

SUR UN DILATOMETRE-CONDUCTIMETRE POUR L'ETUDE  
DES TRANSFORMATIONS EN PHASE SOLIDE  
A HAUTE TEMPERATURE

M. DUCLOT et CH. DÉPORTES

*Groupe de Recherches «Electrochimie des Solides», Laboratoire  
d'Étude des Réactions Chimiques et Electrochimiques Minérales, Grenoble, France*

(Reçu le 3 juin 1969)

The apparatus described produces the change of both thermal expansion and electrical conductivity as a function of temperature, simultaneously, in the temperature range between 20°—1550°. Two examples are given: *i*) study of the monoclinic-quadratic transformation of a zirconia sample [comp.  $(\text{ZrO}_2)_{0.95}(\text{CaO})_{0.05}$ ], *ii*) study of an order-desorder transformation on a sample composed of  $(\text{HfO}_2)_{0.94}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.16}$ .

### Introduction

L'étude des transformations et réactions dans l'état solide à haute température fait appel à des méthodes expérimentales actuellement classiques: thermogravimétrie, diffraction de rayons X (chambre haute température), analyse thermique différentielle, dilatométrie, etc.

Les renseignements fournis par une seule étude sont souvent insuffisants et il est généralement nécessaire d'analyser un même phénomène par différentes méthodes expérimentales. Dans ce cas une technique très intéressante consiste à réaliser simultanément différentes études sur un même échantillon.

Il existe déjà sur le marché quelques appareils qui répondent à cet objectif en permettant d'associer notamment la thermogravimétrie et l'analyse thermique différentielle.

Un dispositif permettant l'association de l'ATD et de la diffraction X a été réalisé par Watelle et coll. [1]. L'adjonction d'un dispositif de manométrie vient d'être réalisé [2].

Récemment Millet et coll. [3] ont étudié la réduction de la zircone stabilisé à haute température par électrolyse sous argon en mettant en œuvre un dispositif permettant de suivre la variation de poids d'un échantillon parcouru par un courant continu.

On peut prévoir que ce genre de technique sera appelé à se développer dans les prochaines années, au fur et à mesure que se multiplient les études physico-chimiques à haute température consacrées aux composés solides.

Dans le cadre de recherches consacrées aux oxydes électrolytes solides pour piles à combustible haute température, nous avons été amenés à mettre au point un dispositif permettant de suivre simultanément la dilatation thermique et la conductivité électrique totale d'un même échantillon.

Comme A. M. Anthony [4] l'a déjà fait remarquer, la dilatation et la conductimétrie sont deux méthodes expérimentales qui se complètent remarquablement bien pour l'étude des transformations de phase dans l'état solide (transformations allotropiques ou transformations ordre-désordre).

Ceci est particulièrement net dans le cas des oxydes céramiques dans lesquels la conductivité électrique (quelle que soit sa nature, électronique ou ionique) apparaît très sensible aux dispositions relatives des différents éléments de structure du cristal.

Après avoir décrit et présenté les caractéristiques du dilatomètre-conductimètre que nous avons mis au point, nous illustrerons les possibilités de cet appareil par quelques résultats obtenus dans l'étude de transformation de phase dans les systèmes binaires d'oxydes  $ZrO_2-CaO$  et  $HfO_2-Y_2O_3$ .

### Description du dilatomètre-conductimètre

Ce dispositif a été réalisé par adjonction d'un système de mesure de conductivité électrique des échantillons sur un ensemble dilatométrique commercial.\* Dans cet appareil, d'autres modifications ont également été apportées afin d'en améliorer le fonctionnement aux grandes sensibilités.

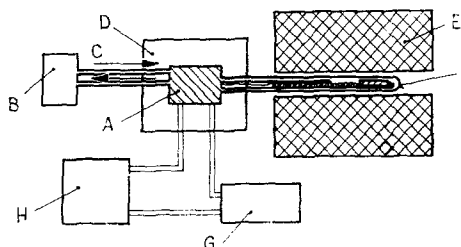


Fig. 1. Schéma de principe de l'appareil. A: tête de mesure; B: ultra-thermostat; C: eau; D: enceinte thermostatée; E: four programmé; F: porte-échantillon; G: impédance-mètre; H: enregistreur

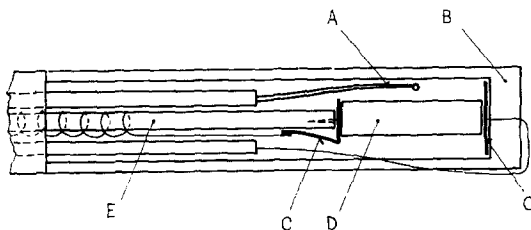


Fig. 2. Détail du porte-échantillon (vue de dessus). A: thermocouple; H: support ( $Al_2O_3$ ); C: amenées de courant (Pt); D: échantillon; E: poussoir ( $Al_2O_3$ )

\* Dilatomètre électronique NETZSCH 1550 °C.

La différence de dilatation entre l'échantillon et le porte-échantillon en alumine est détectée par le déplacement d'un induit (noyau de ferrite) dans une self. Le signal électrique est transmis par une fréquence porteuse puis amplifié et transcrit par un enregistreur à six voies.

Les figures 1 et 2 donnent le schéma de principe du dispositif modifié et le détail du porte-échantillon.

#### A — Adjonction du dispositif de mesure de conductivité

La principale difficulté était de ne pas perturber les mesures dilatométriques. Ceci a été obtenu de la manière suivante: l'échantillon est placé entre deux plaques minces de platine. Les coefficients de dilatation du platine ( $0.96 \cdot 10^{-5}$  cm/cm °C à 1000°) et de l'alumine ( $0.90 \cdot 10^{-5}$  cm/cm °C à 1000°) étant voisins il en résulte une influence négligeable sur les mesures. La plaque disposée à l'extrémité du porte-échantillon est fixe. L'autre plaque est solidaire du poussoir. Les amenées de courant sont constituées par des fils de platine-rhodié (PtRh 10% de diamètre 4/10). L'amenée de courant à la plaque solidaire du poussoir est constituée par un long ressort dont l'élasticité et la plasticité à haute température sont suffisantes pour ne pas perturber les déplacements du poussoir.

Les mesures de conductivité électrique sont effectuées en courant alternatif (fréquence choisie:  $10^4$  Hz) à l'aide d'un impédancemètre-phasemètre\* à lecture directe. La résistance électrique est enregistrée sur l'une des six voies de l'enregistreur prévu sur le dilatomètre en même temps que la dilatation et la température.

#### B — Autres modifications

Afin d'améliorer le fonctionnement du dilatomètre lorsqu'il est utilisé à sa sensibilité maximale nous avons été conduits à lui apporter deux modifications:

a) — Le refroidissement des pièces métalliques de la «tête de mesure» a été amélioré en utilisant une circulation d'eau en circuit fermé, la température de l'eau étant régulée au  $1/10^\circ$  près à l'aide d'un ultrathermostat.

b) — L'ensemble de la partie froide de la tête de mesure a été elle-même disposée à l'intérieur d'une enceinte thermostatée (au degré près) au voisinage de la température ambiante.

#### C — Performances de l'appareil

Mesures de dilatation: les modifications apportées à l'appareil permettent d'utiliser complètement la sensibilité maximale prévue ( $1.6 \cdot 10^{-3}$  mm pour une largeur d'enregistrement de un centimètre).

En pratique pour des échantillons d'une longueur de l'ordre du centimètre présentant un coefficient de dilatation de  $10^{-5}$  cm/cm °C, la précision et la reproducti-

\* Electronique Appliquée Type ANBF 1D.

bilité des valeurs obtenues pour ce coefficient de dilatation sont au moins égales à 1 %.

*Remarque: L'étalonnage de l'appareil doit être effectué avec un échantillon d'alumine frittée de même origine que le porte-échantillon d'alumine.*

Mesures de conductivité: le but recherché étant l'étude des variations de conductivité plutôt que la mesure précise de cette dernière, nous n'avons pas cherché à obtenir une précision particulière. Toutefois la comparaison des résultats obtenus avec ceux de la littérature montre un accord satisfaisant.

Les caractéristiques de l'impédancemètre utilisé interdisent pratiquement l'enregistrement électrique de la résistance lorsque celle-ci devient supérieure à 15 000  $\Omega$ .

### Exemples d'application

Les études suivantes ont été effectuées sur des échantillons préparés au laboratoire. Les techniques générales utilisées et les conditions de préparation ont été publiées par ailleurs [5, 6].

Dans tous les cas les échantillons sont obtenus par mélange de poudres d'oxyde, pressage à froid et frittage à 1850° en atmosphère oxydante pendant trois heures environ.

#### *Transformation monoclinique $\rightleftharpoons$ quadratique dans le système $ZrO_2-CaO$*

Il est bien connu [7, 8] que la zirconne  $ZrO_2$  pure est monoclinique à basse température et quadratique à haute température et que la transformation de type

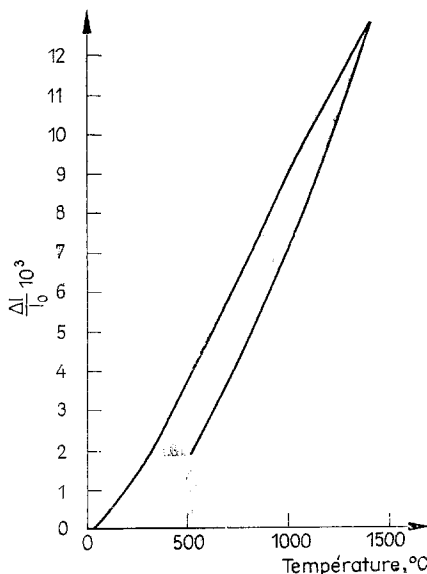


Fig. 3. Dilatation thermique d'un échantillon de composition  $(ZrO_2)_{0.975}(CaO)_{0.125}$

martensitique s'accompagne d'une importante anomalie dilatométrique, se situe aux environs de 1100°.

L'addition d'oxyde de calcium CaO en quantité suffisante (12.5% CaO environ) permet d'obtenir une structure cubique face centrée type fluorite.

Pour une teneur inférieure en CaO les deux phases monocliniques et fluoritiques coexistent à basse température. La température de transformation de la phase monoclinique varie avec la composition.

L'échantillon  $(ZrO_2)_{0.875}(CaO)_{0.125}$  parfaitement fluoritique, ne présente aucun accident ni en dilatation, ni en conductivité électrique (fig. 3-4).

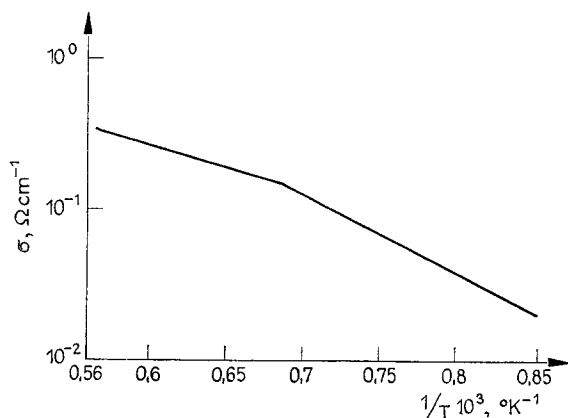


Fig. 4. Conductivité électrique d'un échantillon de composition  $(ZrO_2)_{0.875}(CaO)_{0.125}$  (mesure effectuée sous air)

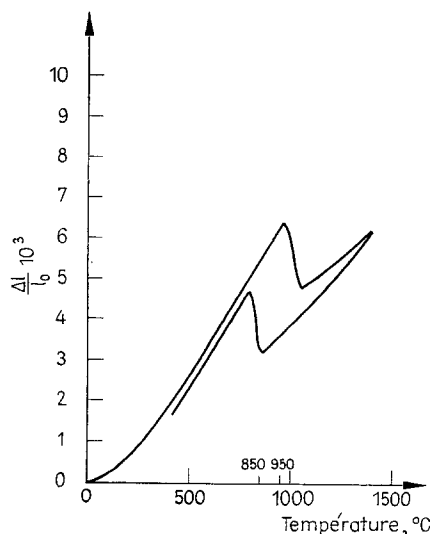


Fig. 5. Dilatation thermique d'un échantillon de composition  $(ZrO_2)_{0.95}(CaO)_{0.05}$

Les figures 5–6 montrent que l'échantillon  $(\text{ZrO}_2)_{0.95}(\text{CaO})_{0.05}$  présente la transition monoclinique  $\rightleftharpoons$  quadratique vers  $960^\circ$  à la montée en température et vers  $850^\circ$  à la descente. Il est à remarquer que les mesures de conductivité et de dilatation sont en parfait accord.

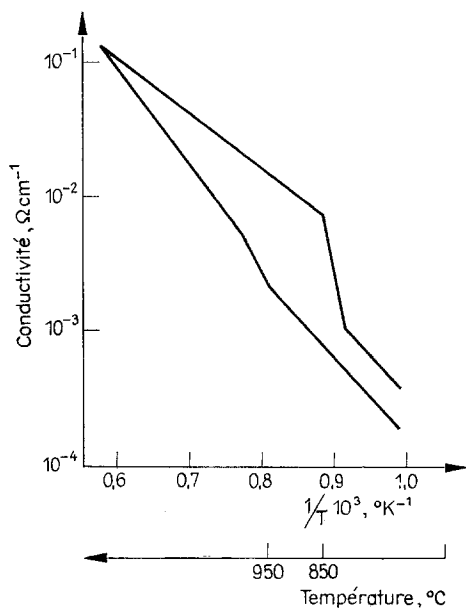


Fig. 6. Conductivité électrique d'un échantillon de composition  $(\text{ZrO}_2)_{0.95}(\text{CaO})_{0.05}$  (mesure effectuée sous air)

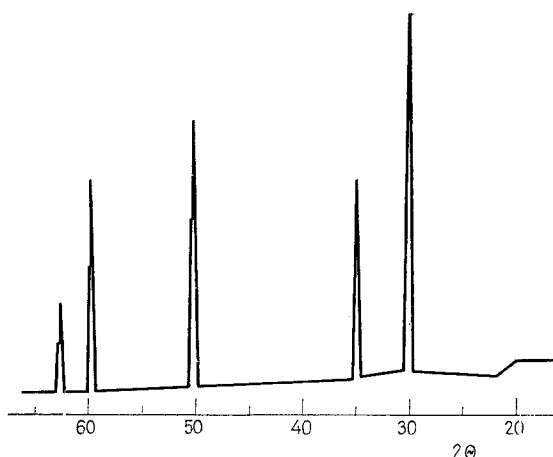


Fig. 7. Diffractogramme X d'un échantillon de composition  $(\text{HfO}_2)_{0.84}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.16}$  désordonné

*Transformation ordre-désordre dans le système  $HfO_2 - Y_2O_3$*

Un échantillon de composition correspondant à la formule  $(HfO_2)_{0.84}(Y_2O_3)_{0.16}$  obtenu après frittage à  $1850^\circ$  et refroidissement présente la structure fluoritique (fig. 7).

Le paramètre cristallin\* est :  $a = (5.134 \pm 0.001) \text{ \AA}$ .

En chauffant un échantillon pendant trois semaines à  $1200^\circ$  puis en le refroidissant on constate l'apparition de raies supplémentaires (fig. 8). Ces raies

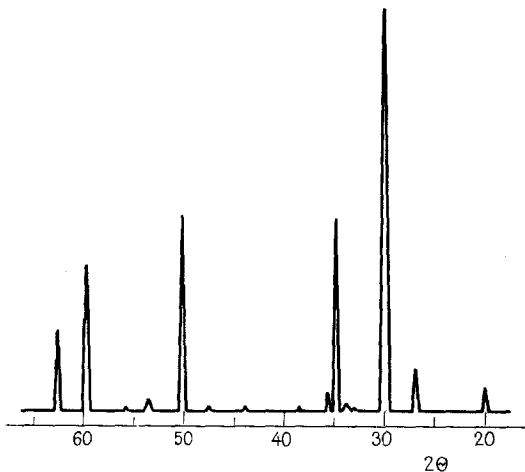


Fig. 8. Diffractogramme X d'un échantillon de composition  $(HfO_2)_{0.84}(Y_2O_3)_{0.16}$  ordonné

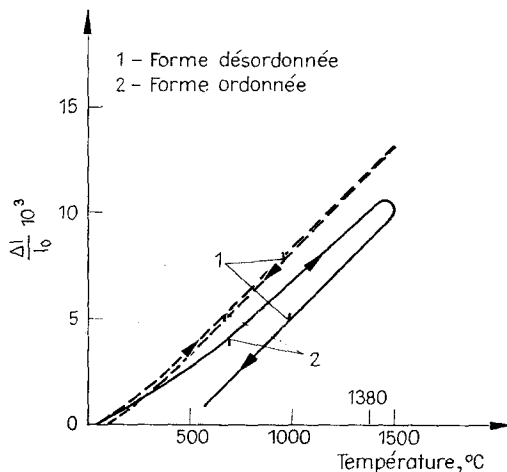


Fig. 9. Dilatation thermique d'un échantillon de composition  $(HfO_2)_{0.84}(Y_2O_3)_{0.16}$  ordonné et désordonné. Vitesse de chauffage  $120^\circ/h$

\* Les diffractogrammes X ont été effectués par M. CAILLET à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1050-25.

disparaissent à nouveau par chauffage à plus haute température ce qui confirme l'existence d'une surstructure.

L'étude au dilatomètre-conductimètre (fig. 9 et 10) d'un échantillon préalablement ordonné, nous a permis de mesurer la température critique  $T_c = 1380^\circ \text{C}$ . Cette température  $T_c$  se manifeste sur la courbe de conductivité électrique pa.

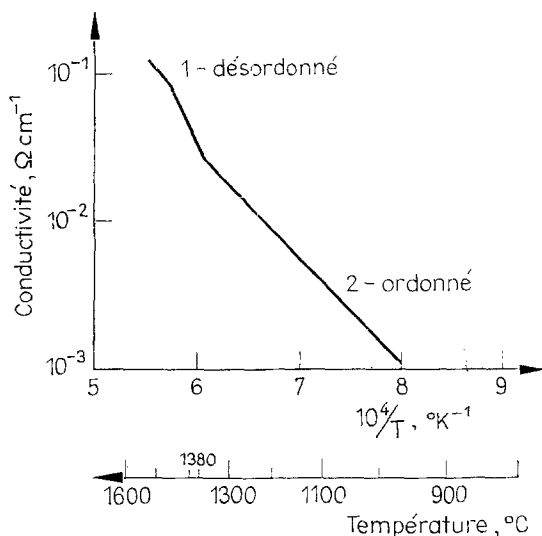


Fig. 10. Conductivité électrique d'un échantillon de composition  $(\text{HfO}_2)_{0.84}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.16}$  (mesure effectuée sous air)

une brusque augmentation de la conductivité lorsque la phase se désordonne.

On constate également une différence notable entre le coefficient de dilatation de la phase ordonnée et celui de la phase désordonnée (fig. 9):

$$\begin{aligned} \alpha_{1000^\circ} \text{ ordonné} &= 0.80 \cdot 10^{-5} \text{ cm (cm } ^\circ\text{C)}^{-1} \\ \alpha_{1000^\circ} \text{ désordonné} &= 0.95 \cdot 10^{-5} \text{ cm (cm } ^\circ\text{C)}^{-1} \end{aligned}$$

L'étude détaillée du système  $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  dans la zone de 0 à 30% en  $\text{Y}_2\text{O}_3$  fera l'objet d'une publication ultérieure.

### Conclusions

La réalisation d'un dispositif permettant d'enregistrer simultanément la dilatation thermique et la résistance électrique d'un échantillon nous a permis de vérifier expérimentalement l'intérêt du couplage conductimétrie-dilatométrie pour l'étude des transformations à l'état solide.



Il est à remarquer que la méthode de diffraction X à haute température est très utile pour l'examen des phases présentes de part et d'autres des points de transformation.

Mais en ce qui concerne la détermination des températures de transition d'une part et l'influence des vitesses de chauffage et de refroidissement sur la cinétique des transformations, elle s'avère peu adaptée (dans l'état actuel de la technique).

En outre l'apparition ou la disparition d'une phase en proportion faible dans un système hétérogène n'est pas détectable.

Enfin, dans l'étude des transformations ordre-désordre, la similitude des facteurs de structure des atomes participant à la transformation rend souvent difficile et quelquefois strictement impossible la détection des raies de surstructure.

Dans ce dernier cas l'étude par dilato-conductimétrie s'avère particulièrement utile.

### Bibliographie

1. P. BARRET, N. GÉRARD, G. WATELLE: Bull. Soc. Chim. France, n° 8 (1969) 3172.
2. N. GÉRARD, M. LALLEMANT, G. WATELLE: Compt. Rend. Acad. Sc. Paris, 267 (1967) 1679.
3. J. MILLET, M. JACQUIN, M. GUILLLOU: Compt. Rend. Acad. Sc. Paris, 264 (C), (1967) 2202.
4. A. M. ANTHONY, F. CABANNES, J. RENON: Ann. Phys., 9 (1964) 1.
5. J. BESSON, C. DÉPORTES, G. ROBERT: Compt. Rend. Acad. Sc. Paris, 262 (1966) 527.
6. M. CAILLET, C. DÉPORTES, G. ROBERT, G. VALLIER, G. VITTER: Rev. Int. Htes Temp. et Réfract., 5 (1968) 173.
7. C. DELAMARRE: Silicates Industriels, 1966, 345.
8. A. GUILLOT, A. M. ANTHONY: Rev. Int. Htes Temps. et Réfract., 1 (1964) 325.

RÉSUMÉ. — On décrit un appareil permettant les mesures simultanées de la dilatation et de la conductivité électrique pour des températures comprises entre 20° C et 1550° C. On donne deux exemples d'application:

— étude de la transformation monoclinique-quadratique sur un échantillon de composition  $(\text{ZrO}_2)_{0.95}(\text{CaO})_{0.05}$ ,

— étude d'une transformation ordre-désordre sur un échantillon de composition  $\text{HfO}_2)_{0.84}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.16}$ .

ZUSAMMENFASSUNG. — Es wird ein Apparat beschrieben der die gleichzeitige Messung von Dilatation und elektrischer Leitfähigkeit im Temperaturgebiet von 20 bis 1550° gestattet. Es werden zwei Anwendungsbeispiele gegeben: Untersuchung der Umwandlung der monoklinen in die kubische Form des  $(\text{ZrO}_2)_{0.95}(\text{CaO})_{0.05}$  und die Umwandlung einer Probe der Zusammensetzung  $(\text{HfO}_2)_{0.84}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.16}$  von geordneter Form in die Amorphe.

Резюме. — Описан прибор, одновременно измеряющий изменение теплового расширения и электропроводности в зависимости от температуры в области 20°—1550°. Приведено два примера: — изучение моноклинно-тетрагонального превращения образца циркония, состав которого  $[(\text{ZrO}_2)_{0.95}(\text{CaO})_{0.05}]$ ; — изучение упорядоченно-неупорядоченного превращения образца, состав которого  $[(\text{HfO}_2)_{0.84}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.16}]$ .