

Chapitre II : Synthèse et étude du mécanisme de formation de la solution solide 0,51 PbZrO₃-0,47 PbTiO₃-0,01Pb (Ni_{1/3}, Sb_{2/3}) O₃-0,01Pb (Ni_{1/3}, Nb_{2/3}) O₃

1. Introduction :

La technique choisie pour former un solide ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité, etc...) [1]. La préparation des poudres est une étape importante des procédés de mise en forme. L'objectif est d'obtenir une poudre qui permet, d'une part, l'obtention de la microstructure recherchée, généralement dense et homogène, pendant la mise en forme et d'autre part, qui assure une densification satisfaisante au frittage [2].

Il y'a plusieurs méthodes de synthèse qu'on peut classer en voie physique et en voie chimique. Nous nous intéressons, ici, à la méthode céramique la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie à cause de sa simplicité et son faible coût de revient. Elle consiste à chauffer le mélange de deux solides pour les faire réagir et former le produit désiré. Cette méthode présente plusieurs inconvénients : premièrement la réaction à haute température peut entraîner la volatilisation de PbO ce qui rend la PZT non stœchiométrique, le second désavantage est la lenteur des réactions à l'état solide. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire, il est donc important que les matériaux de départ soient broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir la surface de contact maximum et réduire la distance de diffusion des réactifs. Afin de réaliser un mélange homogène de petites particules, le broyage des réactifs doit être très minutieux [1].

Ce chapitre décrit le procédé de fabrication des nouveaux matériaux de type : $0,51\text{PbZrO}_3-0,47\text{PbTiO}_3-0,01\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3-0,01\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3},\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ et leurs mécanismes réactionnels, en se basant sur les résultats cristallographiques des rayons X, les techniques expérimentales d'analyse thermique (ATG, ATD) et les résultats des travaux antérieurs.

2. Rappel sur les différents procédés d'élaboration des poudres de PZT :

On distingue deux voies d'élaboration des poudres de PZT : la voie solide conventionnelle qui est utilisée industriellement et la voie liquide ou voie chimique.

2-1. La voie solide :

Cette méthode de synthèse consiste à faire réagir à haute température (vers 900°C) un mélange pulvérulent d'oxydes et/ou de carbonates des espèces à introduire. Les réactifs de départ (ou précurseurs) sont généralement l'oxyde de plomb (PbO), le dioxyde de titane (TiO_2) et le dioxyde de zirconium (ZrO_2). Bien que facile à mettre en œuvre et peu coûteuse, la voie solide présente quelques inconvénients : la réaction à haute température peut entraîner la volatilisation de PbO , ce qui rend le PZT non stoechiométrique. De plus, la poudre calcinée est généralement inhomogène en composition à cause de la formation de phases mixtes intermédiaires comme PbTiO_3 pendant le chauffage, TiO_2 étant plus réactif que ZrO_2 . En effet, l'apparition de PbTiO_3 dans le mélange réactionnel vers 500°C implique des diffusions solide – solide longue distance qui provoquent des fluctuations de composition, c'est-à-dire une distribution non uniforme des ions Ti^{4+} et Zr^{4+} en site B de la perovskite $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. Enfin, la poudre de PZT obtenue après calcination est souvent constituée de gros grains et à distribution granulométrique large.

2-2. La voie liquide :

La voie liquide diffère de la voie solide par le type de précurseurs solides mis en jeu lors de la réaction. La fabrication de précurseurs finement divisés et plus réactifs que

ceux utilisés par voie solide permet la réaction à plus basse température et l'obtention de poudres de PZT homogène en composition, à grains fins et à distribution granulométrique étroite [3].

Parmi les techniques de synthèse en voie liquide, nous pouvons citer : le procédé sol- gel [4], la synthèse hydrothermale [5], ou la coprécipitation [6]. La plupart de ces méthodes chimiques ne sont pas différentes au processus de l'état solide dans le terme des étapes réactionnels. Ainsi que ces méthodes contiennent des produits chimiques sensibles à l'environnement comme l'humidité et la lumière, mettant le processus difficile à traiter avec ces produits [7,8].

3. Matières premières des Céramiques Piézoélectriques :

3-1. Le dioxyde de titane : TiO_2 (Rutile) :

Le rutile TiO_2 , est une poudre brillante de couleur rouge-brun. Sa maille est quadratique, elle constitue des chaînes octaédriques de TiO_6 . Chaque atome de titane est entouré par six atomes d'oxygènes aux sommets d'un octaèdre légèrement distordu et chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes de titanes disposés aux sommets d'un triangle équilatéral [9] (figure 1). Il présente un point de fusion à 2000°C et un point d'ébullition à 3000°C .

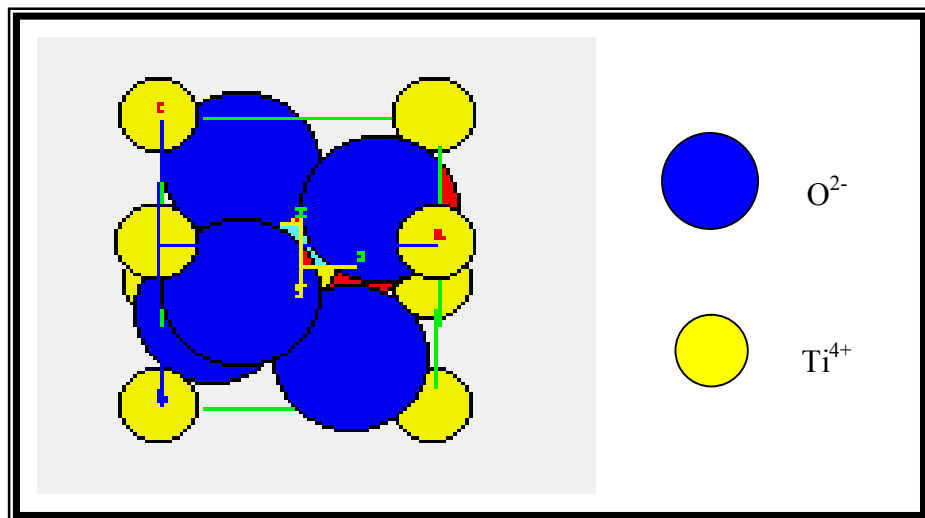


Figure 1: Structure quadratique de TiO_2 .

3-2. Oxyde de Zirconium :(zircone)

C'est une poudre blanche, amorphe, sa température de fusion est d'au moins 2715°C et sa température d'évaporation est de 3730°C. La structure est de type fluorine avec une densité égale à 6,10 (figure 2). La structure stable à la température ambiante est monoclinique avec les paramètres $a = 5,174 \text{ \AA}$; $b = 5,266 \text{ \AA}$; $c = 5,308 \text{ \AA}$; $\beta = 80,8$ [10].

A l'état pur la zircone présente l'inconvénient de subir avec la température une série de transformations allotropiques :

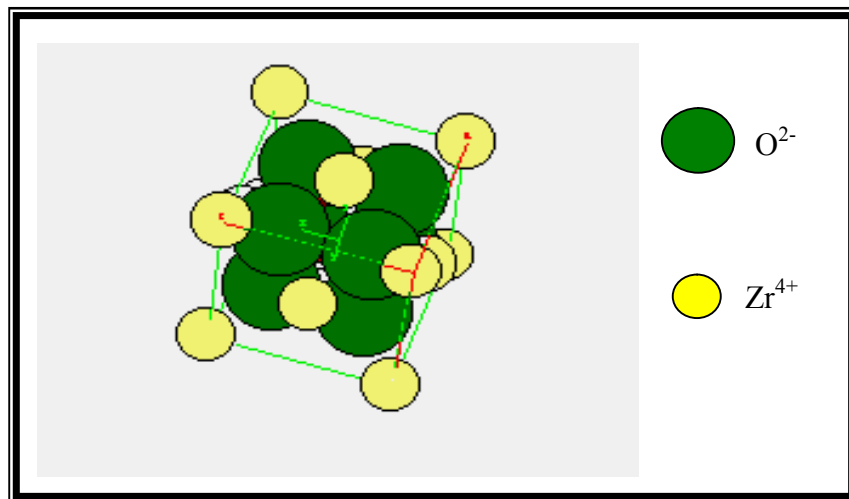


Figure 2: La Structure Fluorine de ZrO_2 .

3-3. Trioxyde d'Antimoine Sb_2O_3 :

Cristaux blancs neige, sa structure peut être orthorhombique avec une température de fusion de 656°C ou cubique avec une température de fusion de 652°C. Elle présente un point d'ébullition de 1570°C.

3-4. Pb₃O₄ :

Cristaux rouges, amorphe, ils se décomposent à 500°C. Ils présentent un point de fusion de 830°C [12].

3-5. Nb₂O₅:

C'est une poudre insoluble dans l'eau, avec un point de fusion de 1520°C.

4. Travaux antérieurs :

Le système PZT a été premier investigué par Shirane et al en Japon en 1950, qui ont débuté l'étude des solutions solides PbZr_{1-x}Ti_xO₃ connu par PZT. A travers cette étude on a compris le mécanisme qui produit la haute réponse piézoélectrique des céramiques à base de ces matériaux [13].

Le mécanisme de formation de la solution solide Pb(Zr, Ti)O₃ a été étudié par plusieurs auteurs qui ont proposé un grand nombre de mécanisme.

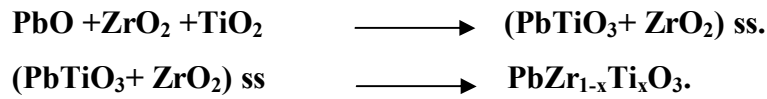
Il y'a des contradictions concernant les différents résultats obtenu à partir les séquences de réaction, particulièrement en ce qui concerne la présence ou l'absence de produits intermédiaires comme (PbTiO₃, PbTiO₃(ss), PbZrO₃ et PbO(ss)).

Généralement il y'a un accord dans la première étape de la formation des solutions solides PZT pour des compositions proches de la frontière morphotropique : c'est la réaction du PbO avec TiO₂ pour former PbTiO₃. Cependant, la majorité des auteurs n'ont pas observé la formation du PbZrO₃ comme produit intermédiaire de réaction [14].

En contradiction, Ohno et al [15] ont donné la formation de PbTiO₃ et PbZrO₃ avec des réactions successives pour former la PZT. Yamaguchi et al [16] ont montré la formation du PbZrO₃ uniquement sous certaines conditions opératoires.

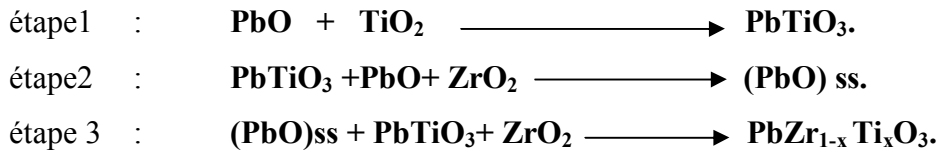
Vankataramani et Biggers [17], eux disent que l'utilisation d'une poudre submicronique de ZrO₂ conduit à la formation du PbZrO₃.

Mori et al [18] ont proposé les deux étapes réactionnelles suivantes :



Matsuo et Sasaki [19] ont reporté la formation du PbTiO_3 suivie par la réaction avec ZrO_2 pour former les solutions solides intermédiaires du PZT, qui à leur tour, s'homogénéise afin de former la solution solide finale.

Speri [20] a proposé un processus en trois étapes :

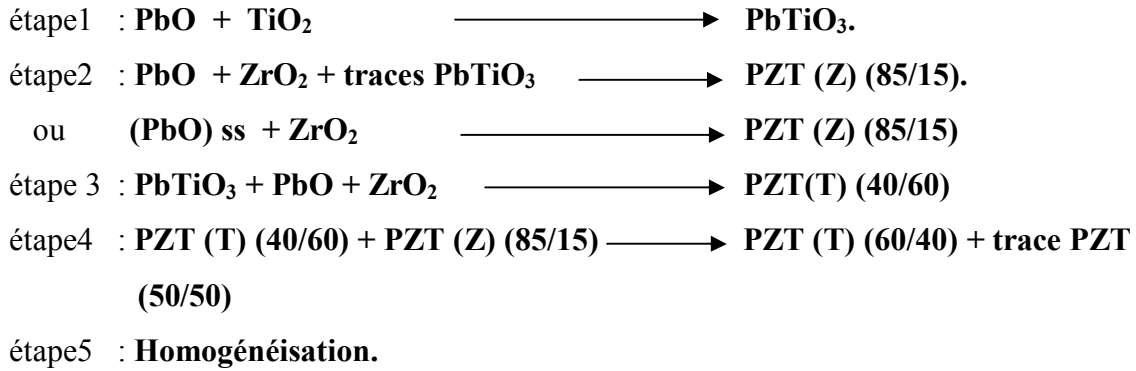


Hankey et Biggers [21] ont présenté les mêmes séquences mais avec des températures différentes pour chaque étape, ils ont montré que la température nécessaire pour la formation de la PZT dépend du rapport Zr/Ti.

Récemment, Chandratreya et al [22] ont fait un travail intéressant sur le mécanisme réactionnel de formation du PZT. Ils ont discuté la diffusion des diverses espèces ioniques pour former les solutions solides, mais n'ont pas reporté les diagrammes des poudres par diffraction des rayons X. (XRD).

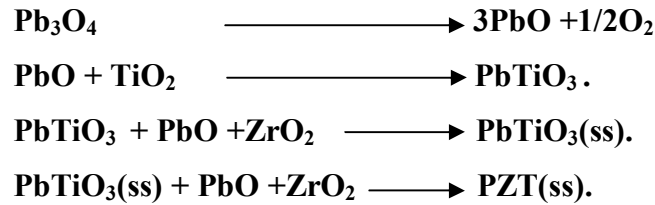
Kingon [23] a confirmé la formation du $\text{PbO}(\text{ss})$ sous des conditions expérimentales spéciales, il a observé la formation, à la fois, des solutions solides PZT(Z) riche en PbZrO_3 , et PZT(T) riche en PbTiO_3 , qui se sont homogénéisés pour former la solution solide PZT possédant la composition désirée. Cette observation est utile dans l'explication de la coexistence des phases tétragonale-rhomboédrique dans la frontière morphotropique [25,26].

B.V.Hiremath et al [14] ont étudié la formation d'une PZT ayant la composition (60/40), et ont proposé les étapes réactionnelles suivantes :



Plusieurs auteurs ont étudié le mécanisme réactionnel de formation de la solution solide PZT en utilisant comme produit de départ Pb_3O_4 au lieu de PbO et ils ont étudié aussi l'effet d'ajout des dopants sur les séquences réactionnelles.

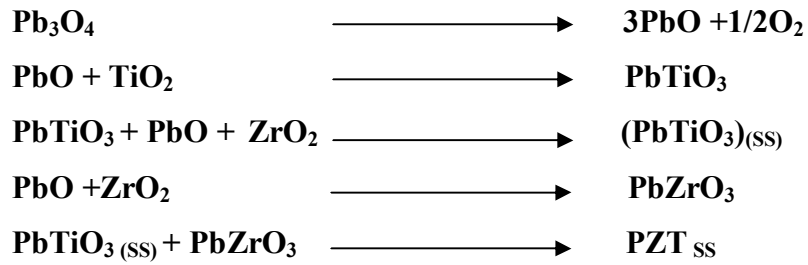
A. Boutarfaia et C. H. Benhamideche [24,25] ont travaillé sur les solutions solides $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Fe}_{0,2}, \text{Ni}_{0,2}, \text{Sb}_{0,6})\text{O}_3$. C. Boudaren [26] a travaillé, sur les solutions solides $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Fe}_{0,2}, \text{Ni}_{0,2}, \text{Ta}_{0,6})\text{O}_3$. Ils ont signalé le mécanisme suivant :



R.Makhloufi [27] a travaillé sur les solutions solides $\text{Pb}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}[\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,42}(\text{Al}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_{0,05}]\text{O}_3$, il a suggéré un mécanisme réactionnel différent à celui obtenu par d'autre auteurs, notamment la formation de PbZrO_3 comme phase intermédiaire, et il a proposé les séquences réactionnelles suivantes :



Zahi [28] a proposé le processus suivant :



5. Mode Opératoire :

La solution solide $x \text{PbZrO}_3 - y \text{PbTiO}_3 - z \text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - z \text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ avec $x = 0,51$; $y = 0,47$; $z = 0,01$ est préparée à partir du mélange des produits de départ. Après avoir pesé les quantités voulues des oxydes nécessaires à la synthèse de cette solution, ils sont mélangés en milieu acétonique dans un bêcher à l'aide d'un agitateur magnétique qui facilite l'étape d'homogénéisation de la poudre du mélange pendant deux heures, puis séchés à 120°C dans une étuve pendant une à deux heures. La poudre est broyée dans un mortier en verre pour obtenir une granulométrie la plus fine possible et cela pendant quatre heures, et pour faciliter les réactions à l'état solide, nos mélanges sont compactés à l'aide d'une presse manuelle qui donne la forme cylindrique aux pastilles. Ces échantillons sont traités à des températures allant de 300°C à 800°C pendant deux heures dans un four programmable qui permet d'atteindre 1200°C avec une vitesse de chauffage de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Le refroidissement des matériaux obtenus se fait lentement. Aucune variation de poids n'a été observée.

Oxyde	Masse Molaire .g/mol	Degrés de pureté. %
Pb₃O₄	685.597	99,9%
ZrO₂	123.222	99.6%
TiO₂	79.878	99.6%
NiO	74.689	99.6%
Sb₂O₃	291.498	99.6%
Nb₂O₅	265.809	99.6%

Tableau 1 : Caractéristiques des produits de départ.

6. Analyse radiocristallographique et thermique :

La technique de diffraction aux rayons X consiste à identifier la PZT synthétisée à différentes températures de calcination. Les échantillons sont finement broyés, puis pressés sur la porte échantillon du diffractomètre. Les différents diagrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre D500 SIEMENS équipé d'une anticathode de cuivre. La radiation utilisée est celle de cuivre $\text{Cu-K}\alpha = 1.54051 \text{ \AA}$.

Le tube à rayons X fonctionne sous une haute tension de 40 KV et un courant de 30 mA.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD) ont été obtenues à l'aide d'un thermoflex de marque DTA/ TG S220 SEIKO.

7. Résultats et discussion :

Les oxydes de base utilisés dans notre composé sont caractérisés par leur diffractogramme : Pb_3O_4 (figure 3), ZrO_2 (figure 4) et TiO_2 (figure 5). Afin de déceler les nouvelles phases qui peuvent apparaître pendant le processus de calcination du mélange initial, on a procédé à l'identification des pics caractéristiques des produits suivants : PbO (figure 6), PbTiO_3 (figure 7), PbZrO_3 (figure 8) et pour la solution solide $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (figure 9).

Tous les diffractogrammes sont en bon accord avec ceux publiés dans les fiches A. S. T. M, les données de ces dernières sont résumées dans le tableau 2.

L'examen des diffractogrammes de diffraction du mélange étudié à l'état solide entre la température ambiante (figure 10) et la température de 300°C (figure 11) présente les raies caractéristiques des oxydes de base Pb_3O_4 , ZrO_2 et TiO_2 . Les oxydes dopants sont en très petites quantités dans la solution, aucun pic caractéristique n'apparaît sur les diffractogrammes.

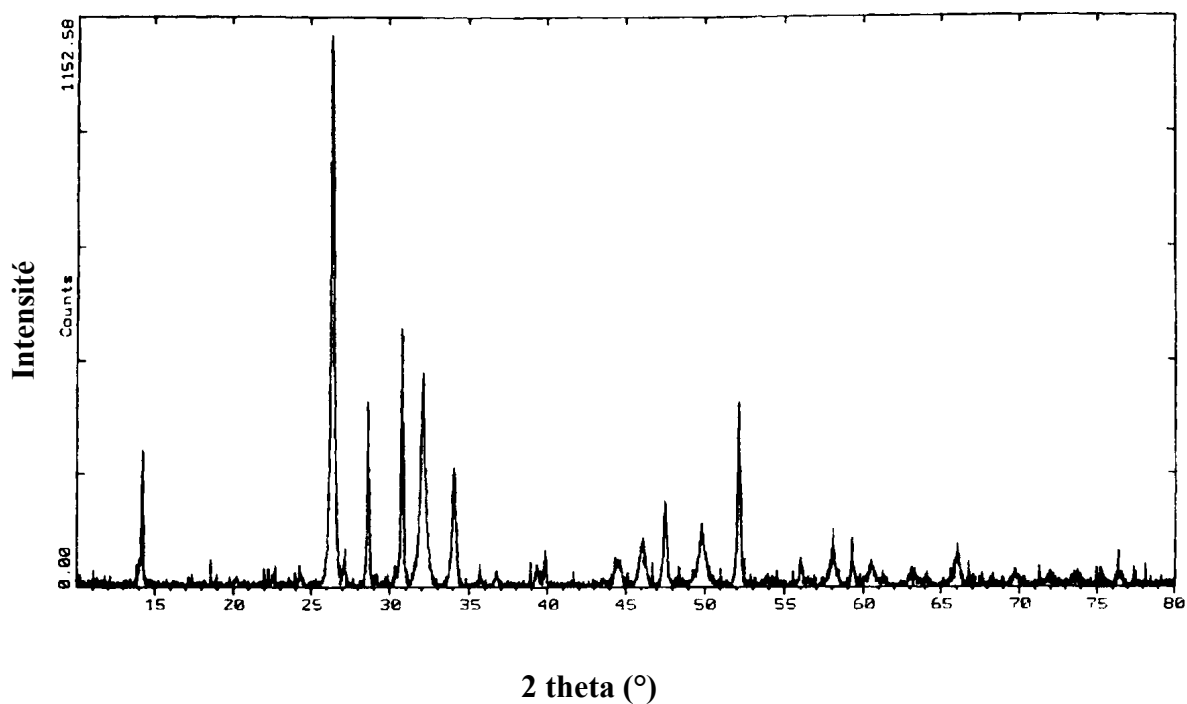


Figure 3: diagramme de diffraction X de Pb_3O_4

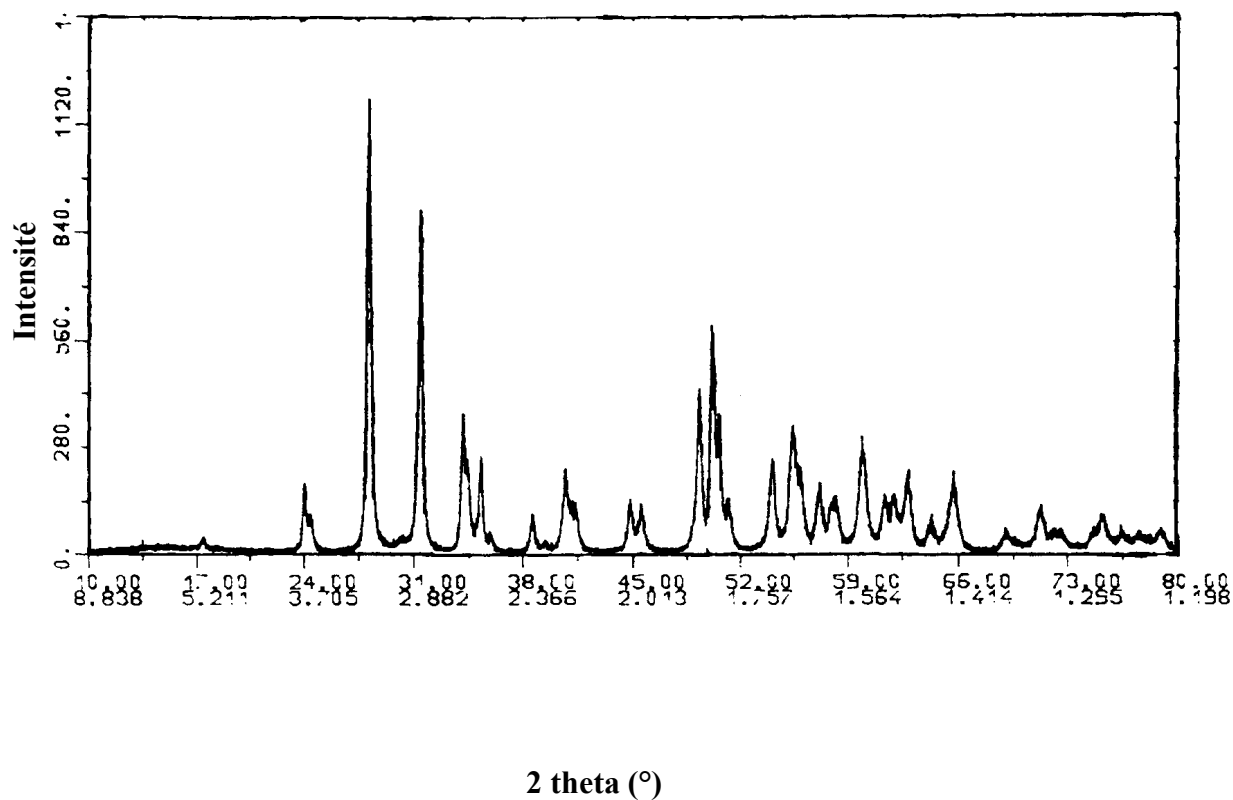


Figure 4: diagramme de diffraction X de ZrO_2

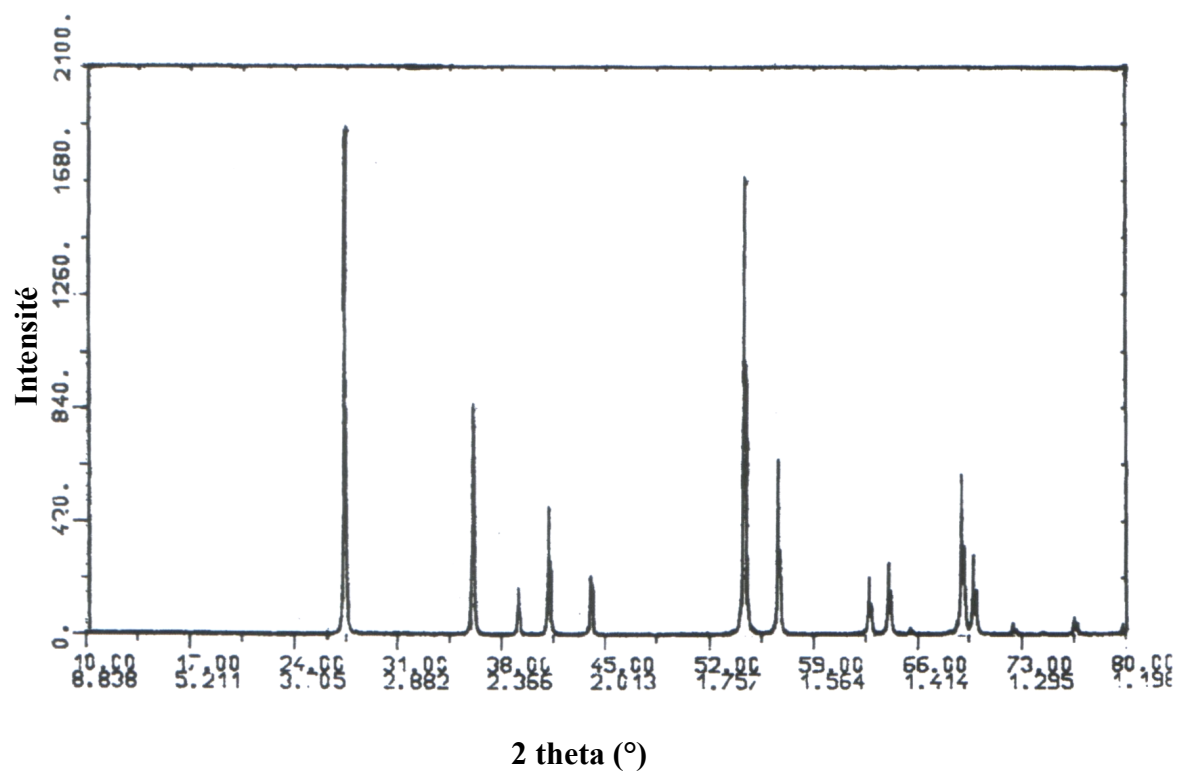


Figure 5: diagramme de diffraction X de TiO₂

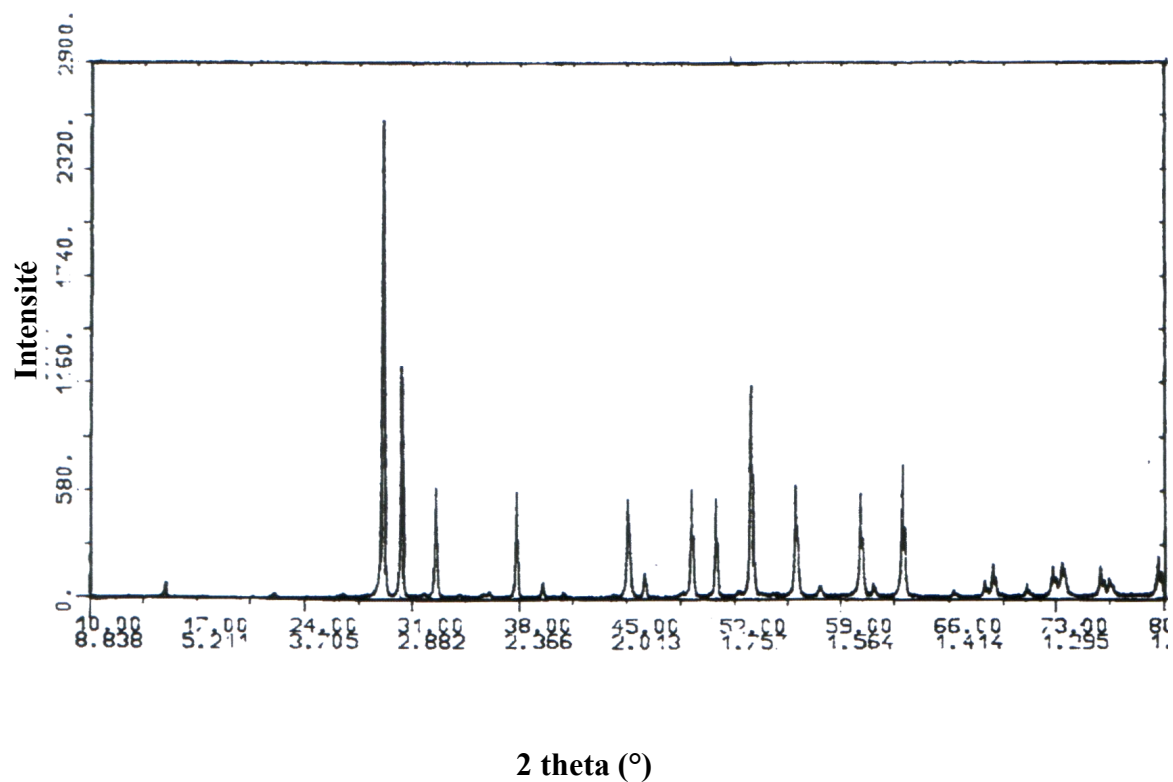


Figure 6: diagramme de diffraction X de PbO

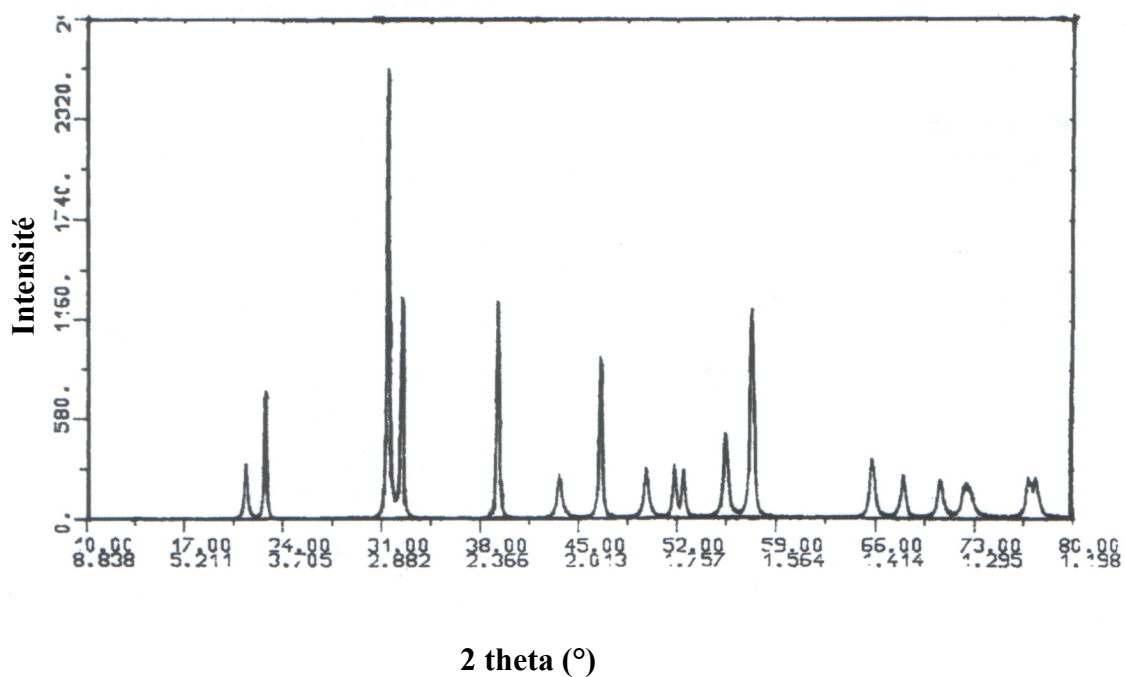


Figure 7: diagramme de diffraction X de PbTiO_3

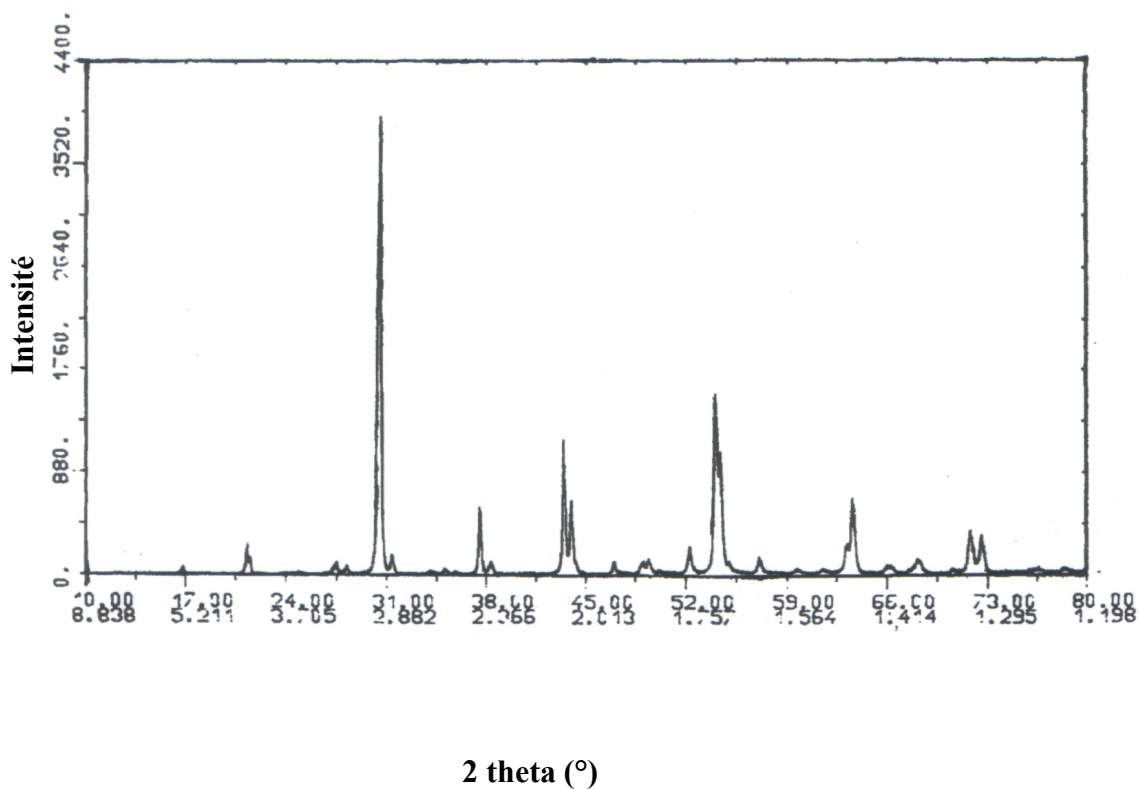


Figure 8: diagramme de diffraction X de PbZrO_3

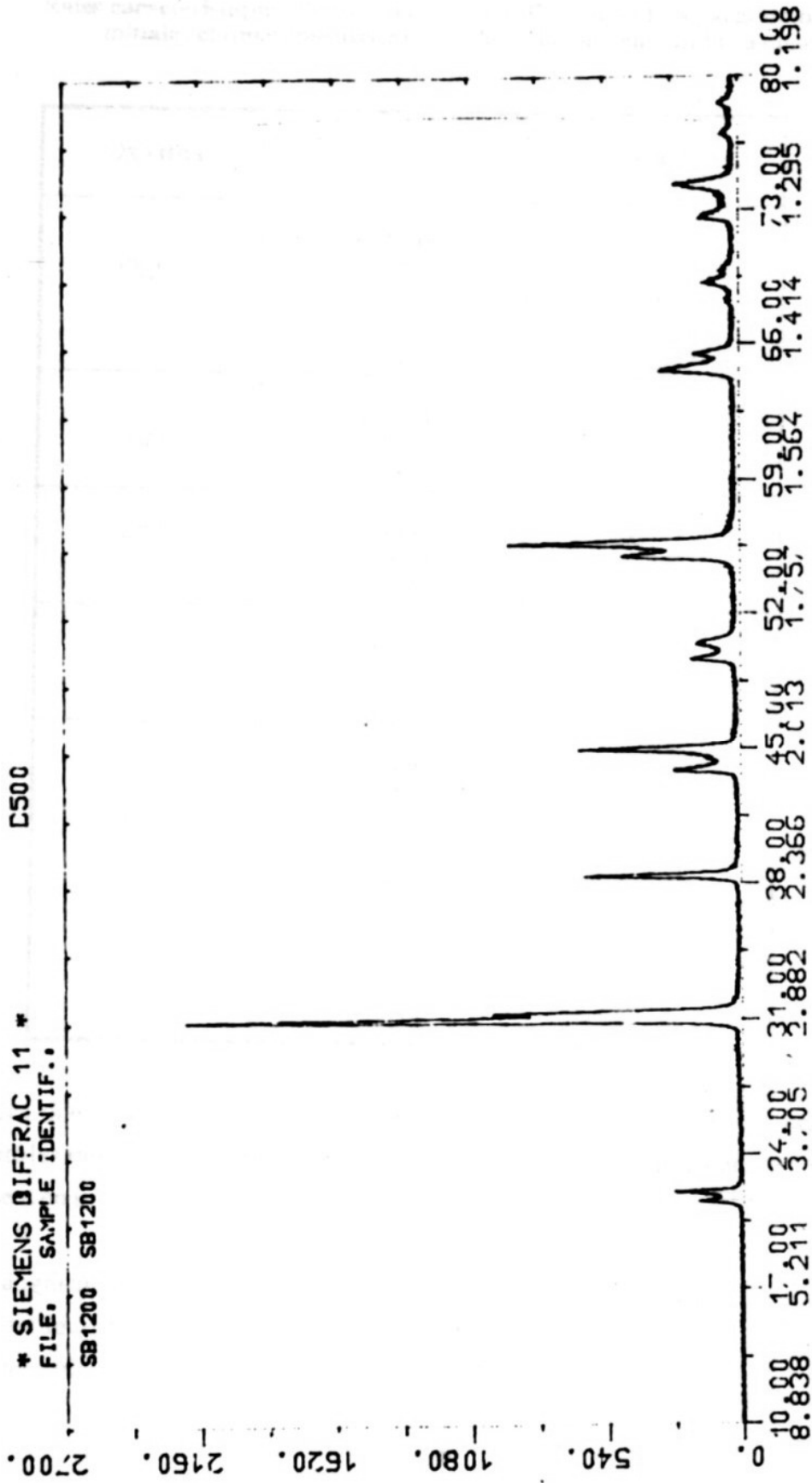


Fig. 9. Diagramme de poudre de la solution solide PZT

Tableau 2 : Raies les plus intenses, pour chaque phase, utilisées pour l'identification des phases initiales et apparaissant lors de la calcination du mélange initial.

Composé	D_{hkl} (Å)	2θ (°)	(hkl)
Pb₃O₄	3.38	26.35	(211)
	2.9	30.81	(112)
	2.79	32.05	(310)
	2.63	34.06	(202)
	1.76	51.90	(332)
	3.11	28.70	(220)
	1.91	47.57	(213)
	1.83	49.80	(402)
ZrO₂	3.16	28.22	(-111)
	2.84	31.48	(111)
	2.62	34.20	(002)
	3.69	24.10	(011)
	1.82	50.08	(-220)
	1.85	49.20	(022)
	2.54	35.31	(200)
	3.64	24.44	(-110)
TiO₂ (Rutile)	3.25	27.42	(110)
	1.69	54.30	(211)
	2.49	36.00	(101)
	2.19	41.20	(111)
	1.62	56.80	(220)
PbO (Massicot)	3.07	29.07	(111)
	2.95	30.28	(002)
	2.74	32.66	(200)
	2.38	37.77	(210)
	1.72	53.20	(113)
	1.85	49.21	(022)
	1.80	50.68	(220)
	1.64	56.03	(311)

PbO (Litharge)	3.12	28.60	(101)
	2.81	31.82	(110)
	1.87	48.65	(112)
	1.68	54.60	(211)
	2.51	35.75	(002)
	1.54	60.00	(103)
	1.99	45.55	(200)
	1.56	59.18	(202)
PbTiO₃	2.84	31.50	(101)
	2.76	32.40	(110)
	3.90	22.80	(100)
	2.30	39.14	(111)
	1.61	57.20	(211)
	1.95	46.54	(200)
	4.15	21.40	(001)
	1.66	55.30	(112)
PbZrO₃	2.92	30.60	(122)
	2.94	30.40	(200)
	1.69	54.16	(162)
	2.08	43.50	(240)
	2.39	37.60	(202)
	1.68	54.55	(044)
	2.05	44.15	(004)
	4.15	21.40	(120)
Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃	2.85	31.36	(110)
	2.89	30.91	(100)
	1.66	55.30	(211)
	2.02	44.84	(200)
	2.35	38.27	(111)
	4.04	21.99	(100)
	1.68	54.60	(112)
	4.15	21.40	(001)

Entre la température 300°C et la température 650°C (figure 14), nous avons constaté la disparition partielle des raies caractéristiques de Pb₃O₄ et l'apparition des raies caractéristiques de l'oxyde de plomb, naissant (la variété litharge). Ceci est confirmé, par une étude des courbes d'analyse thermogravimétrique (figure 16) et d'analyse thermique différentielle (figure 17).

La courbe d'ATG montre deux stades de perte de masse, le premier stade a un effet faible se situant à T=300°C et le second stade a un effet fort se situant à 600°C environ. Cela confirme le début de décomposition de Pb₃O₄ à environ 300°C et la décomposition totale s'achève rapidement à environ 600°C.

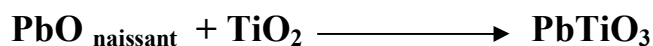
On remarque, dans la courbe ATD un effet endothermique à 200°C correspondant à la décomposition de Pb₃O₄ selon la réaction :



De plus, il montre un autre effet endothermique important à environ 600°C qui peut être attribué à la décomposition complète de Pb₃O₄.

Par référence à d'autres travaux, il apparaît que la première réaction doit être entre l'oxyde de plomb et l'oxyde de titane, ceci est lié à la réactivité de l'oxyde de plomb naissant qui réagit facilement avec TiO₂.

En effet, nous avons observé sur les diagrammes de poudres des mélanges calcinés à 550°C et 650°C, l'apparition des raies caractéristiques de titanate de plomb, PbTiO₃ suivie par une disparition progressive des raies caractéristiques de TiO₂, ceci s'explique uniquement par l'action de l'oxyde de plomb naissant, PbO sur l'oxyde de titane, TiO₂ pour donner PbTiO₃ selon la réaction suivante :



La disparition totale des raies caractéristiques de l'oxyde de titane, TiO₂ a été constatée à 600°C, ce qui confirme la formation complète de titanate de plomb, PbTiO₃.

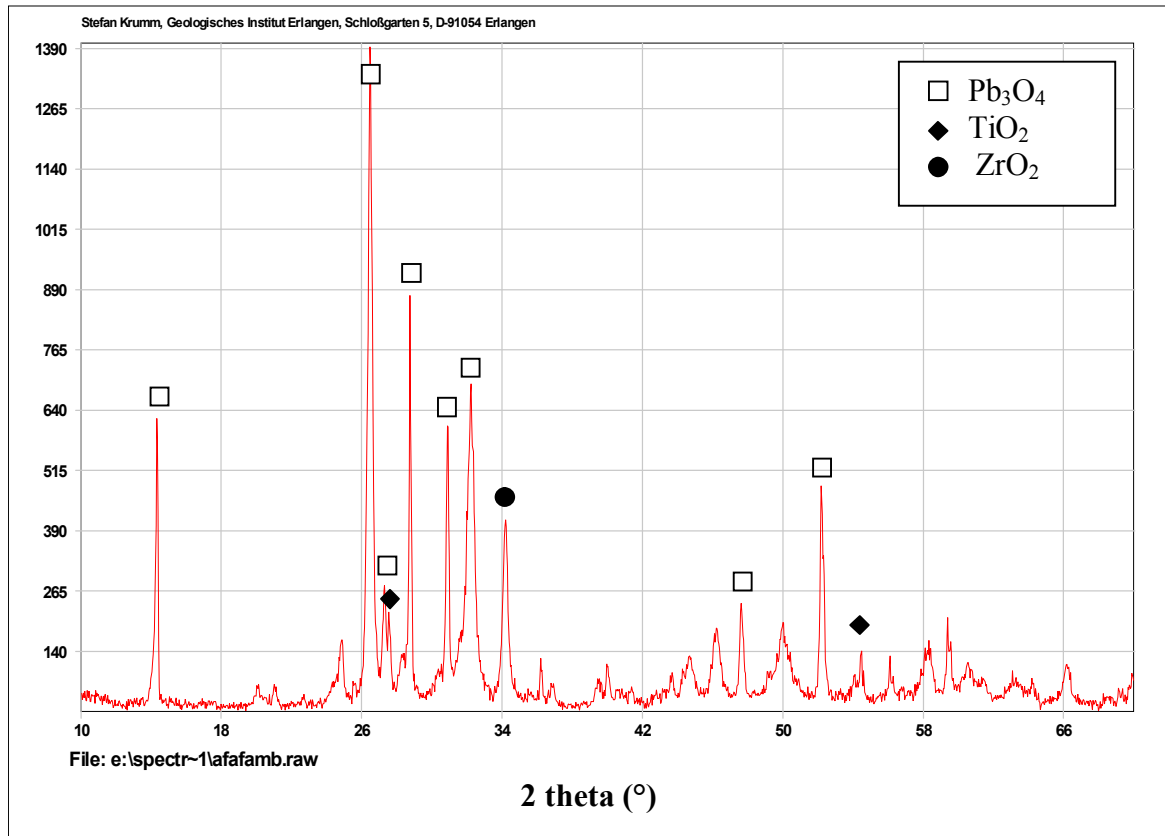


Figure 10 : Diagramme de poudre à température ambiante

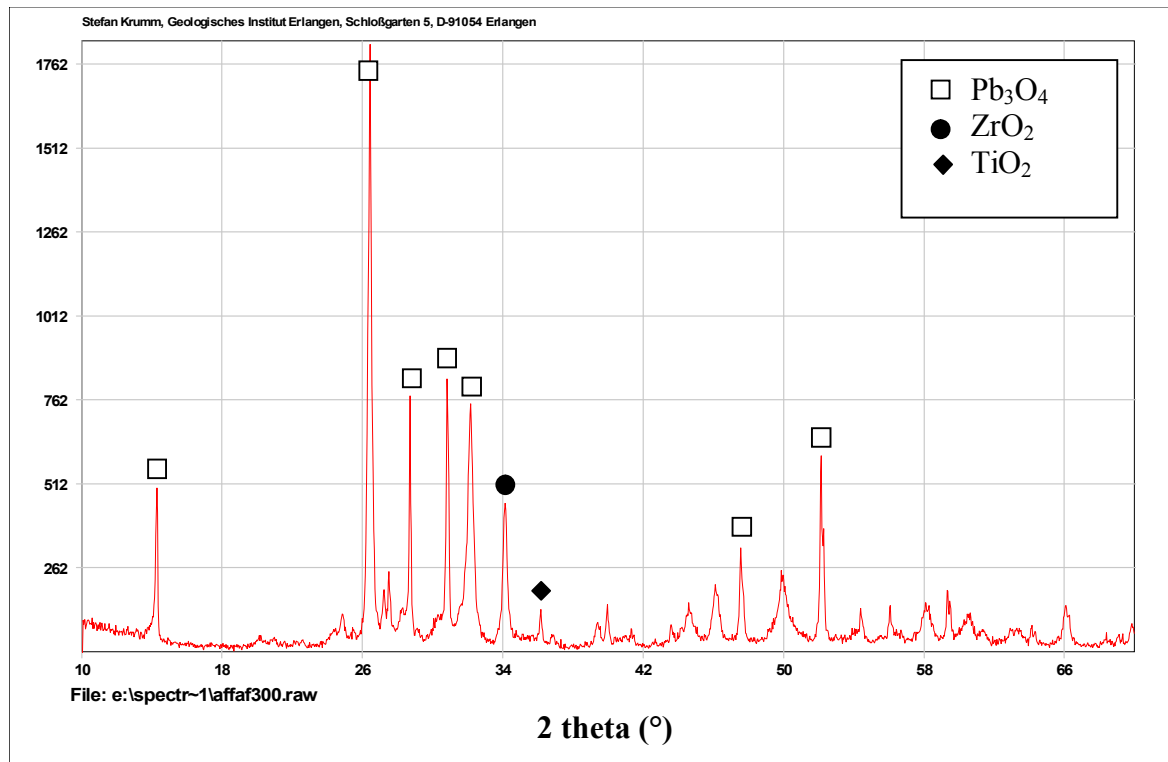


Figure 11 : Diagramme de poudre calcinée à 300°C

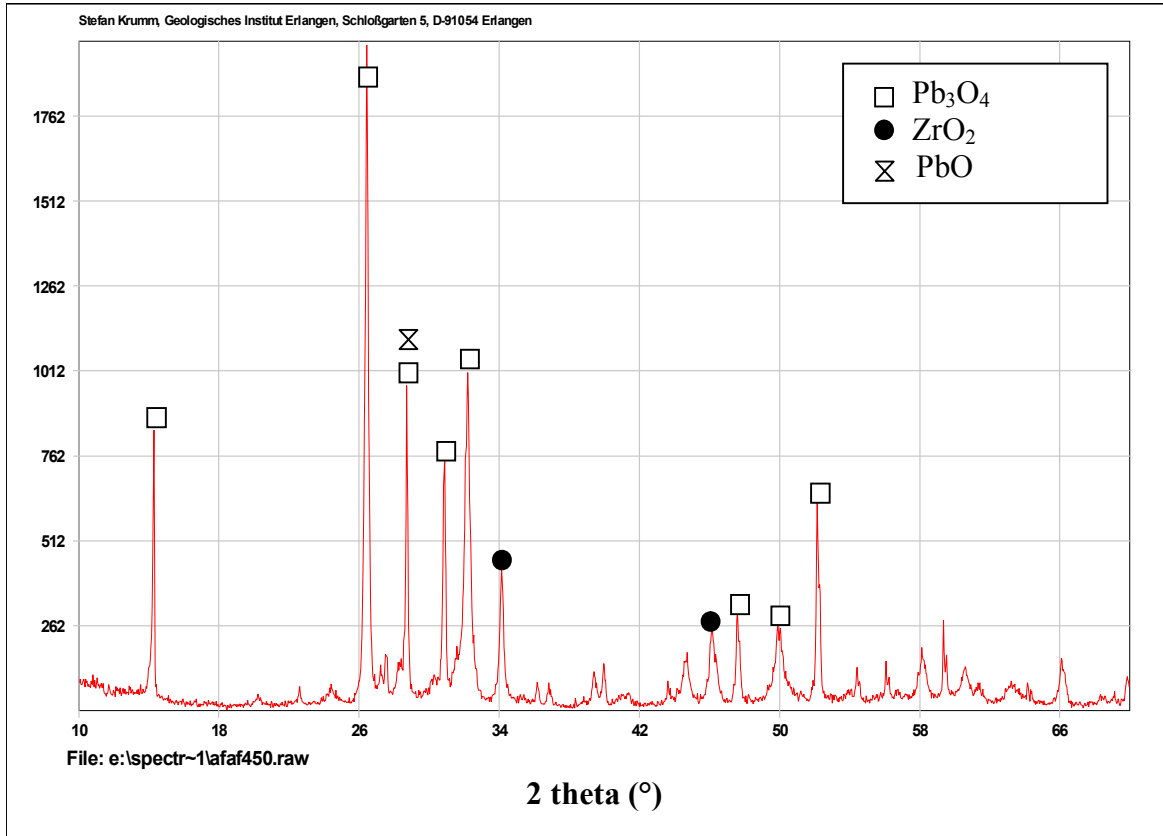


Figure 12 : Diagramme de poudre calcinée à 450°C

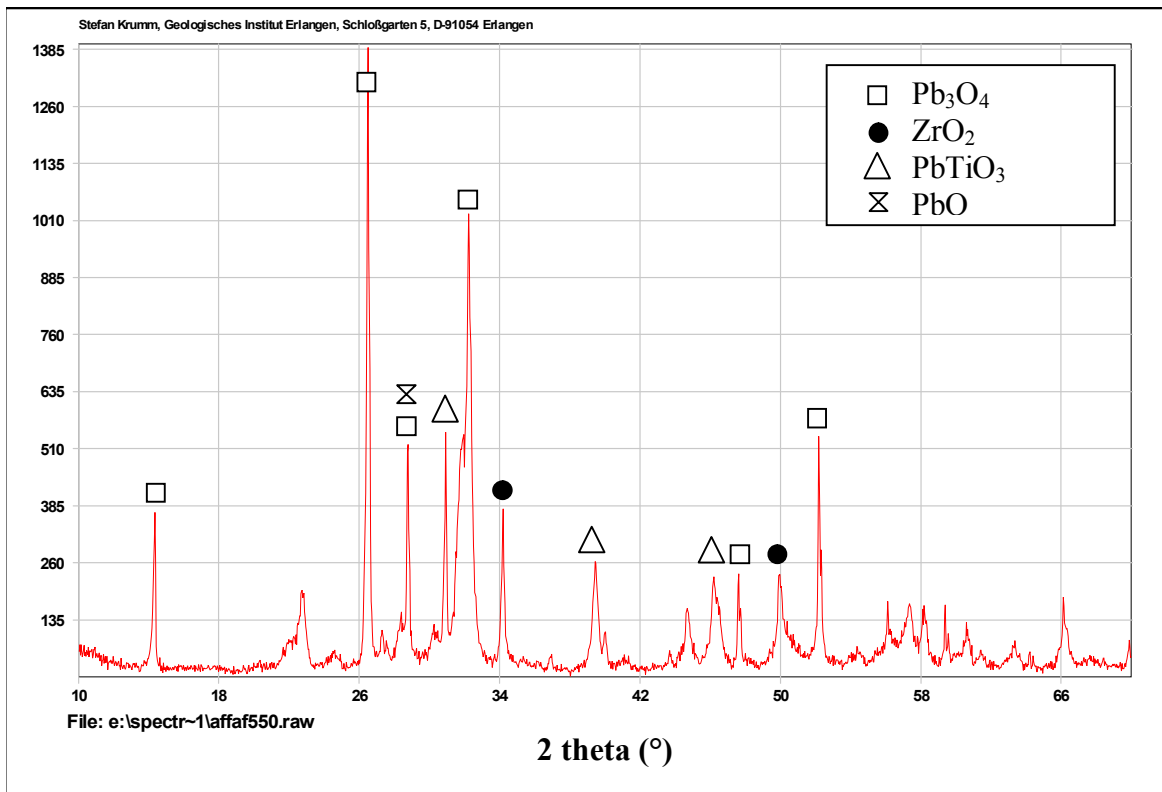


Figure 13 : Diagramme de poudre calcinée à 550°C

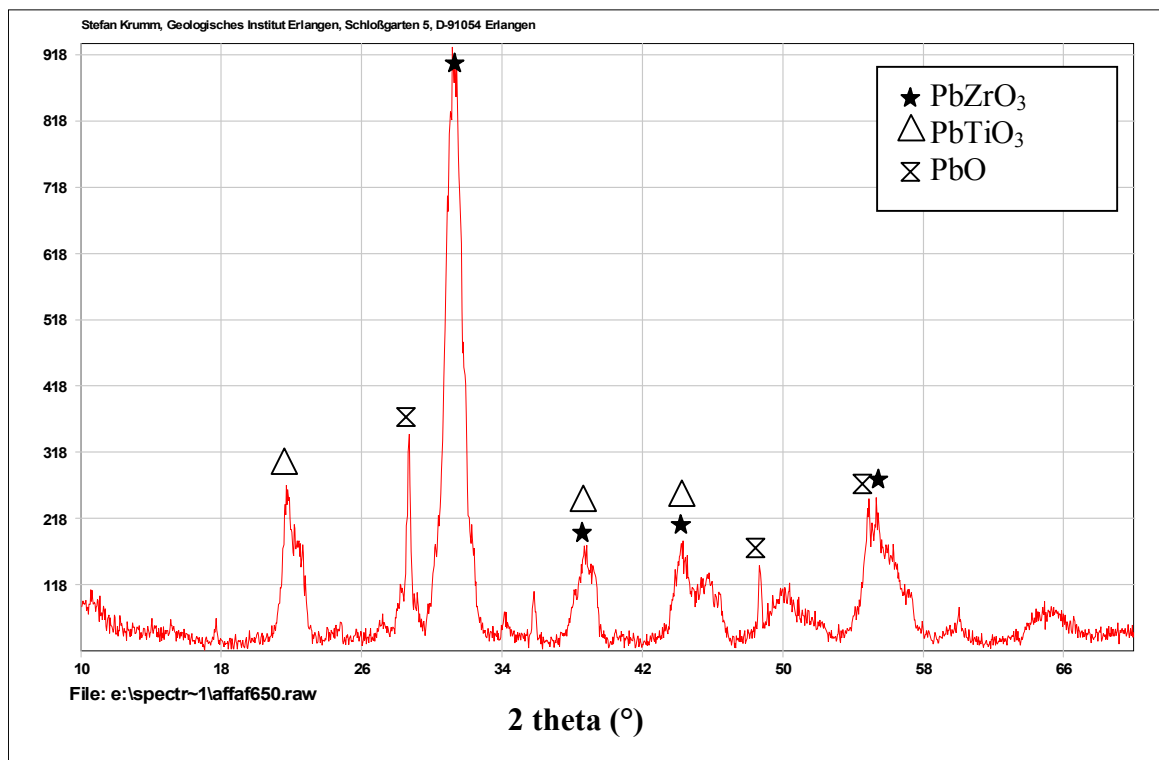


Figure 14 : Diagramme de poudre calcinée à 650°C

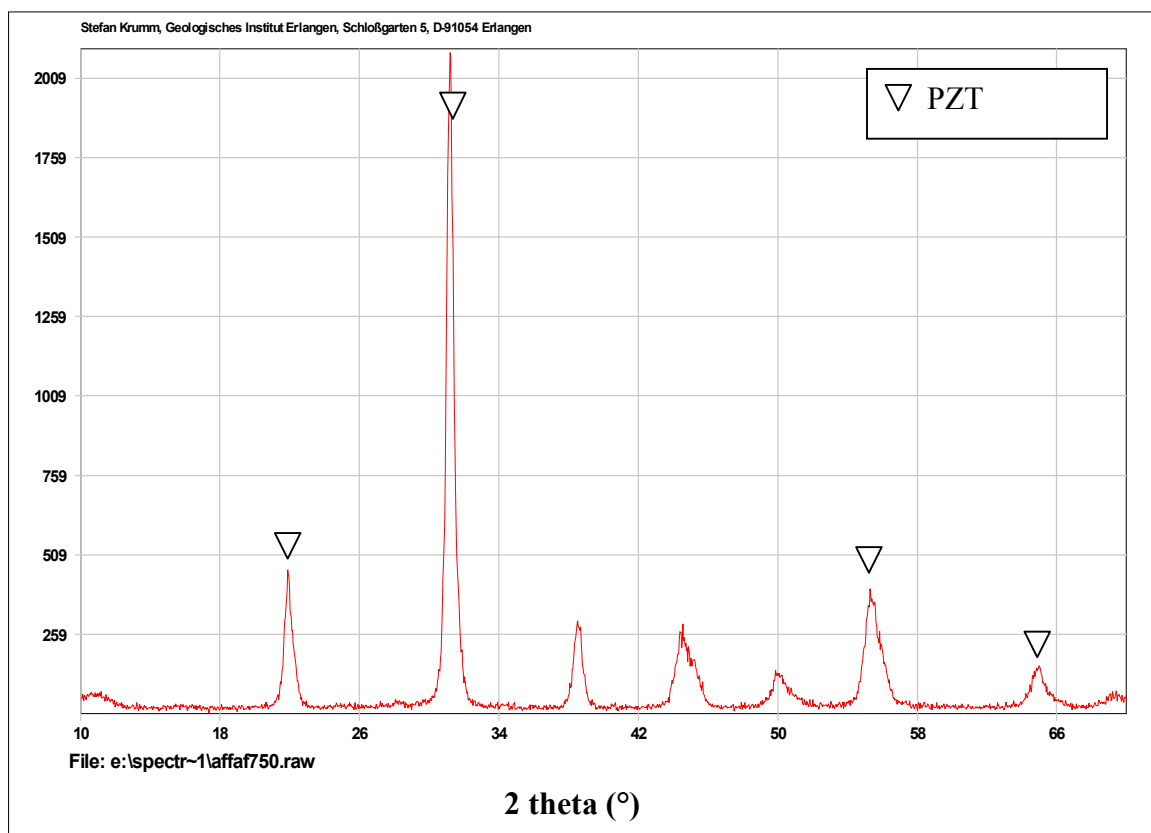


Figure 15 : Diagramme de poudre calcinée à 750°C

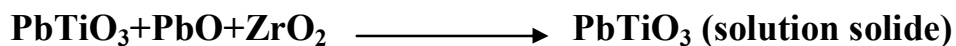
Figure 15 : Diagramme de poudre calcinée à 750°C

Les paramètres de maille tétragonale de titanate de plomb, lequel se forme dans les échantillons calcinés à 550°C et 650°C sont calculés à partir des distances interreticulaires expérimentales (d_{200} et d_{002}) correspondants respectivement à a_T et c_T . Les résultats sont indiqués dans le tableau 3 :

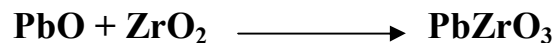
T (°C)	550	650
a_T (Å)	3.93	4.088
c_T (Å)	4.056	4.636
c_T/a_T	1.032	1.134

Tableau 3 : Paramètres de maille de $PbTiO_3$

On observe une variation du rapport c_T/a_T , ceci nous amène à penser qu'une faible quantité de PbO et ZrO_2 diffusent dans le titanate de plomb pour donner une solution solide de ($PbTiO_3$) selon la réaction :

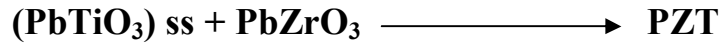


L'augmentation de la température de frittage entraîne la disparition des raies caractéristiques de ZrO_2 et l'apparition de ceux de la $PbZrO_3$ sur le diagramme de poudre du mélange calciné à 650°C selon la réaction :



On note que les intensités des pics caractéristiques de $PbZrO_3$ sont plus élevées que celles de $PbTiO_3$ (figure 14).

Le diagramme superposé de poudre calciné à 750°C (figure 15) indique l'apparition des raies caractéristiques correspondant à la formation de la solution solide zirconate titanate de plomb PZT selon la réaction :



Nous pouvons donc penser que la solution solide PbTiO_3 , intermédiaire entre celle de PbTiO_3 et $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, convient mieux à la diffusion de Pb^{2+} et Zr^{4+} . Ce résultat met en évidence la capacité de $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ à préserver une structure malgré l'existence des dopants.

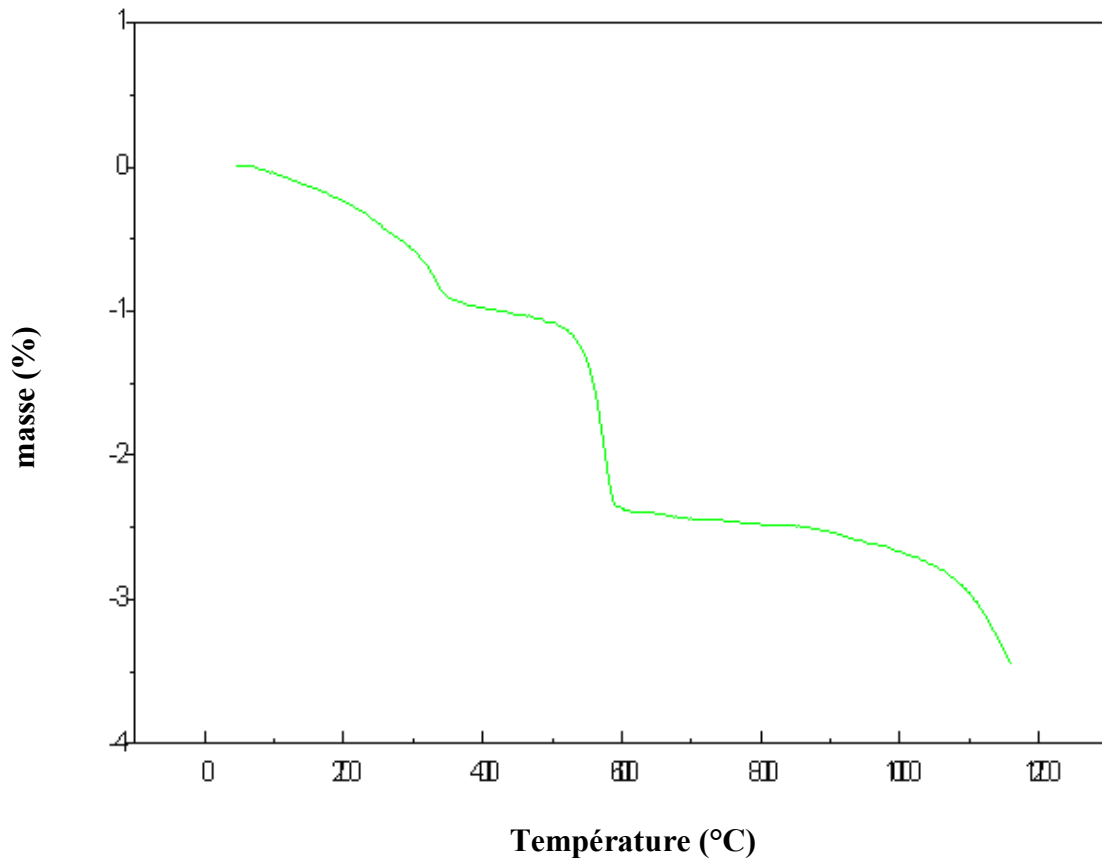


Figure 16 : Courbe d'analyse thermique thermogravimétrique (ATG)

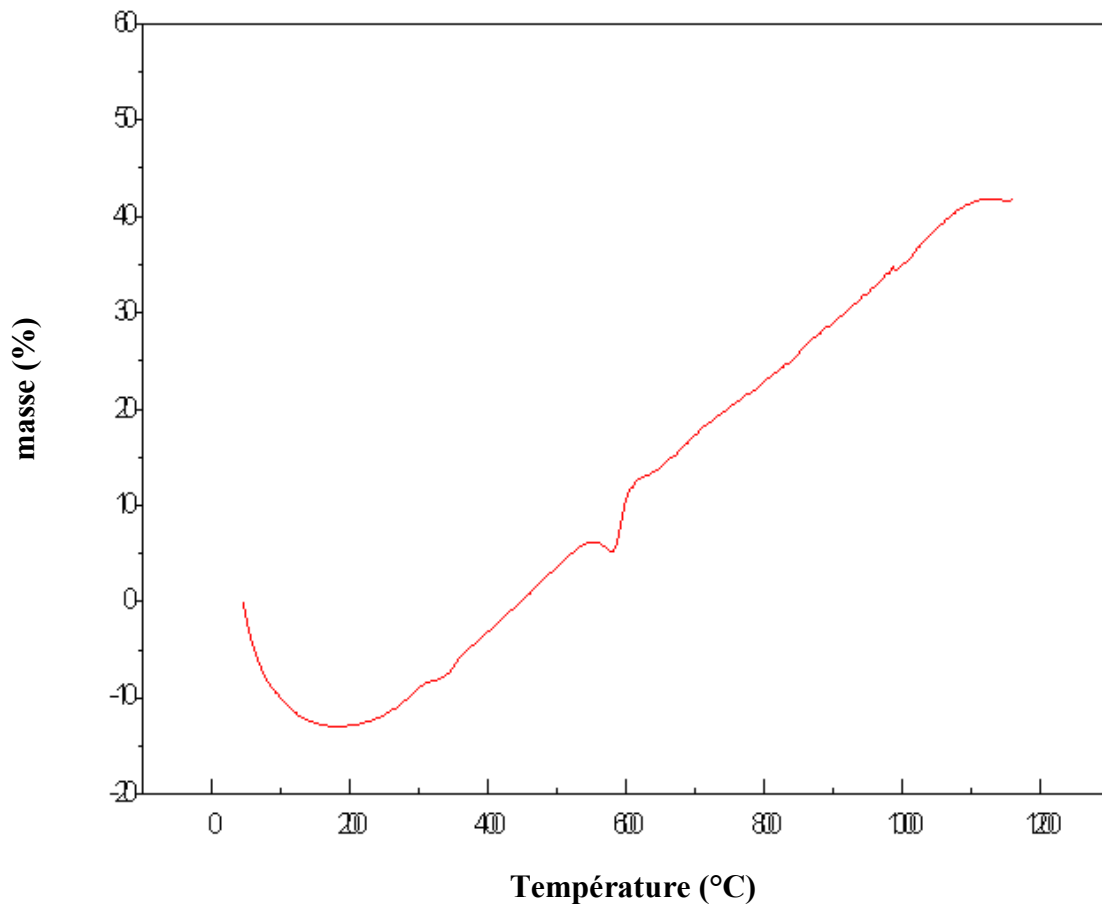


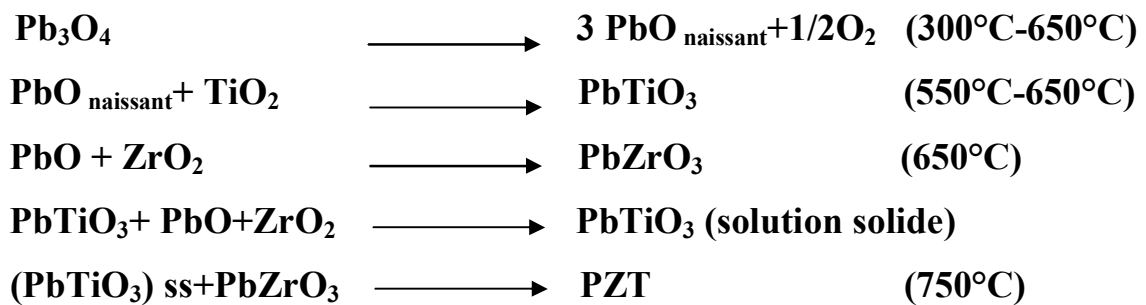
Figure 17 : Courbe d'analyse thermique différentielle (ATD)

En effet, ce type de mécanisme est celui rencontré jusqu'à ici pour la PZT pure. Notre mécanisme de formation de la solution solide PZT diffère de ceux de Biggers et al [17], eux-mêmes en désaccord avec ce point avec d'autres auteurs [14,19,22].

8. Conclusion :

A l'aide des méthodes d'analyse thermique ATD et ATG, et l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X, nous avons proposé les séquences de réaction de formation de la solution solide PZT, en présence des oxydes dopants NiO, Sb₂O₃ et Nb₂O₅.

Le mécanisme est le suivant :



Le tableau suivant montre toutes les phases existantes à partir de leurs intensités relatives localisées dans les diagrammes de diffraction des rayons X.

Température	Phases existantes
ambiante	Pb ₃ O ₄ -ZrO ₂ -TiO ₂
300°C	Pb ₃ O ₄ -ZrO ₂ -TiO ₂
450°C	ZrO ₂ -PbO-Pb ₃ O ₄
550°C	Pb ₃ O ₄ -PbO-PbTiO ₃ -ZrO ₂
650°C	PbO-PbTiO ₃ -PbZrO ₃ -
750°C	PZT

La formation de la PZT à 750°C est certainement liée à la diffusion de Pb²⁺ et Zr⁴⁺ dans la structure pérovskite de PbTiO₃. D'une manière générale les résultats obtenus, coïncident avec certains auteurs [27,28] et diffèrent avec d'autres [24,25] dans l'étape de formation de PbZrO₃ comme produit intermédiaire qui réagit avec PT pour former la solution solide PZT.

Enfin, les dopants n'ont pas d'effet sur l'ordre des séquences de réactions de formation de la PZT.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **L. Smart et E. Moore.** Introduction à la chimie du solide, 107, Masson, Paris, (1997).
- [2] **P. Boch.** Matériau et processus céramiques, 143, Hermes science Europe LTD, (2001).
- [3] **B. Guiffard,** Thèse de doctorat. Université de Lyon, (1999).
- [4] **H. Hirashima, E. Onishi, M. Nakagowa,** Preparation of PZT powders from metal alkoxides, *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990) 404-406.
- [5] **T.R.N. Kutty, R. Balachandan,** Direct preparation of lead zirconate titanate by the hydrothermal method, *Mater. Res. Bull.* 19 (1984) 1479-1488.
- [6] **K.R.M. Rao, A.V.P. Rao, S. Komarneni,** Reactive PZT precursor powder by coprecipitation, *Mater. Lett.* 28 (1996) 463-467.
- [7] **L.B. Kong, J. Ma,** PZT ceramics formed directly from oxides via reactive sintering, *Mater. Lett.* 51 (2001) 95-100.
- [8] **L.B. Kong, J. Ma, R.F. Zhang, W. Zhu, O.K. Tan,** Lead zirconate titanate ceramics achieved by reaction sintering of PbO and high-energy ball milled (ZrTi)O₂ nanosized powders, *Mater. Lett.* 55 (2002) 370-377.
- [9] **Aaron Wold, and Kirby Dwight,** *Solid State Chemistry*, 96, (1993).
- [10] **G. Aliprandi,** Matériaux réfractaires et céramiques techniques, éléments de céramurgie et de technologie, 364, 367, Edition SEPTIMA, Paris, (1996).
- [11] **J. Louis Chermant,** Les céramiques thermomécaniques, 164, Presses Du CNRS, (1989).
- [12] **R.H. Perry, D.W. Green,** Perry's chemical Engineer's Hand book, 2-9, 2-17, Seventh Edition, (1998).
- [13] **B. Noheda,** *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6 (2002) 27.
- [14] **B. V. Hiremath, Angus I. Kingon, and James V. Biggers.** Reaction sequence in the formation of lead zirconate-lead titanate solid solution: Role of raw materials, Materials Research Laboratory, the Pennsylvania State University (1983) 790.
- [15] **[Tomeji O. et al.,** Perovskite Formation Process in Pb(Ti, Zr)O₃ Ceramics

- Containing SiO₂, Japan (1973).
- [16] **T. Yamaguchi, S. H. Cho, M. Hakomori and H. Kuno.** Effect of raw materials and mixing methods on the solid state reactions involved in fabrication of electronic ceramics Ceramurgia international, Vol.2, N°2 (1976)76-80.
- [17] **S. Venkataramani and James V. Biggers.** Reactivity of Zirconia in Calcining of Lead Zirconate-Lead Titanate Compositions Prepared from Mixed Oxides. Ceramic Bulletin. Vol. 59, N°4, (1980).
- [18] **S. Mori, H. Mitsuda, K. Date, Y. Kioki, and T. Miyazawa,** Study of Formation Process of Pb(Zr,Ti)O₃ Solid Solution with high Temperature X-Ray Diffractometry and Differential Thermal Analysis, Nat. Tech. Rept. 10 (1964) 32.
- [19] **Y. Matsuo and H. Sasaki,** Formation of lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solutions J. Am. Ceram. Soc., 48 (1965) 289.
- [20] **W. M. Speri,** Thermal analysis of processes which occur during the calcining of adulterated and unadulterated lead zirconate-lead titanate, Ph. D. Thesis, Rutgers University, New Brunswick, (1969).
- [21] **D. L. Hankey and J.V. Biggers,** Solid state reactions in the system PbO-TiO₂-ZrO₂, J. Am. Ceram. Soc., 64 (1981).
- [22] **S. S. Chandratreya, R. M. Fulrath, and J. A. Pask,** J. Am. Ceram. Soc., 64 (1981) 422.
- [23] **A. I. Kingon,** Ph. D. Thesis, University of South Africa, (1981).
- [24] **A. Boutarfaia,** Thèse de magister, Université de Constantine (1992).
- [25] **C. Benhamideche,** Thèse de magister, Université de Constantine (1998).
- [26] **C. Boudaren,** Thèse de magister, Université de Constantine (1992).
- [27] **R. Makhloufi,** Thèse de magister, Université de Biskra (2000).
- [28] **S. Zahi,** Thèse de magister, Université de Constantine (2002).