

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C04B 35/49

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94117817. X

[45]授权公告日 2000 年 1 月 19 日

[11]授权公告号 CN 1048477C

[22]申请日 1994.11.3 [24]颁证日 1999.12.24

[21]申请号 94117817. X

[30]优先权

[32]1993.11.4 [33]JP [31]275528/93

[73]专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 牛田善久 间濑比吕志

[56]参考文献

EP0344978A2 1989.12.6 CO4B35/00

GB2004268A 1979.3.28 CO4B35/46

审查员 张小凤

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 压电陶瓷

[57]摘要

本发明公开的压电陶瓷是一种由下式表示的钙钛矿型固溶体:

$$\text{Pb}_{1-a}\text{M}_a\{(\text{Ni}_{1-b}\text{Zn}_b)_{1/3}\text{Mb}_{2/3}\}_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z\text{O}_3$$
 其中 M 为 Ba 或 Sr, $x+y+z=1$, 该钙钛矿型固溶体还含有加入其中的 La_2O_3 或 Nd_2O_3 作为组 A 金属氧化物以及 NiO , Fe_2O_3 , SnO_2 或 Ta_2O_5 作为组 B 金属氧化物。本发明的压电陶瓷具有高的压电常数 d 和 高的居里点,从而能用作压电激励器的材料。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种压电陶瓷,其特征在于它是一种由下式表示的钙钛矿型固溶体:

$Pb_{1-a}M_a\{(Ni_{1-b}Zn_b)_{1/3}Nb_{2/3}\}_xTi_yZr_zO_3$ 其中 M 为 Ba 或 Sr, $x+y+z=1$,

$a=0.01-0.10$

$b=0.50-0.90$

$x=0.15-0.25$

$y=0.35-0.45$

$z=0.35-0.45$,

该钙钛矿型固溶体含有至少一种选自组 A 的氧化物以及至少一种选自组 B 的氧化物:

组 A: La_2O_3 , Nd_2O_3 ;

组 B: NiO , Fe_2O_3 , SnO_2 , Ta_2O_5 ,

而且,所述的选自组 A 的至少一种氧化物的金属离子的含量为 0.5-2.0 原子当量,而选自组 B 的至少一种氧化物的金属离子的含量满足关系 $1.0 \leq N \leq 4.0$,其中,

$$N = \sum_{j=1}^j n_{Bj} \chi_{Bj} / \sum_{i=1}^i n_{Ai} \chi_{Ai}$$

其中 n_{Ai} 为选自组 A 的至少一种氧化物的金属离子的价数, n_{Bj} 为选自组 B 的至少一种氧化物的金属离子的价数, X_{Ai} 为选自组 A 的至少一种氧化物的金属离子的原子当量,而 X_{Bj} 为选自组 B 的至少一种氧化物的金属离子的原子当量,

此时由上式 $Pb_{1-a}M_a\{(Ni_{1-b}Zn_b)_{1/3}Nb_{2/3}\}_xTi_yZr_zO_3$ 表示的钙钛矿型固溶体的 Pb 和 M 的总量为 100 原子当量。

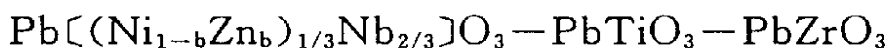
说明书

压电陶瓷

本发明涉及含 Pb 的钙钛矿型压电陶瓷，更具体地是涉及压电常数 d 和居里点的值都大，从而尤其能用作压电激励器材料的压电陶瓷。

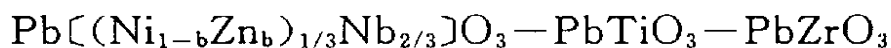
利用压电陶瓷的反压电效应的压电激励器具有多种用途，如用于精确定位、印刷机和照相机快门。用于压电激励器的压电陶瓷特别需要有大的压电常数 d 从而使每伏特的位移大，而且应用高的居里点从而能在大的温度范围内使用压电激励器。

一种已知的压电常数 d 较大且居里点较高的压电陶瓷的例子是由下式表示的压电陶瓷：



上述的压电陶瓷在例如日本专利公告号 48 (1973) — 8434 和日本专利公开号 5 (1993) — 58729 中有描述。

对于用下式表示的上述压电陶瓷：



如果 $\text{Pb}[(\text{Ni}_{1-b}\text{Zn}_b)_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3$ 的含量越小或 b 值越大，则居里点越高，但压电常数值 d 越小。

当压电激励器用于，例如，印刷机或类似设备中的高速驱动部件时，会施加高频和高压，从而导致部件温度上升。当部件温度升至大约居里点时，位移就急剧减小。当部件的温度进一步超过居里点时，会使极化消失从而不再显示显著的位移。

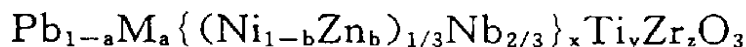
因此，在本领域中需要一种即使在部件温度高时也能稳定地表现出大位移的压电激励器。因此，在本领域中需要一种不仅具有大

压电常数 d , 而且具有高居里点的压电陶瓷作为压电激励器的材料。

本发明人以 $\text{Pb}[(\text{Ni}_{1-b}\text{Zn}_b)_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3-\text{PbTiO}_3-\text{PbZrO}_3$ 为基础, 其中 $\text{Pb}[(\text{Ni}_{1-b}\text{Zn}_b)_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3$ 的含量较小而 b 值较大, 广泛而深入地研究了在该压电陶瓷组合物中所加氧化物的种类和比例的效果。结果, 本发明发现了一种压电陶瓷, 其压电常数和居里点都大, 从而能用作压电激励器的材料。

本发明是在上述情形下完成的。因此, 本发明的目的是提供一种压电陶瓷, 其压电常数 d 和居里点都大, 从而能用作压电激励器的材料。

本发明的压电陶瓷是一种由下式表示的钙钛矿型固溶体:



其中 M 为 Ba 或 Sr , $x+y+z=1$,

$$a=0.01-0.10$$

$$b=0.50-0.90$$

$$x=0.15-0.25$$

$$y=0.35-0.45$$

$$z=0.35-0.45,$$

该钙钛矿型固溶体含有至少一种选自组 A 的氧化物以及至少一种选自组 B 的氧化物:

组 A: La_2O_3 , Nd_2O_3 ,

组 B: NiO , Fe_2O_3 , SnO_2 和 Ta_2O_5 。

在该压电陶瓷中, 优选的是上述的选自组 A 的至少一种氧化物的金属离子的含量为 0.5—2.0 原子当量, 而选自组 B 的至少一种氧化物的金属离子的含量满足关系 $1.0 \leq N \leq 4.0$, 其中,

$$N = \sum_{j=1}^j n_{Bj} X_{Bj} / \sum_{i=1}^i n_{Ai} X_{Ai}$$

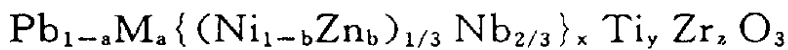
其中 n_{Ai} 为选自组 A 的至少一种氧化物的金属离子的价数, n_{Bj}

为选自组 B 的至少一种氧化物的金属离子的价数, X_{Ai} 为选自组 A 的至少一种氧化物的金属离子的原子当量, 而 X_{Bi} 为选自组 B 的至少一种氧化物的金属离子的原子当量。

此时由式 $Pb_{1-a}M_a\{(Ni_{1-b}Zn_b)_{1/3}Nb_{2/3}\}_xTi_yZr_zO_3$ [其中 M 为 Br 或 Sr, 且 $x+y+z=1$] 表示的钙钛矿型固溶体的 Pb 和 M 的总量为 100 原子当量。

下面更详细地描述本发明的压电陶瓷。

本发明的压电陶瓷是一种由下式表示的钙钛矿型固溶体:



其中 M 为 Ba 或 Sr, $x+y+z=1$,

$a=0.01-0.10$, 更佳为 $0.02-0.07$,

$b=0.50-0.90$,

$x=0.15-0.25$, 更佳为 $0.17-0.23$,

$y=0.35-0.45$, 更佳为 $0.37-0.43$,

$z=0.35-0.45$, 更佳为 $0.37-0.43$ 。

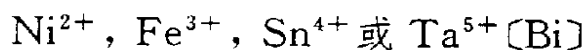
在本发明中, 该钙钛矿型固溶体含有至少一种选自组 A 为 La_2O_3 , Nd_2O_3 的氧化物以及至少一种选自组 B 为 NiO , Fe_2O_3 , SnO_2 , Ta_2O_5 的氧化物。

当上式 $Pb_{1-a}M_a\{(Ni_{1-b}Zn_b)_{1/3}Nb_{2/3}\}_xTi_yZr_zO_3$ [其中 M 为 Ba 或 Sr, 且 $x+y+z=1$] 可由钙钛矿型固溶体的通式 ABO_3 表示时, A 位置为 Pb, Ba 或 Sr 以金属离子形式占据, 而 B 位置为 Ti, Zr, Nb, Zn 或 Ni 以金属离子形式占据。

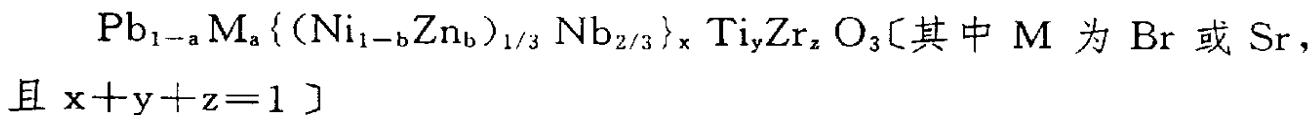
以外, 当本发明的压电陶瓷由通式 ABO_3 表示时, 选自组 A 的至少一种氧化物以下式表示的金属离子形态占据部分的 A 位置:



另一方面, 选自组 B 的至少一种氧化物以下式表示的金属离子形态占据部分的 B 位置:



优选的是，当由下式表示的钙钛矿型固溶体的 Pb 和 M 的总量为 100 原子当量时：



选自组 A 的至少一种氧化物的金属离子的含量为 0.5—2.0 原子当量。

另外，优选的是，当上述的钙钛矿固溶体的 Pb 和 M 的总量为 100 原子当量时，选自组 B 的至少一种氧化物的金属离子的含量满足关系 $1.0 \leq N \leq 4.0$ ，更佳为 $1.5 \leq N \leq 3.0$ ，其中，

$$N = \sum_{j=1}^j n_{Bj} X_{Bj} / \sum_{i=1}^i n_{Ai} X_{Ai}$$

其中 n_{Ai} 为选自组 A 的至少一种氧化物的金属离子的价数， n_{Bj} 为选自组 B 的至少一种氧化物的金属离子的价数， X_{Ai} 为选自组 A 的至少一种氧化物的金属离子的原子当量，而 X_{Bj} 为选自组 B 的至少一种氧化物的金属离子的原子当量。

本发明的含有至少一种上述选自组 A 的氧化物以及至少一种上述选自组 B 的氧化物的压电陶瓷，因为存在组 A 和组 B 的金属离子，且其含量相对于固溶体的 Pb 和 M 的总原子当量处于上述限定的范围，所以具有合乎要求的大的压电常数 d 和合乎要求的高的居里点。

本发明的压电陶瓷的生产可以通过烧结金属化合物粉末，如金属氧化物和金属盐的粉末，这些化合物在烧结时提供所需的金属氧化物组分。用来生产上述金属化合物粉末的方法并没有什么特别限制，并不限于例如包括固相法和液相法的各种常规方法。可用的液相法有沉淀法，共沉淀法，醇盐和溶胶—凝胶法。可用的固相法有草酸盐分解和氧化物混合法。

例如，用上述任何方法制得的各种金属化合物粉末按给定比例混合，然后进行煅烧，得到的煅烧物用球磨机等设备磨碎。将所得粉末在 $500-1500\text{kg/cm}^2$ 压力下压模，并在 $1000-1300^\circ\text{C}$ 烧结，就获得了本发明的压电陶瓷。

本发明的压电陶瓷具有合乎需要的大的压电常数 d 以及合乎需要的高居里点，因为在组成属上述范围的钙钛型固溶体中，存在着含量处于上述范围的组 A 和 B 的金属氧化物。

这种压电陶瓷的每伏特的位移很大，而且其工作温度的范围也大的，因此即使在高温下也有大的位移。所以该压电陶瓷用于压电激励器等部件时，其性能很优越。

本发明将结合下述的一些实施例进一步阐述，这些实施例并不起限制本发明范围的作用。

介电常数 (ϵ_r)，电机偶合系数 (K_p) 和压电常数 (d_{31}) 的测量按日本电子材料工业会 (EMAS) 标准中所规定的方法进行。

实施例 1—4 和对照实施例 1—3

按提供表 1 所示组成的比例称取 PbO (或 Pb_3O_4)， ZrO_2 ， TiO_2 ， NiO ， ZnO ， Nb_2O_5 ， SrCO_3 ， La_2O_3 和 SnO_2 ，加入球磨机中，进行磨碎并混合。每种组成的混合物粉末在 1000°C 煅烧 1 小时，然后用球磨机磨碎煅烧物，再进行分级。得到的粉末在 1000Kg/cm^2 模压成直径 25mm 的圆片，再在 1100°C 烧结 2 小时。

得到的烧结圆片抛光至厚度为 0.5mm，再将银电极涂于圆片的两个主表面，然后进行烘焙。此圆片经烘焙后，浸于加热至 100°C 的硅油中并施加 20KV/cm 直流电而极化，老化 12 小时，再测量其电性质。

结果列于表 1。

在该表中， a, b, x, y 和 z 中各自代表式 $\text{Pb}_{1-a} \text{M}_a \{ (\text{Ni}_{1-b} \text{Zn}_b)_{1/3} \text{Nb}_{2/3} \} \text{Ti}_y \text{Zr}_z \text{O}_3$ (其中 $x+y+z=1$) 中的一个系数。

在该表中, 组 A 离子的含量表示了按每 100 原子当量的 Pb 和 Sr 总量计算时以金属离子的原子当量表示的所加 La_2O_3 的量。组 B 离子的含量表示对每 100 原子当量的 Pb 和 Sr 总量而言, 以金属离子的原子当量表示的所加氧化物 NiO 和 SnO_2 各自的量。

此外, 在该表中, N 的量由下式计算:

$$N = \frac{\sum_{j=1}^j n_{Bj} X_{Bj}}{\sum_{i=1}^i n_{Ai} X_{Ai}}$$

其中 n_{Ai} 为选自组 A 的至少一种氧化物的金属离子的价数, n_{Bj} 为选自组 B 的至少一种氧化物的金属离子的价数, X_{Ai} 为选自组 A 的至少一种氧化物的金属离子的原子当量, 而 X_{Bj} 为选自组 B 的至少一种氧化物的金属离子的原子当量。

通过比较实施例 1—3 以及对照实施例 1—2 的结果可以看出, 加入 La^{3+} 作为组 A 的金属离子以及加入 Ni^{2+} 和 Sn^{4+} 作为组 B 的金属离子 (实施例 1—3) 就增大了介电常数 ϵ_r 和电机偶合系数 K_p , 从而使压电常数 d_{31} 显著增大, 而与仅由式 $\text{Pb}_{1-a} \text{M}_a \{ (\text{Ni}_{1-b} \text{Zn}_b)_{1/3} \text{Nb}_{2/3} \}_x \text{Ti}_y \text{Zr}_z \text{O}_3$ [其中 $x+y+z=1$] (对照实施例 1) 的钙钛矿型固溶体以及仅加入 Ni^{2+} 的情况 (对照实施例 2) 相比, 居里点 T_c 稍有下降。

同样, 通过比较实施例 4 和对照实施例 3 的结果可以看出, 在钙钛矿型固溶体中加入 La^{3+} , Ni^{2+} 和 Sn^{4+} 使介电常数 ϵ_r 和电机偶合常数 K_p 增大, 从而使压电常数 d_{31} 显著增大, 而居里点 T_c 也稍有下降。

实施例 5—7

如实施例 1 一样制备样品并测量了其电学性能, 不同的是加入至式 $\text{Pb}_{1-a} \text{M}_a \{ (\text{Ni}_{1-b} \text{Zn}_b)_{1/3} \text{Nb}_{2/3} \}_x \text{Ti}_y \text{Zr}_z \text{O}_3$ [其中 $x+y+z=1$] 的钙钛矿型固溶体中的组 A 和 B 的氧化物的类型和数量作了改变。

结果也列于表 1。

在这些实施例中，如同实施例 1—4 一样，获得的压电陶瓷也具有高的居里点 T_c ，介电常数 ϵ_r 和机电偶合系数 K_p ，因此具有高的压电常数 d_{31} 。

表 1

	组成物							
	a	b	x	y	z	组 A 离子	组 B 离子	N
实施例 1	0.05	0.8	0.2	0.39	0.41	La^{3+} 1.0	Ni^{2+} 1.0 Sn^{4+} 1.0	2.0
实施例 2	0.05	0.8	0.2	0.39	0.41	La^{3+} 1.0	Ni^{2+} 1.5 Sn^{4+} 1.0	1.67
实施例 3	0.05	0.8	0.2	0.39	0.41	La^{3+} 1.0	Ni^{2+} 2.0 Sn^{4+} 1.0	2.67
对照 实施例 1	0.05	0.8	0.2	0.39	0.41	—	—	—
对照 实施例 2	0.05	0.8	0.2	0.39	0.41	—	Ni^{2+} 1.0	—
实施例 4	0.05	0.6	0.2	0.4	0.4	La^{3+} 1.0	Ni^{2+} 1.0 Sn^{4+} 1.0	2.0
对照 实施例 3	0.05	0.6	0.2	0.4	0.4	—	—	—
实施例 5	0.05	0.8	0.2	0.39	0.41	La^{3+} 1.0	Ni^{2+} 1.0 Sn^{4+} 1.0	2.0
实施例 6	0.05	0.8	0.2	0.39	0.41	La^{3+} 1.0	Ni^{2+} 0.86 Ta^{5+} 0.86	2.0
实施例 7	0.05	0.8	0.2	0.39	0.41	La^{3+} 1.0	Fe^{3+} 0.67 Sn^{4+} 1.0	2.0

表 2

	电学性能			
	ϵ_r	K_p %	d_{31} $\times 10^{-12} \text{m/V}$	T_c °C
实施例 1	3910	71.1	309	225
实施例 2	3360	71.7	290	226
实施例 3	3720	68.5	292	220
对照实施例 1	2590	60.3	199	286
对照实施例 2	2830	62.0	223	275
实施例 4	4050	71.0	311	218
对照实施例 3	3030	61.8	229	247
实施例 5	3830	69.0	297	227
实施例 6	3690	71.0	300	219
实施例 7	3290	67.2	265	232