(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102482163 B
(45)授权公告日 2013.11.20

(21)申请号 201080038859.1
(22)申请日 2010.06.29
(30)优先权数据
0954475 2009.06.30 FR
(85)PCT申请进入国家阶段日
2012.02.29
(86)PCT申请的申请数据
PCT/IB2010/052952 2010.06.29
(87)PCT申请的公布数据
WO2011/001368 FR 2011.01.06
(73)专利权人 法商圣高拜欧洲实验及研究中心
地址 法国柯毕沃市
(72)发明人 纳比尔·纳哈斯 丹尼尔·厄弗
(74)专利代理机构 北京同达信恒知识产权代理有限公司 11291
代理人 李中奎
(51)Int.Cl.
C04B 35/486(2006.01)

(56)对比文件
CN 1483008 A,2004.03.17, 权利要求 1-77, 说明书第 5 页第 14 行至第 12 页第 23 行 .

审查员 张金磊

权利要求书6页 说明书25页

(54)发明名称

有色烧结氧化锆

(57)摘要

本发明涉及包括由具有以下化学组成的颗粒混合物制成的装饰性烧结件的制品 :氧化锆 ZrO_2:至 100%的余量 ;0.5%到 10.0%的具有钙钛矿结构的氧化物 ;2.0%到 20.0%的用于氧化锆的稳定剂,所述稳定剂选自 Y_2O_3、Sc_2O_3、MgO、CaO、CeO_2和它们的混合物,MgO+CaO 的量小于 5.0% ;小于 2.0%的烧结添加剂,所述烧结添加剂选自 Al_2O_3、ZnO、TiO_2和它们的混合物 ;以及小于 2.0%的其他氧化物。

CN 102482163 B

1. 一种包括烧结件的装饰制品，所述制品选自珠宝首饰、手表、手链、项链、戒指、胸针、领带针、钱包、电话机、一件家具、家用器皿、把手、纽扣、仪表板、消费品上的可见部分、眼镜架的部分、一件陶器和框，所述烧结件由具有以下化学组成的颗粒混合物获得，所述化学组成按基于氧化物的重量百分比计：

- 氧化锆 ZrO_2：至 100% 的余量；

-0.5% 到 10.0% 的具有钙钛矿结构的氧化物；

-2.0% 到 20.0% 的用于氧化锆的稳定剂，所述稳定剂选自 Y_2O_3、Sc_2O_3、MgO、CaO、CeO_2 和它们的混合物，MgO+CaO 的量小于 5.0%；

- 小于 2.0% 的烧结添加剂，所述烧结添加剂选自 Al_2O_3、ZnO、TiO_2 和它们的混合物；以及

- 小于 2.0% 的其他氧化物；

所述具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或所述稳定剂和 / 或所述烧结添加剂能够完全地或部分地被等效量的相应氧化物的前体替代。

2. 根据权利要求 1 所述的制品，所述制品具有小于 0.05μm、或者在 0.1μm 到 0.5μm 的范围中的粗糙度 Ra 的表面。

3. 根据权利要求 1 所述的制品，其中，按基于氧化物的重量百分比计，所述混合物包括 0.5% 到 10.0% 的具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或所述具有钙钛矿结构的氧化物的前体，其中：

- 所述氧化物的所述钙钛矿结构的 A 位的 A 元素选自由以下物质组成的组 $G_A(1)$：钙、锶、钡、镧、镨、钕、铋、铈和它们的混合物；以及

- 所述氧化物的所述钙钛矿结构的 B 位的 B 元素选自由以下物质组成的组 $G_B(1)$：钴和铁的混合物，钴和锰的混合物，钴和铬的混合物，钴和镍的混合物，铬和锰的混合物，铬和镍的混合物，铬和铁的混合物，锰和铁的混合物，锰和镍的混合物，镍和铁的混合物，锰，钴和钛的混合物，钴和铜的混合物，钴，铬和钛的混合物，铬和铜的混合物，镍和钛的混合物，铬，镍，铜，镁和铁的混合物，钛和铁的混合物，钒，钨，钼，铌和铁的混合物，铁，以及上述物质的混合物。

4. 根据权利要求 3 所述的制品，其中，

- 所述钙钛矿结构的所述 A 位的所述 A 元素选自由以下物质组成的组 $G_A(2)$：钙和镧的混合物，锶和镧的混合物，钙，锶，钡，镧，镨，钕，铋，铈，以及上述物质的混合物；和 / 或

- 所述钙钛矿结构的所述 B 位的所述 B 元素选自由以下物质组成的组 $G_B(2)$：钴和铁的混合物，钴和锰的混合物，铬和锰的混合物，铬和铁的混合物，锰和铁的混合物，钴、铬和铁的混合物，钴、铬、铁和锰的混合物，钴、铁和锰的混合物，锰，钴和铬的混合物，钴和镍的混合物，钴和钛的混合物，钴和铜的混合物，钴，铬和镍的混合物，铬和钛的混合物，铬和铜的混合物，镍和铁的混合物，镍和锰的混合物，镍和钴的混合物，镍和钛的混合物，镍、钴和铬的混合物，镍、钴、铬和锰的混合物，镍、铬和锰的混合物，铬，镍，铜，钛和铁的混合物，钒，钨，钼，镁和铁的混合物，铌和铁的混合物，铁，以及铬、锰和铁的混合物。

5. 根据权利要求 4 所述的制品，其中，

- 所述钙钛矿结构的所述 A 位的所述 A 元素选自由以下物质组成的组 $G_A(3)$：镧、镨、铋、铈、钕和它们的混合物；和 / 或

- 所述钙钛矿结构的所述 B 位的所述 B 元素选自由以下物质组成的组 G_B(3) :钴、铬和铁的混合物，钴、铬、铁和锰的混合物，钴、铁和锰的混合物，锰，钴和铬的混合物，钴，铬和镍的混合物，镍和钴的混合物，镍、钴和铬的混合物，镍、钴、铬和锰的混合物，铬，镍，镁和铁的混合物，钛和铁的混合物，铁，铬和铁的混合物，锰和铁的混合物，以及铬、锰和铁的混合物。

6. 根据权利要求 1 所述的制品，其中所述钙钛矿结构的所述 A 位的所述 A 元素是镧。

7. 根据权利要求 3 所述的制品，其中 :

- 所述钙钛矿结构的所述 A 位的所述 A 元素选自由以下物质组成的组 G_A’(1) :钙、锶、钡、镧、镨、钕、铋、铈和它们的混合物 ;以及

- 所述钙钛矿结构的所述 B 位的所述 B 元素选自由以下物质构成的组 G_B’(1) :钴和铁的混合物 Co_xFe_{1-x}，其中 x 在 0.2 到 0.8 的范围中 ;钴和锰的混合物 Co_xMn_{1-x}，其中 x 在 0.2 到 0.8 的范围中 ;钴和铬的混合物 Co_xCr_{1-x}，其中 x 在 0.2 到 0.8 的范围中 ;钴和镍的混合物 Co_xNi_{1-x}，其中 x 在 0.3 到 0.8 的范围中 ;铬和锰的混合物 Cr_xMn_{1-x}，其中 x 在 0.2 到 0.7 的范围中 ;铬和镍的混合物 Cr_xNi_{1-x}，其中 x 在 0.3 到 0.7 的范围中 ;铬和铁的混合物 Cr_xFe_{1-x}，其中 x 在 0.3 到 0.7 的范围中 ;锰和铁的混合物 Mn_xFe_{1-x}，其中 x 在 0.3 到 0.8 的范围中 ;锰和镍的混合物 Mn_xNi_{1-x}，其中 x 在 0.3 到 0.8 的范围中 ;镍和铁的混合物 Ni_xFe_{1-x}，其中 x 在 0.3 到 0.7 的范围中 ;锰 ;和上述物质的混合物。

8. 根据权利要求 7 所述的制品，其中

- 所述钙钛矿结构的所述 A 位的所述 A 元素选自由以下物质构成的组 G_A’(2) :钙和镧的混合物 ;锶和镧的混合物 ;镧 ;以及它们的混合物 ;和 / 或

- 所述钙钛矿结构的所述 B 位的所述 B 元素选自由以下物质组成的组 G_B’(2) :钴和铁的混合物 Co_xFe_{1-x}，其中 x 在 0.4 到 0.7 的范围中 ;钴和锰的混合物 Co_xMn_{1-x}，其中 x 在 0.4 到 0.6 的范围中 ;铬和锰的混合物 Cr_xMn_{1-x}，其中 x 在 0.3 到 0.6 的范围中 ;铬和铁的混合物 Cr_xFe_{1-x}，其中 x 在 0.4 到 0.6 的范围中 ;锰和铁的混合物 Mn_xFe_{1-x}，其中 x 在 0.4 到 0.6 的范围中 ;钴、铬和铁的混合物 $Co_xCr_yFe_z$，其中 x 在 0.2 到 0.4 的范围中，y 在 0.2 到 0.4 的范围中，z 在 0.2 到 0.4 的范围中，且 x+y+z=1 ;钴、铬、铁和锰的混合物 $Co_xCr_yFe_zMn_t$，其中 x 在 0.1 到 0.4 的范围中，y 在 0.1 到 0.4 的范围中，z 在 0.1 到 0.4 的范围中，t 在 0.1 到 0.4 的范围中，且 x+y+z+t=1 ;钴、铁和锰的混合物 $Co_xFe_yMn_z$，其中 x 在 0.2 到 0.4 的范围中，y 在 0.3 到 0.5 的范围中，z 在 0.2 到 0.4 的范围中，且 x+y+z=1 ;以及锰。

9. 根据权利要求 8 所述的制品，其中

- 所述钙钛矿结构的所述 A 位的所述 A 元素选自由镧组成的组 G_A’(3) ;和 / 或

- 所述钙钛矿结构的所述 B 位的所述 B 元素选自由以下物质组成的组 G_B’(3) :钴、铬和铁的混合物 $Co_xCr_yFe_z$，其中 x 在 0.2 到 0.4 的范围中，y 在 0.2 到 0.4 的范围中，z 在 0.2 到 0.4 的范围中，且 x+y+z=1 ;钴、铬、铁和锰的混合物 $Co_xCr_yFe_zMn_t$，其中 x 在 0.1 到 0.4 的范围中，y 在 0.1 到 0.4 的范围中，z 在 0.1 到 0.4 的范围中，t 在 0.1 到 0.4 的范围中，且 x+y+z+t=1 ;钴、铁和锰的混合物 $Co_xFe_yMn_z$，其中 x 在 0.2 到 0.4 的范围中，y 在 0.3 到 0.5 的范围中，z 在 0.2 到 0.4 的范围中，且 x+y+z=1 ;以及锰。

10. 根据权利要求 3 所述的制品，其中 :

- 所述钙钛矿结构的所述 A 位的所述 A 元素选自由以下物质组成的组 G_A”(1) :钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、镧(La)、镨(Pr)、钕(Nd)、铋(Bi)、铈(Ce)和它们的混合物 ;以及

-所述钙钛矿结构的所述 B 位的所述 B 元素选自由以下物质构成的组 G_B”(1)：钴和铁的混合物 Co_xFe_{1-x}，其中 0.6 ≤ x<1；钴和锰的混合物 Co_xMn_{1-x}，其中 0.6 ≤ x<1；钴和铬的混合物 Co_xCr_{1-x}，其中 0.6 ≤ x<1；钴和镍的混合物 Co_xNi_{1-x}，其中 0.6 ≤ x<1；钴和钛的混合物 Co_xTi_{1-x}，其中 0.5 ≤ x<1；钴和铜的混合物 Co_xCu_{1-x}，其中 0.5 ≤ x<1；铜；以及它们的混合物。

11. 根据权利要求 10 所述的制品，其中：

-所述钙钛矿结构的所述 A 位的所述 A 元素选自由以下物质构成的组 G_A”(2)：钙和镧的混合物；锶和镧的混合物；镧；以及它们的混合物；

-所述钙钛矿结构的所述 B 位的所述 B 元素选自由以下物质组成的组 G_B”(2)：钴和铁的混合物 Co_xFe_{1-x}，其中 0.8 ≤ x<1；钴和锰的混合物 Co_xMn_{1-x}，其中 0.8 ≤ x<1；钴和铬的混合物 Co_xCr_{1-x}，其中 0.8 ≤ x<1；钴和镍的混合物 Co_xNi_{1-x}，其中 0.8 ≤ x<1；钴和钛的混合物 Co_xTi_{1-x}，其中 0.8 ≤ x<1；钴和铜的混合物 Co_xCu_{1-x}，其中 0.8 ≤ x<1；钴、铬和铁的混合物 $Co_xCr_yFe_z$，其中 x 在 0.5 到 0.8 的范围中，y 在 0.1 到 0.4 的范围中，z 在 0.1 到 0.4 的范围中，且 x+y+z=1；钴、铬、铁和锰的混合物 $Co_xCr_yFe_zMn_t$，其中 x 在 0.5 到 0.7 的范围中，y 在 0.1 到 0.3 的范围中，z 在 0.1 到 0.3 的范围中，t 在 0.1 到 0.3 的范围中，且 x+y+z+t=1；钴、铁和锰的混合物 $Co_xFe_yMn_z$，其中 x 在 0.5 到 0.8 的范围中，y 在 0.1 到 0.4 的范围中，z 在 0.1 到 0.4 的范围中，且 x+y+z=1；以及钴。

12. 根据权利要求 3 所述的制品，其中：

-所述钙钛矿结构的所述 A 位的所述 A 元素选自由以下物质组成的组 G_A”’(1)：钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、镧(La)、镨(Pr)、钕(Nd)、铋(Bi)、铈(Ce)和它们的混合物；以及

-所述钙钛矿结构的所述 B 位的所述 B 元素选自由以下物质组成的组 G_B”’(1)：铬和铁的混合物 Cr_xFe_{1-x}，其中 0.6 ≤ x<1；铬和锰的混合物 Cr_xMn_{1-x}，其中 0.6 ≤ x<1；铬和钴的混合物 Cr_xCo_{1-x}，其中 0.6 ≤ x<1；铬和镍的混合物 Cr_xNi_{1-x}，其中 0.6 ≤ x<1；铬和钛的混合物 Cr_xTi_{1-x}，其中 0.5 ≤ x<1；铬和铜的混合物 Cr_xCu_{1-x}，其中 0.5 ≤ x<1；镍和铁的混合物 Ni_xFe_{1-x}，其中 0.6 ≤ x<1；镍和锰的混合物 Ni_xMn_{1-x}，其中 0.6 ≤ x<1；镍和钴的混合物 Ni_xCo_{1-x}，其中 0.6 ≤ x<1；镍和钛的混合物 Ni_xTi_{1-x}，其中 0.5 ≤ x<1；铬；镍；铜；以及上述物质的混合物。

13. 根据权利要求 12 所述的制品，其中：

-所述钙钛矿结构的所述 A 位的所述 A 元素选自由以下物质构成的组 G_A”’(2)：钙和镧的混合物；锶和镧的混合物；镧；以及它们的混合物；和 / 或

-所述钙钛矿结构的所述 B 位的所述 B 元素选自由以下物质组成的组 G_B”’(2)：铬和铁的混合物 Cr_xFe_{1-x}，其中 0.8 ≤ x<1；铬和锰的混合物 Cr_xMn_{1-x}，其中 0.8 ≤ x<1；铬和钴的混合物 Cr_xCo_{1-x}，其中 0.8 ≤ x<1；铬和镍的混合物 Cr_xNi_{1-x}，其中 0.8 ≤ x<1；铬和钛的混合物 Cr_xTi_{1-x}，其中 0.8 ≤ x<1；铬和铜的混合物 Cr_xCu_{1-x}，其中 0.8 ≤ x<1；镍和铁的混合物 Ni_xFe_{1-x}，其中 0.8 ≤ x<1；镍和锰的混合物 Ni_xMn_{1-x}，其中 0.6 ≤ x<1；镍和钴的混合物 Ni_xCo_{1-x}，其中 0.8 ≤ x<1；镍和钛的混合物 Ni_xTi_{1-x}，其中 0.8 ≤ x<1；铬、钴和铁的混合物 $Cr_xCo_yFe_z$，其中 x 在 0.5 到 0.7 的范围中，y 在 0.2 到 0.4 的范围中，z 在 0.1 到 0.3 的范围中，且 x+y+z=1；铬、钴、铁和锰的混合物 $Cr_xCo_yFe_zMn_t$，其中 x 在 0.5 到 0.6 的范围中，y 在 0.2 到 0.3 的范围中，z 在 0.1 到 0.3 的范围中，t 在 0.1 到 0.3 的范围中，且 x+y+z+t=1；铬、铁和锰的混合物 $Cr_xFe_yMn_z$，其中 x 在 0.6 到 0.8 的范围中，y 在 0.1 到 0.3 的范围中，z

在 0.1 到 0.4 的范围中，且 x+y+z=1 ；镍、钴和铬的混合物 $Ni_xCo_yCr_z$，其中 x 在 0.5 到 0.8 的范围中，y 在 0.1 到 0.4 的范围中，z 在 0.1 到 0.4 的范围中，且 x+y+z=1 ；镍、钴、铬和锰的混合物 $Ni_xCo_yCr_zMn_t$，其中 x 在 0.5 到 0.7 的范围中，y 在 0.1 到 0.3 的范围中，z 在 0.1 到 0.3 的范围中，t 在 0.1 到 0.3 的范围中，且 x+y+z+t=1 ；镍、铬和锰的混合物 $Ni_xCr_yMn_z$，其中 x 在 0.5 到 0.8 的范围中，y 在 0.1 到 0.4 的范围中，z 在 0.1 到 0.4 的范围中，且 x+y+z=1 ；铬 ；镍 ；铜。

14. 根据权利要求 3 所述的制品，其中 ：

- 所述钙钛矿结构的所述 A 位的所述 A 元素选自由以下物质组成的组 $G_A^{4'}$(1) ：钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、镧(La)、镨(Pr)、钕(Nd)、铋(Bi)、铈(Ce)和它们的混合物 ；以及

- 所述钙钛矿结构的所述 B 位的所述 B 元素选自由以下物质组成的组 $G_B^{4'}$ (1) ：仅当 A 选自镨(Pr)、铋(Bi)、铈(Ce)和它们的混合物时，所述 B 元素为镁和铁的混合物 Mg_xFe_{1-x}，其中 $0.8 \leqslant x<1$ ；仅当 A 选自镨(Pr)、铋(Bi)、铈(Ce)和它们的混合物时，所述 B 元素为钛和铁的混合物 Ti_xFe_{1-x}，其中 $0.8 \leqslant x<1$ ；钨、钒、钼和它们的混合物。

15. 根据权利要求 3 所述的制品，其中 ：

- 所述钙钛矿结构的所述 A 位的所述 A 元素选自由以下物质组成的组 $G_A^{5'}$(1) ：钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、镧(La)、镨(Pr)、钕(Nd)、铋(Bi)、铈(Ce)和它们的混合物 ；以及

- 所述钙钛矿结构的所述 B 位的所述 B 元素选自由以下物质组成的组 $G_B^{5'}$ (1) ：镁和铁的混合物 Mg_xFe_{1-x}，其中 $0<x \leqslant 0.5$ ；钛和铁的混合物 Ti_xFe_{1-x}，其中 $0<x \leqslant 0.5$ ；铌和铁的混合物 Nb_xFe_{1-x}，其中 $0<x \leqslant 0.5$ ；铬和铁的混合物 Cr_xFe_{1-x}，其中 $0<x \leqslant 0.4$ ；镍和铁的混合物 Ni_xFe_{1-x}，其中 $0<x \leqslant 0.4$ ；锰和铁的混合物 Mn_xFe_{1-x}，其中 $0<x \leqslant 0.4$ ；铁 ；和上述物质的混合物。

16. 根据权利要求 15 所述的制品，其中 ：

- 所述钙钛矿结构的所述 A 位的所述 A 元素选自由以下物质构成的组 $G_A^{5'}$ (2) ：钙和镧的混合物 ；锶和镧的混合物 ；钙(Ca) ；锶(Sr) ；钡(Ba) ；镧(La) ；镨(Pr) ；铋(Bi) ；铈(Ce) ；以及上述物质的混合物 ；和 / 或

- 所述钙钛矿结构的所述 B 位的所述 B 元素选自由以下物质组成的组 $G_B^{5'}$ (2) ：镁和铁的混合物 Mg_xFe_{1-x}，其中 $0<x \leqslant 0.2$ ；钛和铁的混合物 Ti_xFe_{1-x}，其中 $0<x \leqslant 0.2$ ；铌和铁的混合物 Nb_xFe_{1-x}，其中 $0<x \leqslant 0.2$ ；铬和铁的混合物 Cr_xFe_{1-x}，其中 $0<x \leqslant 0.4$ ；锰和铁的混合物 Mn_xFe_{1-x}，其中 $0<x \leqslant 0.4$ ；铬、锰和铁的混合物 $Cr_xMn_yFe_z$，其中 x 在 0.1 到 0.4 的范围中、y 在 0.1 到 0.4 的范围中以及 z 在 0.5 到 0.8 的范围中，且 x+y+z=1 ；以及铁。

17. 根据权利要求 3 所述的制品，其中 ：

- 所述钙钛矿结构的所述 A 位的所述 A 元素选自由以下物质组成的组 $G_A^{6'}$(1) ：钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、镧(La)、镨(Pr)、钕(Nd)、铋(Bi)、铈(Ce)和它们的混合物 ；以及

- 所述钙钛矿结构的所述 B 位的所述 B 元素选自由以下物质组成的组 $G_B^{6'}$ (1) ：铬和铁的混合物 Cr_xFe_{1-x}，其中 $0<x \leqslant 0.4$ ；镍和铁的混合物 Ni_xFe_{1-x}，其中 $0<x \leqslant 0.4$ ；锰和铁的混合物 Mn_xFe_{1-x}，其中 $0<x \leqslant 0.4$ ；以及上述物质的混合物。

18. 根据权利要求 17 所述的制品，其中 ：

- 所述钙钛矿结构的所述 A 位的所述 A 元素选自由以下物质构成的组 $G_A^{6'}$ (2) ：钙和镧的混合物 ；锶和镧的混合物 ；镧 ；以及上述物质的混合物 ；和 / 或

-所述钙钛矿结构的所述 B 位的所述 B 元素选自由以下物质组成的组 $G_B^{6'}$(2)：铬和铁的混合物 Cr_xFe_{1-x}，其中 $0<x\leqslant 0.4$；锰和铁的混合物 Mn_xFe_{1-x}，其中 $0<x\leqslant 0.4$；铬、锰和铁的混合物 $Cr_xMn_yFe_z$，其中 x 在 0.1 到 0.4 的范围中，y 在 0.1 到 0.4 的范围中，z 在 0.5 到 0.8 的范围中，且 x+y+z=1。

19. 根据权利要求 3 所述的制品，其中：

-所述钙钛矿结构的所述 A 位的所述 A 元素选自由以下物质组成的组 $G_A^{7'}$(1)：钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、镧(La)、镨(Pr)、钕(Nd)、铋(Bi)、铈(Ce)和它们的混合物；以及

-所述钙钛矿结构的所述 B 位的所述 B 元素选自由以下物质组成的组 $G_B^{7'}$(1)：镁和铁的混合物 Mg_xFe_{1-x}，其中 $0<x\leqslant 0.5$；钛和铁的混合物 Ti_xFe_{1-x}，其中 $0<x\leqslant 0.5$；铌和铁的混合物 Nb_xFe_{1-x}，其中 $0<x\leqslant 0.5$；铁；和上述物质的混合物。

20. 根据权利要求 3 所述的制品，其中：

-所述钙钛矿结构的所述 A 位的所述 A 元素选自由以下物质组成的组 $G_A^{8'}$(1)：钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、镧(La)、镨(Pr)、钕(Nd)、铋(Bi)、铈(Ce)和它们的混合物；以及

-所述钙钛矿结构的所述 B 位的所述 B 元素是钴和铁的混合物 $Co_x\ Fe_{1-x}$，其中 $0<x\leqslant 0.4$。

21. 根据权利要求 1 所述的制品，其中，按基于氧化物的重量百分比计，所述混合物包括大于 3% 和 / 或小于 6% 的量的具有钙钛矿结构的氧化物的粉末和 / 或所述具有钙钛矿结构的氧化物的前体的粉末。

22. 根据权利要求 1 所述的制品，其中，按基于氧化物的重量百分比计，所述混合物包括小于 3% 的量的具有钙钛矿结构的氧化物的粉末和 / 或所述具有钙钛矿结构的氧化物的前体的粉末。

23. 根据权利要求 1 所述的制品，其中“0.5% 到 10% 的具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或所述具有钙钛矿结构的氧化物的前体”中的钙钛矿的量大于 90%，a% 形式的不包括杂质的“钙钛矿的量”由以下的公式(1)定义：

$$T=100*(A_{PER})/(A_{PER}+A_{第二相}) \qquad (1)$$

其中

• A_{PER} 是在没有进行去卷积处理的条件下在利用供应商 BRUKER 的具有铜 XRD 管的 D5000 型衍射仪获得的 X- 射线衍射图上测量到的所获得的具有钙钛矿结构的氧化物的主衍射峰或主衍射多重峰的面积；

• $A_{第二相}$ 是在没有进行去卷积处理的条件下在同一图上测量的第二相的主衍射峰或主衍射多重峰的面积。

24. 根据权利要求 1 所述的制品，其中，用于氧化锆的所述稳定剂选自 Y_2O_3、CeO_2 和它们的混合物。

25. 根据权利要求 24 所述的制品，其中，以基于氧化物的重量百分比表示的 Y_2O_3 和 CeO_2 满足 $10\%\leqslant 3\cdot Y_2O_3+CeO_2\leqslant 20\%$。

26. 根据权利要求 1 所述的制品，其中，用于氧化锆的所述稳定剂是 Y_2O_3，Y_2O_3 的量大于 3% 且小于 8%。

27. 根据权利要求 1 所述的制品，其中，所述混合物具有小于 10μm 的粒度中值。

28. 根据权利要求 27 所述的制品，其中，所述混合物具有小于 1μm 的粒度中值。

29. 根据权利要求 1 所述的制品，其中，所述烧结件具有大于理论密度的 98% 的密度。

30. 根据权利要求 1 所述的制品，其中，所述氧化锆按体积计高于 80% 由四方相和 / 或立方相构成，至 100% 的余量由单斜晶相构成。

31. 一种制造根据权利要求 1 所述的装饰制品的方法，所述方法包括制造所述烧结件的以下步骤：

a'）混合原材料以形成始料；

b'）将所述始料成形为预制坯；以及

c'）烧结所述预制坯以获得所述烧结件；

在所述方法中，确定所述始料以在步骤 c'）结束时获得与根据以下权利要求的制品的烧结件一致的烧结件：

- 权利要求 7 到 9 中任一项，以获得黑色的烧结件；
- 权利要求 10 和 11 中任一项，以获得蓝色的烧结件；
- 权利要求 12 和 13 中任一项，以获得绿色的烧结件；
- 权利要求 14，以获得黄色的烧结件；
- 权利要求 15 和 16 中任一项，以获得橙色的烧结件；
- 权利要求 17 和 18 中任一项，以获得深棕色的烧结件；
- 权利要求 19，以获得红色的烧结件；以及
- 权利要求 20，以获得蓝紫色的烧结件。

32. 根据权利要求 31 所述的方法，其中，为了使所述烧结件的颜色变深：

- 在用于制造所述烧结件的所述始料中，提高具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或所述具有钙钛矿结构的氧化物的前体的量，所述量大于 3% 且小于 9%；和 / 或

- 将一定量的具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或所述具有钙钛矿结构的氧化物的前体添加至用于制造所述烧结件的所述始料中，所述钙钛矿结构的 A 元素选自权利要求 7 到 9 中定义的组 G_A'(1) 到 G_A'(3)，B 元素选自权利要求 7 到 9 中定义的组 G'(1) 到 G'(3)，优选地，所添加的量在 0.2% 到 1% 的范围中；

按基于所述始料的氧化物的重量百分比计。

33. 根据权利要求 31 所述的方法，其中，按基于所述始料的氧化物的重量百分比计，将量小于 3% 的具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或所述具有钙钛矿结构的氧化物的前体添加至用于制造所述烧结件的所述始料中。

34. 根据权利要求 31 所述的方法，其中，所述方法包括这样的步骤：其中，所述烧结件被并入珠宝首饰、手表、手链、项链、戒指、胸针、领带针、钱包、电话机、一件家具和家用器皿、纽扣、仪表板、消费品上的可见部分、眼镜架的部分、一件陶器或框架中。

35. 一种组件，所述组件包括：

- 颗粒混合物，所述颗粒混合物具有适于通过烧结来制造根据权利要求 1 所述的制品的烧结件的组成；以及

- 说明书，所述说明书指示所述颗粒混合物用于制造装饰性烧结件。

有色烧结氧化锆

技术领域

[0001] 本发明涉及颗粒混合物、由这样的颗粒混合物制得的烧结件以及制造所述烧结件的方法。

背景技术

[0002] 基于氧化锆的烧结件通常用于制造装饰制品，所述装饰制品比如珠宝、手表、手链、胸针、领带针、项链、钱包、电话机、家具或家用器皿。

[0003] 为了获得颜色，可以向氧化锆添加颜料。例如，US 2007/270304 描述了这样的一种氧化锆制品，其包括具有基于钴、锌、铁和铝的尖晶石结构的颜料。JP2006-342036、JP 2005-289721 或 EP 0678490 提供了颜料的其他示例。

[0004] 然而，在烧结氧化锆期间，所述颜料通常趋向于降解，这可能导致难以控制的颜色改变。

[0005] 装饰制品的氧化锆还必须具有优良的抗划伤性和抗冲击性，并且看起来美观，具有良好显色的、均匀的颜色。其还必须具有生物相容性，即不包括可以被浸出以及会对人类危险的成分。

[0006] 持续需要具有上述性质的基于氧化锆的新型陶瓷烧结件以及制造所述烧结件的方法。

[0007] 本发明的目的是至少部分地满足该需求。

发明内容

[0008] 根据本发明，该目的由具有以下化学组成的颗粒混合物实现，所述化学组成按基于氧化物的重量百分比计：

[0009] - 氧化锆 ZrO_2：至 100％的余量；

[0010] -0.5％到 10.0％的具有钙钛矿结构的氧化物；

[0011] -2.0％到 20.0％的用于氧化锆的稳定剂，所述稳定剂选自 Y_2O_3、Sc_2O_3、MgO、CaO、CeO_2 和它们的混合物，MgO+CaO 的量小于 5.0％；

[0012] - 小于 2.0％的烧结添加剂，所述烧结添加剂选自 Al_2O_3、ZnO、TiO_2 和它们的混合物；

[0013] - 小于 2.0％的其他氧化物；

[0014] 具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或所述稳定剂和 / 或所述烧结添加剂可能完全地或部分地由等效量的相应氧化物的前体替代。

[0015] 优选地，所述颗粒混合物包括 0.5％到 10.0％的具有钙钛矿结构的氧化物。

[0016] 发明人已发现，根据本发明的颗粒混合物可以用来通过烧结制造非常适合于制造装饰制品的氧化锆。

[0017] 根据本发明的颗粒混合物还可包括以下可选性质中的一个或多个性质：

[0018] - 钙钛矿结构的 A 位的 A 元素选自由以下元素构成的组 $G_A(1)$：钙 Ca、锶 Sr、钡 Ba、

镧 La、镨 Pr、钕 Nd、铋 Bi、铈 Ce 和它们的混合物。

[0019] - 优选地，A 选自由以下物质组成的组 $G_A(2)$：钙和镧的混合物、锶和镧的混合物、钙、锶、钡、镧、镨、钕、铋、铈及其混合物。

[0020] - 优选地，A 选自由以下物质组成的组 $G_A(3)$：镧、镨、铋、铈、钕和它们的混合物。

[0021] - 优选地，A 是镧。

[0022] - 钙钛矿结构的 B 位的 B 元素选自由以下物质组成的 $G_B(1)$：钴和铁的混合物；钴和锰的混合物；钴和铬的混合物；钴和镍的混合物；铬和锰的混合物；铬和镍的混合物；铬和铁的混合物；锰和铁的混合物；锰和镍的混合物；镍和铁的混合物；锰；钴和钛的混合物；钴和铜的混合物；钴；铬和钛的混合物；铬和铜的混合物；镍和钛的混合物；铬；镍；铜；镁和铁的混合物；钛和铁的混合物；钒；钨；钼；铌和铁的混合物；铁；以及上述物质的混合物。

[0023] - 优选地，B 选自由以下物质组成的组 $G_B(2)$：钴和铁的混合物；钴和锰的混合物；铬和锰的混合物；铬和铁的混合物；锰和铁的混合物；钴、铬和铁的混合物；钴、铬、铁和锰的混合物；钴、铁和锰的混合物；锰；钴和铬的混合物；钴和镍的混合物；钴和钛的混合物；钴和铜的混合物；钴；铬和镍的混合物；铬和钛的混合物；铬和铜的混合物；镍和铁的混合物；镍和锰的混合物；镍和钴的混合物；镍和钛的混合物；镍、钴和铬的混合物；镍、钴、铬和锰的混合物；镍、铬和锰的混合物；铬；镍；铜；钛和铁的混合物；钒；钨；钼；镁和铁的混合物；铌和铁的混合物；铁；以及铬、锰和铁的混合物。

[0024] - 优选地，B 选自由以下物质组成的组 $G_B(3)$：钴、铬和铁的混合物；钴、铬、铁和锰的混合物；钴、铁和锰的混合物；锰；钴和铬的混合物；钴；铬和镍的混合物；镍和钴的混合物；镍、钴和铬的混合物；镍、钴、铬和锰的混合物；铬；镍；镁和铁的混合物；钛和铁的混合物；铁；铬和铁的混合物；锰和铁的混合物；以及铬、锰和铁的混合物。

[0025] - 在“0.5％到 10.0％的具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或所述具有钙钛矿结构的氧化物的前体”中的钙钛矿的量大于 90％、优选地大于 95％、优选地大于 99％、优选地基本上为 100％。

[0026] - 大体而言，为了使颜色较深，具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或所述具有钙钛矿结构的氧化物的前体的量优选地大于 3％、优选地大于 4％和 / 或优选地小于 9％、优选地小于 6％。反之，大体而言，为了使颜色浅，具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或所述具有钙钛矿结构的氧化物的前体的量优选地小于 3％、优选地小于 2％、更优选地小于 1.5％。

[0027] - 氧化锆 + 任何稳定剂的总量大于 80％、大于 90％甚或大于 95％。

[0028] - 用于氧化锆的稳定剂选自 Y_2O_3、Sc_2O_3 和它们的混合物，用于氧化锆的所述稳定剂的量小于 8％、优选地小于 6.5％。

[0029] - 用于氧化锆的稳定剂选自 MgO、CaO 和它们的混合物，用于氧化锆的所述稳定剂的量小于 4％。

[0030] - 用于氧化锆的稳定剂是 CeO_2，用于氧化锆的所述稳定剂的量大于 10％且小于 15％。

[0031] - 用于氧化锆的稳定剂选自 Y_2O_3、CeO_2 和它们的混合物，且优选地满足关系式 $10\% \leqslant 3 \cdot Y_2O_3 + CeO_2 \leqslant 20\%$。

[0032] - 稳定剂是 Y_2O_3，即颗粒混合物仅包括 Y_2O_3 作为稳定剂。

[0033] -Y_2O_3 的量大于 3%、优选地大于 4%和 / 或小于 8%、优选地小于 6.5%。

[0034] - 颗粒混合物包括利用所述稳定剂稳定的氧化锆，或者包括可以选择性地被稳定的氧化锆颗粒和所述稳定剂的颗粒的混合物，或者包括其中可以选择性地被稳定的氧化锆和所述稳定剂密切混合的颗粒混合物。例如，这样的密切混合物可以通过共沉淀或喷射雾化获得，选择性地由热处理强化加固。在所述混合物中，所述稳定剂可以由等效量的所述稳定剂的前体替代。

[0035] - 在优选实施方式中，颗粒混合物包括这样的颗粒，在所述颗粒中，可以选择性地被稳定化的氧化锆、稳定剂和 / 或烧结添加剂密切混合。优选地，所述颗粒混合物包括这样的颗粒，其中可以选择性地被稳定化的氧化锆、稳定剂和烧结添加剂密切混合。

[0036] - 烧结添加剂的量大于 0.1%、优选地大于 0.2%和 / 或小于 1.5%、优选地小于 1%、优选地小于 0.5%。

[0037] - 烧结添加剂是 Al_2O_3 或 Al_2O_3 的前体；优选地，所述烧结添加剂是 Al_2O_3。

[0038] - 颗粒混合物不包括用于稳定剂和 / 或烧结添加剂的前体。

[0039] - 颗粒混合物的粒度中值小于 10μm（微米）、甚或小于 5μm、甚或小于 3μm、甚或小于 1μm和 / 或优选地大于 0.05μm。颗粒混合物的粒度中值适合于用来制造烧结件的成形方法。

[0040] - 由具有钙钛矿结构的氧化物的颗粒和 / 或所述具有钙钛矿结构的氧化物的前体的颗粒构成的粉末的粒度中值小于 5μm、优选地小于 1μm、优选地小于 0.5μm。

[0041] 当待制造的烧结件要求为黑色或灰色时，A 和 B 可以按照如下进行选择：

[0042] A 可以选自由以下物质组成的组 G_A'(1)：钙 (Ca)、锶 (Sr)、钡 (Ba)、镧 (La)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、铋 (Bi)、铈 (Ce) 和它们的混合物。

[0043] 优选地，A 选自由以下物质构成的组 G_A'(2)：钙和镧的混合物；锶和镧的混合物；镧；以及它们的混合物。

[0044] 更优选地，A 选自由镧组成的组 G_A'(3)。

[0045] B 选自由以下物质构成的组 G_B'(1)：钴和铁的混合物 Co_xFe_{1-x}，其中 x 在 0.2 到 0.8 的范围中；钴和锰的混合物 Co_xMn_{1-x}，其中 x 在 0.2 到 0.8 的范围中；钴和铬的混合物 Co_xCr_{1-x}，其中 x 在 0.2 到 0.8 的范围中；钴和镍的混合物 Co_xNi_{1-x}，其中 x 在 0.3 到 0.8 的范围中；铬和锰的混合物 Cr_xMn_{1-x}，其中 x 在 0.2 到 0.7 的范围中；铬和镍的混合物 Cr_xNi_{1-x}，其中 x 在 0.3 到 0.7 的范围中；铬和铁的混合物 Cr_xFe_{1-x}，其中 x 在 0.3 到 0.7 的范围中；锰和铁的混合物 Mn_xFe_{1-x}，其中 x 在 0.3 到 0.8 的范围中；锰和镍的混合物 Mn_xNi_{1-x}，其中 x 在 0.3 到 0.8 的范围中；镍和铁的混合物 Ni_xFe_{1-x}，其中 x 在 0.3 到 0.7 的范围中；锰；和上述物质的混合物。

[0046] 优选地，B 选自由以下物质组成的组 G_B'(2)：钴和铁的混合物 Co_xFe_{1-x}，其中 x 在 0.4 到 0.7 的范围中；钴和锰的混合物 Co_xMn_{1-x}，其中 x 在 0.4 到 0.6 的范围中；铬和锰的混合物 Cr_xMn_{1-x}，其中 x 在 0.3 到 0.6 的范围中；铬和铁的混合物 Cr_xFe_{1-x}，其中 x 在 0.4 到 0.6 的范围中；锰和铁的混合物 Mn_xFe_{1-x}，其中 x 在 0.4 到 0.6 的范围中；钴、铬和铁的混合物 $Co_xCr_yFe_z$，其中 x 在 0.2 到 0.4 的范围中，y 在 0.2 到 0.4 的范围中，z 在 0.2 到 0.4 的范围中，且 $x+y+z = 1$；钴、铬、铁和锰的混合物 $Co_xCr_yFe_zMn_t$，其中 x 在 0.1 到 0.4 的范围中，y 在 0.1 到 0.4 的范围中，z 在 0.1 到 0.4 的范围中，t 在 0.1 到 0.4 的范围中，且 x+y+z+t

＝ 1 ;钴、铁和锰的混合物 $Co_xFe_yMn_z$,其中 x 在 0.2 到 0.4 的范围中,y 在 0.3 到 0.5 的范围中,z 在 0.2 到 0.4 的范围中,且 x+y+z ＝ 1 ;以及锰。

[0047] 更优选地,B 选自由以下物质组成的组 G_B'(3) :钴、铬和铁的混合物 $Co_xCr_yFe_z$,其中 x 在 0.2 到 0.4 的范围中,y 在 0.2 到 0.4 的范围中,z 在 0.2 到 0.4 的范围中,x+y+z ＝ 1 ;钴、铬、铁和锰的混合物 $Co_xCr_yFe_zMn_t$,其中 x 在 0.1 到 0.4 的范围中,y 在 0.1 到 0.4 的范围中,z 在 0.1 到 0.4 的范围中,t 在 0.1 到 0.4 的范围中,且 x+y+z+t ＝ 1 ;钴、铁和锰的混合物 $Co_xFe_yMn_z$,其中 x 在 0.2 到 0.4 的范围中,y 在 0.3 到 0.5 的范围中,z 在 0.2 到 0.4 的范围中,且 x+y+z ＝ 1 ;以及锰。

[0048] (R1) :当待制造的烧结件要求为黑色时,根据本发明的颗粒混合物具体可以包括其量大于 3%、优选地大于 4%、优选地大于 5%和 / 或小于 6%的具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或所述具有钙钛矿结构的氧化物的前体的粉末,A 和 B 优选地选自以上的组 G_A'(1) 到 G_A'(3) 和 G_B'(1) 到 G_B'(3)。尤其是,当要求为黑色时,根据本发明的颗粒混合物可以包括以下量的具有钙钛矿结构的氧化物的和 / 或具有钙钛矿结构的所述氧化物的前体的粉末 :

[0049] - 当 B 元素是 Co_xFe_{1-x} 且 x 在 0.2 到 0.3 的范围中或者 x 在 0.7 到 0.8 的范围中时,大于 5%且优选地小于 6% ;

[0050] - 当 B 元素是 Co_xFe_{1-x} 且 x 在 0.3 到 0.4 的范围中或 x 在 0.6 到 0.7 的范围中时,大于 4%且优选地小于 6% ;

[0051] - 当 B 元素是 Co_xFe_{1-x} 且 x 在 0.4 到 0.6 的范围中时,大于 3%且优选地小于 6% ;

[0052] - 当 B 元素是 Co_xMn_{1-x} 且 x 在 0.2 到 0.6 的范围中时,大于 3%且优选地小于 6% ;

[0053] - 当 B 元素是 Co_xMn_{1-x} 且 x 在 0.6 到 0.7 的范围中时,大于 4%且优选地小于 6% ;

[0054] - 当 B 元素是 Co_xMn_{1-x} 且 x 在 0.7 到 0.8 的范围中时,大于 5%且优选地小于 6% ;

[0055] - 当 B 元素是 Co_xCr_{1-x} 且 x 在 0.2 到 0.3 的范围或者 x 在 0.7 到 0.8 的范围中时,大于 5%且优选地小于 6% ;

[0056] - 当 B 元素是 Co_xCr_{1-x} 且 x 在 0.3 到 0.4 的范围或者 x 在 0.6 到 0.7 的范围中时,大于 4%且优选地小于 6% ;

[0057] - 当 B 元素是 Co_xCr_{1-x} 且 x 在 0.4 到 0.6 的范围中时,大于 3%且优选地小于 6% ;

[0058] - 当 B 元素是 Co_xNi_{1-x} 且 x 在 0.2 到 0.3 的范围中或者 x 在 0.7 到 0.8 的范围中时,大于 5%且优选地小于 6% ;

[0059] - 当 B 元素是 Co_xNi_{1-x} 且 x 在 0.3 到 0.4 的范围中或者 x 在 0.6 到 0.7 的范围中时,大于 4%且优选地小于 6% ;

[0060] - 当 B 元素是 Co_xNi_{1-x} 且 x 在 0.4 到 0.6 的范围中时,大于 3%且优选地小于 6% ;

[0061] - 当 B 元素是 Cr_xMn_{1-x} 且 x 在 0.2 到 0.6 的范围中时,大于 3%且优选地小于 6% ;

[0062] - 当 B 元素是 Cr_xMn_{1-x} 且 x 在 0.6 到 0.7 的范围中时,大于 4%且优选地小于 6% ;

[0063] - 当 B 元素是 Cr_xNi_{1-x} 且 x 在 0.3 到 0.4 的范围中或 x 在 0.6 到 0.7 的范围中时,大于 4%且优选地小于 6% ;

[0064] - 当 B 元素是 Cr_xNi_{1-x} 且 x 在 0.4 到 0.6 的范围中时,大于 3%且优选地小于 6% ;

[0065] - 当 B 元素是 Cr_xFe_{1-x} 且 x 在 0.3 到 0.4 的范围中或者 x 在 0.6 到 0.7 的范围中时,大于 4%且优选地小于 6% ;

[0066] - 当 B 元素是 Cr_xFe_{1-x} 且 x 在 0.4 到 0.6 的范围中时,大于 3%且优选地小于 6% ;

[0067] - 当 B 元素是 Mn_xFe_{1-x} 且 x 在 0.3 到 0.4 的范围中时，大于 4％且优选地小于 6％；

[0068] - 当 B 元素是 Mn_xFe_{1-x} 且 x 在 0.4 到 0.8 的范围中时，大于 3％且优选地小于 6％；

[0069] - 当 B 元素是 Mn_xNi_{1-x} 且 x 在 0.3 到 0.4 的范围中时，大于 4％且优选地小于 6％；

[0070] - 当 B 元素是 Mn_xNi_{1-x} 且 x 在 0.4 到 0.8 的范围中时，大于 3％且优选地小于 6％；

[0071] - 当 B 元素是 Ni_xFe_{1-x} 且 x 在 0.3 到 0.4 的范围或者 x 在 0.6 到 0.7 的范围中时，大于 4％且优选地小于 6％；

[0072] - 当 B 元素是 Ni_xFe_{1-x} 且 x 在 0.4 到 0.6 的中时，大于 3％且优选地小于 6％。

[0073] (R2)：当待制造的烧结件要求灰色时，根据本发明的颗粒混合物具体可以包括其量小于 3％、优选地小于 2％、甚或小于 1.5％的具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或具有钙钛矿结构的所述氧化物的前体的粉末，A 和 B 优选地选自以上的组 G_A’(1) 到 G_A’(3) 和 G_B’(1) 到 G_B’(3)。

[0074] (R3)：当待制造的烧结件要求蓝色时，A 和 B 可以按照如下选择：

[0075] A 可以选自由以下物质组成的组 G_A”(1)：钙 (Ca)、锶 (Sr)、钡 (Ba)、镧 (La)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、铋 (Bi)、铈 (Ce) 和它们的混合物。

[0076] 优选地，A 选自由以下物质构成的组 G_A”(2)：钙和镧的混合物；锶和镧的混合物；镧；以及它们的混合物。

[0077] 更优选地，A 选自由镧组成的组 G_A”(3)。

[0078] B 可以选自由以下物质构成的 G_B”(1)：钴和铁的混合物 Co_xFe_{1-x}，其中 $0.6 \leqslant x < 1$；钴和锰的混合物 Co_xMn_{1-x}，其中 $0.6 \leqslant x < 1$；钴和铬的混合物 Co_xCr_{1-x}，其中 $0.6 \leqslant x < 1$；钴和镍的混合物 Co_xNi_{1-x}，其中 $0.6 \leqslant x < 1$；钴和钛的混合物 Co_xTi_{1-x}，其中 $0.5 \leqslant x < 1$；钴和铜的混合物 Co_xCu_{1-x}，其中 $0.5 \leqslant x < 1$；钴；以及它们的混合物。

[0079] 优选地，B 选自由以下物质组成的组 G_B”(2)：钴和铁的混合物 Co_xFe_{1-x}，其中 $0.8 \leqslant x < 1$；钴和锰的混合物 Co_xMn_{1-x}，其中 $0.8 \leqslant x < 1$；钴和铬的混合物 Co_xCr_{1-x}，其中 $0.8 \leqslant x < 1$；钴和镍的混合物 Co_xNi_{1-x}，其中 $0.8 \leqslant x < 1$；钴和钛的混合物 Co_xTi_{1-x}，其中 $0.8 \leqslant x < 1$；钴和铜的混合物 Co_xCu_{1-x}，其中 $0.8 \leqslant x < 1$；钴、铬和铁的混合物 $Co_xCr_yFe_z$，其中 x 在 0.5 到 0.8 的范围中，y 在 0.1 到 0.4 的范围中，z 在 0.1 到 0.4 的范围中，且 $x+y+z = 1$；钴、铬、铁和锰的混合物 $Co_xCr_yFe_zMn_t$，其中 x 在 0.5 到 0.7 的范围中，y 在 0.1 到 0.3 的范围中，z 在 0.1 到 0.3 的范围中，t 在 0.1 到 0.3 的范围中，且 $x+y+z+t = 1$；钴、铁和锰的混合物 $Co_xFe_yMn_z$，其中 x 在 0.5 到 0.8 的范围中，y 在 0.1 到 0.4 的范围中，z 在 0.1 到 0.4 的范围中，且 $x+y+z = 1$；以及钴。

[0080] 更优选地，B 选自由以下物质组成的组 G_B”(3)：钴和铬的混合物 Co_xCr_{1-x}，其中 $0.8 \leqslant x < 1$；钴、铬和铁的混合物 $Co_xCr_yFe_z$，其中 x 在 0.7 到 0.8 的范围中，y 在 0.1 到 0.2 的范围中，z 在 0.1 到 0.2 的范围中，$x+y+z = 1$；钴、铬、铁和锰的混合物 $Co_xCr_yFe_zMn_t$，其中 x 在 0.5 到 0.7 的范围中，y 在 0.1 到 0.3 的范围中，z 在 0.1 到 0.3 的范围中，t 在 0.1 到 0.3 的范围中，且 $x+y+z+t = 1$；钴、铁和锰的混合物 $Co_xFe_yMn_z$，其中 x 在 0.7 到 0.8 的范围中，y 在 0.1 到 0.2 的范围中，z 在 0.1 到 0.2 的范围中，且 $x+y+z = 1$；以及钴。

[0081] (R4)：当待制造的烧结件要求深蓝色时，根据本发明的颗粒混合物具体可以包括其量大于 3％、优选地大于 4％、优选地大于 5％和 / 或小于 6％的具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或具有钙钛矿结构的所述氧化物的前体的粉末，A 和 B 优选地选自以上的组 G_A”(1) 到

G_A”(3) 和 G_B”(1) 到 G_B”(3)。尤其是，根据本发明的颗粒混合物可以包括以下量的具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或具有钙钛矿结构的所述氧化物的前体的粉末：

[0082] - 当 B 元素是 Co_xFe_{1-x} 且 x 在 0.7 到 0.8 的范围中时，大于 3％且优选地小于 5％；

[0083] - 当 B 元素是 Co_xFe_{1-x} 且 x 在 0.6 到 0.7 的范围中时，大于 3％且优选地小于 4％；

[0084] - 当 B 元素是 Co_xFe_{1-x} 且 $0.8 \leqslant x < 1$ 时，大于 3％且优选地小于 6％；

[0085] - 当 B 元素是 Co_xMn_{1-x} 且 x 在 0.7 到 0.8 的范围中时，大于 3％且优选地小于 5％；

[0086] - 当 B 元素是 Co_xMn_{1-x} 且 x 在 0.6 到 0.7 的范围中时，大于 3％且优选地小于 4％；

[0087] - 当 B 元素是 Co_xMn_{1-x} 且 $0.8 \leqslant x < 1$ 时，大于 3％且优选地小于 6％；

[0088] - 当 B 元素是 Co_xCr_{1-x} 且 x 在 0.7 到 0.8 的范围中时，大于 3％且优选地小于 5％；

[0089] - 当 B 元素是 Co_xCr_{1-x} 且 x 在 0.6 到 0.7 的范围中时，大于 3％且优选地小于 4％；

[0090] - 当 B 元素是 Co_xCr_{1-x} 且 $0.8 \leqslant x < 1$ 时，大于 3％且优选地小于 6％；

[0091] - 当 B 元素是 Co_xNi_{1-x} 且 x 在 0.7 到 0.8 的范围中时，大于 3％且优选地小于 5％；

[0092] - 当 B 元素是 Co_xNi_{1-x} 且 x 在 0.6 到 0.7 的范围中时，大于 3％且优选地小于 4％；

[0093] - 当 B 元素是 Co_xNi_{1-x} 且 $0.8 \leqslant x < 1$ 时，大于 3％且优选地小于 6％。

[0094] (R5)：当待制造的烧结件要求浅蓝色时，根据本发明的颗粒混合物具体可以包括其量小于 3％、优选地小于 2％、优选地小于 1.5％的具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或具有钙钛矿结构的所述氧化物的前体的粉末，A 和 B 优选地选自以上的组 G_A”(1) 到 G_A”(3) 和 G_B”(1) 到 G_B”(3)。

[0095] (R6)：当待制造的烧结件要求绿色时，A 和 B 可以按照如下选择：

[0096] A 可以选自由以下物质组成的组 G_A”’(1)：钙 (Ca)、锶 (Sr)、钡 (Ba)、镧 (La)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、铋 (Bi)、铈 (Ce) 和它们的混合物。

[0097] 优选地，A 选自由以下物质构成的组 G_A”’(2)：钙和镧的混合物；锶和镧的混合物；镧；以及它们的混合物。

[0098] 更优选地，A 选自由镧组成的组 G_A”’(3)。

[0099] B 可以选自由以下物质组成的 G_B”’(1)：铬和铁的混合物 Cr_xFe_{1-x}，其中 $0.6 \leqslant x < 1$；铬和锰的混合物 Cr_xMn_{1-x}，其中 $0.6 \leqslant x < 1$；铬和钴的混合物 Cr_xCo_{1-x}，其中 $0.6 \leqslant x < 1$；铬和镍的混合物 Cr_xNi_{1-x}，其中 $0.6 \leqslant x < 1$；铬和钛的混合物 Cr_xTi_{1-x}，其中 $0.5 \leqslant x < 1$；铬和铜的混合物 Cr_xCu_{1-x}，其中 $0.5 \leqslant x < 1$；镍和铁的混合物 Ni_xFe_{1-x}，其中 $0.6 \leqslant x < 1$；镍和锰的混合物 Ni_xMn_{1-x}，其中 $0.6 \leqslant x < 1$；镍和钴的混合物 Ni_xCo_{1-x}，其中 $0.6 \leqslant x < 1$；镍和钛的混合物 Ni_xTi_{1-x}，其中 $0.5 \leqslant x < 1$；铬；镍；铜；以及上述物质的混合物。

[0100] 优选地，B 选自由以下物质组成的组 G_B”’(2)：铬和铁的混合物 Cr_xFe_{1-x}，其中 $0.8 \leqslant x < 1$；铬和锰的混合物 Cr_xMn_{1-x}，其中 $0.8 \leqslant x < 1$；铬和钴的混合物 Cr_xCo_{1-x}，其中 $0.8 \leqslant x < 1$；铬和镍的混合物 Cr_xNi_{1-x}，其中 $0.8 \leqslant x < 1$；铬和钛的混合物 Cr_xTi_{1-x}，其中 $0.8 \leqslant x < 1$；铬和铜的混合物 Cr_xCu_{1-x}，其中 $0.8 \leqslant x < 1$；镍和铁的混合物 Ni_xFe_{1-x}，其中 $0.8 \leqslant x < 1$；镍和锰的混合物 Ni_xMn_{1-x}，其中 $0.6 \leqslant x < 1$；镍和钴的混合物 Ni_xCo_{1-x}，其中 $0.8 \leqslant x < 1$；镍和钛的混合物 Ni_xTi_{1-x}，其中 $0.8 \leqslant x < 1$；铬、钴和铁的混合物 $Cr_xCo_yFe_z$，其中 x 在 0.5 到 0.7 的范围中，y 在 0.2 到 0.4 的范围中，z 在 0.1 到 0.3 的范围中，且 $x+y+z = 1$；铬、钴、铁和锰的混合物 $Cr_xCo_yFe_zMn_t$，其中 x 在 0.5 到 0.6 的范围中，y 在 0.2 到 0.3 的范围中，z 在 0.1 到 0.3 的范围中，t 在 0.1 到 0.3 的范围中，且 $x+y+z+t = 1$；铬、铁和锰

的混合物 $Cr_xFe_yMn_z$，其中 x 在 0.6 到 0.8 的范围中，y 在 0.1 到 0.3 的范围中，z 在 0.1 到 0.4 的范围中，且 x+y+z ＝ 1 ；镍、钴和铬的混合物 $Ni_xCo_yCr_z$，其中 x 在 0.5 到 0.8 的范围中，y 在 0.1 到 0.4 的范围中，z 在 0.1 到 0.4 的范围中，且 x+y+z ＝ 1 ；镍、钴、铬和锰的混合物 $Ni_xCo_yCr_zMn_t$，其中 x 在 0.5 到 0.7 的范围中，y 在 0.1 到 0.3 的范围中，z 在 0.1 到 0.3 的范围中，t 在 0.1 到 0.3 的范围中，且 x+y+z+t ＝ 1 ；镍、铬和锰的混合物 $Ni_xCr_yMn_z$，其中 x 在 0.5 到 0.8 的范围中，y 在 0.1 到 0.4 的范围中，z 在 0.1 到 0.4 的范围中，且 x+y+z ＝ 1 ；铬 ；镍 ；铜。

[0101] 更优选地，B 选自由以下物质组成的组 G_B”’(3) ：铬和钴的混合物 Cr_xCo_{1-x}，其中 0.8 ≤ x ＜ 1 ；铬和镍的混合物 Cr_xNi_{1-x}，其中 0.8 ≤ x ＜ 1 ；镍和钴的混合物 Ni_xCo_{1-x}，其中 0.8 ≤ x ＜ 1 ；铬、钴和铁的混合物 $Cr_xCo_yFe_z$，其中 x 在 0.5 到 0.7 的范围中，y 在 0.2 到 0.4 的范围中，z 在 0.1 到 0.3 的范围中，x+y+z ＝ 1 ；镍、钴和铬的混合物 $Ni_xCo_yCr_z$，其中 x 在 0.5 到 0.8 的范围中，y 在 0.1 到 0.4 的范围中，z 在 0.1 到 0.4 的范围中，x+y+z ＝ 1 ；镍、钴、铬和锰的混合物 $Ni_xCo_yCr_zMn_t$，其中 x 在 0.5 到 0.7 的范围中，y 在 0.1 到 0.3 的范围中，z 在 0.1 到 0.3 的范围中，t 在 0.1 到 0.3 的范围中，且 x+y+z+t ＝ 1 ；铬 ；镍。

[0102] (R7) ：当待制造的烧结件要求深绿色时，根据本发明的颗粒混合物具体可以包括其量大于 3%、优选地大于 4%、优选地大于 5% 和 / 或小于 6% 的具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或具有钙钛矿结构的所述氧化物的前体的粉末，A 和 B 优选地选自以上的组 G_A”’(1) 到 G_A”’(3) 和 G_B”’(1) 到 G_B”’(3)。尤其是，根据本发明的颗粒混合物可以包括以下量的具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或具有钙钛矿结构的所述氧化物的前体的粉末 ：

[0103] - 当 B 元素是 Cr_xFe_{1-x} 且 x 在 0.6 到 0.7 的范围中时，大于 3% 且小于 4% ；

[0104] - 当 B 元素是 Cr_xFe_{1-x} 且 0.7 ≤ x ＜ 1 时，大于 3% 且优选地小于 6% ；

[0105] - 当 B 元素是 Cr_xMn_{1-x} 且 x 在 0.6 到 0.7 的范围中时，大于 3% 且小于 4% ；

[0106] - 当 B 元素是 Cr_xMn_{1-x} 且 0.7 ≤ x ＜ 1 时，大于 3% 且优选地小于 6% ；

[0107] - 当 B 元素是 Cr_xCo_{1-x} 且 x 在 0.7 到 0.8 的范围中时，大于 3% 且小于 5% ；

[0108] - 当 B 元素是 Cr_xCo_{1-x} 且 x 在 0.6 到 0.7 的范围中时，大于 3% 且小于 4% ；

[0109] - 当 B 元素是 Cr_xCo_{1-x} 且 0.8 ≤ x ＜ 1 时，大于 3% 且优选地小于 6% ；

[0110] - 当 B 元素是 Cr_xNi_{1-x} 且 x 在 0.6 到 0.7 的范围中时，大于 3% 且小于 4% ；

[0111] - 当 B 元素是 Cr_xNi_{1-x} 且 0.7 ≤ x ＜ 1 时，大于 3% 且优选地小于 6% ；

[0112] - 当 B 元素是 Ni_xFe_{1-x} 且 x 在 0.6 到 0.7 的范围中时，大于 3% 且小于 4% ；

[0113] - 当 B 元素是 Ni_xFe_{1-x} 且 0.7 ≤ x ＜ 1 时，大于 3% 且优选地小于 6% ；

[0114] - 当 B 元素是 Ni_xMn_{1-x} 且 x 在 0.6 到 0.7 的范围中时，大于 3% 且小于 4% ；

[0115] - 当 B 元素是 Ni_xMn_{1-x} 且 0.7 ≤ x ＜ 1 时，大于 3% 且优选地小于 6% ；

[0116] - 当 B 元素是 Ni_xCr_{1-x} 且 x 在 0.7 到 0.8 的范围中时，大于 3% 且小于 5% ；

[0117] - 当 B 元素是 Ni_xCr_{1-x} 且 x 在 0.6 到 0.7 的范围中时，大于 3% 且小于 4% ；

[0118] - 当 B 元素是 Ni_xCr_{1-x} 且 0.8 ≤ x ＜ 1 时，大于 3% 且优选地小于 6%。

[0119] (R8) ：当待制造的烧结件要求浅绿色时，根据本发明的颗粒混合物具体可以包括其量小于 3%、优选地小于 2%、优选地小于 1.5% 的具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或具有钙钛矿结构的所述氧化物的前体的粉末，A 和 B 优选地选自以上的组 G_A”’(1) 到 G_A”’(3) 和 G_B”’(1) 到 G_B”’(3)。

[0120] (R9)：当待制造的烧结件要求黄色时，A 和 B 可以按照如下选择：

[0121] A 可以选自由以下物质组成的组 G_A^4'(1)：钙 (Ca)、锶 (Sr)、钡 (Ba)、镧 (La)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、铋 (Bi)、铈 (Ce) 和它们的混合物。

[0122] 优选地，A 选自由以下物质构成的组 G_A^4'(2)：钙 (Ca)、锶 (Sr)、钡 (Ba)、镧 (La)、镨 (Pr)、铋 (Bi)、铈 (Ce) 和它们的混合物。

[0123] 更优选地，A 选自由镧 (La)、镨 (Pr)、铋 (Bi)、铈 (Ce) 和它们的混合物组成的组 G_A^4'(3)。

[0124] B 可以选自由以下物质组成的组 G_B^4'(1)：仅当 A 选自镨 (Pr)、铋 (Bi)、铈 (Ce) 和它们的混合物时，镁和铁的混合物 Mg_xFe_{1-x}，其中 $0.8 \leq x < 1$；仅当 A 选自镨 (Pr)、铋 (Bi)、铈 (Ce) 及其混合物时，钛和铁的混合物 Ti_xFe_{1-x}，其中 $0.8 \leq x < 1$；钨、钒、钼和它们的混合物。

[0125] 优选地，仅当 A 选自镨 (Pr)、铋 (Bi)、铈 (Ce) 和它们的混合物时，B 选自由以下物质组成的组 G_B^4'(2)：钛和铁的混合物 Ti_xFe_{1-x}，其中 $0.8 \leq x < 1$；钨、钒、钼。

[0126] (R10)：当待制造的烧结件要求黄色时，根据本发明的颗粒混合物具体可以包括其量大于 3%、优选地大于 4% 和 / 或小于 6% 的具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或具有钙钛矿结构的所述氧化物的前体的粉末，A 和 B 优选地选自以上的组 G_A^4'(1) 到 G_A^4'(3) 和 G_B^4'(1) 到 G_B^4'(2)。

[0127] (R11)：当待制造的烧结件要求橙色时，A 和 B 可以按照如下选择：

[0128] A 可以选自由以下物质组成的组 G_A^5'(1)：钙 (Ca)、锶 (Sr)、钡 (Ba)、镧 (La)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、铋 (Bi)、铈 (Ce) 和它们的混合物。

[0129] 优选地，A 选自由以下物质构成的组 G_A^5'(2)：钙和镧的混合物；锶和镧的混合物；钙 (Ca)；锶 (Sr)；钡 (Ba)；镧 (La)；镨 (Pr)；铋 (Bi)；铈 (Ce)；以及上述物质的混合物。

[0130] 更优选地，A 选自由以下物质组成的组 G_A^5'(3)：镧 (La)、镨 (Pr)、铋 (Bi)、铈 (Ce) 和它们的混合物。优选地，A 是镧 (La)。

[0131] B 可以选自由以下物质组成的组 G_B^5'(1)：镁和铁的混合物 Mg_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.5$；钛和铁的混合物 Ti_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.5$；铌和铁的混合物 Nb_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.5$；铬和铁的混合物 Cr_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.4$；镍和铁的混合物 Ni_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.4$；锰和铁的混合物 Mn_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.4$；铁；和上述物质的混合物。

[0132] 优选地，B 选自由以下物质组成的组 G_B^5'(2)：镁和铁的混合物 Mg_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.2$；钛和铁的混合物 Ti_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.2$；铌和铁的混合物 Nb_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.2$；铬和铁的混合物 Cr_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.4$；锰和铁的混合物 Mn_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.4$；铬、锰和铁的混合物 $Cr_xMn_yFe_z$，其中 x 在 0.1 到 0.4 的范围中、y 在 0.1 到 0.4 的范围中以及 z 在 0.5 到 0.8 的范围中，且 $x+y+z = 1$；以及铁。

[0133] 更优选地，B 选自由以下物质组成的组 G_B^5'(3)：镁和铁的混合物 Mg_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.2$；钛和铁的混合物 Ti_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.2$；铬和铁的混合物 Cr_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.4$；锰和铁的混合物 Mn_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.4$；铬、锰和铁的混合物 $Cr_xMn_yFe_z$，其中 x 在 0.1 到 0.4 的范围中、y 在 0.1 到 0.4 的范围中以及 z 在 0.5 到 0.8 的范围中，且 $x+y+z = 1$；以及铁。

[0134] (R12)：当待制造的烧结件要求浅橙色时，根据本发明的颗粒混合物具体可以包括

其量小于 3%、优选地小于 2%、优选地小于 1.5%的具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或具有钙钛矿结构的所述氧化物的前体的粉末，A 和 B 优选地选自以上的组 G_A^5’ (1) 到 G_A^5’ (3) 和 G_B^5’ (1) 到 G_B^5’ (3)。

[0135] (R13)：当待制造的烧结件要求深棕色时，A 和 B 可以按照如下选择：

[0136] A 可以选自由以下物质组成的组 G_A^6’ (1)：钙 (Ca)、锶 (Sr)、钡 (Ba)、镧 (La)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、铋 (Bi)、铈 (Ce) 和它们的混合物。

[0137] 优选地，A 选自由以下物质构成的组 G_A^6’ (2)：钙和镧的混合物；锶和镧的混合物；镧；以及上述物质的混合物。

[0138] 更优选地，A 选自由镧 (La) 组成的组 G_A^6’ (3)。

[0139] B 可以选自由以下物质构成的 G_B^6’ (1)：铬和铁的混合物 Cr_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.4$；镍和铁的混合物 Ni_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.4$；锰和铁的混合物 Mn_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.4$；以及上述物质的混合物。

[0140] 优选地，B 选自由以下物质组成的组 G_B^6’ (2)：铬和铁的混合物 Cr_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.4$；锰和铁的混合物 Mn_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.4$；铬、锰和铁的混合物 $Cr_xMn_yFe_z$，其中 x 在 0.1 到 0.4 的范围中，y 在 0.1 到 0.4 的范围中，z 在 0.5 到 0.8 的范围中，且 $x+y+z = 1$。

[0141] (R14)：当待制造的烧结件要求深棕色时，根据本发明的颗粒混合物具体可以包括其量大于 3%、优选地大于 4%、优选地大于 5%和 / 或小于 6%的具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或具有钙钛矿结构的所述氧化物的前体的粉末，A 和 B 优选地选自以上的组 G_A^6’(1) 到 G_A^6’ (3) 和 G_B^6’ (1) 到 G_B^6’ (2)。尤其是，根据本发明的颗粒混合物可以包括以下量的具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或所述具有钙钛矿结构的氧化物的前体的粉末：

[0142] - 当 B 元素是 Cr_xFe_{1-x} 且 x 在 0.3 到 0.4 的范围中时，大于 3%且小于 4%；

[0143] - 当 B 元素是 Cr_xFe_{1-x} 且 $0 < x \leq 0.3$ 时，大于 3%且优选地小于 6%；

[0144] - 当 B 元素是 Mn_xFe_{1-x} 且 x 在 0.3 到 0.4 的范围中时，大于 3%且小于 4%；

[0145] - 当 B 元素是 Mn_xFe_{1-x} 且 $0 < x \leq 0.3$ 时，大于 3%且优选地小于 6%。

[0146] (R15)：当待制造的烧结件要求红色时，A 和 B 可以按照如下进行选择：

[0147] A 可以选自由以下物质组成的 G_A^7’(1)：钙 (Ca)、锶 (Sr)、钡 (Ba)、镧 (La)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、铋 (Bi)、铈 (Ce) 和它们的混合物。

[0148] 优选地，A 选自由以下物质组成的组 G_A^7’ (2)：钙 (Ca)、锶 (Sr)、钡 (Ba)、镧 (La)、镨 (Pr)、铋 (Bi)、铈 (Ce) 和它们的混合物。

[0149] 更优选地，A 选自由以下物质组成的组 G_A^7’(3)：镧 (La)、镨 (Pr)、铋 (Bi)、铈 (Ce) 和它们的混合物。优选地，A 是镧 (La)。

[0150] B 可以选自由以下物质组成的 G_B^7’ (1)：镁和铁的混合物 Mg_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.5$；钛和铁的混合物 Ti_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.5$；铌和铁的混合物 Nb_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.5$；铁；和上述物质的混合物。

[0151] 优选地，B 选自由以下物质组成的 G_B^7’ (2)：镁和铁的混合物 Mg_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.2$；钛和铁的混合物 Ti_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leq 0.2$；和铁。优选地，B 是铁。

[0152] (R16)：：当待制造的烧结件要求红色时，根据本发明的颗粒混合物具体可以包括其量大于 3%、优选地大于 4%和 / 或小于 6%的具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或具有钙

钛矿结构的所述氧化物的前体的粉末，A 和 B 优选地选自以上的组 G_A^7’(1) 到 G_A^7’(3) 和 G_B^7’(1) 到 G_B^7’(2)。

[0153] (R17)：当待制造的烧结件要求蓝紫色时，A 和 B 可以按照如下进行选择：

[0154] A 可以选自由以下物质组成的 G_A^8’(1)：钙 (Ca)、锶 (Sr)、钡 (Ba)、镧 (La)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、铋 (Bi)、铈 (Ce) 和它们的混合物。

[0155] 优选地，A 选自由以下物质组成的组 G_A^8’(2)：镧 (La)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、铈 (Ce) 和它们的混合物。

[0156] 更优选地，A 选自由以下物质组成的组 G_A^8’(3)：镧 (La)、钕 (Nd) 和它们的混合物。

[0157] B 可以是钴和铁的混合物 Co_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leqslant 0.4$。

[0158] (R18)：当待制造的烧制件要求深蓝紫色时，根据本发明的颗粒混合物具体可以包括其量大于 3％、优选地大于 4％和 / 或小于 6％的具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或具有钙钛矿结构的所述氧化物的前体的粉末，A 优选地选自以上的组 G_A^8’(1) 到 G_A^8’(3)，B 是 Co_xFe_{1-x}，其中 $0 < x \leqslant 0.4$。具体地，根据本发明的颗粒混合物可以包括以下量的具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或所述具有钙钛矿结构的氧化物的前体的粉末：

[0159] - 当 B 元素是 Co_xFe_{1-x}，且 x 在 0.3 到 0.4 的范围中时，大于 3％且小于 4％；

[0160] - 当 B 元素是 Co_xFe_{1-x}，且 x 在 0.2 到 0.3 的范围中时，大于 3％且小于 5％；

[0161] - 当 B 元素是 Co_xFe_{1-x}，且 $0 < x \leqslant 0.2$ 时，大于 3％且优选地小于 6％。

[0162] 为了表征各种颜色而在上文限定的范围可以部分地重叠以提供难以划分的色彩。例如，“灰 - 蓝”色彩可能被认为是蓝色或灰色。

[0163] 本发明还提供了一种包括根据本发明的颗粒混合物以及说明书的组件，例如，该说明书以涂覆到该颗粒混合物的包装上的标签的形式或者该颗粒混合物所附带的小册子的形式，该说明书指示该颗粒混合物用于制造装饰性烧结件。

[0164] 例如，该说明书可以带有这样的指示，即“用于装饰性陶瓷的粉末”或“用于有色陶瓷的粉末”。

[0165] 例如，该包装可以是袋子（例如，“大袋”类型）、罐或圆桶。

[0166] 本发明还提供制造烧结件的方法，该方法包括以下步骤：

[0167] a) 将原材料混合以形成始料；

[0168] b) 将所述始料成形为预制坯；以及

[0169] c) 烧结所述预制坯以获得所述烧结件，

[0170] 特征在于该始料包括根据本发明的颗粒混合物。

[0171] 在一个实现方式中，始料包括这样的颗粒，其中可以选择性地被稳定化的氧化锆以及稳定剂和 / 或烧结添加剂密切混合。

[0172] 术语“氧化锆粉末”在下文中用来描述这样的颗粒组合：在该颗粒组合中，按重量计的主要成分是氧化锆。

[0173] 在步骤 c) 中，优选地在空气中、优选地在大气压下或者在压力（热压或热等静压 HIP) 下，并且在大约 1200℃到大约 1500℃的范围中的温度下、优选地在高于 1300℃和 / 或低于 1450℃的温度下对所述预制坯进行烧结。

[0174] 本发明还提供制造这样的烧结件的方法，其中，该烧结件包括按基于氧化物的重量百分比计至少为 70％的氧化锆并具有预定颜色；

[0175] 所述方法包括以下步骤：

[0176] a’）混合原材料以形成始料；

[0177] b’）将所述始料成形为预制坯；

[0178] c’）烧结所述预制坯，以获得所述烧结件，并且

[0179] 特征在于将具有钙钛矿结构的氧化物的粉末添加到该始料中，所述具有钙钛矿结构的氧化物的量和性质取决于所述颜色、优选地下列规则（R1）到（R18）以及规则（R1）到（R18）的以上定义的变型，具有钙钛矿结构的氧化物可能完全地或部分地由等效量的所述氧化物的前体替换。

[0180] 调整该始料以满足这些规则并不引起任何特别的问题。

[0181] 可以具体地执行所述方法，以制造根据本发明的装饰制品。

[0182] 具体地，步骤a’）到步骤c’）可以分别是制造根据本发明的烧结件的步骤a）到c）。

[0183] 本发明还提供了一种使根据本发明的烧结件的颜色变深的方法，在该方法中：

[0184] -在用于制造所述烧结件的始料中，提高具有钙钛矿结构的氧化物和/或具有钙钛矿结构的所述氧化物的前体的量，所述量优选地大于3％、优选地大于4％和/或优选地小于9％、优选地小于6％；和/或

[0185] -将一定量的具有钙钛矿结构的氧化物和/或具有钙钛矿结构的所述氧化物的前体添加到用于制造所述烧结件的始料中，所述钙钛矿的A元素和B元素选自以上的组G_A’(1)到G_A’(3)以及G_B’(1)到G_B’(3)，优选地所添加的量在0.2％到1％的范围中；

[0186] 按基于所述始料的氧化物的重量百分比计。

[0187] 本发明还提供具有以下化学组成的烧结件，所述化学组成按基于氧化物的重量百分比计：

[0188] -氧化锆ZrO_2：至100％的余量；

[0189] -0.5％到10％的具有钙钛矿结构的氧化物；

[0190] -2.0％到20.0％的用于氧化锆的稳定剂，所述稳定剂选自Y_2O_3、Sc_2O_3、MgO、CaO、CeO_2和它们的混合物，MgO+CaO小于5.0％；

[0191] -小于2.0％的烧结添加剂，所述烧结添加剂选自Al_2O_3、ZnO、TiO_2和它们的混合物；以及

[0192] -小于2.0％的其他氧化物。

[0193] 具体地，本发明提供了一种由根据本发明的颗粒混合物制成的或者能够制成的、尤其是利用根据本发明的制造方法制造而成的烧结件。

[0194] 发明人已发现，当该烧结件的表面粗糙度Ra小于0.05μm、优选地小于0.02μm、更优选地小于0.01μm或在0.1μm到0.5μm的范围中时，这样的烧结件具有特别适合于用在装饰制品中的外观。

[0195] 优选地，所述烧结件的密度高于理论密度的98％、优选地99％、优选地99.5％。发明人已发现，高密度有利地使烧结件有良好的颜色显示并具有良好的机械性质。

[0196] 优选地，所述烧结件的氧化锆按体积计大于80％、优选地大于90％、优选地大于95％由四方相和/或立方相构成，至100％的余量由单斜晶相构成。

[0197] 优选地，氧化锆的颗粒的粒度中值小于2μm、优选地小于1μm甚或小于0.5μm。

[0198] 具有钙钛矿结构的一种或多种氧化物可以使得 A 和 B 属于以上所述的 $G_A(1)$ 到 $G_A(3)$ 和 $G_B(1)$ 到 $G_B(3)$ 组。

[0199] 通过从以上所述的 $G_A'(1)$ 到 $G_A'(3)$ 和 $G_B'(1)$ 到 $G_B'(3)$ 选择 A 和 B，根据本发明的烧结件可以具体地为黑色甚或灰色。

[0200] 具体地，其可以具有根据法国标准 NF ISO 7724 测量的以下颜色参数：

[0201] - 对于灰色而言，$L^* < 50$，如果要求黑色：$L^* < 10$，优选地 $L^* < 5$，优选地 $L^* < 1$；和 / 或

[0202] $-|a^*| < 5$，优选地 $|a^*| < 2$，优选地 $|a^*| < 1$，优选地 $|a^*| < 0.5$；和 / 或

[0203] $-|b^*| < 5$，优选地 $|b^*| < 2$，优选地 $|b^*| < 1$，优选地 $|b^*| < 0.5$。

[0204] 根据本发明的烧结件还可具有蓝色，特别是通过从以上所述的组 $G_A''(1)$ 到 $G_A''(3)$ 和 $G_B''(1)$ 到 $G_B''(3)$ 选择 A 和 B。

[0205] 具体地，其可具有根据法国标准 NF ISO 7724 测量的以下颜色参数：

[0206] - 对于深蓝色而言，$10 < L^* < 30$，优选地 $10 < L^* < 20$，如果要求浅蓝色：$30 < L^* < 70$，优选地 $30 < L^* < 50$；和 / 或

[0207] $-a^* < 5$，优选地 $a^* < 0$；和 / 或

[0208] $-b^* < -10$，优选地 $b^* < -20$。

[0209] 根据本发明的烧结件还可具有绿色，特别是通过从以上所述的组 $G_A'''(1)$ 到 $G_A'''(3)$ 和 $G_B'''(1)$ 到 $G_B'''(3)$ 选择 A 和 B。

[0210] 具体地，其可具有根据法国标准 NF ISO 7724 测量的以下颜色参数：

[0211] - 对于深绿色而言，$10 < L^* < 30$，优选地 $10 < L^* < 20$，如果要求浅绿色：

[0212] $30 < L^* < 70$，优选地 $30 < L^* < 50$；和 / 或

[0213] $-a^* < -5$，优选地 $a^* < -10$；和 / 或

[0214] $-b^* > 0$，优选地 $b^* > 20$。

[0215] 根据本发明的烧结件还可具有黄色，特别是通过从以上所述的组 $G_A^4'(1)$ 到 $G_A^4'(3)$ 和 $G_B^4'(1)$ 到 $G_B^4'(2)$ 选择 A 和 B。

[0216] 具体地，其可具有根据法国标准 NF ISO 7724 测量的以下颜色参数：

[0217] - 对于浅黄色而言，$30 < L^* < 70$，优选地 $30 < L^* < 50$，和 / 或

[0218] $-|a^*| < 5$；和 / 或

[0219] $-b^* > 10$，优选地 $b^* > 20$。

[0220] 根据本发明的烧结件还可具有橙色，特别是通过从以上所述的组 $G_A^5'(1)$ 到 $G_A^5'(3)$ 和 $G_B^5'(1)$ 到 $G_B^5'(3)$ 选择 A 和 B。

[0221] 具体地，其可具有根据法国标准 NF ISO 7724 测量的以下颜色参数：

[0222] - 对于浅橙色而言，$30 < L^* < 70$，优选地 $30 < L^* < 50$，和 / 或

[0223] $-a^* > 5$，优选地 $a^* > 10$，和 / 或

[0224] $-b^* > 10$，优选地 $b^* > 20$。

[0225] 根据本发明的烧结件还可具有深棕色，特别是通过从以上所述的组 $G_A^6'(1)$ 到 $G_A^6'(3)$ 和 $G_B^6'(1)$ 到 $G_B^6'(2)$ 选择 A 和 B。

[0226] 具体地，其可具有根据法国标准 NF ISO 7724 测量的以下颜色参数：

[0227] $-10 < L^* < 30$，优选地 $10 < L^* < 20$；和 / 或

[0228] $-a^* > 5$，优选地 $a^* > 10$，和 / 或

[0229] $-b^* > 10$，优选地 $b^* > 20$。

[0230] 根据本发明的烧结件还可具有红色，特别是通过从以上所述的组 G_A^7’(1) 到 G_A^7’(3) 和 G_B^7’(1) 到 G_B^7’(2) 选择 A 和 B。

[0231] 具体地，其可具有根据法国标准 NF ISO 7724 测量的以下颜色参数：

[0232] - 对于浅红色而言，$30 < L^* < 70$，优选地 $30 < L^* < 50$，和 / 或

[0233] $-a^* > 5$，优选地 $a^* > 10$，和 / 或

[0234] $-|b^*| < 10$，优选地 $|b^*| < 5$。

[0235] 根据本发明的烧结件还可具有深蓝紫色，特别是通过从以上所述的组 G_A^8’(1) 到 G_A^8’(3) 选择 A 并且 B 是钴和铁的混合物 Co_xFe_{1-x} 的混合物，其中 $0 < x \leqslant 0.4$，如上所述。

[0236] 具体地，其可具有根据法国标准 NF ISO 7724 测量的以下颜色参数：

[0237] $-10 < L^* < 30$，优选地 $10 < L^* < 20$；和 / 或

[0238] $-a^* > 5$，优选地 $a^* > 10$，和 / 或

[0239] $-b^* < -5$，优选地 $b^* < -10$。

[0240] 不考虑暂时性成分，尤其是仅考虑氧化物，则根据本发明的烧结件的组成可以与根据本发明的颗粒混合物的组成相同。具体地，烧结件可以具有以下可选特征：

[0241] - 优选地，烧结件包括 0.5％到 10.0％的具有钙钛矿结构的氧化物。

[0242] - 具有钙钛矿结构的氧化物中的钙钛矿的量大于 90％、优选地大于 95％、优选地大于 99％、优选地基本上为 100％。

[0243] - 具有钙钛矿结构的氧化物的量大于 3％、优选地大于 4％和 / 或小于 9％、优选地小于 6％。

[0244] - 用于氧化锆的所述稳定剂选自 Y_2O_3、Sc_2O_3 和它们的混合物，用于氧化锆的所述稳定剂的量小于 8％、优选地小于 6.5％。

[0245] - 用于氧化锆的稳定剂选自 MgO、CaO 和它们的混合物，用于氧化锆的所述稳定剂的量小于 4％。

[0246] - 用于氧化锆的稳定剂是 CeO_2，用于氧化锆的所述稳定剂的量大于 10％且小于 15％。

[0247] 用于氧化锆的稳定剂选自 Y_2O_3、CeO_2 和它们的混合物，优选地满足关系式 $10\% \leqslant 3 \cdot Y_2O_3 + CeO_2 \leqslant 20\%$。

[0248] - 稳定剂是 Y_2O_3。

[0249] $-Y_2O_3$ 的量大于 3％、优选地大于 4％和 / 或小于 8％、优选地小于 6.5％。

[0250] - 烧结添加剂的量大于 0.1％、优选地大于 0.2％和 / 或小于 1.5％、优选地小于 1％、优选地小于 0.5％。

[0251] - 所述烧结添加剂是 Al_2O_3。

[0252] - 所述烧结件所包括的具有钙钛矿结构的氧化物的量大于 3％、优选地大于 4％和 / 或者小于 6％，A 和 B 优选地选自以上的组 G_A’(1) 到 G_A’(3) 和 G_B’(1) 到 G_B’(3)。

[0253] - 该烧结件包括其量小于 3％、优选地小于 2％、甚或小于 1.5％的具有钙钛矿结构的氧化物的粉末，A 和 B 优选地选自以上的组 G_A’(1) 到 G_A’(3) 和 G_B’(1) 到 G_B’(3)；G_A”(1) 到 G_A”(3) 和 G_B”(1) 到 G_B”(3)；G_A”’(1) 到 G_A”’(3) 和 G_B”’(1) 到 G_B”’(3)；G_A^5’(1) 到

G_A^5’(3) 和 G_B^5’(1) 到 G_B^5’(3)。

[0254] 本发明还提供了一种选自珠宝首饰、手表、手链、项链、戒指、胸针、领带针、钱包、电话机、一件家具、家用器皿(例如餐刀或剪刀)、把手(在车辆上,比如车门把手、变速杆旋钮;在生活空间中,比如门把手和/或窗户把手)、纽扣(比如衬衫纽扣)、启动按钮(窗户开启按钮、汽车收音机按钮等)、仪表板(汽车仪表板、吉他等)、消费品的可见部分(比如计算机或电话的按键、计算机的外壳等)、眼镜架的一部分或者甚至整个眼镜架、一件陶器、框架(相架)的制品,所述制品包括根据本发明的烧结件。

[0255] 具体地,对于这些制品而言,认为表面粗糙度 Ra 小于 0.05μm、优选地小于 0.02μm、更优选地小于 0.01μm 是特别有利的。

[0256] 本发明还提供了一种包括根据本发明的烧结件的制品,除了拆卸所述制品时之外,所述烧结件至少部分地暴露在所述制品上。

[0257] 在一个实施方式中,所述烧结件基本上不参与该制品的主要功能,即,所述烧结件主要具有装饰功能,甚或纯装饰功能。换言之,主要因审美选择才选用该烧结件。

[0258] 定义

[0259] -术语“烧结”用来在高于 1100℃下由热处理来结合颗粒结块,其中,选择性地,所述结块的某些成分(但并不是所有的所述成分)部分或完全熔融。

[0260] -钙钛矿晶体结构对应于传统上称为“A 位”和“B 位”的位置中的元素的特定排列。术语“A 元素”和“B 元素”分别通常用于位于 A 位和 B 位上的元素。

[0261] 在具有钙钛矿晶体结构的化合物中,可以特别地挑出“具有钙钛矿结构的氧化物”。所述氧化物包括具有式 ABO_3 的化合物。A 位和/或 B 位并不总是分别由 A 元素和/或 B 元素占据。

[0262] 例如,具有钙钛矿结构的镧-锰(LM)的氧化物是 A 为镧且 B 为锰的化合物。其结构通常由 $LaMnO_3$ 型的式定义。另一示例可以是具有钙钛矿结构的镧-钴-铁-锰的氧化物,其中 A 是镧,B 是钴、铁和锰的混合物,该结构由 $LaCo_xFe_yMn_zO_3$ 型的式定义,其中 x+y+z = 1,x、y 和 z 分别是元素钴、铁和锰的摩尔分数。

[0263] -以 a%表示的不包括杂质的“钙钛矿的量”,由以下的公式(1)定义:

[0264] $T = 100*(A_{PER})/(A_{PER}+A_{第二相})$ (1)

[0265] ○ A_{PER} 是在没有进行去卷积处理的条件下在利用供应商 BRUKER 的具有铜 XRD 管的 D5000 型衍射仪获得的 X-射线衍射图上测量到的所获得的具有钙钛矿结构的氧化物的主衍射峰或主衍射多重峰的面积;

[0266] ○ $A_{第二相}$ 是在没有进行去卷积处理的条件下在同一图上测量的第二相的主衍射峰或主衍射多重峰的面积。第二相是在不考虑具有钙钛矿结构的氧化物的情况下的具有最大面积的主峰或主多重峰的相。换言之,Mn_3O_4 相可以是在 X-射线衍射图上识别出的第二相。

[0267] 多重峰是若干峰的部分叠置。例如,由两个峰组成的多重峰是双峰,由三个峰组成的多重峰是三重峰。

[0268] -在化学组成中,氧化物的量指的是每一种相应的化学元素的总量,以最稳定的氧化物形式表示,这是工业中的传统;因此,包括低价氧化物,可能还包括氮化物、氮氧化物、碳化物、碳氧化物、碳氮化物甚或以上提及的元素的金属。

[0269] -术语“杂质”指的是必然会和原材料一起添入的不可避免的成分或者与所述成分

发生反应而产生的成分。杂质不是必需成分，而仅允许其存在。具体地，属于钠和其他碱金属的氧化物、氮化物、氮氧化物、碳化物、碳氧化物、碳氮化物和金属的化合物是杂质。可以提出的示例是 Na_2O。相比而言，氧化铪不看作是杂质。杂质的总量小于 2％基本上不会改变所获得的结果。

[0270] －在氧化锆颗粒的源中，无法用化学方式将 HfO_2 从 ZrO_2 中分离出来。因此，“ZrO_2”通常表示这两种氧化物的总量。在本发明中，HfO_2 并不是故意地添加到始料中的。因此，HfO_2 表示仅仅痕量的氧化铪，该氧化物总是自然地存在于氧化锆的源中且其量通常低于 2％。则为了清楚，氧化锆和痕量的氧化铪的量由“ZrO_2+HfO_2”或“ZrO_2”互换地表示，或者实际上由“氧化锆含量”表示。

[0271] －术语“稳定的氧化锆”表示利用稳定剂稳定后的氧化锆，按体积计，该氧化锆高于 80％、甚或高于 90％、甚或高于 95％甚或基本上为 100％是四方相和／或立方相，至 100％的余量由单斜晶相构成。稳定的氧化锆的量是由 X-射线衍射测量的。在固体部件上，对测量表面进行抛光，最终的抛光步骤是利用 PRESI 提供的包含钻石装料的被称为 Mecaprex LD32-E 1μm 进行的，之后，该部件在 1000℃下经受热处理 1h[小时]并冷却至环境温度。对于粉末来说，该测量是直接在该粉末上进行的，未经预先研磨。

[0272] －术语“前体”用于产物、化合物或化合物的组合，在空气中进行烧结期间，其引起形成所述产物。在具有钙钛矿结构的氧化物的特定环境下，所述具有钙钛矿结构的氧化物的前体是组成所述具有钙钛矿结构的氧化物的氧化物和／或氧化物前体的密切混合物构成的化合物。例如，这样的密切混合物可以通过共沉淀或喷射雾化获得。优选地，该密切混合物是通过热处理强化的。例如，如果具有钙钛矿结构的镧－钴－铁－锰的氧化物认为具有式 $LaCo_xFe_yMn_zO_3$，其中 x+y+z ＝ 1，x、y 和 z 分别是元素钴、铁和锰的摩尔分数，所述具有钙钛矿结构的氧化物的前体是镧氧化物、钴氧化物、铁氧化物和锰氧化物的密切混合物。另一可能的前体是所述氧化物的前体的密切混合物，比如镧氮化物、钴氮化物、铁氮化物和锰氮化物的密切混合物。

[0273] －当发生以下情况时，产物的前体的量称为与所述产物的量“等效”：在烧结期间，前体产生所述量的所述产物。

[0274] －术语“暂时”表示“可以在烧结期间从预制坯中除去”。

[0275] －术语烧结件的粒子的“粒度中值”用于利用 ASTM 方法 E1382 中描述的“平均线性截距”方法测量的尺寸。

[0276] －术语颗粒的组合的“粒度中值”通常表示为 D_{50}，用于将该组合中的颗粒分成质量相等的第一组和第二组的尺寸，所述第一组和所述第二组仅包括尺寸分别大于或小于该粒度中值的颗粒。

[0277] －百分率或“百分位数”10(D_{10}) 和 90(D_{90}) 分别是对应于粉末的粒度的累积粒径分布曲线上按重量计的百分比为 10％和 50％的粒度，粒度是按照升序划分的。例如，该粉末的按重量计为 10％的颗粒具有小于 D_{10} 的尺寸，按重量计为 90％的颗粒具有大于 D_{10} 的尺寸。百分位数是借助于使用激光粒度计产生的累积分布而确定的。

[0278] －比表面积是利用 Journal of American Chemical Society 60(1938) 的第 309-316 页中描述的 BET(Brunauer Emmet Teller) 方法计算的。

[0279] 除非另有说明，所有百分比是基于氧化物的重量百分比。

[0280] 在组 $G_A(1)$ 到 $G_A(3)$、$G_B(1)$ 到 $G_B(3)$、$G_A'(1)$ 到 $G_A'(3)$、$G_B'(1)$ 到 $G_B'(3)$、$G_A''(1)$ 到 $G_A''(3)$ 和 $G_B''(1)$ 到 $G_B''(3)$、$G_A'''(1)$ 到 $G_A'''(3)$ 和 $G_B'''(1)$ 到 $G_B'''(3)$、$G_A^4'(1)$ 到 $G_A^4'(3)$、$G_B^4'(1)$ 到 $G_B^4'(2)$、G_A^5' (1) 到 $G_A^5'(3)$ 和 $G_B^5'(1)$ 到 $G_B^5'(3)$、$G_A^6'(1)$ 到 $G_A^6'(3)$、$G_B^6'(1)$ 到 $G_B^6'(2)$、$G_A^7'(1)$ 到 $G_A^7'(3)$、$G_B^7'(1)$ 到 $G_B^7'(2)$、$G_A^8'(1)$ 到 $G_A^8'(3)$ 中，标记 x、y、z 和 t 是摩尔分数。

具体实施方式

[0281] 根据本发明的颗粒混合物高于 95%、高于 98%甚至基本上 100%由氧化物构成。

[0282] 优选地，该颗粒混合物具有由 BET 方法计算出的大于 $3m^2/g$（平方米每克）、优选地大于 $5m^2/g$ 和 / 或小于 $30m^2/g$、优选地小于 $25m^2/g$、优选地小于 $20m^2/g$ 的比表面积。

[0283] 更优选地，其具有小于 10μm、甚或小于 5μm、甚或小于 3μm、甚或小于 1μm 和 / 或优选地大于 0.05μm 的粒度中值 (D_{50})。

[0284] 该颗粒混合物可以为干燥形式，即通过将合适的原材料混合而直接获得。其还可经历额外的步骤，例如喷射雾化步骤，尤其是由此提高化学均匀性。

[0285] 所述颗粒混合物的主要成分是氧化锆。

[0286] 所述氧化锆的粒度中值小于 10μm、甚或小于 5μm、甚或小于 3μm、甚或小于 1μm 和 / 或优选地大于 0.05μm。

[0287] 在烧结件中，该氧化锆必须稳定。因此，优选地，在该颗粒混合物中，利用所述稳定剂、优选地利用 Y_2O_3 稳定该氧化锆。

[0288] 还可将以粉末形式的稳定剂和 / 或所述稳定剂的前体部分地或完全地添加入颗粒混合物中，即，以与该氧化锆分离的形式，使得在烧结期间，稳定至少一部分氧化锆。

[0289] 优选地，所述颗粒混合物包括选自 Y_2O_3、CeO_2 和它们的混合物的用于氧化锆的稳定剂。优选地，Y_2O_3、CeO_2 的量满足关系式 $10\% \leqslant 3 \cdot Y_2O_3+CeO_2 \leqslant 20\%$。

[0290] 优选地，所述稳定剂是 Y_2O_3。Y_2O_3 的量具体可以大于 3%、优选地大于 4%和 / 或小于 8%、优选地小于 6.5%。

[0291] 用于氧化锆的粉末稳定剂的粒度中值和 / 或这样的稳定剂的前体的粒度中值小于 1μm、优选地小于 0.5μm、更优选地小于 0.1μm。由此，有利地提高了氧化锆稳定剂在烧结期间的效率。

[0292] 根据本发明，所述颗粒混合物包括具有钙钛矿结构的另一种或多种氧化物和 / 或这样的氧化物的前体。

[0293] 根据本发明的颗粒混合物中的具有钙钛矿结构的氧化物的颗粒可以利用不同的方法获得，例如熔融法、固相合成、盐热裂解、氢氧化物沉淀及其煅烧或溶胶 - 凝胶合成。

[0294] 发明人已发现，如果颗粒混合物包括按重量计大于 10.0%的具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或所述具有钙钛矿结构的氧化物的前体，则该烧结件的机械性质、尤其是韧性降低。所述降低是主要问题，尤其是当烧结件用来制造比如以下物品的装饰制品时：手表、手链、胸针、领带针、项链、电话机、家具或家用器皿（比如餐刀或剪刀）。因此，具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或所述具有钙钛矿结构的氧化物的前体的总量不超过 10.0%是重要的。

[0295] 认为该颗粒混合物中的具有钙钛矿结构的氧化物和 / 或所述具有钙钛矿结构的氧化物的前体的最小量为 0.5%是获得具有良好的抗划伤性和抗冲击性以及具有良好显色

且均匀的颜色的良好外观的烧结件所必需的。

[0296] 由具有钙钛矿结构的氧化物的颗粒和/或所述具有钙钛矿结构的氧化物的前体的颗粒构成的粉末的粒度中值优选地小于5μm、优选地小于1μm、优选地小于0.5μm。由此有利地，该烧结件中具有钙钛矿结构的氧化物的效率得到提高。

[0297] 在一个实施方式中，颗粒混合物不包括烧结添加剂，其也不包括这样的添加剂的前体。然而，颗粒混合物优选地包括烧结添加剂和/或这样的添加剂的前体。有利地，存在烧结添加剂表示可以降低烧结温度。

[0298] 烧结添加剂和所述添加剂的前体的总量可以大于0.1%、大于0.2%和/或小于1.5%、优选地小于1.0%、优选地小于0.5%。

[0299] 所述烧结添加剂优选地选自Al_2O_3、TiO_2和它们的混合物；优选地，该烧结添加剂是Al_2O_3。

[0300] “其他氧化物”优选地小于1.5%、优选地小于1%、更优选地小于0.5%、更优选地小于0.2%、优选地小于0.1%、优选地小于0.05%、优选地小于0.01%。

[0301] “其他氧化物”优选地仅是杂质。

[0302] 根据本发明的颗粒混合物还可包括一种或多种反絮凝剂和/或粘合剂和/或润滑剂（优选地暂时性），它们通常用在制造用于烧结的预制坯的成形方法中，例如丙烯酸树脂、聚乙二醇(PEG)或聚乙烯醇(PVA)。

[0303] 根据本发明的烧结件可以利用通常包括步骤a)到步骤c)的方法、由本发明的颗粒混合物制成。选择性地，在步骤a)之前，该方法包括研磨步骤，以产生后续的良好致密化所述材料所需的颗粒性质。具体地，可以进行研磨，使得步骤a)中使用的每一种粉末或者使得所述粉末组合成的颗粒混合物具有小于1μm的粒度中值(D_{50})。

[0304] 在步骤a)中，可以使用根据本发明的“可以使用”的颗粒混合物。在一变型中，可以在准备始料时对所有的原材料进行计量。

[0305] 始料还可包括一种或多种反絮凝剂和/或粘合剂和/或润滑剂（优选地暂时性），它们通常用在制造用于烧结的预制坯的成形方法中，例如丙烯酸树脂、聚乙二醇(PEG)或聚乙烯醇(PVA)。

[0306] 在转入步骤b)之前，原材料的混合物可以选择性地被喷射雾化。有利地，喷射雾化可以用来提高所述混合物的化学均匀性。

[0307] 在步骤b)中，接着使所述混合物成形，例如通过冷等静压，以形成所需尺寸的块。

[0308] 可以使用其他的技术，比如注浆成型、单轴向压制成型、凝胶铸模成型、振动铸造、注射成型以及这些技术的组合。

[0309] 在步骤c)中，优选地在空气中、在大气压下或者在压力（热压或热等静压(HIP)）下，在大约1200℃到1500℃、优选地在1300℃到1450℃的温度下对预制坯进行烧结。有利地，该温度范围中的烧结促进了良好的颜色显色。保持该温度的时间优选地在2h到8h的范围中。升温优选地在10℃/h到100℃/h的范围中。降温可以是自由的。如果使用反絮凝剂和/或粘合剂和/或润滑剂，则烧结周期优选地包括400℃到800℃的温度范围下的1h到4h的恒定阶段以促进消除所述反絮凝剂和/或粘合剂和/或润滑剂。

[0310] 可以以已知的方式改变该制造方法的参数，尤其是始料中的颗粒的粒度标准、烧结添加剂、为了制造预制坯的压缩以及烧结温度，以使烧结件的密度适合于预期应用。

[0311] 步骤 c) 结束时获得的烧结件可以被加工和 / 或经历表面处理，比如利用本领域的专业技术人员所已知的任何技术进行抛光或打磨。

[0312] 示例

[0313] 出于非限制性说明的目的，提供以下示例。

[0314] 关于量大于 0.5％的成分，由 X- 射线荧光进行化学分析。以小于 0.5％的量存在的成分的量是由 AES-ICP（“电感耦合等离子体原子发射光谱法”）确定的。

[0315] 比表面积是在 77K 下由氮吸附法测量的，并且是利用单点 BET 方法计算的。在分析之前，将所述样本在 300℃下、在氮流中预处理 2h。

[0316] 粉末和烧结件中的结晶相是利用 BRUKER D5000 仪器通过 X- 射线衍射确定的（在 5° 到 80° 中调节 2θ，步长 0.02° ，1 秒 / 步）。

[0317] 在测量之前，对烧结的氧化锆部件进行抛光，最后的抛光步骤是利用 PRESI 提供的含金刚石装料的 Mecaprex LD32-E 1μm 进行的，接着在 1000℃下热处理 1h 并冷却至环境温度。

[0318] 在利用超声波使粉末的悬浮液分散以在偏磷酸钠存在的情况下进行表征之后，利用来自供应商 Micromeritics®的仪器 Sedigraph 5100 通过沉降图测量粒径分布。

[0319] 还能够进行 EDS（“能量色散谱”）分析以确定颗粒混合物以及烧结件中存在的具有钙钛矿结构的氧化物的性质。

[0320] 烧结件的粒子的粒度中值是利用根据 ASTM 标准 E1382 的“平均线性截距，，方法测量的。在该标准中，在所述烧结件的图像上绘制分析线，接着沿着每一分析线测量切割所述分析线的两个连续晶界之间称为“截距”的长度。接着，测量截距“1”的平均长度“1’”。对于以下测试，在烧结件的已抛光截面的通过扫描电子显微镜获得的图像上测量所述截距，所述截面已被抛光以获得镜面的性质，接着在低于烧结温度 100℃的温度下进行热处理以显示出晶界。选择用来记录图像的放大倍数以能够在一个图像上察看大致 500 个粒子。每个烧结件产生 5 个图像。

[0321] 烧结件的粒子的粒度中值“d”由关系式 $d = 1.56 \cdot 1'$ 给出。该关系式来自文献：″ Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics″ M. I. Mendelson，J. Am. Cerm. Soc. 第 52 卷，第 8 期，第 443-446 页。

[0322] 利用 Konica Minolta 提供的仪器 CM-2500d，在光源 D65（自然光）下、观察仪在 10° 位置、在不发生镜面反射的情况下，在已抛光的部件上根据 NF 标准 ISO 7724 进行颜色测量，其中最后的抛光步骤是利用 PRESI 提供的含金刚石装料的 Mecaprex LD32-E 1μm 进行的。

[0323] 被测试的烧结件的硬度和韧性是利用已抛光的烧结件通过维氏压痕测量的，最后的抛光步骤是利用含 1μm 金刚石的抛光膏进行的。

[0324] 抗弯强度是在环境温度下通过在加工成尺寸 45mm×4mm×3mm 的条上进行三点压弯试验而测量的。

[0325] 给出以下非限制性示例，目的是说明本发明。

[0326] 用在示例中的具有钙钛矿结构的各种氧化物的粉末是通过具有氨的基础培养基中共沉淀的各种盐、氮化物或氯化物的固相反应制备的。所使用的由 Sigma Aldrich 提供的盐是水合硝酸镧 $La(NO_3)_3 \cdot xH_2O$、六水合物氯化锶 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$、水合硝酸锰 $Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$、

六水合硝酸钴 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、九水合硝酸铁 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$、六水合氯化铬 $CrCl_3 \cdot 6H_2O$、六水合硝酸镨 $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 以及氯化钛 $TiCl_4$。所述盐以总浓度 1mol/L（摩尔每升）溶解在蒸馏水中。各种盐的质量示在以下的表 1 中：

[0327] 表 1

[0328]

	$(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_3$	$La(Co_{0.5}Fe_{0.5})O_3$	$La(Co_{0.1}Fe_{0.1}Mn_{0.8})O_3$	$La(Co_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.6})O_3$
蒸馏水	补充至 500mL	补充至 500mL	补充至 500mL	补充至 500mL
$La(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	65g	80g	80g	80g
$Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$	62g	–	50g	50g
$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	13g	–	–	–
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	–	35g	6g	14.5g
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	–	48.5g	8g	20g

[0329]

	$La(Co_{0.9}Cr_{0.1})O_3$	$LaCoO_3$	$La(Co_{0.95}Co_{0.05})O_3$	$La(Cr_{0.9}Co_{0.1})O_3$
蒸馏水	补充至 500mL	补充至 500mL	补充至 500mL	补充至 500mL
$La(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	80g	80g	80g	80g
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	63g	70g	67g	7g
$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	6.4g	-	3.2g	58g

[0330]

	$La(Co_{0.6}Cr_{0.4})O_3$	$Pr(Ti_{0.8}Fe_{0.2})O_3$	$LaFeO_3$	$La(Fe_{0.7}Cr_{0.3})O_3$
蒸馏水	补充至 500mL	补充至 500mL	补充至 500mL	补充至 500mL
$La(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	80g	–	80g	80g
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	42g	–	–	–
$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	25.5g	–	–	19.2g
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	–	15g	97g	68g
$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	–	80g	–	–
$TiCl_4$	–	28g	–	–

[0331]

	$La(Fe_{0.9}Co_{0.1})O_3$
蒸馏水	补充 500mL

$La(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	80g
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	7g
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	87g

[0332] 平稳地添加氨水同时搅拌，直到pH达到9。接着，通过布氏漏斗过滤所获得的沉淀物。在110℃下将该沉淀物烘干至少12小时。由此，在允许形成钙钛矿相的温度下即通常在1000℃到1400℃的范围中、在空气中对所获得的粉末进行热处理（较低的温度将是可能的，但将产生钙钛矿前体）。在此，温度为1300℃。热处理后，由X-射线衍射在每种粉末上测量的钙钛矿的百分比大于97.5％。

[0333] 利用本说明书中上述的方法确定具有钙钛矿结构的相的量。例如，镧－锶－锰的氧化物的钙钛矿 $(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_3$ 的量的确定是根据利用D5000衍射仪获得的X-射线衍射图进行的，D5000衍射仪来自供应商BRUKER并设置有铜XRD管。合成之后，所获得的产物将包括钙钛矿相以及量较小的其他相，比如 Mn_3O_4。

[0334] 镧－锶－锰的氧化物的钙钛矿相是由利用ICDD（“国际衍射数据中心”）文件的X射线衍射利用常规协议确定的。例如，文件ICDD 01-040-1100是镧－锶－锰的氧化物的钙钛矿相 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ 的常规协议。

[0335] 实际上，当X射线衍射图表现出下列特征时，进行的是对镧－锶－锰的氧化物中的钙钛矿的量的测量：

[0336] • 占多数的镧－锶－锰的氧化物的钙钛矿相；

[0337] • 第二相以及可能地其他次要相。

[0338] 因此，利用EVA软件（由BRUKER提供）并且在扣除连续的背底(0.8)后，可能测量镧－锶－锰的氧化物的钙钛矿相的主衍射峰或主衍射多重峰的面积 A_{PER}（没有去卷积处理）以及第二相（这里是 Mn_3O_4）的主衍射峰或主衍射多重峰的面积 $A_{第二相}$（没有去卷积处理）。接着，利用公式(1)计算镧－锶－锰的氧化物的钙钛矿的量。

[0339] 因此，如果镧－锶－锰的氧化物的钙钛矿相(LSM)是X射线衍射图中存在的唯一的相，则钙钛矿的百分比等于100％。此时利用公式(1)计算出的钙钛矿 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ 的量为97.9％。

[0340] 对于每一示例，通过利用具有钙钛矿结构的粉末状氧化物微研磨氧化锆粉末，具有钙钛矿结构的粉末状氧化物与具有表2中示出的基本性质的氧化锆粉末混合。该氧化锆粉末中的氧化锆有利地起到烧结添加剂的作用。

[0341] 表2

[0342]

	含钇的氧化锆粉末
ZrO_2（％按重量计）	补充至100％
Y_2O_3（％按重量计）	5.38

Al_2O_3 百万分比 (ppm)	2500
SiO_2(ppm)	100
Na_2O(ppm)	140
CaO(ppm)	70
Fe_2O_3(ppm)	80
MgO(ppm)	＜ 20
TiO_2(ppm)	＜ 20
比表面积 (m^2/g)	13
d_{10}(μm)	0.2
d_{50}(μm)	0.6
d_{90}(μm)	1.5

[0343] 所述微研磨是在湿珠磨机（包括摩尔百分数为 3％的 Y_2O_3、直径为 0.8mm[毫米] 的氧化锆珠）或盘磨机上进行的。用于每一种混合物的研磨条件如下：

[0344] - 磨机体积 :800mL[毫升]；

[0345] - 磨珠质量 :2.2kg[千克]；

[0346] - 除盐水的体积 :200mL；

[0347] - 微磨机中的粉末的质量 :50g[克]。

[0348] 微研磨之后，所述粉末具有粒度中值 0.25μm，其由沉降图测得。

[0349] 接着通过喷射雾化使各种悬浮液干燥，喷雾器的入口温度为 300℃，喷雾器的出口温度为 110℃，悬浮液的流量为 6L/h[升每小时]。接着，由此获得的粉末通过 250μm 的筛子筛选。

[0350] 所产生的各种颗粒混合物显示在下表 3 中：

[0351] 表 3

[0352]

	和表 2 一样含钇的氧化锆粉末(%)	具有钙钛矿结构的氧化物的粉末(%)	具有钙钛矿结构的氧化物的性质
示例 1	96	4	$(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_3$
示例 2	94	6	$(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_3$
示例 3	90	10	$(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_3$
示例 4	99	1	$(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_3$
示例 5	96	4	$La(Co_{0.5}Fe_{0.5})O_3$
示例 6	96	4	$La(Co_{0.1}Fe_{0.1}Mn_{0.8})O_3$
示例 7	96	4	$La(Co_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.6})O_3$
示例 8	96	4	$La(Co_{0.9}Cr_{0.1})O_3$
示例 9	96	4	$LaCoO_3$
示例 10	99	1	$La(Co_{0.95}Co_{0.05})O_3$
示例 11	96	4	$La(Cr_{0.9}Co_{0.1})O_3$
示例 12	98	2	$La(Cr_{0.9}Co_{0.1})O_3$
示例 13	98	2	$La(Co_{0.6}Cr_{0.4})O_3$
示例 14	96	4	$Pr(Ti_{0.8}Fe_{0.2})O_3$
示例 15	99	1	$LaFeO_3$
示例 16	96	4	$La(Fe_{0.7}Cr_{0.3})O_3$
示例 17	99	1	$La(Fe_{0.7}Mn_{0.3})O_3$
示例 18	96	4	$LaFeO_3$
示例 19	96	4	$La(Fe_{0.9}Co_{0.1})O_3$

[0353] 通过在 100MPa 的压力下单轴压制所述示例的颗粒混合物，制成以直径为 32mm 且质量为 8g 的小球形状的预制坯。接着，利用以下循环烧结所述预制坯：

[0354] • 温度以 100℃ /h 上升至 500℃；

[0355] • 在 500℃下保持 2 个小时；

[0356] • 温度以 100℃ /h[摄氏度每小时] 上升至 1350℃；

[0357] • 在 1350℃下保持 2 个小时；

[0358] • 温度通过自然冷却降低。

[0359] 下面的表 4 总结了所获得的烧结件的性质。

[0360] 表 4

[0361]

示例的颗粒混合物	密度 (g/cm^3)	韧性 ($MPa \cdot m^{1/2}$)	硬度 (HV10)	L*	a*	b*	颜色
1	5.96	11	1340	0.3	0.2	0.1	黑
2	5.94	9	1320	0.3	0.1	0.1	黑
3	5.90	7	1300	0.2	0.0	0.1	黑
4	6.00	-	1340	30	3	4	灰
5	5.96	10	1350	0.4	0.2	-0.15	黑
6	5.96	12	1350	0.1	0.0	0.1	黑
7	5.97	11	1380	0.2	0.1	0.1	黑
8	5.98	12	1340	20	-18	-23	深蓝
9	5.97	11	1320	24	-5	-30	深蓝
10	6.0	13	1350	38	-7	-27	浅蓝
11	5.98	-	-	20	-15	20	深绿
12	5.99	-	-	40	-10	20	浅绿
13	6.0	13	1350	40	-10	-5	灰
14	5.96	7	1280	65	-2	20	黄
15	6.01	9	1300	65	15	30	橙
16	5.97	10	1320	19	12	32	深棕
17	6.0	9	1350	44	5	19	橙
18	5.98	-	-	45	13	1.3	红
19	5.98	-	-	20	10	-5	蓝紫

[0362] 由颗粒混合物 1 到 7 制成的烧结件的氧化锆按体积计高于 95％由四方相和 / 或立方相构成，至 100％的余量由单斜晶相构成。

[0363] 表 4 示出了本发明的烧结件测试得具有良好的机械性质且密实。

[0364] 示例 1 到示例 3 的比较示出了当钙钛矿 $(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_3$ 的量提高时，机械性质且尤其是韧性降低。当具有钙钛矿结构的氧化物的量大于 10％时，认为机械性质不足以用于预期应用。

[0365] 本发明的烧结件特别适合于用作比如手表、手链、胸针、领带针、项链、电话机、家具或家用器皿（比如餐刀或剪刀）的制品中的装饰制品。

[0366] 显然，本发明不局限于通过示例描述且提供的实施方式。