

Estudio de materiales cerámicos del sistema $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ obtenidos mediante un proceso de reacción-sinterización. I: Mecanismo de reacción

M. VILLEGAS, C. MOURE, J. R. JURADO, P. DURAN

Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Unidad de Electrocerámica 28500 Arganda del Rey (Madrid)

RESUMEN. Estudio de materiales cerámicos del sistema $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ obtenidos mediante un Proceso de reacción-sinterización. I: Mecanismo de reacción.

A partir de los datos obtenidos mediante dilatometría, análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) y difracción de rayos X (DRX) se estudia el mecanismo de reacción de la síntesis de la perovskita $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PZT) preparada a través del compuesto intermedio MgNb_2O_6 (columbita), así como el efecto de la velocidad de calentamiento y enfriamiento durante la calcinación de las composiciones $[\text{3PbO}+\text{MgNb}_2\text{O}_6+\text{PZT}]$. La fase perovskita 0.9 PMN-0.1 PZT se obtuvo completamente pura tras la calcinación de la mezcla mencionada a 800°C durante 2 horas. Los resultados experimentales muestran la fuerte influencia de las velocidades de calentamiento y enfriamiento sobre los productos finales de la reacción y puede asumirse, de manera general, que la inserción de los iones Mg^{2+} , Zr^{4+} y Ti^{4+} en la red de una fase pirocloro, formada tras la descomposición del MgNb_2O_6 por su reacción con PbO, conduce a la formación de la solución sólida PMN-PZT.

PALABRAS CLAVE: Ferroeléctrico Relaxor, Reacción-Sinterización, Mecanismo de Reacción.

1. INTRODUCCION

Las buenas características dieléctricas del $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), es decir, su elevada constante dieléctrica y bajo factor de disipación, hacen que este material sea un candidato muy prometedor para la fabricación de condensadores cerámicos multicapa. Sin embargo, el PMN puro presenta numerosos problemas tanto durante su síntesis como durante su sinterización, debido a la aparición de fases parásitas con estructura tipo pirocloro pertenecientes al sistema $\text{PbO-Nb}_2\text{O}_5$ que disminuyen sus prestaciones. Debido a estos problemas, se han llevado a cabo numerosos estudios con objeto de clarificar las reacciones que ocurren durante su formación (1-11).

En general, los resultados de los principales estudios coinciden en señalar que cuando se emplea la ruta convencional de mezcla mecánica de óxidos, el primer producto de reacción, formado entre 500° y 600°C , es una fase tipo pirocloro de simetría cúbica $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ (P_3N_2) (1-5). Entre 600° y 700°C , este pirocloro reacciona, en una segunda etapa, con PbO dando lugar, según Inada (1), a la formación de otro pirocloro, en este caso de simetría romboédrica y composición $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (P_2N) o

ABSTRACT.- Study of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ Ceramics obtained by a reaction-sintering mechanism. I: Reaction mechanism.

From dilatometric, differential thermal and thermogravimetric analysis (DTA-TGA) and X-Ray diffraction (XRD) data, reaction $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PZT) perovskite phase formation when prepared by the columbite route has been studied. The effect of heating and cooling rates during the calcination of $[\text{3PbO}+\text{MgNb}_2\text{O}_6+\text{PZT}]$ powder mixtures has also been investigated. Pure perovskite phase 0.9 PMN-0.1 PZT solid solution, with no pyrochlore phase, could be prepared at 800°C for 2 hours. Experimental results show the strong influence of heating and cooling rates on the final reaction products and it can be assumed, in a general manner, that the insertion of Mg^{2+} , Zr^{4+} and Ti^{4+} ions in the structure of a pyrochlore phase, formed by MgNb_2O_6 decomposition, leads to the formation of PMN-PZT solid solution.

KEY WORDS: Relaxor Ferroelectric, Reaction Sintering, Reaction Mechanism.

bien, según Lejeune y Boilot (2) a la formación de una fase pirocloro rica en PbO con simetría cúbica, $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ (P_3N). Bouquin et al. (3) proponen la formación de otra fase pirocloro distinta en este mismo intervalo de temperatura, el $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ (P_5N_2), que tiene simetría romboédrica. Por encima de 700°C , estas diferentes fases tipo pirocloro reaccionan con MgO dando lugar a la fase perovskita de simetría cúbica característica del PMN.

Por el contrario, Swartz y Shrouf (4), proponen que cuando el MgO y Nb_2O_5 se pre-reaccionan para dar el MgNb_2O_6 (columbita), y éste compuesto intermedio reacciona con PbO, el material PMN obtenido no contiene prácticamente fase pirocloro ($\leq 5\%$). Guha y Anderson (7) proponen también la síntesis del PMN puro a través de otro compuesto intermedio, en este caso el pirocloro de simetría cúbica $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, obteniendo también buenos resultados.

Cuando la vía de síntesis empleada es la ruta sol-gel, Chaput et al (11) proponen una nueva secuencia de reacción en la que la inserción progresiva de MgO en la red de un pirocloro de simetría cúbica con vacantes en posición B conduce a la formación de la fase perovskita a aproximadamente 700°C .

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la secuencia de la reacción de formación del PMN en la

composición 0.9 PMN-0.1 PZT mediante el uso del compuesto intermedio MgNb_2O_6 , investigando la influencia de la velocidad de calentamiento y enfriamiento sobre los productos finales de la reacción haciendo uso de diferentes técnicas como son la difracción de Rayos X, el análisis térmico diferencial y termogravimétrico y la dilatometría.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La composición estudiada, $0.9 \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.1 \text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$, a la que se añadió un exceso del 4.1% en peso de PbO, se preparó a partir de PbO (99.8%, Merck), MgNb_2O_6 pre-sintetizada y PZT pre-reaccionado. La preparación de estas muestras de 0.9 PMN-0.1 PZT se realizó en dos etapas: en la primera, el MgNb_2O_6 se preparó por reacción del Nb_2O_5 (99.9%, Fluka) y el MgO (99.9%, Fisher Sci. Co.) a 1000°C durante 4 horas, tras la calcinación, la superficie específica del polvo de columbita, medida mediante BET, era $2.8 \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. En la segunda etapa, la mezcla del PbO y PZT se añadió al polvo de columbita y esta nueva mezcla se molió en atrición durante 2 horas.

El $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ se preparó a través de la coprecipitación de los hidróxidos de los cationes implicados (Pb^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+}) mediante la adición de los tetrabutóxidos de Zr^{4+} y Ti^{4+} a una suspensión de PbO en medio básico (NH_4OH 6N). Después del filtrado y secado del polvo coprecipitado se llevó a cabo su calcinación a 500°C durante 4 horas. El óxido resultante (PZT) tenía una superficie específica de $20 \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

El polvo con las cantidades apropiadas de PbO, MgNb_2O_6 y PZT se empleó para estudiar la reacción de formación de la solución sólida PMN-PZT siguiendo dos tratamientos térmicos diferentes:

a) el polvo se colocó en un pequeño crisol de platino y se situó en un horno precalentado a la temperatura deseada. Después de someter las muestras a las diferentes temperaturas de reacción, éstas se enfriaron bruscamente en aire.

b) el crisol de platino que contenía el polvo se sometió a las diferentes temperaturas de reacción siguiendo un tratamiento térmico controlado, con una velocidad de calentamiento de $240^\circ\text{C}/\text{hora}$ y enfriamiento según la inercia del horno.

Ambos tratamientos térmicos se llevaron a cabo en aire a una temperatura fija en el intervalo comprendido entre 600° y 800°C .

La proporción relativa de fases presentes en los productos de reacción se determinó mediante difracción de Rayos X (Siemens D5000 Diffraktometer, radiación CuK_α , 50 kV, 30 mA). A pesar de que el sistema $\text{PbO}-\text{MgO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ es muy complicado (12), las diferentes fases obtenidas durante la formación del PMN se caracterizaron por tener buena simetría, por lo que la intensidad de sus líneas de difracción características pudo usarse para hacer una estimación del avance de la reacción. Para calcular la proporción relativa de las diferentes fases presentes se empleó la expresión.

$$X_i = k \frac{I_i}{I_{i0}}$$

donde

X_i = proporción relativa de la fase i,

I_i = intensidad de la línea de difracción de la fase i en el producto de reacción,

I_{i0} = intensidad de la misma línea de difracción en el producto puro

k = constante,

usándose las siguientes líneas de difracción: (110) para el PbO, (113) para el MgNb_2O_6 , (222) para la fase pirocloro y (110) para la fase perovskita.

Además, para conocer el primer producto de reacción aparecido durante la formación del PMN se emplearon dos técnicas complementarias: el análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG, Mettler TA-200) en aire, utilizando Al_2O_3 como material de referencia y una velocidad de calentamiento de $6^\circ\text{C}/\text{min}$ y dilatometría (Adamel Lhomargy DI-24) con una velocidad de calentamiento de $300^\circ\text{C}/\text{hora}$.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Análisis Térmico Diferencial

La fig. 1 muestra las curvas de ATD-TG obtenidas para la mezcla [$3\text{PbO}-\text{MgNb}_2\text{O}_6$ -PZT]. El pico endotérmico observado a 110°C se atribuye a la pérdida del agua residual presente, y el efecto exotérmico a $\sim 160^\circ\text{C}$

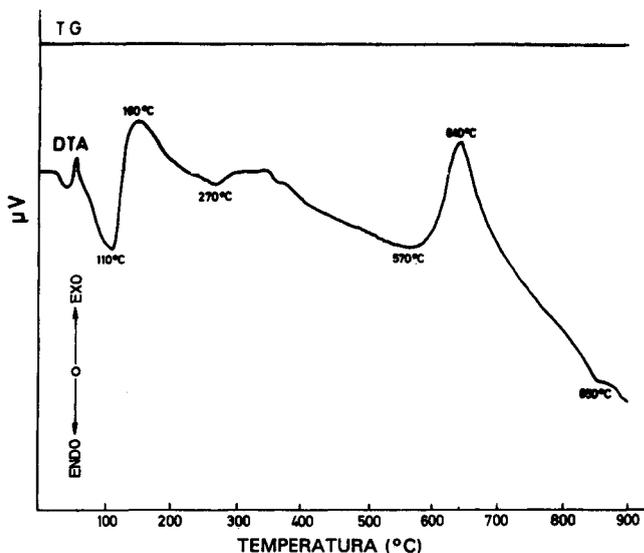


Fig. 1. Curvas ATD-TG de la mezcla [$3\text{PbO}-\text{MgNb}_2\text{O}_6$ -PZT] a una velocidad de calentamiento constante de $6^\circ\text{C}/\text{min}$

se debe a la combustión del disolvente orgánico residual. El pequeño pico exotérmico que aparece a 280°C puede deberse a la eliminación de algunos grupos hidroxilo presentes en el polvo. Entre 340° y 600°C , se produce un amplio efecto endotérmico que se atribuye a la reacción del PbO con el MgNb_2O_6 . Posteriormente, a $\sim 600^\circ\text{C}$, dicha reacción endotérmica ha terminado y aparece un pico exotérmico, entre 600° y 700°C , asociado con la formación de una fase pirocloro. Por encima de esta temperatura tiene lugar otro nuevo proceso endotérmico, atribuido en este caso a la formación de la fase perovskita, y que, aparentemente, finaliza a 850°C .

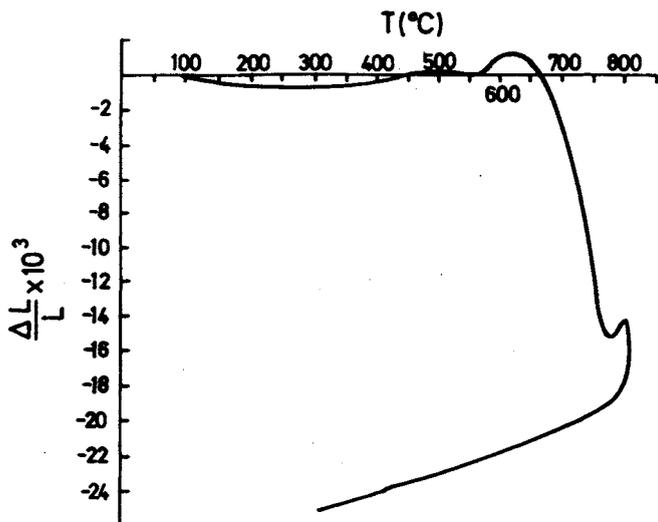


Fig. 2. Curva de dilatometría de la mezcla $[3\text{PbO-MgNb}_2\text{O}_6\text{-PZT}]$ a una velocidad de calentamiento constante de 5°C/min .

3.2. Dilatometría

La fig. 2 muestra la curva del estudio dilatométrico llevado a cabo sobre una pastilla obtenida por prensado isostático de la mezcla $[3\text{PbO-MgNb}_2\text{O}_6\text{-PZT}]$. En ella puede observarse una fuerte dilatación de la muestra entre 400° y 620°C , seguida de una intensa contracción entre 630° y 750°C . Por encima de esta temperatura, parece estar presente una nueva etapa de dilatación.

3.3. Difracción de Rayos X

Como se ha mencionado anteriormente, el análisis cuantitativo de la proporción relativa de fases presente durante la formación de la solución sólida PMN-PZT es relativamente difícil de obtener. En cualquier caso, pudo hacerse una estimación semicuantitativa de esta proporción relativa de fases en función de la temperatura, mostrando la fuerte influencia de la velocidad de calentamiento y enfriamiento sobre los productos de reacción formados durante la calcinación de la mezcla $[3\text{PbO-MgNb}_2\text{O}_6\text{-PZT}]$ empleada en la síntesis de la solución sólida PMN-PZT. Tras estos resultados, puede proponerse un nuevo mecanismo de reacción, que depende del tratamiento térmico, durante la formación de dicha solución sólida entre 600° y 800°C cuando se emplea MgNb_2O_6 como producto de partida:

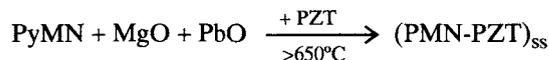
3.3.1. A PARTIR DE LAS MUESTRAS ENFRIADAS BRUSCAMENTE EN AIRE

Experimentos preliminares llevados a cabo sobre un polvo de composición 0.9 PMN y 0.1 PZT (PZ/PT = 40/60) (12) mostraron que tras su calentamiento a 600°C durante 4 horas no se producía ninguna reacción. A medida que la temperatura aumentaba se produjeron varios hechos muy importantes entre 600° y 700°C . En ese intervalo de temperatura tan corto, la reacción progresa, en una primera etapa, en los contactos intergranulares $\text{PbO-MgNb}_2\text{O}_6$, de acuerdo con la siguiente reacción:



en la cual la estructura octaédrica de oxígenos presente en la columbita se rompe con la formación de una fase pirocloro (P_3N ó P_2N) naciente y MgO libre muy activo y al aumentar la temperatura, este MgO se inserta rápidamente en la estructura de dicha fase pirocloro. Si esto es así, entonces la fase pirocloro formada podría ser P_3N , ya que ésta posee una subred B octaédrica parcialmente vacante, lo que facilitaría la inserción de los iones Mg^{2+} . En este proceso, la fase pirocloro P_3N se nuclea continuamente y reacciona, de manera simultánea, con el MgO , dando lugar a la formación de una nueva fase pirocloro PyMN. El parámetro de red de la fase pirocloro disminuye desde $a=1.072\pm 0.005$ nm a temperatura ambiente, hasta $a=1.060\pm 0.005$ nm a 800°C . Si se asume que la fase PyMN se forma por inserción de los iones Mg^{2+} en la estructura del P_3N ó $\text{Pb}_2\text{Nb}_{1.33}\text{O}_{5.33}$ (vacantes en posición B), entonces el parámetro de red a 800°C corresponde a la inserción de un 25% en peso de MgO , dando lugar a una composición para la nueva fase pirocloro, PyMN, aproximadamente igual a $\text{Pb}_3(\text{Mg}_{0.17}\text{Nb}_{1.33})\text{O}_{5.50}$. Esta composición contrasta tanto con la propuesta recientemente por Chaput et al (11): $\text{Pb}_2(\text{Mg}_x\text{Nb}_{1.33})\text{O}_{5.33+x}$ con $0 < x < 0.66$ y un parámetro de red $a=1.062$ nm, como con la propuesta por Shrouf y Swartz (13): $\text{Pb}_{1.83}(\text{Mg}_{0.39}\text{Nb}_{1.71})\text{O}_{6.39}$ y un parámetro de red $a=1.059$ nm. De estos resultados, puede asumirse que los distintos parámetros de red y las distintas composiciones sugeridas están relacionadas con distintas cantidades de MgO insertadas en la estructura del pirocloro, en función de la temperatura empleada durante la experimentación.

La reacción anterior tiene lugar hasta $\sim 700^\circ\text{C}$, formándose más del 60-70% de la fase pirocloro PyMN (fig. 3 A). Justo por debajo de 700°C y antes de que se complete la formación del PyMN, comienza a aparecer una nueva fase: la perovskita correspondiente a la solución sólida PMN-PZT. Esta última reacción tiene lugar en una segunda etapa y de manera simultánea por encima de 650°C , mediante la difusión de parte del PbO , MgO y PZT en la red del PyMN, dando lugar a la formación de la solución sólida, de acuerdo con la siguiente reacción:



A temperatura $>700^\circ\text{C}$, la formación de la fase perovskita se completa casi totalmente. Esta afirmación se apoya en el hecho de que la intensidad de las líneas de difracción correspondientes al PbO , MgNb_2O_6 residual y PyMN disminuyen fuertemente, mientras que la correspondiente a la de la solución sólida PMN-PZT aumenta (fig. 3B).

Parece probable que la difusión de los iones Mg^{2+} en la superficie del PyMN conduce a la formación de una delgada película de PyMN saturada en MgO , que actúa como soporte de la formación de la solución sólida PMN-PZT.

De todas maneras, hay que tener en cuenta que la formación de la perovskita PMN no se completa a 800°C ya que una cierta cantidad de fase pirocloro (8-10%) coexiste con ella incluso por encima de esa temperatura, por lo que parece probable que la velocidad de difusión de los iones Mg^{2+} en la red del PyMN puede ser el factor

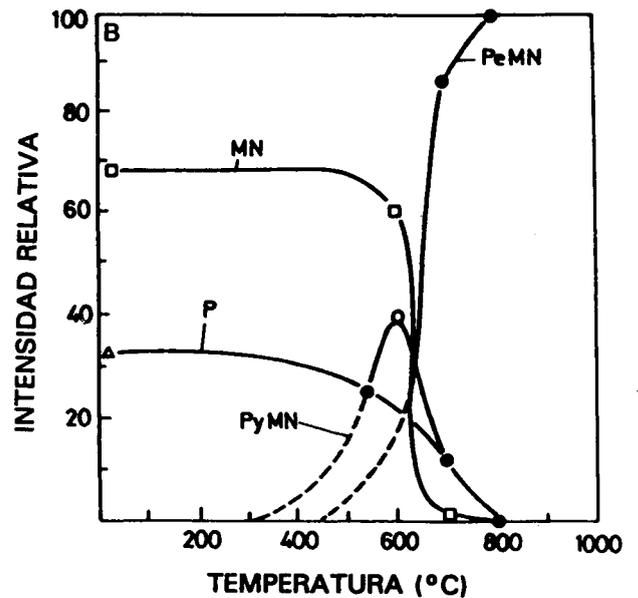
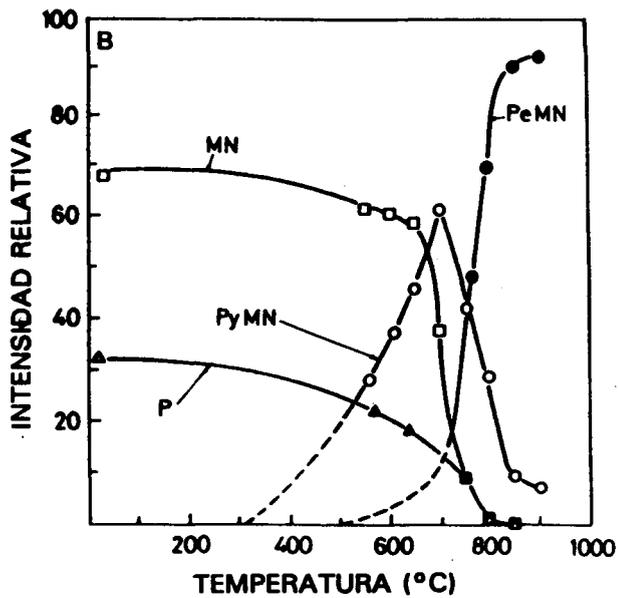
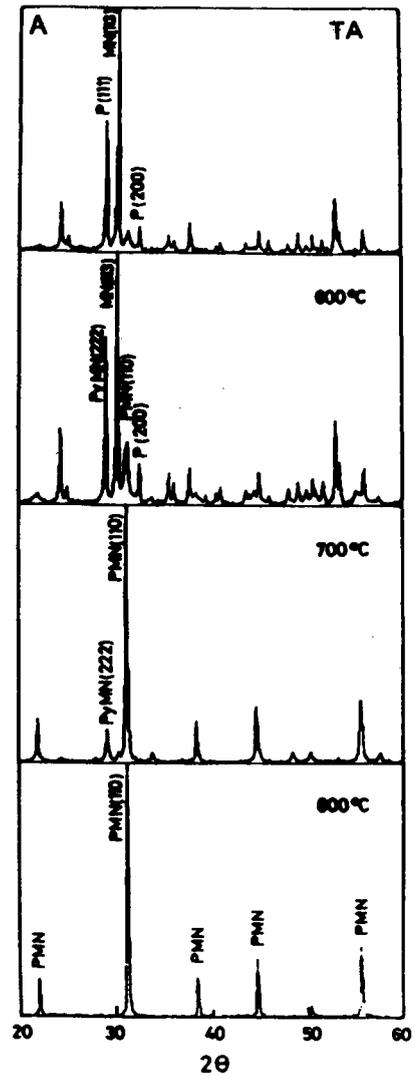
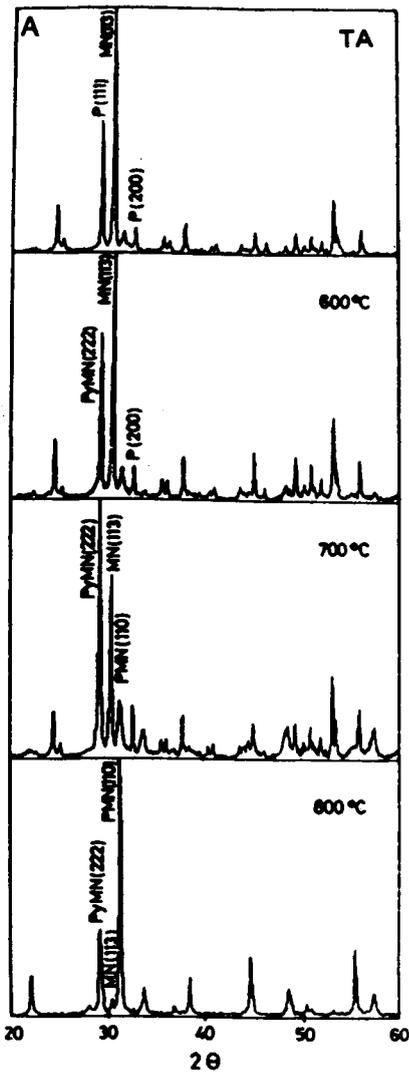


Fig. 3. Resultados de DRX de A) mezcla $[3\text{PbO-MgNb}_2\text{O}_6\text{-PZT}]$ enfriada bruscamente en aire desde las temperaturas indicadas y B) proporción relativa de fases en función de la temperatura.

Fig. 4. Resultados de DRX de A) mezcla $[3\text{PbO-MgNb}_2\text{O}_6\text{-PZT}]$ sometida a un tratamiento térmico a velocidad de calentamiento-enfriamiento controlado y B) proporción relativa de fases en función de la temperatura.

que controla la velocidad de formación de la solución sólida PMN-PZT. Aparentemente, el PZT interviene únicamente cuando la temperatura es mayor de 700°C (12).

3.3.2. A PARTIR DE LAS MUESTRAS TRATADAS CON VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO CONTROLADO

Como puede verse en las figs. 4A y 4B, la fase perovskita es el principal producto de reacción formado en este caso cuando la temperatura fue superior a 600°C. Además, la formación de la solución sólida PMN-PZT era completa a 800°C, no detectándose claramente ningún otro producto de reacción. De todas maneras, de acuerdo con los datos de ATD (fig. 1) tiene lugar un proceso exotérmico, entre 600° y 700°C, que puede asociarse con la formación de una fase pirocloro. Por ello, parece que la aparición de esta fase pirocloro se produce paralelamente a la inserción de MgO y PZT en su estructura para dar la solución sólida PMN-PZT, y que esta última reacción tiene lugar a mayor velocidad que la primera, siendo el PyMN y el PMN los dos productos principales de reacción hasta 600°C, mientras que entre esta temperatura y 700°C, la formación de la perovskita se completa casi totalmente, aunque aún coexiste con ella una pequeña cantidad de fase pirocloro ($\leq 4\%$) (fig. 4B). A 800°C, la solución sólida con estructura de perovskita es la única fase presente. Por otro lado, la formación de la solución sólida PMN-PZT en el tratamiento térmico (b) tiene lugar a mayor velocidad que en el tratamiento térmico (a).

Combinando los resultados anteriores de DRX, obtenidos entre 600° y 800°C, con los de las curvas de ATD y dilatación, puede asumirse que el mecanismo de reacción de la formación de la fase perovskita PMN está dominado por la formación de una fase pirocloro que actúa como núcleo para la formación de la solución sólida PMN-PZT, dado que la fase pirocloro $\text{P}_3\text{N}(\text{Pb}_2\text{Nb}_{1.33}\text{O}_{5.33})$ se nuclea durante la descomposición del MgNb_2O_6 por reacción con el PbO (proceso endotérmico entre 350° y 600°C, fig. 1 y dilatación de la muestra en el mismo intervalo de temperatura, fig. 2). Cuando dicha reacción endotérmica, que no se ha encontrado recogida anteriormente en la literatura, se completa, comienza un proceso exotérmico cuyo máximo se sitúa en 650°C, coincidiendo plenamente con los datos de DRX (fig. 3B) y que se relaciona también con la fuerte contracción de la muestra en el mismo intervalo de temperatura (fig. 2). En este intervalo de temperatura se produce la formación de la fase pirocloro y la inserción simultánea de los iones Mg^{2+} , dando lugar a la formación de la fase PyMN. Tras esta etapa, la difusión completa de los iones Mg^{2+} , Zr^{4+} y Ti^{4+} en la estructura del pirocloro ternario da lugar a la formación de la fase perovskita, hecho que viene apoyado por el nuevo proceso endotérmico observado a partir de 700°C y por los datos obtenidos mediante DRX.

4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados experimentales descritos anteriormente, puede concluirse que el mecanismo de

reacción durante la formación de la perovskita PMN-PZT, entre 600° y 800°C, varía fuertemente con la velocidad de calentamiento y enfriamiento empleada durante la calcinación de la mezcla $[\text{3PbO-MgNb}_2\text{O}_6\text{-PZT}]$. La fase perovskita 0.9 PMN-0.1 PZT totalmente pura pudo prepararse a 800°C durante 2 horas usando el tratamiento térmico controlado (b). Dependiendo de la velocidad de calentamiento-enfriamiento empleada en la calcinación de la mezcla anterior, el mecanismo de reacción de la formación de la perovskita PMN-PZT podría estar o no dominado por la formación de una fase pirocloro de composición $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ (P_3N). Combinando los datos de dilatación, ATD y DRX, el mecanismo de reacción de la formación del $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ podría dividirse en tres etapas: la primera de ellas, la descomposición del MgNb_2O_6 por reacción con el PbO, entre 350° y 600°C, la segunda, la formación de una fase pirocloro de composición aproximada $\text{Pb}_2(\text{Mg}_{0.17}\text{Nb}_{1.33})\text{O}_{5.50}$ (PyMN) a 650°C y, la tercera, la formación de la solución sólida PMN-PZT con estructura de perovskita, por reacción del PyMN con MgO y PZT por encima de 650°C.

5. AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) bajo el proyecto MAT-91-597.

6. BIBLIOGRAFIA

1. INADA, M.: Analysis of the Formation Process of the Piezoelectric PCM Ceramics. *Natl. Tech. Rep.* (Mitsubishi Elect. Ind. Co.), 27 (1977), 1, 95-102.
2. LEJEUNE, M. Y BOILOT, J. P.: Formation Mechanism and Ceramic Process of the Ferroelectric Perovskites: $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. *Ceram. Int.* 8 (1982), 3, 99-104.
3. BOUQUIN, O.; LEJEUNE, M. Y BOILOT, J. P.: Formation of the Perovskite in the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ System. *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991), 5, 1152-56.
4. SWARTZ, S.L. Y SHROUT, T. R.: Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate. *Mat. Res. Bull.* 17 (1982), 1245-50.
5. DAMBEKALNE, M.; STEMBERG, A. Y BRANTE, I.: Production of Complex Lead-Containing Niobates: Transparent Ferroelectric Ceramics. *Ferroelectrics* 69 (1986), 21-31.
6. DAMBEKALNE, M.; BRANTE, I. Y STEMBERG, A.: The Formation Process of Complex Lead-Containing Niobates. *Ferroelectrics* 90 (1989), 1-14.
7. GUHA, J. P. Y ANDERSON, H. U.: Preparation of Perovskite $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ using $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ and MgO. *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986), 11, c-287-c-288.
8. SHROUT, T. R. Y HALLIYAL, A.: Preparation of Lead based Ferroelectric Relaxors for Capacitors. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 66 (1987), 4, 704-11.
9. ANDERSON, H. U.; PENNEL, M. J. Y GUHA, J. P.: Polymeric Synthesis of Lead Magnesium Niobate Powders. *Adv. in Ceramics* 21 (1987), 91-98.

10. RAVINDRANATHAN, P.; KOMARNELI, S.; BHALLA, A. S.; ROY, R. Y CROSS, L. E.: Sol-Gel Processing of Lead Magnesium Niobate (PMN) Powder and its Characterization. *Ceramic Transactions: Ceramic Powder Science*, 1 (1988), 182-89.
11. CHAPUT, F.; BOILOT, J. P.; LEJEUNE, M.; PAPIERNIK, R. Y HUBERT-PFALZGRAF, L. G.: Low Temperature Route to Lead Magnesium Niobate. *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989), 8, 1355-57.
12. VILLEGAS, M.: Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. Febrero 1993.
13. SHROUT, T. R. Y SWARTZ, S. L.: Dielectric Properties of Pyrochlore Lead Magnesium Niobate. *Mat. Res. Bull.* 18 (1983), 663-67.



QUALICOR 94

Castellón / ESPAÑA

III World Congress On Ceramic Tile Quality