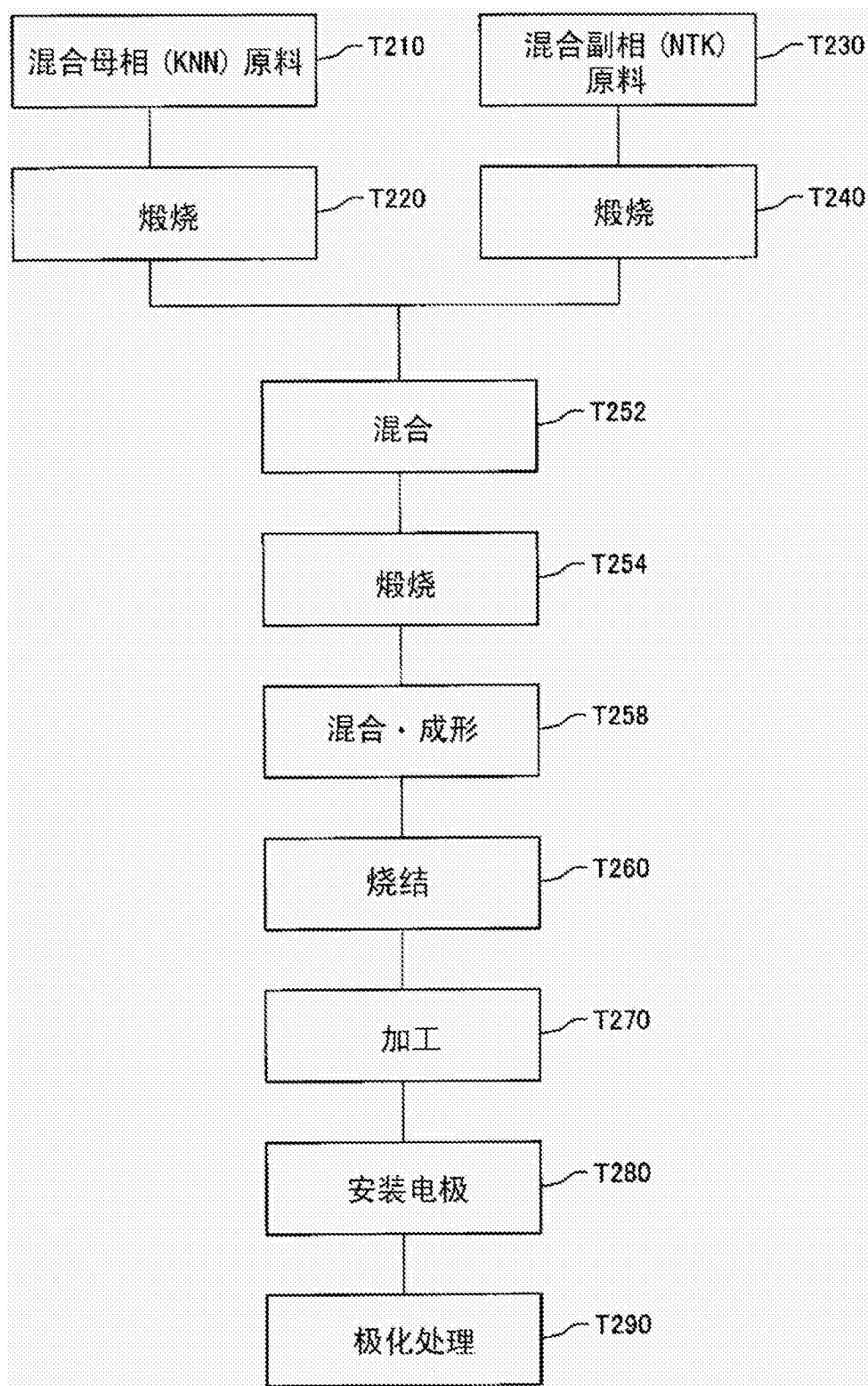


图 24

样品	第一结晶相（母相）											副相含量 (mol%)	添加金属			相对介电常数 $\epsilon_{33} / \epsilon_0$	柔量 $s_{33} (\text{pm}^2/\text{N})$	压电常数 $d_{33} (\text{pC/N})$	机电耦合系数 k_T	混合母相和副相之后 烧成
													金属	mol%						
	元素E1E2	a	b	c	d1	d2	e	f												
S04(图12)	—	0.490	0.490	0.020	0.000	0.000	1.00	3.00	0	—	0	0	—	0	430	4	95	0.31	不存在	
S101	Ca Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	5	Ca, Zn, Zr	0.5, 0.5, 1	1427	14	243	0.49	243	0.49	不存在		
S102	Ca Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	1	Ca, Zn, Zr	0.5, 0.5, 1	1023	5	105	0.31	105	0.31	存在		
S103	Ca Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	3	Ca, Zn, Zr	0.5, 0.5, 1	1140	8	153	0.36	153	0.36	存在		
S104	Ca Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	5	Ca, Zn, Zr	0.5, 0.5, 1	1490	15	258	0.52	258	0.52	存在		
S105	Ca Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	8	Ca, Zn, Zr	0.5, 0.5, 1	1520	12	200	0.44	200	0.44	存在		
S106	Ca Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	15	Ca, Zn, Zr	0.5, 0.5, 1	1610	7	120	0.32	120	0.32	存在		
S107	Ca Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.05	3.05	5	Ca, Zn, Zr	0.5, 0.5, 1	1520	15	262	0.52	262	0.52	存在		
S108	Ca Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.022	1.08	3.08	5	Ca, Zn, Zr	0.5, 0.5, 2	1720	12	276	0.49	276	0.49	存在		
S109	Ca Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	5	Ca, Zr	0.5, 1	1334	10	190	0.4	190	0.4	存在		
S110	Ca Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.004	1.08	3.08	5	Ca, Zn	0.5, 0.5	1110	9	177	0.4	177	0.4	存在		
S111	Ca Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.004	1.08	3.08	5	Ca, Fe	0.5, 0.5	1244	9	181	0.37	181	0.37	存在		
S112	Ca Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.004	1.08	3.08	5	Ca, Cu	0.5, 0.5	1053	8	188	0.41	188	0.41	存在		
S113	Ca Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	5	Ca, Cu, Zr	0.5, 0.5, 1	1405	10	222	0.42	222	0.42	存在		
S114	Ca Ba	0.449	0.478	0.022	0.039	0.011	1.08	3.07	5	Ca, Zn, Fe, Zr	0.5, 0.5, 0.5, 1	1504	11	225	0.42	225	0.42	存在		

第一结晶相 (母相): $(\text{K}_x\text{Na}_y\text{Li}_z\text{E1}_{1-x-y-z}\text{E2}_{x+y+z})\text{NbO}_4$

(E1 和 E2 为 Ca, Sr 和 Ba 中的至少一种; $a+b+c+d1+d2=1$; e 为任意值; f 为形成钙钛矿的任意值)

第二结晶相 (副相): $\text{K}_{0.85}\text{Ti}_{0.85}\text{Nb}_{1.15}\text{O}_5$

图 25

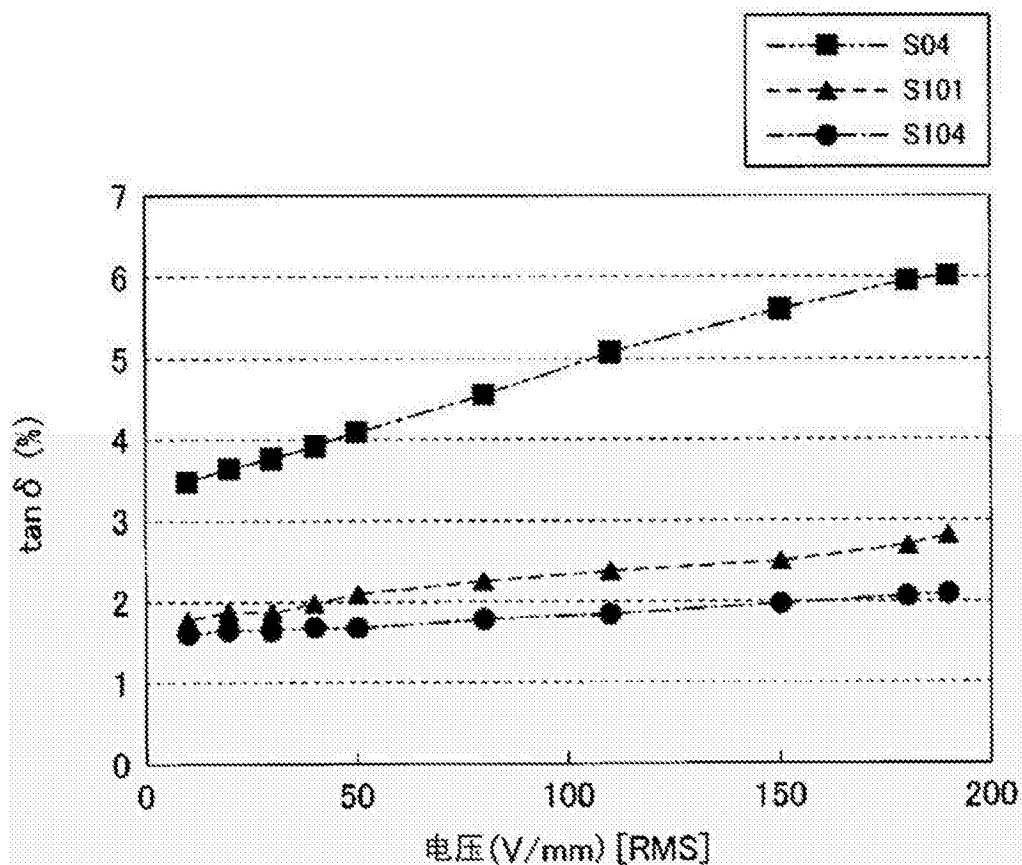


图 26

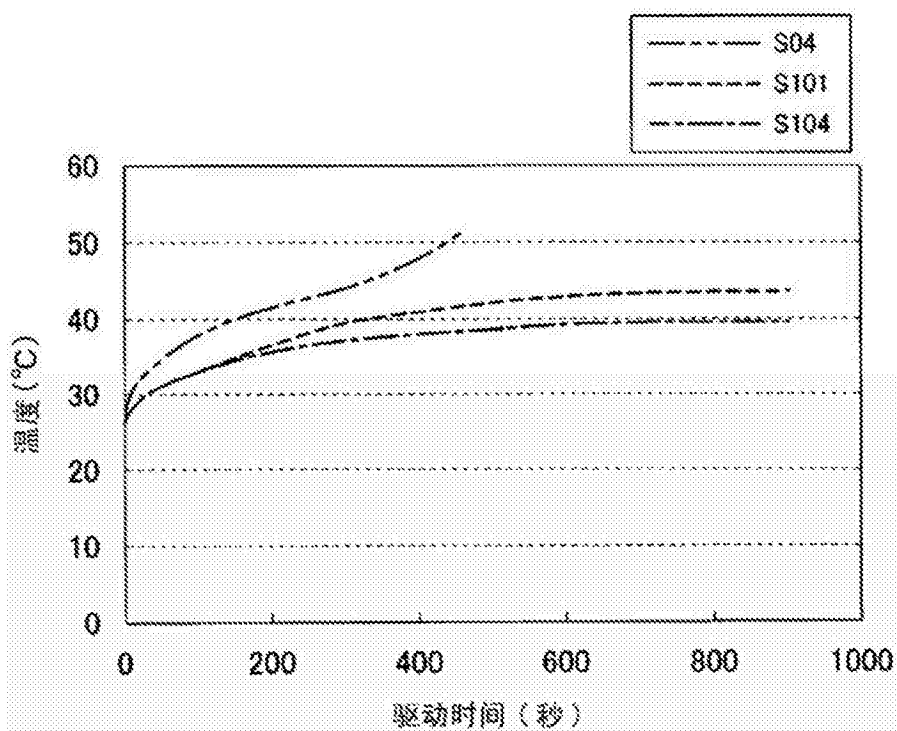


图 27

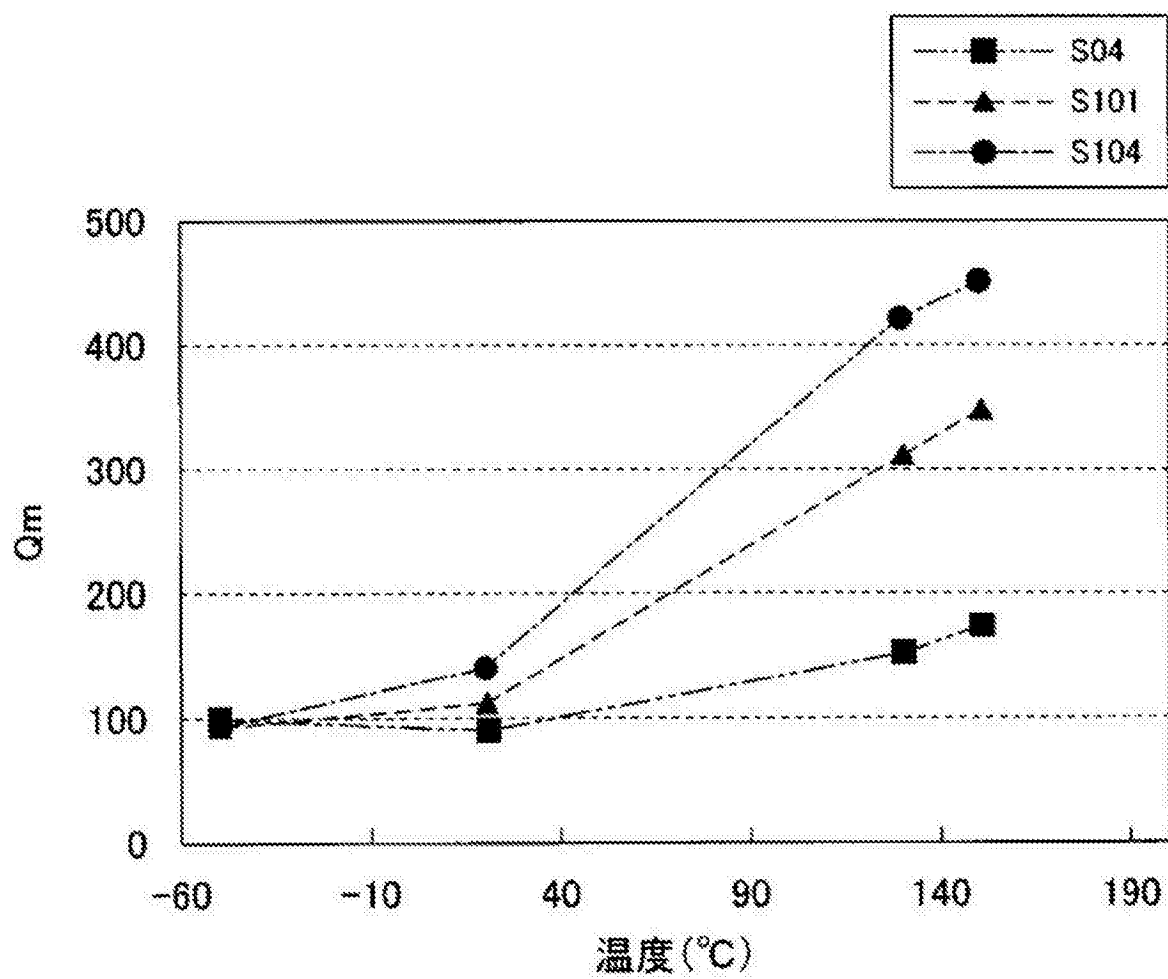


图 28