

Etude calorimétrique et dilatométrique sous pression des transitions de phase de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,965}\text{Ti}_{0,035})\text{O}_3$ dope

A. PELOURSON, P. GONNARD, ET M. TROCCAZ

Laboratoire de Génie Electrique et Ferroélectricité, Bâtiment 504, INSA, 69621 Villeurbanne, France

Received January 11, 1982; in revised form March 18, 1982

Le diagramme de phase température–pression du matériau a été établi par des mesures calorimétriques. Suivant la pression le matériau présente en montée de température une succession de phases: antiferroélectrique, ferroélectrique, paraélectrique, ou antiferroélectrique, antiferroélectrique, paraélectrique. Les chaleurs latentes de ces transitions sont mesurées et comparées aux valeurs calculées par la relation de Clapeyron. Les écarts observés pour certaines transitions sont interprétés.

The pressure–temperature phase diagram of the solid solution is drawn by calorimetric measurements. With temperature increasing the observed phase transitions are, according to the pressure: antiferroelectric, ferroelectric, paraelectric, or antiferroelectric, antiferroelectric, paraelectric. The heats of transition are measured and compared with those calculated using the Clausius–Clapeyron relationships for first-order transitions; the deviations observed at some phase transitions are discussed.

I. Introduction

Les compositions au zirconotitanate de plomb à haute teneur en zirconium et dopées le plus souvent au niobium ont déjà fait l'objet de nombreuses études (1–4). Ces compositions étant particulièrement bien adaptées aux applications nécessitant une dépolarisation sous haute pression ou sous onde de choc (5–7) il est d'un grand intérêt d'avoir une connaissance approfondie du diagramme de phase en température et en pression.

Les techniques expérimentales présentées dans cet article permettent des mesures calorimétriques ou de variation de volume sur matériau céramique en fonction de la température et de la pression hydrostatique.

Une interprétation des résultats est donnée à l'aide de mesures complémentaires de variation de volume aux rayons X sur poudre et sur céramique à la pression atmosphérique.

II. Techniques Expérimentales

Les mesures en fonction de la pression et de la température ont été effectuées dans un autoclave (Fig. 1) de 0,5 litre de volume utile, admettant une pression en gaz (argon) de 5000 bars. Cette pression (p) est obtenue par l'intermédiaire d'un compresseur à membrane (1000 b) et d'un étage multiplicateur (5000 b).

Deux fours constitués par des colliers chauffants sont asservis séparément afin de contrôler le gradient vertical de tempéra-

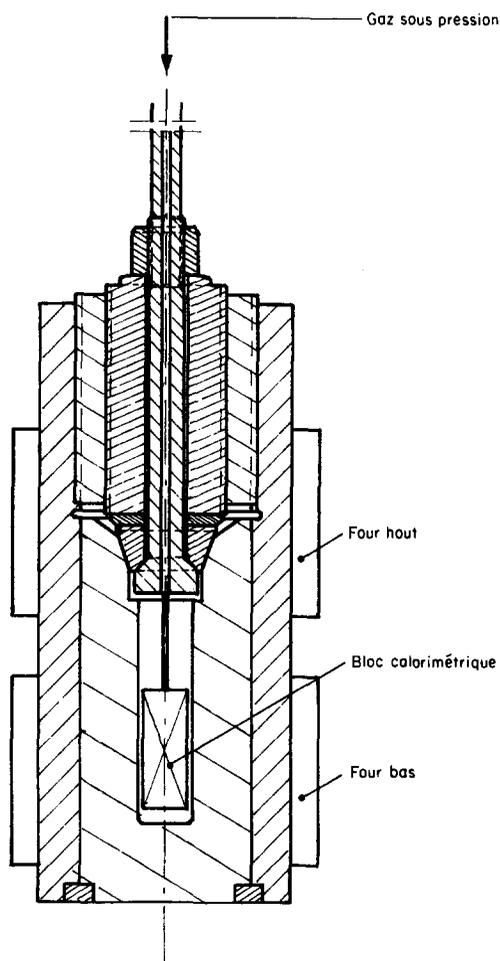


FIG. 1. Autoclave 0-5000 bars 450°C.

ture (T). Nous obtenons ainsi une montée ou une descente de température linéaire en fonction du temps entre la température ambiante et 450°C.

2.1. Mesures Calorimétriques

Nous avons utilisé un calorimètre à résistances mis au point au laboratoire (8). Le détecteur est constitué par un fil de platine bobiné sur un tube d'alumine, dans lequel vient s'ajuster à frottement doux une nacelle en platine contenant l'échantillon étudié. Cet ensemble constitue la cellule laboratoire. Un deuxième détecteur identique (cellule témoin) contient un produit sans

transformation dans la zone de température étudiée. Les deux détecteurs sont placés symétriquement dans un bloc calorimétrique en cuivre (Fig. 2). Les deux résistances de platine sont reliées à un pont de jauges de contrainte mesurant de très faibles variations relatives de résistance ($\Delta R/R$). Le montage retenu est différentiel et permet de s'affranchir de la variation de résistance due à l'évolution de la température.

La sensibilité du dispositif varie avec la température et avec la pression. En effet, lorsque la pression augmente, la conductibilité thermique du gaz transmetteur (argon) augmente. Par conséquent une même quantité de chaleur dégagée dans la cellule laboratoire provoquera un ΔT donc un ΔR du détecteur plus faible pour une pression plus grande.

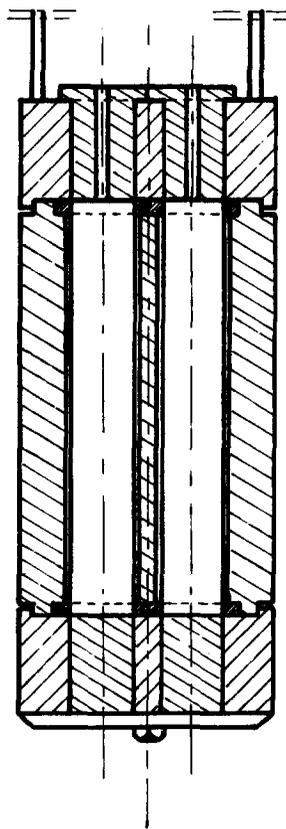


FIG. 2. Bloc calorimétrique, (cuivre).

L'étalonnage du dispositif nécessiterait la détermination d'un réseau de courbes de sensibilité en fonction de la température pour différentes pressions. Nous avons préféré faire un étalonnage pour chaque expérience à l'aide d'une sonde de platine placée dans la nacelle laboratoire (Fig. 3). Un pic d'étalonnage est effectué avant et après la transformation étudiée; on peut ainsi par interpolation obtenir la sensibilité (mm²/cal) à la température désirée. Cette détermination a l'avantage d'être faite dans les mêmes conditions que la mesure.

La sonde précédente permet également, en dehors des pics d'étalonnage, de mesurer la température de l'échantillon.

La sensibilité du dispositif est limitée par l'apparition d'un bruit de fond, sur le thermogramme, provoqué par des courants de convection à l'intérieur de l'autoclave sous pression dûs à l'apparition de gradients thermiques pendant la montée ou la descente de température [8].

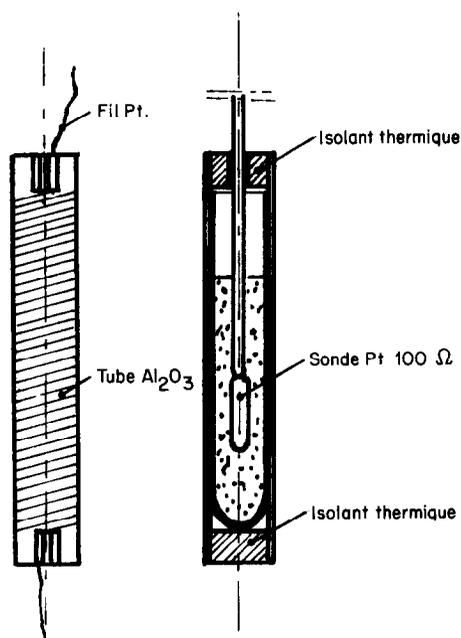


FIG. 3. Détail du détecteur à résistance et de la cellule d'étalonnage.

2.2. Mesures de Volume

2.2.1. *Mesures avec des jauges de contrainte.* Elles ont été effectuées de 0 à 250°C pour différentes pressions (0 à 4000 b).

Une jauge de contrainte collée sur une face de la céramique échantillon mesure directement la variation relative de longueur dans la direction active de la jauge ($\Delta l/l$).

La céramique n'étant pas polarisée on admet que ses propriétés macroscopiques sont isotropes et que les variations de longueur suivant trois axes orthogonaux sont identiques; nous obtenons alors:

$$\frac{\Delta v}{v} \neq 3 \frac{\Delta l}{l}$$

Afin d'éliminer les effets propres de la jauge dûs à la température et à la pression nous avons adopté une méthode différentielle en collant une deuxième jauge identique sur un témoin. Nous avons choisi à cet effet du verre de silice qui a un très faible coefficient de dilatation thermique et un coefficient de compressibilité connu.

L'échantillon et le témoin sont plongés dans l'huile pour avoir une température aussi identique que possible au niveau des deux jauges. L'ensemble du dispositif (Fig. 4) est placé dans l'autoclave.

2.2.2. *Mesures aux rayons X.* Elles ont été faites à l'aide d'un diffractomètre en utilisant la radiation $K\alpha_1$ du cobalt. Une petite enceinte chauffante, réglée en température, portée par le goniomètre (9) permet d'obtenir les paramètres de maille de l'échantillon pour différentes températures:

- sur matériau en poudre,
- sur céramique.

Les variations de volume du matériau en fonction de la température ont été calculées avec une bonne précision à partir des enregistrements faits aux grands angles, 67° environ pour la phase antiferroélectrique A₀, 74° environ pour la phase ferroélectrique F_{R2}.

Ces valeurs sont comparées à celles obtenues

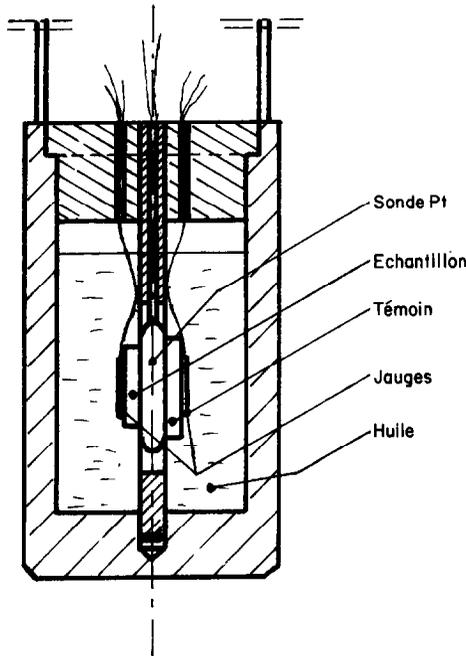


FIG. 4. Dispositif de mesure de volume par jauges de contrainte.

nues avec les jauges de contrainte à la pression atmosphérique.

2.3. Mesures de Permittivité

Une céramique non polarisée métallisée sur ses deux faces est serrée entre deux électrodes reliées à un pont de mesure de capacité qui permet de calculer ϵ et de mesurer $\text{tg}\delta$. La température est mesurée à l'aide d'une sonde de platine.

III. Résultats Expérimentaux

La composition formulare des matériaux étudiés est $\text{PbZr}_{0,965}\text{Ti}_{0,035}\text{O}_3 + 1\%$ en mole de Nb_2O_5 .

Les mesures d'analyse thermique différentielle (ATD) sur céramique ont permis d'obtenir:

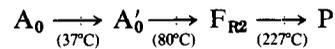
—d'une part la température des transitions T_t , permettant de tracer le diagramme de phase "Température-pression" de 0 à 5000 bars (Fig. 5),

—d'autre part la chaleur latente ΔQ de ces transitions (Fig. 13a). Seules deux de ces transitions ($A_0 \rightarrow F_{R2}$ et $F_{R2} \rightarrow P$) possèdent une chaleur latente mesurable avec la sensibilité de l'appareil et sont sans ambiguïté du premier ordre. Les mesures de variation de volume avec les jauges de contraintes confirment les valeurs des températures trouvées par ATD.

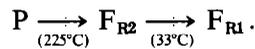
3.1. Diagramme de Phase Température-Pression (Fig. 5)

De récents travaux publiés par Fritz (3) donnent les diagrammes de phase "température-pression" de différents PZT modifiés. Le matériau étudié ici a une composition intermédiaire et les phases qui apparaissent sont de même nature. Nous avons donc repris des dénominations identiques.

3.1.1. nomenclature des phases. A la pression atmosphérique et pour des températures croissantes le composé étudié présente une succession de transitions de phases solide-solide:



et pour des températures décroissantes, jusqu'à l'ambiante:



Pour revenir à la phase A_0 faut descendre la

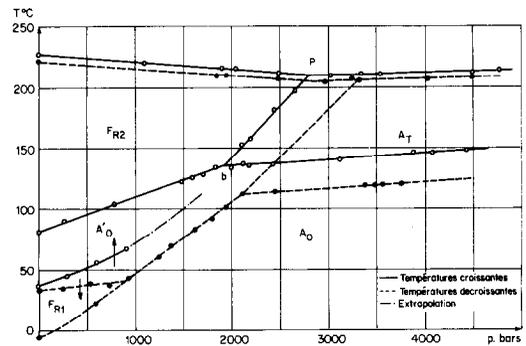


FIG. 5. Diagramme de phase PZT 965/35 + 1% Nb_2O_5 .

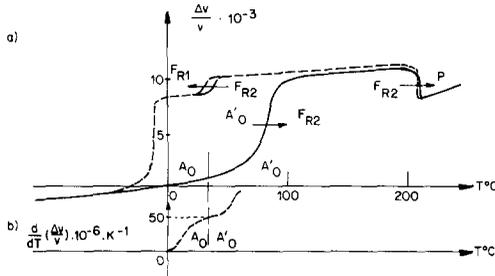


FIG. 6. (a) Variation de volume en fonction de la température, à pression atmosphérique. (b) Courbe obtenue en calculant point par point la dérivée de (a).

température en dessous de -1°C (Fig. 6), ou augmenter la pression jusqu'à 550 bars à 20°C .

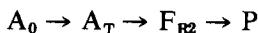
On peut remarquer que la transition $A_0 \rightarrow A'_0$ signalée par différents auteurs (10, 11) n'a pas pu être mise en évidence avec notre calorimètre. Nous avons cependant noté, lors des mesures de variations de volume, à pression atmosphérique, une variation de:

$$\frac{d(\Delta v/v)}{dT}$$

(point d'inflexion) vers 37°C qui indique la présence d'une transition en ce point. D'autre part la courbe $1/\epsilon = f(T)$ présente également une anomalie dont nous avons pu estimer le déplacement avec la pression jusqu'à 1000 bars environ. On peut raisonnablement supposer que l'extrapolation de cette courbe conduirait au point b (Fig. 5).

Les phases désignées par A_0 et A'_0 n'étant pas discernables aux rayons X, pourraient être en réalité un mélange de phases tel que A_0 corresponde à $A_0 + F_{R1}$ et A'_0 à $A_0 + F_{R2}$, les proportions de F_{R1} et F_{R2} dans le mélange étant très faibles. A l'appui de cette hypothèse on remarquera que les températures des transitions $A_0 \rightarrow A'_0$ et $F_{R1} \rightarrow F_{R2}$ (Fig. 6) sont les mêmes.

A partir de 1900 bars, la succession de phases devient en montée de température:



et à partir de 2800 bars la phase ferroélectrique disparaît totalement en montée pour

donner la succession



Il faudra cependant atteindre 3200 bars pour que cette phase ne réapparaisse pas en descente de température.

3.1.2. *Mesure de dp/dT .* Le tableau I résume les valeurs de dp/dT pour les différentes phases en montée et en descente de température.

3.2. *Mesure de $\Delta v/v$*

3.2.1. *Comparaison des mesures obtenues à la pression atmosphérique.* Pour pouvoir comparer les 3 séries de mesures de volume effectuées à la pression atmosphérique (voir paragraphe 2.2) nous admettons que logiquement le volume doit être le même en phase cubique. Les variations de volume données (Fig. 7) sont donc exprimées en valeurs relatives à partir d'un volume de référence v_0 pris à 300°C . On posera

$$y = (v - v_0)/v_0.$$

En phase cubique on peut observer que les variations de volume en fonction de la température sont identiques dans les trois cas, le coefficient de dilatation volumique étant

$$\alpha = 15 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}.$$

TABLEAU I

Transformation en montée de température	Domaine de pression correspondant	$\frac{dp}{dT}$ $\text{b} \cdot (^\circ\text{K})^{-1}$
$A_0 \rightarrow F_{R2}$	0 à 1900 b	36
$F_{R2} \rightarrow P$	0 à 2800 b	-150
$A_0 \rightarrow A_T$	$p > 1900$ b	180
$A_T \rightarrow F_{R2}$	$1900 \text{ b} < p < 2800$ b	13
$A_T \rightarrow P$	$p > 2800$ b	163
$F_{R1} \rightarrow F_{R2}$	0 à 1000 b	111
Transformation en descente de température		
$P \rightarrow F_{R2}$	0 à 3300 b	-160
$F_{R2} \rightarrow F_{R1}$	0 à 850 b	142
$F_{R2} \rightarrow A_T$	850 à 2200 b	17
$F_{R2} \rightarrow A_0$	2100 à 3300 b	16
$A_T \rightarrow A_0$	$p > 2100$ b	91

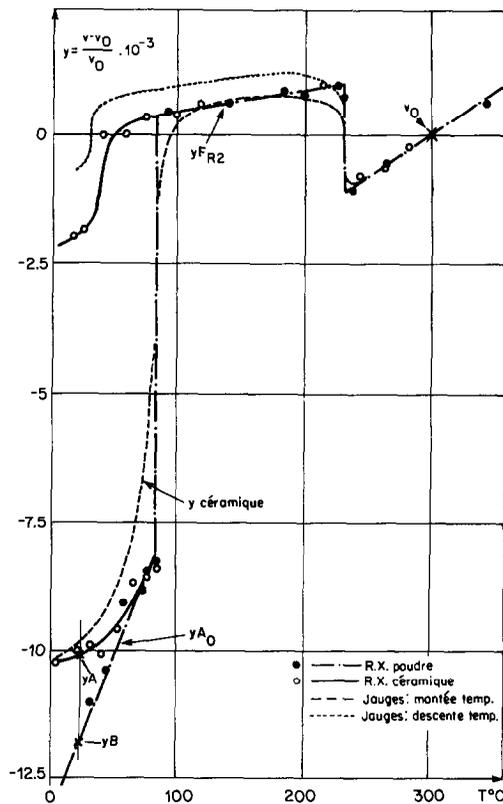


FIG. 7. Comparaison des variations de volume obtenues par différentes méthodes à pression atmosphérique.

Examinons la transition de phase antiferroélectrique → ferroélectrique ($A_0 \rightarrow F_{R2}$). A température ambiante le volume mesuré aux rayons X sur poudre est nettement inférieur au volume mesuré sur céramique que ce soit aux R. X. ou avec les jauges. De plus une mesure aux R. X. effectuée sur le même échantillon d'abord sous forme céramique, puis sur poudre obtenue en broyant la céramique, confirme que le volume passe de la valeur y_A à la valeur $y_B < y_A$: le matériau céramique en phase antiferroélectrique présente donc des contraintes internes de tension Δp_t qui peuvent être calculées à partir de l'équation:

$$\chi \cdot \Delta p_t = \frac{v_A - v_B}{v_B} = \frac{y_A - y_B}{1 + y_B}$$

avec $\chi = -1,24 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ on a $\Delta p_t = 1,65 \text{ kbar}$ χ étant la valeur mesurée du coefficient de compressibilité (voir paragraphe 2.2.2).

On sait que dans les matériaux perovskite présentant les deux phases F et AF une contrainte de compression augmente le domaine de stabilité de la phase AF et qu'une contrainte de traction augmente le domaine de stabilité de la phase ferroélectrique (2). Par conséquent en chauffant la céramique on observera un début de transition $A_0 \rightarrow F_{R2}$, favorisée par les tensions internes, avant la température de transition à contrainte nulle obtenue avec les mesures sur poudre à 80°C. Cependant la forte augmentation de volume à la transition $A_0 \rightarrow F_{R2}$ (0,85% sur matériau en poudre) entrainera l'annulation de ces contraintes internes dès qu'un pourcentage x_c de matériau aura changé de phase. Calculons x_c en écrivant

$$\chi \cdot \Delta p_t = x_c (\Delta v/v)_{A_0 \rightarrow F_{R2}}$$

On trouve $x_c = 24\%$.

Cet étalement de la transition a été vérifié en effectuant plusieurs cycles de température, en partant de l'ambiante jusqu'à des températures inférieures à la température de transition et de plus en plus faibles. Pour chaque cycle nous avons mesuré la variation de volume au retour à l'ambiante. Cette variation devrait être nulle tant que la transition $A_0 \rightarrow F_{R2}$ n'a pas commencé; on constate dans ces conditions que la transformation débute à partir de 40°C.

Par ailleurs le pourcentage x de phase F peut être calculé à chaque température, en utilisant les mesures de volume réel obtenues avec les jauges de contrainte. En effet les mesures aux R. X. sur céramique donnent:

—soit le volume de la phase A_0 tant que celle-ci est prépondérante (indexation en orthorhombique),

—soit le volume de la phase F_{R2} quand

elle est prépondérante (indexation en rhomboédrique).

Alors que le volume réel de la céramique donné par les jauges est:

$$y_{(\text{céramique})} = x \cdot y_{(\text{phase } F_{R2})} + (1 - x) \cdot y_{(\text{phase } A_0)}$$

d'où les valeurs suivantes de x correspondant à la courbe de la Fig. 13b.

T (°C)	70	74	80	90
x (%)	15	23	47	92

Les contraintes internes seraient donc nulles vers 74°C; or à cette température on vérifie bien que les volumes mesurés aux rayons X sur céramique et sur poudre sont les mêmes.

La formation de contraintes internes de compression dans la céramique au delà de 74°C doit rester faible car des pressions internes de quelques centaines de bars suffisent à retarder la transition de phase $A_0 \rightarrow F_{R2}$ de la fraction du matériau encore en phase A_0 jusqu'à plus de 100°C (Fig. 5).

Ces explications fournissent la raison du trainage important observé lors de la transition de phase $A_0 \rightarrow F_{R2}$ sur céramique, bien que celle-ci soit essentiellement du premier ordre comme le montrent:

- les mesures calorimétriques,
- la discontinuité des variations de volume à la transition $F_{R2} \rightarrow A_0$ sous pression (Fig. 8),

—l'important hystérésis thermique de la transition $A_0 \rightarrow F_{R2}$.

Les hypothèses que nous présentons ici rejoignent celles de Morozov (12) mentionnant la formation de régions ferroélectriques dans le matériau antiferroélectrique attribuées, soit à des fluctuations de compositions, soit à la présence de contraintes mécaniques locales.

La bonne concordance des trois mesures de volume en phase F_{R2} semble indiquer que les contraintes internes sont faibles. La

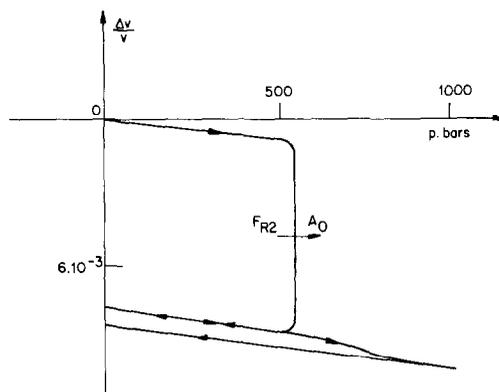


FIG. 8. Variation de volume en fonction de la pression à température constante: $T = 22^\circ\text{C}$.

seule anomalie subsistant est la différence entre le volume réel en phase F_{R2} avant et après passage en phase cubique. Cette différence n'apparaît pas aux R.X.

Cependant les courbes obtenues avec les jauges restent superposables après plusieurs cycles de pression, ce qui exclut l'influence sur les variations de volume de microfractures du matériau.

3.2.2. Mesures sous pression. L'évolution des courbes de variation de volume avec la température pour différentes pressions est représentée Fig. 9. L'ensemble des mesures obtenues avec les jauges de contrainte est reporté sur le diagramme Fig. 10. On remarque que toutes les variations $\Delta v/v$, pour les différents changements de

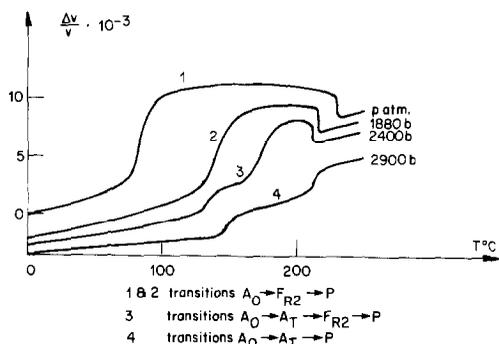


FIG. 9. Variation de volume en montée de température.

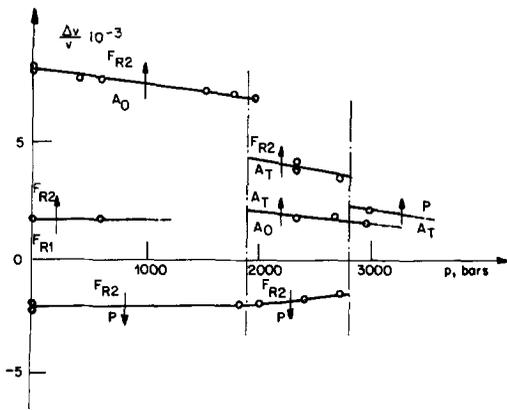


FIG. 10. Variation de volume aux changements de phase en fonction de la pression.

phases, diminuent quand la pression augmente.

Des courbes précédentes nous pouvons déduire les coefficients de dilatation thermique α , en prenant la pente de la courbe

$$\Delta l/l = f(T)$$

dans une zone suffisamment éloignée de toute transition pour être monophasique; nous avons vu en effet au paragraphe précédent que de part et d'autre d'une transition le matériau est en fait constitué par un mélange des deux phases.

Pour cette raison nous avons mesuré le coefficient de dilatation de la phase ferroélectrique (F_{R2}) en descente de température. En effet, du fait de l'hystérésis de la phase $F_{R2} \rightarrow A_0$, l'écart de température entre cette transition et la transition $F_{R2} \rightarrow P$ est beaucoup plus grand en descente qu'en montée de température. La variation de α en fonction de la pression est donnée par la Fig. 11. Pour la phase anti ferroélectrique A_0 , α diminue lorsque la pression augmente. En supposant cette variation linéaire nous obtenons une pente de $-0,66 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$.

Pour les phases paraélectrique et ferroélectrique, la précision de la mesure n'a pas permis de mettre en évidence une varia-

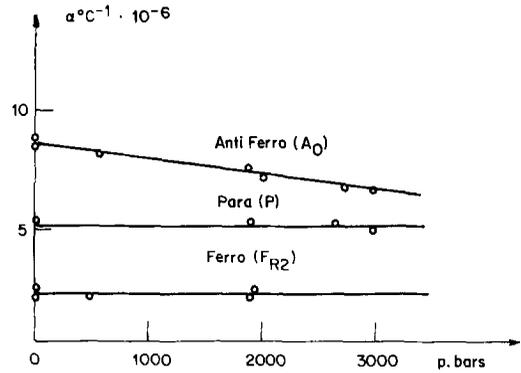


FIG. 11. Coefficients de dilatation thermique.

tion de ces coefficients avec la pression dans le domaine exploré (0 à 3000 bars).

De même, de la température ambiante à 250°C , nous n'avons pas mesuré de variation du coefficient de compressibilité

$$\chi = \frac{1}{v} \frac{\Delta v}{\Delta p}$$

et ceci quelle que soit la phase. La valeur trouvée $\chi = -1,24 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ est voisine de celles obtenues par Samara sur PbTiO_3 ($1,15 \times 10^{-6}$) et PbZrO_3 ($1,34 \times 10^{-6}$) (13).

3.3. Mesures de $\epsilon_{r\text{max}}$

Nous avons enregistré pour différentes pressions la variation de la permittivité en fonction de la température. On constate que la valeur du maximum $\epsilon_{r\text{max}}$ diminue avec la pression et que le pic s'élargit. Cet effet connu sur les céramiques a été expliqué par Martirena (14) en considérant un modèle de distribution gaussienne de T_c , relié à l'existence d'une transition de phase diffuse.

Nous avons également reporté sur la Fig. 12 la température du maximum du pic ainsi que la valeur de $\text{tg}\delta$ de part et d'autre de cette température.

3.4. Mesures de Chaleurs Latentes

Nous avons pu déterminer, par quelques mesures enthalpiques différentielles, les ordres de grandeur des chaleurs de transition des transformations les plus énergéti-

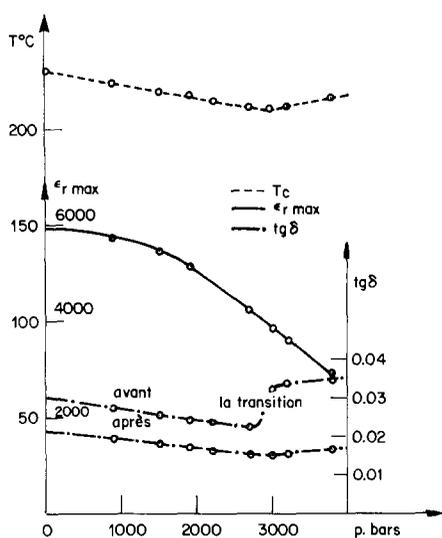


FIG. 12. Variations de la température du maximum de ϵ_r , de la valeur correspondante $\epsilon_{r\max}$ et de $\text{tg}\delta$ avec la pression.

ques: $A_0 \rightarrow F_{R2}$, $A_0 \rightarrow A_T$, $F_{R2} \rightarrow P$ et $A_T \rightarrow P$ (Tableau II).

A la pression atmosphérique les valeurs trouvées, 0,24 cal.g⁻¹ pour $A_0 \rightarrow F_{R2}$ et 0,59 cal/g pour $F_{R2} \rightarrow P$, peuvent être comparées aux valeurs obtenues par Troccaz (10) respectivement 0,18 et 0,52 cal.g⁻¹ et par Bernard (11) 0,21 et 0,54 cal.g⁻¹.

Les difficultés inhérentes aux mesures thermiques de faibles énergies sous pression masquent les variations éventuelles d'énergie des différentes transitions avec la pression.

IV. Discussion et Conclusion

Les transformations que nous venons d'examiner étant du premier ordre, nous pouvons calculer les chaleurs de transformation correspondantes par la relation de Clapeyron:

$$L = \frac{T_c}{J} \cdot \frac{dp}{dT} \cdot \frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{1}{\rho} 10^{-6} \text{ (cal.g}^{-1}\text{)},$$

ρ est la masse volumique = 7,8 10³.kg.(m³)⁻¹.

TABLEAU II
 ΔQ MESURÉES EN cal.g⁻¹

p (bars)	$A_0 \rightarrow F_{R2}$	$A_0 \rightarrow A_T$	$F_{R2} \rightarrow P$	$A_T \rightarrow P$
0	0,24	—	0,59	—
1880	0,23	—	0,54	—
2400	—	0,23	—	—
3200	—	0,23	—	0,50

Le calcul de ces valeurs pour les différentes pressions du Tableau II donne le Tableau III.

Les valeurs calculées correspondent bien aux valeurs expérimentales pour les transitions $F_{R2} \rightarrow P$ et $A_T \rightarrow P$. Par contre pour les transitions $A_0 \rightarrow F_{R2}$ et $A_0 \rightarrow A_T$ l'écart est important.

Pour cette dernière transition, l'écart entre ΔQ_{exp} et ΔQ_{cal} peut s'expliquer par:

—l'imprécision sur la détermination de dp/dT ; en effet la pente dT/dp est très faible et les incertitudes sur les mesures de T et de p prennent plus d'importance.

—l'imprécision sur la mesure $\Delta v/v$, due à la faible valeur de cette variation et à la proximité de la transition $A_T \rightarrow F_{R2}$ (Fig. 9) qui empêche la formation d'une zone A_T monophasique et rend délicate la détermination de $\Delta v/v$.

Pour la transition $A_0 \rightarrow F_{R2}$, les valeurs de dT/dp et $\Delta v/v$ sont plus grandes et l'imprécision sur la mesure, plus faible, ne peut justifier l'écart entre les valeurs ΔQ mesurée et ΔQ calculée.

TABLEAU III
 ΔQ CALCULÉES EN cal.g⁻¹

p (bars)	$A_0 \rightarrow F_{R2}$	$A_0 \rightarrow A_T$	$F_{R2} \rightarrow P$	$A_T \rightarrow P$
0	0,33	—	0,54	—
1880	0,32	—	0,56	—
2400	—	0,40	—	—
3200	—	0,34	—	0,51

Par contre comme nous l'avons vu au paragraphe 3.2.1, la transformation $A_0 \rightarrow F_{R2}$ se produit dans une fourchette de température assez large avec en plus un effet modérateur dû à l'augmentation simultanée de la pression interne. Il est possible que le dégagement d'énergie correspondant à la quantité de matériau qui se transforme dans cette zone donne une puissance relativement faible non détectable au calorimètre.

Dans cet ordre d'idée, comparons plusieurs thermogrammes obtenus en ATD (sur lesquels nous avons repéré la température de début et la température de fin du pic thermique) avec la courbe donnant le pourcentage en volume du matériau ayant subi la transformation $A_0 \rightarrow F_{R2}$ en fonction de la température (Fig. 13). Nous constatons que le thermogramme correspond à une variation de volume $\Delta v'$ inférieure à la variation totale anormale définie précédemment.

Soit $\Delta v' = k \Delta v$ la valeur obtenue de cette façon. En utilisant cette nouvelle valeur $\Delta v'$ déterminée d'après plusieurs mesures nous obtenons pour la valeur calculée $\Delta Q_{\text{cal}} = 0,275 \text{ cal.g}^{-1}$. Ce résultat se rapproche déjà beaucoup plus de la valeur mesurée

$\Delta Q_{\text{mes}} = 0,23 \text{ cal.g}^{-1}$ à la pression atmosphérique.

En résumé, les paramètres accessibles à la mesure permettent de calculer la chaleur latente aux différentes transitions de phase du premier ordre. Cette valeur est en bon accord avec la valeur mesurée à la transition $F_{R2} \rightarrow P$ ou $A_T \rightarrow P$.

Les écarts constatés pour la transition $A_0 \rightarrow F_{R2}$ peuvent être expliqués par le trainage de cette transition.

Il ressort de cette étude qu'il serait intéressant de faire des mesures calorimétriques, d'une part sur des céramiques présentant différentes tailles de grains, d'autre part sur des poudres de différentes granulométrie.

Références

1. P. GONNARD, L. EYRAUD, Y. FETIVEAU, ET M. TROCCAZ, *J. Solid State Chem.* **16**, 233-246 (1976).
2. P. GONNARD ET M. TROCCAZ, *J. Solid State Chem.* **23**, 321-326 (1978).
3. J. FRITZ ET J. D. KECK, *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 1163-1167 (1978).
4. J. FRITZ, *J. Appl. Phys.* **50**, 5265-5271 (1979).
5. F. BAUER, K. VOLLRATH, Y. FETIVEAU, ET L. EYRAUD, *Ferroelectrics* **10**, 61-64 (1976).
6. Z. NOVITSKY, V. D. SADUNOV, ET G. V. KARPENKO, *Ferroelectrics* **23**, 19-22 (1980).
7. M. TROCCAZ, Y. FETIVEAU, L. EYRAUD, J. BERNARD, J. DAVID, ET Y. LANDURE, *C. R. Acad. Sci.* **275**, 481 (1972).
8. R. REYNAUD, Thèse de Docteur es Sciences à l'Université de Lyon No. 542 (1969).
9. M. FETIVEAU, Y. FETIVEAU, M. RICHARD, ET L. EYRAUD, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 450-455 (1965).
10. M. TROCCAZ, Thèse de Docteur es Sciences à l'Université de Lyon No. 1-75-005 (1975).
11. M. BERNARD, Thèse de Docteur es Sciences à l'Université de Lyon No. 1-77-001 (1977).
12. E. M. MOROZOV, V. P. SMIRNOV, V. V. KIIMOV, ET S. N. SOLOV'EV, *Sov. Phys. Crystallogr.* **23** (1) Jan. Feb. (1978).
13. G. A. SAMARA, *Ferroelectrics* **2**, 177 (1971).
14. H. T. MARTIRENA ET J. C. BURFOOT, *J. Phys. C* **7**, 3182-3192 (1974).

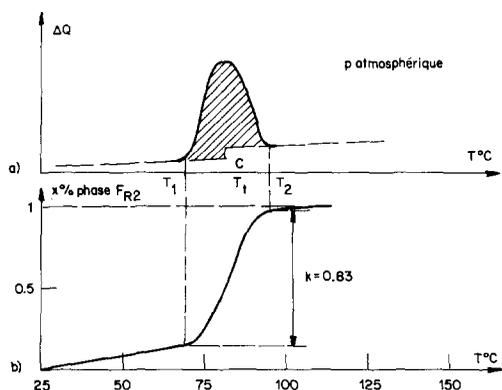


FIG. 13. Correspondance entre un thermogramme d'A.T.D. (a) et le pourcentage de phase F_{R2} dans le matériau (b). La cassure C de la ligne de base traduit une variation de C_p à la transition.