

DETERMINATION DE LA CAPACITE CALORIFIQUE DE QUELQUES VERRES OXYAZOTES

*P. Verdier** et *R. Castanet***

*LABORATOIRE DE CHIMIE MINERALE ASSOCIE AU CNRS,
UNIVERSITE DE RENNES I, AVENUE DU GENERAL LECLERC,
35042 RENNES CEDEX

**CENTRE DE THERMODYNAMIQUE ET DE MICROCALORIMETRIE DU CNRS,
26 RUE DU 141ÈME RIA, 13003 MARSEILLE

(Reçu le Octobre 21, 1985)

Six oxygenated and oxynitrided glasses in the Ca—Si—Al—O—N system were prepared from pure lime, silica, alumina and aluminium nitride. Their enthalpies were measured by drop enthalpimetry with a Calvet calorimeter in a 100–1000° temperature range including glass transitions T_g . Their heat capacity C_p in glassy and liquid states were deduced by derivation. The C_p variations at T_g were calculated. The glass transition temperature were checked by differential calorimetric analysis.

Les verres oxyazotés par leurs propriétés mécaniques et leur résistance chimique constituent une classe de matériaux dont les potentialités sont nombreuses [1]. Par ailleurs, les qualités neutrophages des verres au gadolinium permettent d'envisager des applications nucléaires intéressantes [2]. La connaissance de ces matériaux nécessite la détermination des caractéristiques particulières aux verres comme, par exemple, les températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion ainsi que les viscosités afin de maîtriser les conditions de préparation et de mise en forme. Les différentes études que nous avons réalisées sur les systèmes M—Si—Al—O—N [1-3] ont montré le rôle important joué par l'azote. Par contre, il n'existe dans la littérature à notre connaissance aucune donnée enthalpique concernant les verres oxyazotés. C'est pourquoi nous avons entrepris la mesure de la capacité calorifique de quelques uns de ces verres (où $M = \text{Ca}$) oxyazotés et oxygénés.

Synthèse et caractérisation des verres

L'étude a été effectuée sur des verres appartenant au système Ca—Si—Al—O—N que nous représentons par une double pyramide à base triangulaire [4]. Le prisme triangulaire inscrit dans cette pyramide double constitue le diagramme des compositions.

Les verres oxyazotés étudiés appartiennent au diagramme ternaire CaO—SiO₂—AlN. Les verres oxygenés correspondant au ternaire CaO—SiO₂—Al₂O₃ possèdent le même réseau cationique et seul change le rapport O/N. Le rapport molaire SiO₂/CaO = 2 pour tous les verres. Les mélanges de départ sont constituées de silice et de chaux préalablement combinées pour donner la composition CaSi₂O₅ et d'alumine ou de nitrure d'aluminium selon les cas. Ces mélanges chauffés sous atmosphère d'azote hydrogéné (90% N₂ — 10% H₂) à 1500° environ pendant une heure en creuset de molybdène. Nous avons obtenu ainsi par coulée des blocs de verre dont la pureté a été vérifiée par analyse radiocristallographique. Dans le cas des verres oxyazotés le taux d'azote, donc la composition, a été déterminé par analyse chimique selon une méthode que nous avons mise au point pour les nitrures et oxynitrures réfractaires [5]. Du fait d'une légère oxydation du nitrure d'aluminium lors de la préparation, nous faisons apparaître de l'alumine dans la formule globale même dans le cas des verres azotés. La formule peut s'écrire : (0,29 + x) CaO, (0,58 + 2x) SiO₂, (0,13 - 3x - y) AlN, $y \frac{Al_2O_3}{2}$ où les nombres de moles de chacun des constituants sont indiqués entre parenthèses. On trouvera dans le tableau 1 les valeurs de x et de y ainsi que la composition des verres et leurs masses molaires.

Tableau 1 Compositions des verres étudiés (résultats d'analyse)

N°	x	y	Composition en moles				M, masse molaire	%N (exp.)
			CaO	SiO ₂	AlN	$\frac{Al_2O_3}{2}$		
1	0,010	0,014	0,300	0,600	0,086	0,014	57,51	2,11
2	0	0,030	0,290	0,580	0,100	0,030	57,59	2,47
3	0,027	0,014	0,317	0,634	0,035	0,014	58,38	0,84
4	0,010	0,100	0,300	0,600	0	0,100	61,10	0
5	0	0,130	0,290	0,580	0	0,130	61,78	0
6	0,027	0,049	0,317	0,634	0	0,049	59,94	0

Méthodes de mesure

Analyses calorimétriques différentielles

Elles ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre Sétaram très haute température ($\theta_{max} = 1500^\circ$). Les balayages en température ont été réalisés au chauffage à une vitesse de 360 °C.h⁻¹. Les échantillons de verre (environ 1,2 g) étaient contenus

dans un creuset en alumine sous atmosphère d'argon. Les transitions vitreuses observées se manifestent par des thermogrammes classiques de la forme de celui qui est représenté sur la figure 1 = la ligne de base subit un net changement de pente pendant la transition (entre A et B) et reprend ensuite sensiblement sa dérive initiale.

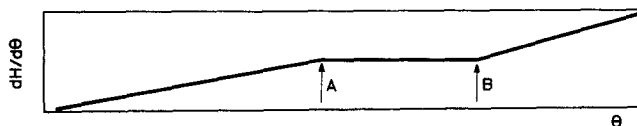


Fig. 1 Thermogramme-type enregistré par analyse calorimétrique au calorimètre SETARAM, très haute température ($\theta \leq 1550$ °C) dans le domaine de température correspondant à la transition vitreuse (A : début et B : fin de la transition)

Enthalpimétrie

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre Calvet haute température ($\theta_{max} = 1100^\circ$) construit au laboratoire. Elles ont été réalisées par enthalpimétrie de chute [6] et consistent à déterminer la variation d'enthalpie liée au passage des verres de la température ambiante (proche de 25°) à la température T du calorimètre.

La cellule calorimétrique utilisée est représentée par la figure 2. L'échantillon de verre (~ 100 mg) est introduit dans le sas par l'intermédiaire du rodage A. Sa chute

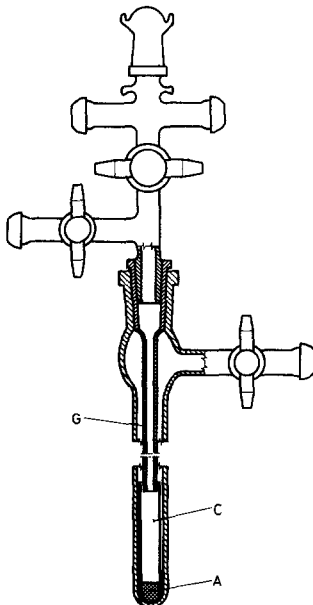


Fig. 2 Cellule calorimétrique utilisée pour la mesure des variations d'enthalpie des verres avec un calorimètre CALVET haute température ($\theta \leq 1100$ °C). A : Rodage d'introduction; E : Creuset en graphite; C : Robinet borgne de chute

dans le creuset en graphite E situé au sein de la pile thermoélectrique laboratoire du calorimètre est provoquée par la rotation du robinet à trou borgne C. Les deux parties du montage séparées par le robinet sont maintenues sous légère surpression d'argon par l'intermédiaire des rodages B et B' et des robinets D et D'.

La variation d'enthalpie des six verres étudiés $\Delta_{\theta_0}^{\theta} H = \int_{\theta_0}^{\theta} C_p dt$ a été mesurée dans un domaine de température compris entre 25 et 1050° environ. L'étalonnage de l'appareil a été effectuée par chute de petites quantités d'alumine α du National Bureau of Standards (U. S.) dont l'enthalpie est bien connue [7].

Résultats

Les résultats obtenus par analyse calorimétrique différentielle sont consignés dans le tableau 2. On notera la bonne reproductibilité des domaines de température (vérifiée dans le cas du verre n° 5). Les transitions se situent aux environs de 800° à l'exception de celle du verre n° 4 qui commence beaucoup plus bas. Quatre d'entre elles s'étalent sur un domaine de 30° environ alors que les deux autres (verres 3 et 4) ont lieu sur un domaine de température double.

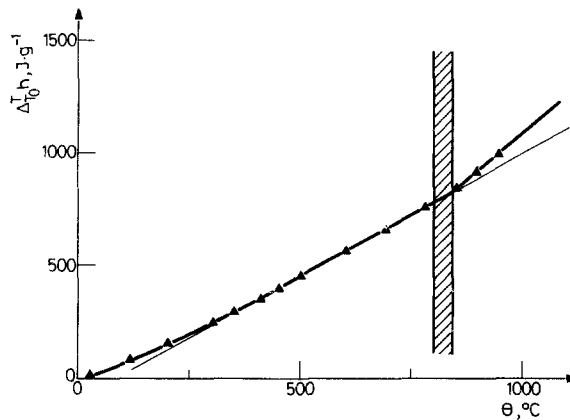
Tableau 2 Domaine de température des transitions vitreuses (observés par analyse calorimétrique différentielle). θ_i et θ_f sont respectivement les températures de début et de fin de la « manivelle » de dévitrification (point A et B de la figure 2). $\Delta\theta = \theta_f - \theta_i$.

Verres	θ_i , °C	θ_f , °C	$\Delta\theta$, °C
1	799	838	39
2	821	851	30
3	774	831	59
4	736	802	66
5	{ 778	{ 809	{ 31
	{ 779	{ 807	{ 27
6	764	790	26

Les résultats enthalpiques obtenus sont consignés dans le tableau 3 et illustrés par les figures 3 à 8. Les valeurs retenues à chaque température sont les moyennes d'un dizaine de mesure environ. Les zones hachurées correspondent aux domaines de température où la transition vitreuse a été observée par analyse calorimétrique différentielle. On notera qu'à l'exception du cas du verre n° 5 les changements de

Tableau 3 Variation d'enthalpie entre 25 °C et θ des verres étudiés (résultats expérimentaux)

VERRE 1		VERRE 2		VERRE 3		VERRE 4		VERRE 5		VERRE 6	
$\theta, ^\circ\text{C}$	$\Delta_{25}^{\theta}H, \text{J g}^{-1}$	$\theta, ^\circ\text{C}$	$\Delta_{25}^{\theta}H, \text{J g}^{-1}$	$\theta, ^\circ\text{C}$	$\Delta_{25}^{\theta}H, \text{J g}^{-1}$	$\theta, ^\circ\text{C}$	$\Delta_{25}^{\theta}H, \text{J g}^{-1}$	$\theta, ^\circ\text{C}$	$\Delta_{25}^{\theta}H, \text{J g}^{-1}$	$\theta, ^\circ\text{C}$	$\Delta_{25}^{\theta}H, \text{J g}^{-1}$
25	0	25	0	25	0	25	0	25	0	25	0
118	70	101	60	118	74	108	66,5	101	62	101	58
203	158	199	146	204	148	200	150,1	199	147	199	144
302	252	301	243	302	244	300	248,5	301	248	301	242
348	290	400	341	402	349	399	340,0	400	341	400	349
411	356	496	450	500	455	500	444,4	497	457	498	447
450	399	604	567	603	564	602	559,6	599	558	604	556
499	455	695	671	696	665	700	714,6	700	658	695	661
599	568	796	794	801	777	736	706,1	797	786	797	765
688	655	904	925	833	813	789	781,7	904	981	904	937
783	760			897	911	909	909,7				
853	823			944	975	1008	1080,7				
901	921					1046	1130,4				
944	997					1087	1184,2				

**Fig. 3** Variation enthalpie entre T_0 et T (°C) du verre n° 1. La zone hachurée correspond au domaine de température de la transition vitreuse déterminée par analyse calorimétrique différentielle

pente de $\Delta_{25}^{\theta}H(\theta)$ se situent à des températures légèrement supérieures à ces zones. Les différences s'expliquent par le fait que les mesures enthalpiques sont des mesures à l'équilibre ce qui n'est pas le cas de l'analyse calorimétrique différentielle. Ainsi que l'ont montré Bergman et al. [8], le retour à l'équilibre d'un verre soumis à un balayage en température s'effectue à une température supérieure ou inférieure à sa température d'équilibre selon que la vitesse de chauffe est respectivement

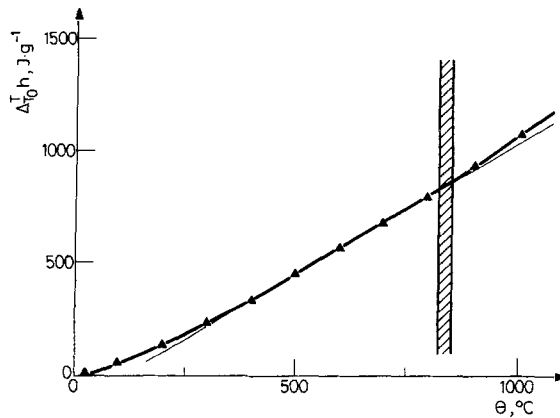


Fig. 4 Variation d'enthalpie entre T_0 et T ($^{\circ}\text{C}$) du verre n° 2. La zone hachurée correspond au domaine de température de la transition vitreuse déterminée par analyse calorimétrique différentielle

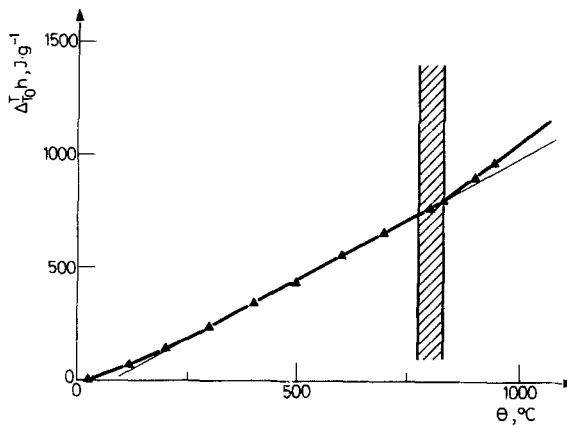


Fig. 5 Variation d'enthalpie entre T_0 et T ($^{\circ}\text{C}$) du verre n° 3. La zone hachurée correspond au domaine de température de la transition vitreuse déterminée par analyse calorimétrique différentielle

inférieure ou supérieure à la vitesse de trempe avec laquelle il a été obtenu. Le décalage observé ici correspond donc à une vitesse de trempe supérieure à la vitesse de chauffage par analyse calorimétrique différentielle. C'est bien le cas puisque nous estimons la vitesse de trempe à $9000\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ contre 360° pour la vitesse de chauffe en ACD.

Les résultats enthalpiques concernant l'état vitreux donnés dans le tableau 3 ont été lissés par une expression de la forme suivante : $\Delta_{25}^{\theta}H/\text{J g}^{-1} = -A(3)\theta^{-1} + A(5)\theta + \frac{A(6)\theta^2}{2} + A(10)$ qui conduit à l'équation ci dessous pour la capacité

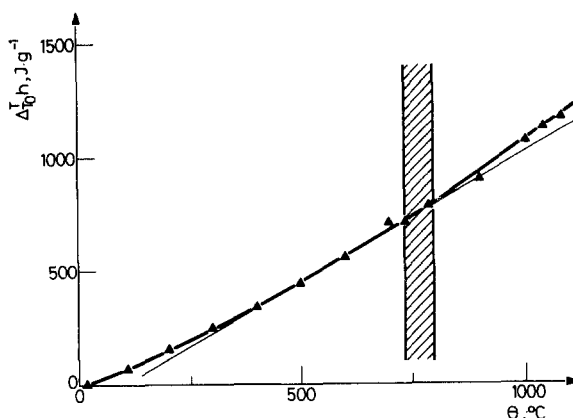


Fig. 6 Variation d'enthalpie entre T_0 et T ($^\circ\text{C}$) du verre n° 4. La zone hachurée correspond au domaine de température de la transition vitreuse déterminée par analyse calorimétrique différentielle

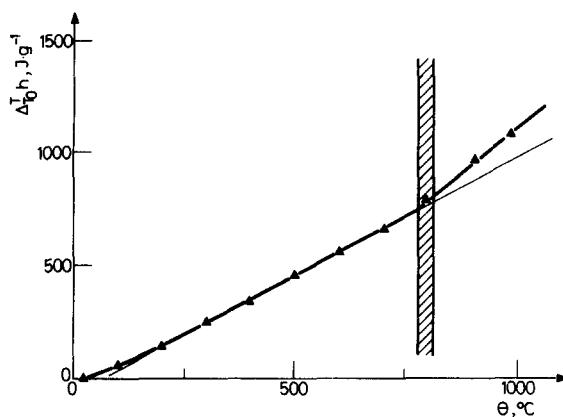


Fig. 7 Variation d'enthalpie entre T_0 et T ($^\circ\text{C}$) du verre n° 5. La zone hachurée correspond au domaine de température de la transition vitreuse déterminée par analyse calorimétrique différentielle

calorifique :

$$C_p(\theta)/\text{J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} = A (3)\theta^{-2} + A (5) + A (6)\theta.$$

Les coefficients $A (i)$ et les valeurs lissés de C_p obtenus sont donnés dans les tableaux 4 et 5. On notera que le comportement thermodynamique des six verres étudiés est relativement proche et que leurs capacités calorifiques dépendent surtout de la température entre 50 et 200° et varient très peu près de la transition vitreuse. Le verre n° 4 semble une exception puisque au contraire $\frac{dC_p}{d\theta}$ est plus grand aux environs de 800° qu'à 50°.

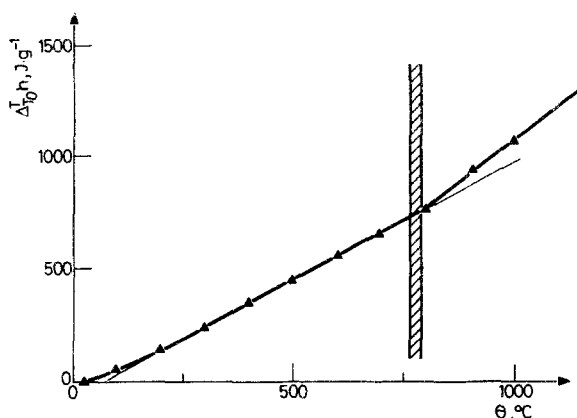


Fig. 8 Variation d'enthalpie entre T_0 et T ($^{\circ}\text{C}$) du verre n° 6. La zone hachurée correspond au domaine de température de la transition vitreuse déterminée par analyse calorimétrique différentielle

Tableau 4 Coefficients des équations de lissage en fonction de la température (θ , $^{\circ}\text{C}$) de la variation d'enthalpie des verres étudiés ($\Delta_{25}^{\theta}H$, J g^{-1}) entre 25°C et θ

	$10^{-3} \cdot A(3)$	$A(5)$	$10^3 \cdot A(6)$	$10^{+2} \cdot A(10)$
1	-0,53015	0,93196	0,24946	-0,44581
2	-0,31636	0,85154	0,46616	-0,33769
3	-0,56277	0,92003	0,26862	-0,45229
4	-0,55674	0,80191	0,52899	-0,20691
5	-0,53415	0,94178	0,20460	-0,44348
6	-0,58623	0,93228	0,22209	-0,46428

On notera dans la colonne 2 du tableau 6 les valeurs de C_p correspondant aux verres liquides (au dessus de la transition vitreuse). Le peu de points mesurés en phase liquide et la bonne linéarité de $\Delta_{25}^{\theta}H$ en fonction de θ nous a conduit à représenter C_p [1] par une valeur indépendante de la température ce qui est d'ailleurs le cas de très nombreux liquides. Enfin, les valeurs de $\Delta C_p = C_p(1) - C_p(\vartheta, \theta_i)$ sont consignées dans les colonnes 4 ($\text{J g}^{-1}^{\circ}\text{C}^{-1}$) et 5 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}^{\circ}\text{C}^{-1}$).

Tableau 5 Valeurs lissées des capacités caloriques des verres étudiés à des températures inférieures à T_g

$\theta, ^\circ\text{C}$	$C_p, \text{J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$					
	1	2	3	4	5	6
50	0,73	0,75	0,71	0,83	0,74	0,71
100	0,90	0,87	0,89	0,85	0,91	0,90
150	0,95	0,91	0,94	0,88	0,95	0,94
200	0,97	0,94	0,96	0,91	0,97	0,96
250	0,99	0,96	0,98	0,93	0,98	0,98
300	1,00	0,99	0,99	0,96	1,00	0,99
350	1,01	1,01	1,01	0,99	1,01	1,01
400	1,03	1,04	1,02	1,01	1,02	1,02
450	1,04	1,06	1,04	1,04	1,03	1,03
500	1,05	1,08	1,05	1,07	1,04	1,04
550	1,07	1,11	1,07	1,09	1,05	1,05
600	1,08	1,13	1,08	1,12	1,06	1,06
650	1,09	1,15	1,09	1,15	1,07	1,08
700	1,11	1,18	1,11	1,17	1,08	1,09
750	1,12	1,20	1,12	1,20	1,09	1,10
800	1,13	1,22	1,13	1,23		1,11

Tableau 6 Capacité calorifique des verres étudiés à l'état liquide, $C_p(1)$ et vitreux $C_p(v)$, lors de la transition vitreuse. $\Delta C_p = C_p(1) - C_p(v, \theta_i)$

Verre	$C_p(1), \text{J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$C_p(v), \text{J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$\Delta C_p, \text{J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$\Delta C_p, \text{J mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
1	1,64	1,13	0,51	29,3
2	1,37	1,23	0,14	8,1
3	1,46	1,13	0,33	19,3
4	1,30	1,19	0,11	6,7
5	1,58	1,10	0,48	29,7
6	1,51	1,10	0,41	24,6

Références

1. C. Ecolivet et P. Verdier, *Mater. Res. Bull.*, 19 (1984) 227.
2. Y. Laurent et P. Verdier, Brevet ANVAR-CNRS, France, n° 84/15103.
3. G. Urbain, P. Verdier et J. Lang, *Br. Ceram. Trans. J.*, 83 (1984) 12.
4. P. Verdier, R. Pastuszark et Y. Laurent, *Verres et Refract.*, 36 (1982) 547.
5. J. Guyader, F. F. Grekcv, R. Marchand et J. Lang, *Rev. Chim. Miner.*, 15 (1978) 431.
6. T. Kang et R. Castanet, *J. Less-Comm. Met.*, 51 (1977) 125.
7. U. S. Dept. of Commerce, Nat. bur. stand. (U.S.), *Certif. stand. Ref. Mater. 720, Synthetic Sapphire Al₂O₃*, Washington, D. C., 1970.
8. C. Bergman, I. Avramov, C. Y. Zahra et J. C. Mathieu, *J. Non-Cryst. Solids*, 70 (1985) 367.

Zusammenfassung — Aus reinem Kalk, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und Aluminiumnitrid wurden 6 oxidische und oxynitridische Gläser hergestellt, deren Enthalpien durch Tropfenenthalpimetrie mit einem Kalorimeter nach Calvet im Temperaturbereich von 100–1000 °C, in dem die Glastransformationstemperaturen T_g liegen, gemessen wurden. Die Wärmekapazität C_p der Gläser im glasigen und flüssigen Zustand wurde durch Differentiation abgeleitet. Die Veränderungen von C_p bei T_g wurden berechnet. Die Glastransformationstemperaturen wurden durch differentialkalorimetrische Analyse überprüft.

Резюме — Шесть кислородных и кислород-нитридных стекол в системе Ca—Si—Al—O—N были получены, исходя из чистых извести, двуокиси кремния, алюминия и нитрида алюминия. Методом капельной энтальпиметрии с Кальвет калориметром измерены в температурной области 100–1000° их энтальпии и температуры расстекловывания (T_g). Установлены теплоемкости C_p в стеклообразном и жидком состоянии, а также вычислены изменения теплоемкости при T_g . Температуры расстекловывания были проверены дифференциальным калориметрическим анализом.