



**HAL**  
open science

## Etude du système $\text{PbNb}_2\text{O}_6\text{-NaNbO}_3$ par analyse chimique thermique différentielle

Brahim Elouadi, Jean Ravez, Paul Hagenmuller

► **To cite this version:**

Brahim Elouadi, Jean Ravez, Paul Hagenmuller. Etude du système  $\text{PbNb}_2\text{O}_6\text{-NaNbO}_3$  par analyse chimique thermique différentielle. *Revue de Chimie Minerale*, 1976, 13 (5), pp.411-415. hal-00131544

**HAL Id: hal-00131544**

**<https://hal.science/hal-00131544>**

Submitted on 31 May 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Étude du système $\text{PbNb}_2\text{O}_6\text{-NaNbO}_3$ par analyse thermique différentielle

par

**Brahim ELOUADI, Jean RAVEZ et Paul HAGENMULLER**

Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S., Université de Bordeaux I,  
351 cours de la Libération, 33405 Talence.

**RÉSUMÉ.** — Une étude par analyse thermique différentielle du système  $\text{PbNb}_2\text{O}_6\text{-NaNbO}_3$  a permis de déterminer le liquidus d'une solution solide  $\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  de type bronze et d'en préciser les limites à 20° C. La variation de l'enthalpie de transition ferroélectrique-paraélectrique a été déterminée en fonction de la composition.

**SUMMARY.** — The liquidus and the room temperature limits of the solid solution  $\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  with the tungsten bronze type structure are identified by D. T. A. in the  $\text{PbNb}_2\text{O}_6\text{-NaNbO}_3$  system. The evolution of the enthalpy of the ferroelectric-paraelectric transition as a function of composition has been determined.

---

Nous avons récemment signalé que les phases de structure « bronzes de tungstène quadratiques » contenant des ions plomb divalent sont susceptibles de comporter des propriétés ferroélastiques-ferroélectriques couplées [1]. Nous nous intéressons en particulier à la solution solide de type « bronzes de tungstène » qui apparaît au sein du système  $\text{PbNb}_2\text{O}_6\text{-NaNbO}_3$  en raison de la très forte déformation spontanée qu'elle possède à 20° C.

Le composé  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  comporte deux formes allotropiques, l'une rhomboédrique de basse température, la seconde quadratique de type bronze; cette dernière variété peut cependant être conservée par trempe à l'état métastable à 20° C [2]. Les données des auteurs antérieurs concernant la limite supérieure du domaine d'existence de la solution solide de formule  $\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  n'étaient pas concordantes : M. H. Francombe et B. Lewis annonçaient  $x = 0,30$ , E. C. Subbarao et G. Shirane  $x = 0,15$  et enfin T. Ikeda  $x = 0,20$  [3 à 5].

Les préparations ont été effectuées en tubes scellés de platine à partir des niobates de plomb et de sodium par des traitements à 900, 1 050 et finalement 1 050° C :



Les divers traitements thermiques, d'une durée de 20 h environ, étaient entrecoupés de broyages.

L'unité d'A. T. D. utilisée a été mise au point au laboratoire par L. Rabardel. En raison de la volatilité de PbO à haute température, les échantillons étudiés étaient placés dans des tubes scellés de platine de 10 mm de long et de 3 mm de diamètre. Les quantités de poudre utilisées variaient de 100 à 120 mg. Le produit de référence était le quartz. La vitesse de chauffe ou de refroidissement était fixée à 5°/mn. Les endothermes de première fusion n'étant pas toujours très nets, il était nécessaire d'effectuer plusieurs cycles fusion-cristallisation. La reproductibilité des températures des pics de fusion pouvait être estimée à  $\pm 5^\circ$ . La détermination de leur valeur absolue était obtenue d'une part par référence à la température de transition  $\alpha - \beta$  du quartz à 573° C, d'autre part grâce à des expériences annexes utilisant la fusion de l'or pur, dont la température de cristallisation est de 1 064° C.

La figure 2 donne l'allure du diagramme thermique. Pour  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  la transition entre la variété rhomboédrique de basse température et la variété quadratique de type bronze apparaît à 1 250° C. Dans la phase rhomboédrique tous les sites cationiques susceptibles d'accueillir les atomes de plomb

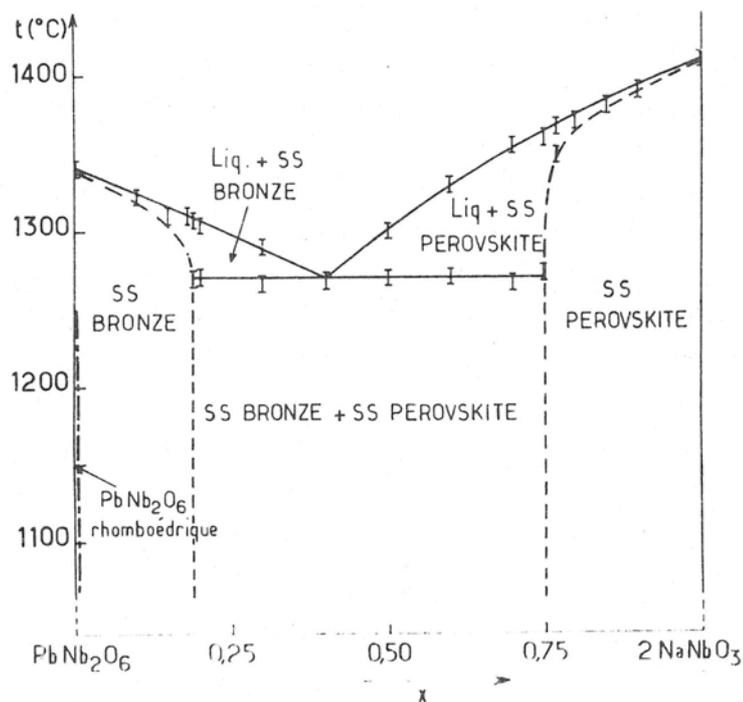


Fig. 2. --- Diagramme thermique  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ - $\text{NaNbO}_3$ .

..... représente le domaine biphasé qui sépare la solution solide bronze, de la solution solide rhomboédrique; les deux limites de ce domaine correspondent à  $x \approx 0$ .

d'autant plus aisé, donc demandera d'une part moins d'énergie que la distorsion ferroélectrique sera plus faible. Cette hypothèse est en parfait accord avec nos résultats expérimentaux.

TABLEAU I

*Variation des températures de Curie, des enthalpies et des entropies de transition ferroélectrique-paraélectrique pour la solution solide  $\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .*

$x$	$T_C(\text{K})$	$\Delta H (\text{cal. mole}^{-1})$	$\Delta S (\text{cal. mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
0	$843 \pm 5$	$290 \pm 50$	$0,34 \pm 0,06$
0,10	$795 \pm 5$	$200 \pm 40$	$0,25 \pm 0,05$
0,15	$783 \pm 5$	$140 \pm 30$	$0,18 \pm 0,04$
0,18	$773 \pm 5$	$130 \pm 30$	$0,17 \pm 0,04$

En conclusion ce travail nous a permis d'une part de préciser la limite supérieure à 20° C ( $x = 0,18$ ) de la solution solide  $\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  de type bronze, d'autre part de montrer que pour les échantillons correspondants les enthalpies de transition ferroélectrique-paraélectrique varient comme les températures de Curie (\*).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. RAVEZ et B. ELOUADI, *Mat. Res. Bull.*, t. 10, 1975, p. 1249.
- [2] H. BRUSSET, H. GILLIER-PANDRAUD et R. MAHÉ, *C. R. Acad. Sc.*, t. 270, 1970, p. 302.
- [3] M. H. FRAMCOMBE et B. LEWIS, *J. Electronics*, t. 2, 1957, p. 387.
- [4] E. C. SUBBARAO et G. SHIRANE, *J. Chem. Phys.*, t. 32, 1960, p. 1846.
- [5] T. IKEDA, *Landolt-Börnstein*, Springer Verlag, Berlin, III, 9, 1975, p. 305.
- [6] H. BRUSSET, H. GILLIER-PANDRAUD et R. MAHÉ, *C. R. Acad. Sc.*, t. 263, 1966, p. 217.
- [7] A. MAGNELI, *Arkiv Kemi*, t. 24, 1949, p. 213.
- [8] J. RAVEZ, A. PERRON-SIMON et P. HAGENMULLER, *Ann. Chim.*, en cours de parution.
- [9] G. TAMMANN, *Z. Anorg. allg. Chem.*, t. 37, 1903, p. 303.
- [10] D. R. STULL et M. PROPHET, *Janaf Thermochemical Tables*, 2nd Edi., NSRDS-NBS, 37, 1971.
- [11] S. C. ABRAHAMS, S. K. KURTZ et P. B. JAMIESON, *Phys. Rev.*, t. 172, 1968, p. 551.