

**STUDY OF REACTION SEQUENCES FOR FORMATION OF SOLID SOLUTION:
0,48 PbZrO₃-0,47 PbTiO₃-0,05 Pb (Cr_{1/5}, Zn_{1/5}, Sb_{3/5}) O₃**

N. Abdessalem, Z. Necira, M. Abba and A. Boutarfaia

Département de chimie, laboratoire de chimie appliquée, Université de Biskra, Algérie.

Received: 11 November 2012 / Accepted: 03 December 2012 / Published online: 31 December 2012

ABSTRACT

To study the reaction sequences of formation of solid solution zirconate-lead titanate (PZT) in this work, we took into account the effect of adding oxide dopants on the progress of the reaction, so we added oxides ZnO, Cr₂O₃, Sb₂O₃ to our material composition in small quantities so that the solid solution must verify the conditions of the perovskite structure. The results of the X-ray diffraction and thermal analysis allowed us to suggest a reaction mechanism. It is important to note that the substitution of a low concentration of ions forming the perovskite structure PZT (Pb²⁺, Zr⁴⁺ et Ti⁴⁺) by other ions (Zn²⁺, Cr³⁺ et Sb⁵⁺ in our study) alters the reaction sequences training of the solid solution PZT and especially the formation of intermediate phase.

Keys words: PZT / Calcination / TGA / DTA / RX / Piezoelectric Ceramics.

1. INTRODUCTION

Pour comprendre le mécanisme réactionnel qui se produise lors de la formation des céramiques PZT. Plusieurs études ont été réalisées par différents chercheurs, d'une façon générale les résultats rapportés dans ces différents travaux sont en accord que le titanate de plomb PbTiO₃ noté (PT) est le premier produit qui se forme, où le PbO réagit avec le TiO₂ dans une première étape dans la formation des solutions solide Pb (Zr_x Ti_{1-x})O₃, et en fin l'obtention du PT [1-3].

Author Correspondence, e-mail: noura.abdessalem@yahoo.fr

[ICID: 1025909](https://doi.org/10.25909/1025909)

L'utilisation de poudre submicronique de ZrO_2 synthétisée au laboratoire conduit à la formation du $PbZrO_3$ noté (PZ) comme étant un produit intermédiaire de réaction avant la formation de PT mais ce processus n'est pas observé dans la plupart des travaux, avec l'exception d'Ohno et Lee [4-5] qui ont reporté la formation de PZ qui réagit plus tard avec le PT pour former la solution solide PZT. En général, il y a des contradictions concernant les séquences de réaction, et en particulier la formation des composées intermédiaires [$PbTiO_3$, $(PbTiO_3)_{ss}$, $PbZrO_3$, PbO_{ss} , PZT(T) et PZT(R)].

Biggers et Venkataramani [6] ont rapporté la séquence de réaction pour deux sources de ZrO_2 synthétisé et ZrO_2 commercial; une séquence réactionnelle différente s'est produite qui dépende des ZrO_2 utilisés. Le ZrO_2 synthétisé donne la formation d'une phase intermédiaire $PbZrO_3$, et la formation de PZT à $500^\circ C$. Le ZrO_2 commercial introduit la formation d'une phase intermédiaire $PbTiO_3$ et la formation de PZT à $800^\circ C$.

Chandratreya [7] a fait un rapport sur les mécanismes réactionnels de la formation d'une solution solide PZT. Il a trouvé que le $PbTiO_3$ se forme entre $450^\circ C$ et $600^\circ C$ et la PZT se forme au dessus de $700^\circ C$ par contre aucune formation de $PbZrO_3$ n'a été détectée.

Nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude du mécanisme réactionnel de formation d'un matériau céramique de type PZT de formule chimique : $0,48PbZrO_3-0,47PbTiO_3-0,05Pb(Cr_{1/5},Zn_{1/5},Sb_{3/5})O_3$ par l'intermédiaire de la diffraction des rayons X et l'analyse thermique ATG-ATD.

2. MATERIELS ET METHODES

Les oxydes (PbO , ZrO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Sb_2O_3 , ZnO) nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 30g sont pesés, suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction, à l'aide d'une balance électronique de sensibilité d'ordre (1/1000) g. Ces oxydes sont mélangés intimement, en milieu acétonique dans un bécher par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique pendant 4h. Cette opération a pour but de favoriser l'homogénéité du mélange. Le choix de l'acétone est basé sur son point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage, et assure qu'il ne réagit pas avec aucun produit du mélange. La poudre est broyée manuellement à l'aide d'un mortier en verre pendant 5 heures et 30 minutes, pour obtenir une poudre de granulométrie la plus fine possible. Cette poudre est ensuite placée dans une étuve à $80^\circ C$ durant 1heure afin d'éliminer l'acétone. Pour faciliter les réactions à l'état solide, cette poudre est compactée sous forme de pastilles de masse de 2g à l'aide d'une presse manuelle à une pression de $300Kg/cm^2$. Enfin on porte ces pastilles à la calcination à des

températures variant entre 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750 et 800°C dans un four programmable et sous une atmosphère ambiante avec une vitesse de montée de la température qui vaut de 2°/min jusqu'à une température maintenue constante pendant deux heures. Le refroidissement des matériaux obtenus se fait lentement.

Tous les composés obtenus après chaque traitement thermique ont été caractérisés par leur diagramme de diffraction de poudre obtenu automatiquement à l'aide d'un diffractomètre BRUKER-AXS type D8 ADVANCE qu'est installé au Laboratoire des R.X et MEB (Université de Biskra). Ce diffractomètre est caractérisé par les rayons X qui ont été produits à partir d'une source de radiation CuK ayant une longueur d'onde = 1,540598 Å, avec une tension d'accélération de 40KV et un courant de 40 mA. Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante, et 2θ entre 10° et 90°.

L'étape de calcination est suivie aussi par l'analyse thermique différentielle ATD couplée à l'analyse thermogravimétrique ATG avec une vitesse de 10°C/min jusqu'à 900°C.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Pour une simple analyse par comparaison avec le diffractogramme de la base des données en utilisant un logiciel de X'Pert HighScore, l'analyse radiocristallographique DRX nous a permis de détecter les températures de formation des diverses phases cristallines qui peuvent être formées entre la température ambiante et 800°C.

Dans une première étape, on a procédé à l'identification par RX les pics caractéristiques concernant les produits de base: PbO massicot, ZrO₂, et TiO₂ par rapport à celle du mélange à la température ambiante (figure. 1). Tous les diffractogrammes sont en bon accord avec ceux publiés dans les fiches A.S.T.M.

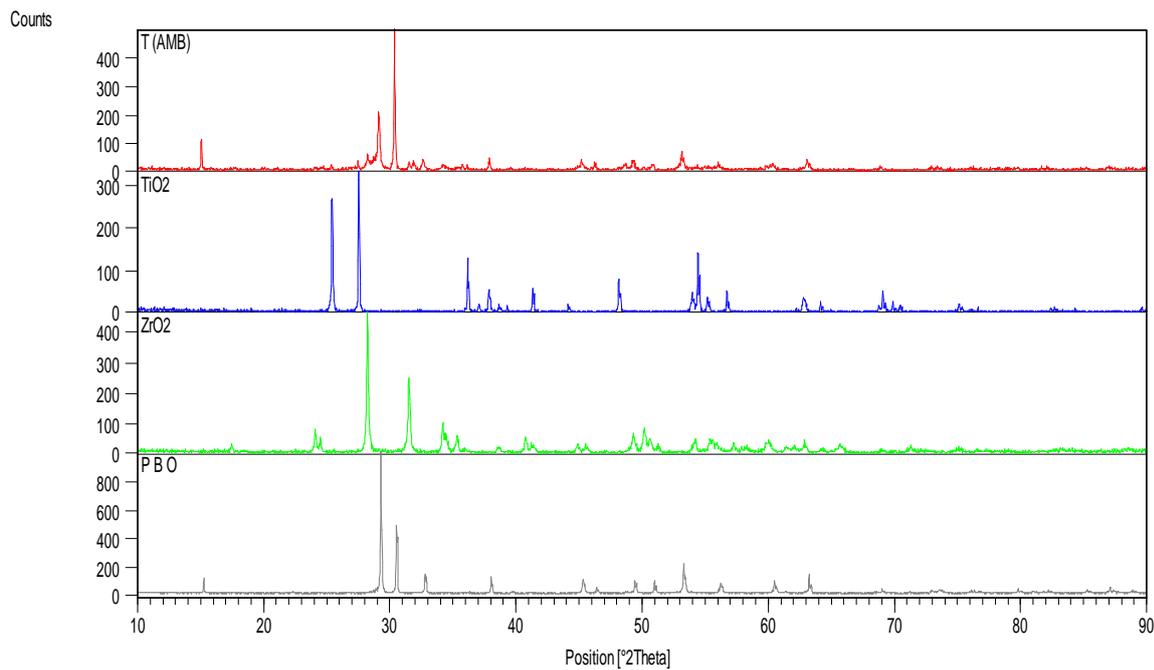


Fig.1. les diffractogrammes concernant les produits de base: PbO massicot, ZrO₂, TiO₂ et le mélange à la température ambiante.

Les oxydes dopants sont des traces dans la solution et aucun pic caractéristique n'apparaît sur le diffractogramme de mélange.

L'examen des diffractogrammes de mélange étudié à la température de 400°C, 450 °C et 500°C (figure 2), montre la présence des raies caractéristiques des oxydes de base PbO massicot, ZrO₂ et TiO₂ en outre la présence des pics caractéristiques de Pb₃O₄. Nous pouvons remarquer clairement la diminution progressive des intensités des pics de PbO massicot dans la gamme de 400°C et 500°C. Ceci confirme la consommation de PbO massicot et par la suite son oxydation pour obtenir le Pb₃O₄. La disparition de pic le plus intense de PbO massicot à 500°C (exactement le pic centre à ($2\theta = 29.164$)), et sa réaugmentation à 550 °C. La diminution des intensités des pics de Pb₃O₄ suivie par une disparition totale à 600 °C montrent la décomposition de Pb₃O₄ selon la réaction suivante :



La disparition totale des pics caractéristiques de PbO massicot est en 750°C.

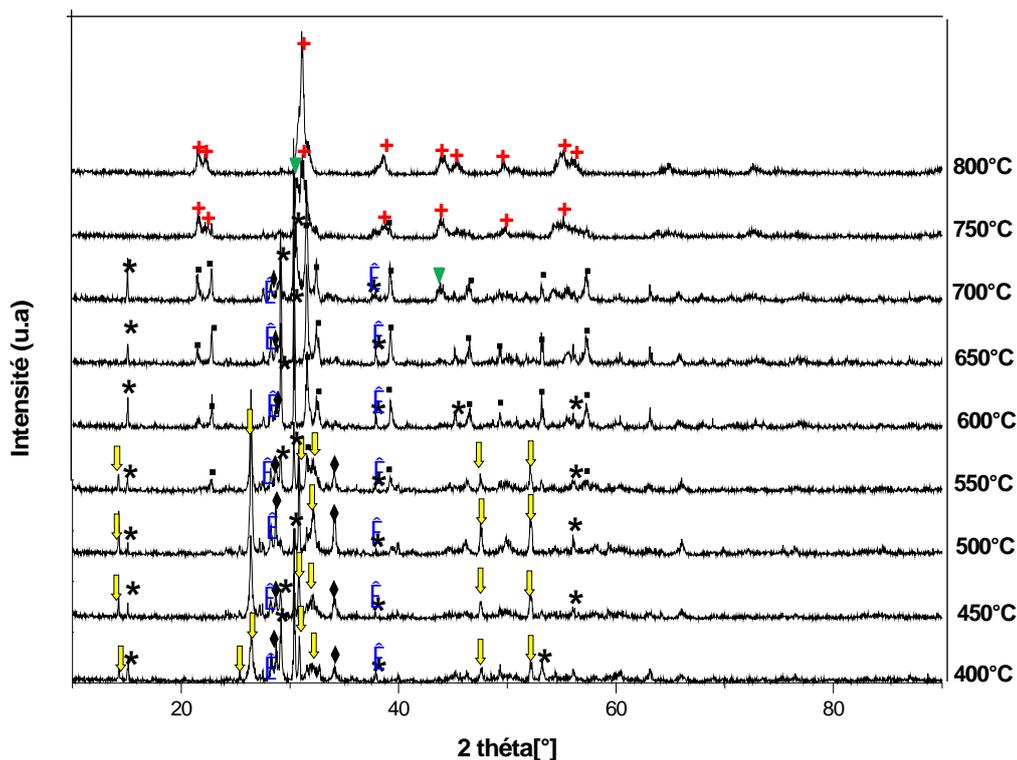
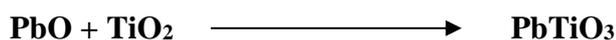


Fig.2. Les diffractogrammes de mélange étudié à 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750 et 800°C (* PbO, ◻ TiO₂, ◊ ZrO₂, ↓ Pb₃O₄, ▼ PbZrO₃, ■ PbTiO₃, + PZT).

- ✓ Les analyses de spectre XRD, ont montrés que l'apparition progressive des pics caractéristiques de PbTiO₃ débute de 550°C, selon la réaction suivante :



- ✓ la phase intermédiaire PbZrO₂ apparait dans la gamme de température allant entre 700°C et 750°C selon la réaction suivante :



- ✓ Finalement, à température supérieure à 750°C les deux produits intermédiaires PbTiO₃ et PbZrO₃ réagissent pour former la solution solide PZT désirée selon la réaction suivante :



Nous avons suivie la formation de la PZT, ainsi que les réactions intermédiaires (décomposition, oxydation,...etc.) par l'analyse thermique différentielle ATD couple à l'analyse thermogravimétrique ATG (figure.3). Cinq étapes sont détectables :

- Un pic endothermique vers 250 °C, correspond à la décomposition de Pb₃O₄ en PbO.

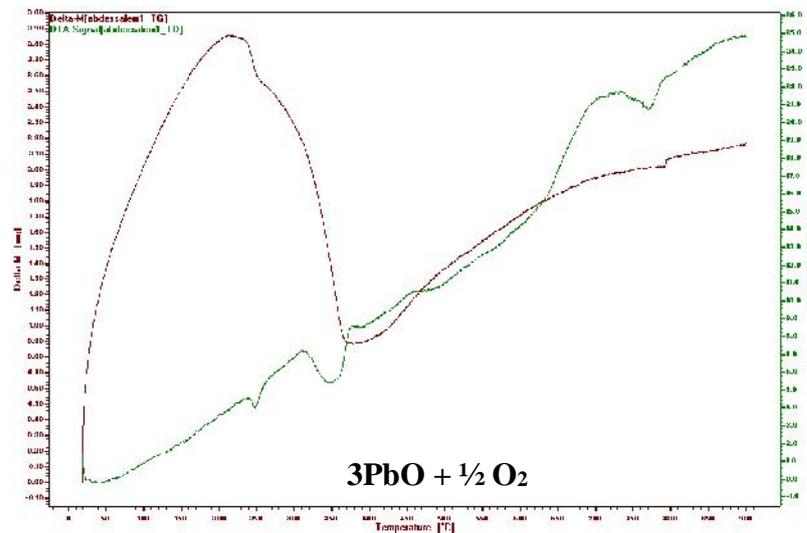
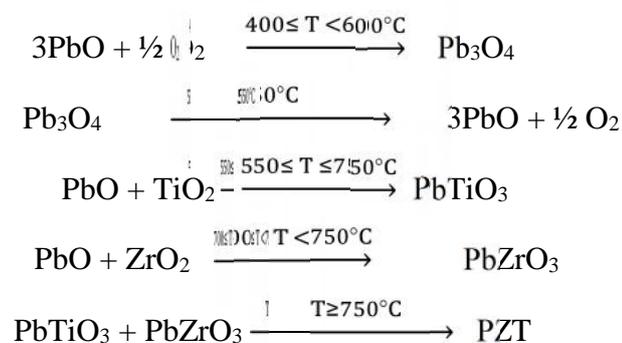


Fig.3. La courbe d'analyse thermique (ATG, ATD) de la poudre du mélange initial.

- Un pic exothermique aux alentours de 340 °C, correspond à la composition de Pb_3O_4 . Cette composition se matérialise sur la courbe de la thermogravimétrie (ATG) relative au mélange par un changement de perte visible équivalente à 3%.
- Un pic endothermique aux alentours de 510 °C, correspond à la décomposition de Pb_3O_4 .
- Un pic exothermique vers 740 °C, correspond à la formation de PZ.
- Un pic endothermique vers 750°C, correspond à la formation de PZT.

4. CONCLUSION

Les résultats de la diffraction des RX et l'analyse thermique (ATG, ATD), nous a permis de suggérer que la réaction de formation de la solution solide PZT dopée s'achève selon les étapes suivantes :



5. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y. Matsuo, H. Sasaki, Journal of the American Ceramic Society. 1965, Vol 48, N°6, 289-291.
- [2] D. L. Hankey, J. V. Biggers, Journal of the American Society, 1981, Vol 64, N° 12, 172-173.
- [3] E. Jaeren, P. Duran, Journale de physique. 1986, Vol 47, N° 2, 537- 542.
- [4] O. Tomeji and al, Japon. 1973, Vol 20, N° 5, 154- 160.
- [5] Lee, J. m. Xue, D. m. Wan and J. Wang. Acta Mater.1999, Vol 47 N°9, 2633–2639.
- [6] J.V.Biggers and Venkataramani, Mat .Res . Bull. 1978, Vol 13, 717- 722.
- [7] S. S. Chandratreya, R. M. Fulrath and J. A. Pask. Journal of the American Ceramic Society, 1981, Vol 64, N° 7, 422-425.

How to cite this article

Abdessalem N, Necira Z, Abba M and Boutarfaia A. Study of reaction sequences for formation of solid solution: $0,48 \text{ PbZrO}_3\text{-}0,47 \text{ PbTiO}_3\text{-}0,05 \text{ Pb} (\text{Cr}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5}) \text{O}_3$. J Fundam Appl Sci. 2012, 4(2), 175-181.