

***République Algérienne Démocratique et Populaire***

*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*

*Université Mohamed Seddik BENYAHIA – Jijel*

*Faculté des Sciences et de la Technologie*

***Département de Génie des Procédés***



*Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de :*

***MASTER ACADEMIQUE***

*Filière :*

***Génie des Procédés***

*Spécialité :*

***Génie des Matériaux***

**THEME :**

**Optimisation virtuelle " compositions chimiques-propriétés" de  
verre de silice.**

Présenter par :

M<sup>elle</sup> KAIBECHE Hadil

M<sup>elle</sup> MAKHLOUF Aicha

Devant les membres de jury :

Encadreur : Pr. Roula Abdelmalek

Président : Dr. K. Boudeghdegh

Examineur : Dr. K. Atamnia

**Session Octobre 2020**



***République Algérienne Démocratique et Populaire***

*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Mohamed Seddik BENYAHIA – Jijel  
Faculté des Sciences et de la Technologie*

***Département de Génie des Procédés***



*Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de :*

***MASTER ACADEMIQUE***

*Filière :*

***Génie des Procédés***

*Spécialité :*

***Génie des Matériaux***

**THEME :**

***Simulation " compositions chimiques-propriétés" de verre de silice.***

Présenter par :

M<sup>elle</sup> KAIBECHE Hadil

M<sup>elle</sup> MAKHLOUF Aicha

Devant les membres de jury :

Encadreur : Pr. Roula Abdelmalek

Président : Dr. K. Boudeghdegh

Examineur : Dr. K. Atamnia

**Session Octobre 2020**

## ***REMERCIEMENTS***

« Nos sincères remerciements s'adressent avant tout à **ALLAH**

Le tout puissant qui nous a donné le courage, la force, la volonté et la patience durant notre cursus universitaire».

Nous adressons un énorme remerciement et un profond respect à notre encadrant Monsieur : **Roula Abdelmalek**, signe de gratitude envers une personne qui a su être là, à nous apprendre, à nous soutenir, à nous corriger, à nous guider et à nous inspirer tout au long de ce travail. En tant que directeur de mémoire, il s'est toujours montré disponible et à l'écoute. Nous le remercions pour l'aide et le temps qu'il a bien voulu nous consacrer et sans qui ce travail n'aurait jamais vu le jour.

Bien entendu, nous remercions chaleureusement les membres de jury qui ont accepté de juger notre travail.

Un grand merci est également adressé à nos familles, d'abord nos parents qui nous ont encouragé, soutenu, épaulé, motivé et boosté tout au long de notre parcours, nous ne les remercierons jamais assez pour tout ce qu'ils ont fait pour nous. Également à nos frères et sœurs

Nos remerciements vont ainsi à tous les enseignants qui nous ont suivis durant notre cursus de formation.

Enfin, nous remercions nos amis et camarades de promotion pour ces cinq années de cursus passées ensembles, dans les meilleurs moments comme dans les plus pires.

***MAKHOLOUF Aicha et KAIBECHE Hadil***

## ***Dédicaces***

*Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance, c'est tout simplement que : Je dédie ce mémoire de master à :*

*À Mon très cher Père « BOUDJEMAA » : Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail et le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation le long de ces années.*

*À ma très chère mère « ZOUBIDA » : Affable, honorable, aimable qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie. Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.*

*Un remerciement spécial à mes chères sœurs: « Ikram, Romaiissa et Lamis » qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité. Je vous adore. Vous êtes l'espoir de ma vie.*

*À toute ma famille, mes cousines et cousins, mes oncles, tantes*

*A ma chère amie avant d'être mon binôme « Aïcha » que j'aime trop et à sa famille spécialement « Roukia ».*

*À mes adorables amies : « Lylia, Nesrine, Anissa, Houda, Meriem »*

*À mon encadreur Pr. ROULA pour son encadrement et l'ouverture de son esprit, qui a contribué à alimenter ma réflexion par ces judicieux conseils. Votre sérieux, votre compétence et votre sens du devoir m'ont énormément marqués.*

*À tous les enseignants et professeurs qui ont fortement contribué à ma formation depuis l'école primaire jusqu'à l'université.*

*Pour vous tous, Merci.*

***KAIBECHE Hadil.***

## *Dédicaces*

*Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance, c'est tout simplement que : Je dédie ce mémoire de master à :*

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et ma source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde pour nous. À toi Mon père « ZIDANE ».*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi .Maman « WAHIBA » que j'adore.*

*Aux personnes dont j'ai bien aimé leur présence dans ce jour, à mes sœurs « Hadjer, Meriem et Roukia » et mon chère frère « Ismail » et sa femme « Hana ».*

*A ma chère amie avant d'être mon binôme: Hadil et sa famille.*

*À mon encadreur Pr. ROULA pour son encadrement et l'ouverture de son esprit, qui a contribué à alimenter ma réflexion par ces judicieux conseils. Votre sérieux, votre compétence et votre sens du devoir m'ont énormément marqués.*

*À tous les enseignants et professeurs qui ont fortement contribué à ma formation depuis l'école primaire jusqu'à l'université.*

*Je dédie ce travail dont le grand plaisir leurs revient en premier lieu pour leurs conseils, aides, et encouragements.*

*Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnaient durant mon chemin d'études supérieures, mes aimables amis «Lylia, Anissa, Houda, Mahdia et Meriem»*

**MAKHLOUF Aicha.**

## Liste des figures

<b>Figure N°01 :</b> Variation du volume spécifique V en fonction de la température lors du passage de l'état liquide à l'état solide (vitreux ou cristallin). .....	18
<b>Figure N°02 :</b> verre de silice.....	19
<b>Figure N°03 :</b> poudre de Silicium .....	20
<b>Figure N°04 :</b> Arrangement (bidimensionnel) des atomes de Silicium liés à 04 atomes d'oxygène dans un réseau :(a) de silice cristalline(Cristobalite) ; (b) de silice amorphe .....	21
<b>Figure N°05 :</b> L'allure thermique de la viscosité .....	26
<b>Figure N°06 :</b> Effet des oxydes modificateurs R <sub>2</sub> O sur la viscosité de la silice.	27
<b>Figure N°07 :</b> La variation de la viscosité en fonction de la température pour quelques verres industriels .....	28
<b>Figure N°08 :</b> Schéma de principe de module de caillement .....	29
<b>Figure N°09 :</b> présente le schéma de méthode de travail .....	34
<b>Figure N°10 :</b> représentation graphique de la température de fusion en fonction de SiO <sub>2</sub> et Na <sub>2</sub> O .....	43
<b>Figure N°11 :</b> représentation graphique de la température de fusion en fonction de Na <sub>2</sub> O et Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	44
<b>Figure N°12 :</b> représentation graphique de la densité en fonction de SiO <sub>2</sub> et Na <sub>2</sub> O .....	45
<b>Figure N°13 :</b> représentation graphique de la densité en fonction de SiO <sub>2</sub> et CaO .....	45
<b>Figure N°14:</b> représentation graphique de la densité en fonction de SiO <sub>2</sub> et Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	46
<b>FigureN°15 :</b> représentation graphique de la densité en fonction deNa <sub>2</sub> O et CaO .....	46
<b>Figure N°16 :</b> représentation graphique de la densité en fonction de Na <sub>2</sub> O et Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	47
<b>Figure N°17 :</b> représentation graphique de module de cisaillement en fonction de Na <sub>2</sub> O et CaO .....	48
<b>Figure N°18 :</b> représentation graphique de module de cisaillement en fonction de Na <sub>2</sub> O et SiO <sub>2</sub> .....	48

## Liste des tableaux

<b>Tableau N°01</b> : Classement des oxydes $E_xO_y$ les plus utilisés selon les valeurs de leur Aptitude Globale à la Vitrification GRGFA .....	22
<b>Tableau N°02</b> : définition des points fixes .....	26
<b>Tableau N°03</b> : présente les 16 expériences.....	35
<b>Tableau N°04</b> : Variation des valeurs de compositions chimiques des verres de $SiO_2$ : S, $Al_2O_3$ : A, CaO : C, $Na_2O$ : N et $K_2O$ : K.....	37
<b>Tableau N°05</b> : évaluation de la viscosité et des températures critiques ( $t_f$ , $T_g$ ) .....	38
<b>Tableau N°06</b> : évaluation de la densité .....	39
<b>Tableau N°07</b> : évaluation du module de cisaillement .....	39
<b>Tableau N°08</b> : Variation des valeurs de $t_f$ , $T_g$ , d et Cis. en fonction de la composition chimique de verre de $SiO_2$ : S, $Al_2O_3$ : A, CaO : C, $Na_2O$ : N et $K_2O$ : K. ....	40
<b>Tableau N° 09</b> : la matrice de corrélation.....	41
<b>Tableau N °10</b> : les intervalles de variation des concentrations des différents oxydes .....	49

## Liste des abréviations

S	: SiO <sub>2</sub>
A	: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C	: CaO
N	: Na <sub>2</sub> O
K	: K <sub>2</sub> O
t <sup>°</sup> <sub>f</sub>	: La température de fusion
T <sub>g</sub>	: La température de transition vitreuse
d	: Densité
Cis.	: Module de cisaillement
°C	: Degré Celsius
g/cm <sup>3</sup>	: Gramme par centimètre cube
GPa	: Gigapascal
%mol	: Pourcentage molaire
V	: Variable
Exp	: Expérience
N <sup>°</sup>	: Numéro
Const	: Constante
Fig.	: Figure
T	: Tableau

# Sommaire

<b>Introduction</b> .....	12
<b>Définition des concepts</b> .....	14

## **PI : PARTIE THEORIQUE**

### **CHAPITRE 01 : Généralités sur les verres de silice**

I-1-1. L'état vitreux .....	17
I-1-2. Définition du verre de silice .....	18
I-1-3. Composants de silice .....	19
I-1-3-a. Le Silicium .....	19
I-1-3-b. L'Oxygène .....	20
I-1-4. Structure du verre .....	20
I-1-5. Compositions chimiques du verre .....	21
I-1-5-1. Les oxydes formateurs .....	21
I-1-5-1-a. La silice .....	22
I-1-5-1-b. L'anhydride borique .....	23
I-1-5-1-c. L'anhydride phosphorique .....	23
I-1-5-2. Les oxydes intermédiaires .....	23
I-1-5-2-a. L'oxyde de Plomb .....	23
I-1-5-2-b. L'oxyde de Zinc .....	23
I-1-5-2-c. L'oxyde de l'alumine .....	23
I-1-5-3. Les oxydes modificateurs .....	23
I-1-5-3-a. L'oxyde de sodium .....	23
I-1-5-3-b. L'oxyde de potassium .....	23
I-1-5-3-c. L'oxyde de magnésium .....	23
I-1-5-3-d. L'oxyde de calcium .....	24

### **CHAPITRE 02 : propriétés des verres de silice**

I-2-1. Les propriétés .....	24
I-2-1-a. Viscosité .....	24
I-2-1-a-1. Définition .....	24
I-2-1-a-2. Influence de la température sur la viscosité.....	25
I-2-1-b-3. Influence de la composition chimique sur la viscosité .....	27
I-2-2-b. La densité .....	28
I-2-3-c. Module de Cisaillement .....	28
I-2-2. Relation entre compositions chimiques-propriétés .....	30

I-3. Conclusion .....	31
-----------------------	----

## **PII : PARTIE PRATIQUE**

II-1. Introduction .....	33
II-2. Constitution d'une banque des données .....	35
II-2-1. Viscosité et températures critique .....	37
II-2-2. Densité .....	38
II-2-3. Module de cisaillement .....	38
II-3. Analyse statistique et mathématique .....	41
II-4. Optimisation graphique .....	42
II-4-1. La température de fusion .....	42
II-4-1-1. $t^{\circ}_f = f(N, S)$ .....	43
II-4-1-2. $t^{\circ}_f = f(N, A)$ .....	44
II-4-2. La densité .....	45
II-4-2-1. $d = f(S, N)$ .....	45
II-4-2-2. $d = f(S, C)$ .....	45
II-4-2-3. $d = f(S, A)$ .....	46
II-4-2-4. $d = f(N, C)$ .....	46
II-4-2-5. $d = f(N, A)$ .....	47
II-4-3. Le module de cisaillement .....	48
II-4-3-1. $Cis. = f(N, C)$ .....	48
II-4-3-2. $Cis. = f(N, S)$ .....	48
II-5. Interprétation des résultats .....	49
II-6. Conclusion .....	51
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>53</b>

**Bibliographie.**

# *Introduction*

Le présent travail a pour sujet d'investigation le verre : matériau omniprésent dans tous les pans de la vie quotidienne. Le verre existe naturellement sur Terre depuis plusieurs centaines de milliers d'années. Par définition, le verre est un matériau amorphe, non cristallin et homogène, qui est issu du figeage progressif de certaines substances après fusion. Théoriquement, il présente un nombre illimité de possibilités de compositions, c'est pour ça ses propriétés sont également très diverses.

Il trouve de multiples applications notamment dans le domaine de l'optique et principalement comme un matériau de construction. Il est aussi utilisé en chimie et dans l'industrie agroalimentaire pour la fabrication de contenants.

L'intitulé de ce travail est :

### **OPTIMISATION VIRTUELLE "COMPOSITIONS CHIMIQUES-PROPRIETES" DE VERRE DE SILICE**

C'est donc une étude théorique qui vise d'optimiser différentes compositions chimiques afin d'obtenir des valeurs optimales de quelques propriétés de verres de silice. Le principal outil d'investigation est l'ensemble des modèles de calcul des propriétés de verres proposés par A. Fluegel.

Le but de ce travail est donc de trouver les valeurs ou l'intervalle de variations principales des concentrations de quelques oxydes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ox}_2$ ,  $\text{Ox}_3, \dots, \text{Ox}_i$ ) pour obtenir des valeurs optimales de quelques propriétés  $P_1$ ,  $P_2$  (au minimum 2 propriétés vérifiées).

Ce travail sera donc agencé selon les principales étapes suivantes :

- 1-constitution d'une banque de données ;
- 2- étude statistique pour le choix des principaux facteurs d'influence (analyse des valeurs de coefficient de corrélation ' $P_{i,j} \# X_{i,j}$ ') ;
- 3-détermination des modèles mathématiques  $P = f(X_1, X_2)$  ;
- 4- analyse de l'interprétation graphique des modèles obtenus ;
- 5- détermination des compositions chimiques.

La structure de ce mémoire est la suivante :

La première partie est divisée en 02 chapitres. Le premier (P1 ; Ch.1) est consacré aux notions générales sur les verres et les verres silicatés en particulier : la structure et la composition chimique. Le deuxième chapitre (P1 ; Ch.2) est dédié à une étude bibliographique sur les différentes propriétés (physique, thermique, mécanique...etc.) des verres de silice.

La deuxième partie est une partie pratique où nous présentons notre méthode de travail pour atteindre notre but. Dans cette partie nous faisons une étude statistique et mathématique par différentes outiles (progiciel de A. Flougel et logiciel STATISTICA 5.1 Fr.).

# Définition des concepts

## **Le verre de silice :**

Un matériau dur, fragile et transparent, à base de dioxyde de silicium et de fondants et un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse.

## **La température de fusion :**

Le point de fusion est une propriété caractéristique des substances cristallines solides. Il s'agit de la température de passage de l'état solide à l'état liquide. La détermination du point de fusion est l'analyse thermique la plus fréquemment utilisée pour caractériser les matériaux cristallins solides. Elle est utilisée en recherche et développement ainsi que lors du contrôle qualité dans différents secteurs industriels pour identifier des substances cristallines solides et vérifier leur pureté.

## **L'optimisation :**

L'optimisation, consiste à améliorer les temps de réponse (ou d'autres critères mesurables) dans la gestion des bases de données, qui est l'un des plus utilisés par les développeurs, l'optimisation vise à simplifier les requêtes les plus complexes pouvant être plus longues à résoudre.

## **Matrice de corrélation :**

Une matrice de corrélation est utilisée pour évaluer la dépendance entre plusieurs variables en même temps. Le résultat est une table contenant les coefficients de corrélation entre chaque variable et les autres .

**Progiciel A. Fluguel :**

A.Fluguel propose des progiciels qui sont des simples calculateurs, ils calculent des propriétés de verre sur la base d'analyse statistique des bases de données. Ceci peut être exécuté utilisant le [Solveur-outil dans Microsoft Excel](#).

**Logiciel STATISTICA 5.1 Fr. :**

STATISTICA est le nom générique de la gamme de logiciels édités par la société StatSoft, Inc. Cette gamme de produits comprend une soixantaine de modules [logiciels](#) différents qui couvrent tout ou partie de l'analyse statistique des données, de l'[exploration de données](#) et de l'[informatique décisionnelle](#).

**Coefficient de dilatation :**

Le coefficient de dilatation mesure l'augmentation relative de volume d'un système lorsque l'on ne fait varier qu'un seul paramètre, en général la pression ou la température, mais également la concentration.

*PI*

*Partie théorique :*

## CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES VERRES DE SILICE

Dans le langage courant, le mot verre sert à désigner un matériau dur, fragile (cassant) et transparent.

Dans le langage scientifique, le mot verre désigne un matériau amorphe (c'est-à-dire non cristallin) d'autre part, tout solide non cristallin n'est pas nécessairement un verre donc il faut que cette phase présentant le phénomène de transition vitreuse.

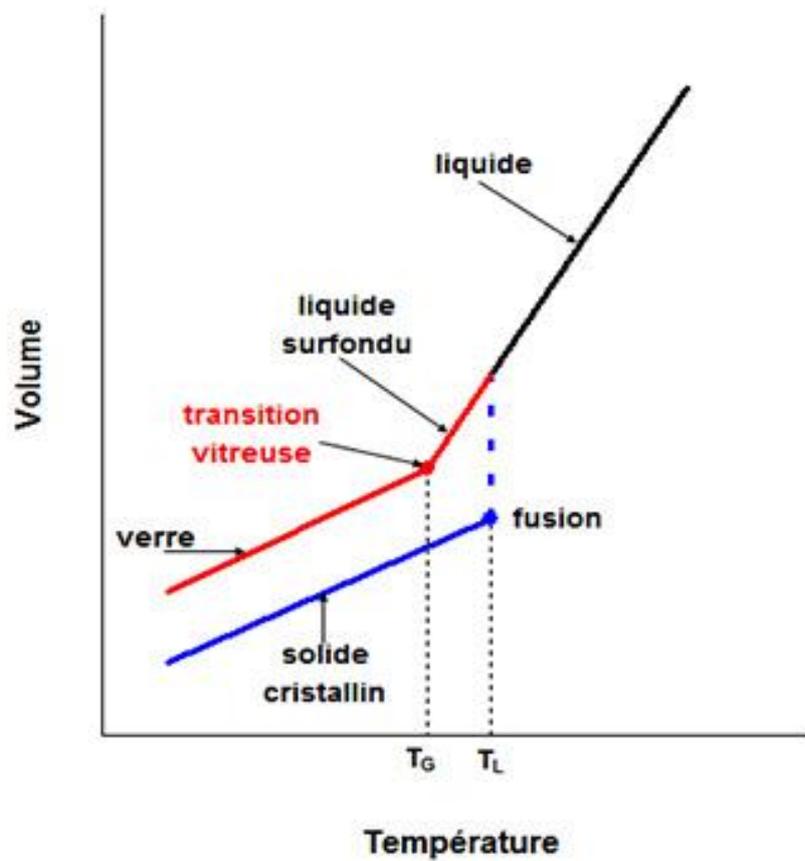
L'état physique résultant est appelé état vitreux. Le plus souvent, le verre est constitué d'oxyde de silicium (silice  $\text{SiO}_2$ ) et de fondants.[1]

### I-1-1. L'état vitreux :

C'est l'étape la plus importante dans la fabrication du verre. La transition vitreuse est le passage du verre de l'état liquide vers l'état solide passant par l'état pâteux. Elle est caractérisée par sa température de transition vitreuse  $T_g$ .

Si l'on mesure une propriété physique comme le volume spécifique  $V_0$  au cours de la trempe, on constate que, en général,  $V_0$  diminue avec la température de façon continue. A la température de cristallisation  $t^{\circ}_f$ ,  $V_0$  est continue et décroît également dans le liquide surfondu (Fig.I.1.1). A une température appelée température de transition vitreuse  $T_g$ , la pente prend une valeur plus faible qu'elle conserve jusqu'aux plus basses températures. Au-dessous de  $T_g$ , le matériau ne coule plus. Il se comporte comme un solide: on l'appelle un verre.[2]

## Volume en fonction de la température



**Fig.I.1.1 : Variation du volume spécifique  $V$  en fonction de la température lors du passage de l'état liquide à l'état solide (vitreux ou cristallin).**

### **I-1-2. Définition du verre de silice :**

Les verres de silice sont des matériaux transparents composés de sable de silice ( $\text{SiO}_2$ ) fondant à une température très élevée ( $1470^\circ\text{C} < t_f < 1750^\circ\text{C}$ ), constituées par un assemblage désordonné de tétraèdres ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ). [12]

Les verres de silice sont des verres de haute pureté fabriqués selon des procédés synthétiques, ils présentent une pureté de 99,999 % et possèdent des niveaux de transmission élevés jusqu'à une longueur d'ondes d'environ 190nm, possèdent aussi une bonne isolation thermique : ainsi le coefficient de dilatation est de l'ordre de  $10^{-7}(\text{K}^{-1})$  qui lui confère une très bonne tenue au choc thermique.

Le verre de silice est utilisé pour les ampoules de lampes « halogène », les hublots de la navette spatiale, les récipients pour la préparation des semi-conducteurs.

Les caractéristiques de verre de silice sont des propriétés thermiques remarquables, une excellente transmission optique et résistance à l'usure, de bonnes propriétés électriques et une résistance remarquable à la corrosion. [3]



**Fig.I.1.2 : Verre de silice.**

### **I-1-3. Les composants de silice :**

**I-1-3-a. Le Silicium :** C'est l'élément chimique de numéro atomique 14, de symbole Si. Il constitue 27.72% de la croûte terrestre solide, alors que l'oxygène constitue 46.6%, et l'élément suivant : l'aluminium, est trouvé à 8.13%. Le Silicium n'existe pas à l'état pur dans la nature, mais uniquement sous forme de combinaisons (l'oxyde de silicium, silice amorphe, d'autres silicates) car il réagit rapidement avec l'eau et l'oxygène.

Le silicium est le composant principal du verre et de la plupart des dispositifs de semi-conducteur et des silicones. C'est un matériau réfractaire utilisé dans la fabrication d'émaux et des poteries. [4]

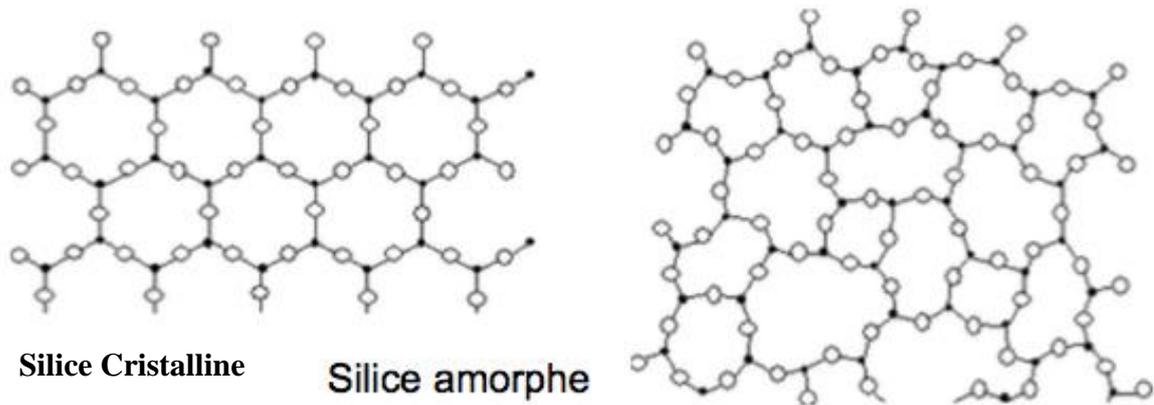


**Fig.I.1.3 : Poudre de Silicium.**

**I-1-3-b. L'oxygène :** C'est un Élément chimique gazeux, symbole: O, nombre atomique: 8. Il est d'un grand intérêt parce qu'il est l'élément essentiel dans les processus respiratoires de la plupart des cellules vivantes et dans les processus de combustions. C'est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre. Presque un cinquième d'air (en volume) est de l'oxygène. L'oxygène gazeux non-combiné existe normalement sous la forme de molécules diatomiques ( $O_2$ ) mais il existe également en forme triatomique ( $O_3$ ) appelé l'ozone. L'oxygène peut être séparé de l'air par liquéfaction fractionnée et distillation. Dans les conditions normales, l'oxygène est un gaz sans couleur, inodore et insipide. [4]

#### **I-1-4. Structure du verre :**

La structure d'un verre est telle qu'il n'existe aucun ordre à grande distance. Un verre peut même être vu comme un « réseau » tridimensionnel, semblable à celui d'un cristal, mais dans lequel seul l'ordre à courte distance est conservé. Ainsi la structure de la silice cristalline est constituée par l'agencement ordonné de tétraèdres  $SiO_4$ , alors que celle de la silice vitreuse correspond à un empilement anarchique de ces mêmes tétraèdres, comme le montrent schématiquement les représentations bidimensionnelles :



**Fig.I.1. 4 : Arrangement (bidimensionnel) des atomes de Silicium liés à 04 atomes d'oxygène dans un réseau :(a) de silice cristalline ; (b) de silice amorphe [5].**

### **I-1-5. Compositions chimiques du verre :**

Il est très difficile de donner une définition du verre en fonction de sa composition puisqu'il prend un nombre illimité de compositions et par conséquent avoir des propriétés très diverses. La majorité des verres sont des verres composés d'oxydes qui sont classés en 03 familles : les oxydes formateurs de réseau (OF) ; les oxydes intermédiaires (OI) et les oxydes modificateurs (OM).

**I-1-5-1. Les oxydes formateurs :** Ces oxydes sont à l'origine de la formation du réseau. Les oxydesformateurs les plus courants sont :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ge}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  classés (T.I.1.5.1) selon leur aptitude à la vitrification [6]. La silice en est le plus utilisée car très répandue donc pas chère, technologiquement très maitrisable et permettant des propriétés acceptables.

Table 1. Physico-chemical parameters, Rawson and Dietzel criteria, ThRGFA, StRGFA and GRGFA values of a range of oxides

Element	Z	M <sub>2</sub> O <sub>y</sub>	E <sub>d</sub> (kJ/mol)	I	T <sub>m</sub> (K)	Rawson (kJ/mol K)	C <sub>r</sub> (kJ/mol K)	v (l)	r <sub>c</sub> (pm)	Dietzel (l/Å)	V (Å)	V/L (Å)	ThRGFA	StRGFA	GRGFA
<b>Modifying and intermediate oxides</b>															
K	19	K <sub>2</sub> O	480.7	8	1050	0.0572261905	115.437	1	138	0.143480	268.211	0.020587	0.000496	0.002954	0.000001
Na	11	Na <sub>2</sub> O	502	6	1405	0.0595492289	117.398	1	102	0.192367	171.88	0.037005	0.000507	0.007119	0.000004
Ag	47	Ag <sub>2</sub> O	324.5	8	280	0.144866071	85.148	1	128	0.155000	105.555	0.024025	0.001701	0.003724	0.000006
Ba	56	BaO	1087	8	2191	0.0620150616	87.843	2	135	0.293595	122.421	0.043099	0.000706	0.012654	0.000009
Li	3	Li <sub>2</sub> O	603	4	1974	0.0763677812	104.642	1	76	0.245074	98.061	0.060061	0.000729	0.014719	0.000011
Sr	38	SrO	1070.08	8	2733	0.048942554	67.333	2	118	0.335931	119.408	0.056425	0.000727	0.018955	0.000014
Hg	80	HgO	284.24	8	1098	0.0323588342	62.734	2	102	0.384734	128.529	0.074010	0.000516	0.028474	0.000015
Ca	20	CaO	1074.26	8	2888	0.0464967105	62.5	2	100	0.391573	102.175	0.076665	0.000744	0.030020	0.000022
Cd	48	CdO	497.42	8	1774	0.0350493236	53.524	2	95	0.409492	103.511	0.083842	0.000655	0.034333	0.000022
Mg	12	MgO	928.8	8	3099	0.037463698	61.177	2	72	0.510152	74.671	0.130128	0.000612	0.066385	0.000041
Pt	78	PtO	1500	8	1895	0.098944591	104.9	2	86	0.444998	136.034	0.099012	0.000943	0.044060	0.000042
Co	27	CoO	911.3	8	2078	0.0548183349	67.48	2	74.5	0.497509	93.824	0.123758	0.000812	0.061571	0.000050
Fe	26	FeO	933.5	8	1651	0.0706768625	74.405	2	78	0.480584	80.107	0.115481	0.000950	0.055498	0.000053
Cu	29	CuO	794.3	8	1599	0.0620934959	60.472	2	77	0.485331	82.343	0.117773	0.001027	0.057159	0.000059
Pd	46	PdO	498	8	1143	0.054462	53.347	2	76	0.490148	179.12	0.120123	0.001021	0.058878	0.000060
Mn	25	MnO	894	8	2148	0.052025	63.919	2	67	0.536927	87.824	0.144145	0.000814	0.077396	0.000063
Ni	28	NiO	919.6	8	2228	0.051593	56.127	2	69	0.525970	72.882	0.138322	0.000919	0.072753	0.000067
Zn	30	ZnO	601.92	4	2248	0.0669395018	61.723	2	74	0.500000	142.968	0.125000	0.001085	0.062500	0.000068
Be	4	BeO	1046	4	2853	0.091657904	70.715	2	65	0.548231	21.12	0.150278	0.001296	0.082387	0.000107
Cr	24	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1340.35	4	2673	0.125360082	150.963	3	69	0.788955	286.79	0.207483	0.000830	0.163695	0.000136
Ti	22	TiO <sub>2</sub>	1820	6	2236	0.135658915	86.448	4	105	0.749611	50.42	0.140479	0.001569	0.105305	0.000165
Zr	40	ZrO <sub>2</sub>	2027.3	6	2983	0.113269639	99.063	4	90	0.857339	69.83	0.183757	0.001143	0.157542	0.000180
<b>Forming oxides</b>															
Te	52	TeO <sub>2</sub>	1136.96	4	1006	0.282544732	79.834	4	131	0.605611	368.61	0.091691	0.003539	0.055529	0.000197
Bi	83	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	969	4	1040	0.232932692	135.491	3	80	0.706947	1082.26	0.166591	0.001719	0.117771	0.000202
Tl	81	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1172	4	1107	0.264679313	139.322	3	80.5	0.703528	1180.93	0.164984	0.001900	0.116071	0.000221
Al	13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1504.8	4	2327	0.161667383	141.131	3	53.5	0.931091	187	0.288977	0.001146	0.269064	0.000308
Sn	50	SnO <sub>2</sub>	1162.04	4	1902	0.152739222	52.599	4	69	1.051940	140.76	0.276644	0.002904	0.291013	0.000845
Nb	41	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2298.5	4	1783	0.322279865	188.578	5	64	1.385042	194.906	0.383668	0.001709	0.531396	0.000908
Ta	73	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2429	4	2173	0.27945237	135.082	5	64	1.385042	1097.309	0.383668	0.002069	0.531396	0.001099
Pb	82	PbO <sub>2</sub>	970.7	4	563	0.431039076	73.377	4	77.5	0.965898	162.2	0.233240	0.005874	0.225286	0.001323
W	74	WO <sub>3</sub>	2583.24	6	1745	0.246727794	115.866	6	66	1.627604	422.123	0.441516	0.002129	0.718613	0.001530
Ge	32	GeO <sub>2</sub>	1801.58	4	1389	0.324258459	82.615	4	53	1.248400	457.864	0.389626	0.003925	0.486409	0.001909
Sb	51	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1417.02	4	798	0.443928571	138.351	5	60	1.445254	1092.727	0.417752	0.003209	0.603757	0.001937
V	23	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1876.82	4	943	0.497566278	181.238	5	54	1.543210	179.549	0.476299	0.002745	0.735030	0.002018
Si	14	SiO <sub>2</sub>	1772.32	4	1999	0.221650825	69.844	4	40	1.451589	380.333	0.526778	0.003174	0.764665	0.002427
Se	34	SeO <sub>2</sub>	950.5	4	613	0.387642741	72.065	4	50	1.291322	354.182	0.416878	0.005379	0.538324	0.002896
P	15	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1847.56	4	853	0.541488863	213.368	5	38	1.859012	327.38	0.691185	0.002538	1.284922	0.003261
B	5	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1488.08	4	723	0.514550484	109.806	3	27	1.281558	407.678	0.547464	0.004686	0.701607	0.003288
Mo	42	MoO <sub>3</sub>	2307.36	4	1073	0.537595527	108.164	6	65	1.644692	212.54	0.450835	0.004970	0.741485	0.003685
As	33	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1458.82	4	388	0.93996134	144.386	5	46	1.690103	337.969	0.571289	0.006510	0.965538	0.006286

### T.I.-1-5-1 : Classement des oxydes E<sub>x</sub>O<sub>y</sub> les plus utilisés selon les valeurs de leur Aptitude Globale à la Vitrification GRGFA [6]

**I-1-5-1-a. La Silice (SiO<sub>2</sub>) :** C'est le composant principal du verre qui représente environ 70% de la masse. Elle est l'élément formateur de réseau. Si l'on augmente sa quantité, on augmente la dureté du verre. Son point de fusion est à 1730°C. Elle entre dans la fabrication sous forme de sable dont les plus purs en contiennent 99,5 %. Plus le pourcentage de silice est élevé et plus le coefficient de dilatation est faible ; donc, plus le verre est résistant.

**I-1-5-1-b. L'anhydride Borique ( $B_2O_3$ ) :** Ce n'est pas un composant principal du verre parce qu'il existe des verres qui ne contiennent pas de borax anhydre. Il possède aussi les propriétés d'un fondant. Son point de fusion est à  $2300^\circ C$ . Il présente sous la forme d'un cristal blanc. Il diminue le coefficient de dilatation et améliore la résistance aux chocs thermiques.

**I-1-5-1-c. L'anhydride Phosphorique ( $P_2O_5$ ) :** Ce n'est pas un composant principal du verre. Son point de fusion est à  $340^\circ C$ . Il présente sous la forme d'un solide cristallin blanc.

**I-1-5-2. Les oxydes intermédiaires :** Certains oxydes fonctionnent les compositions dans lesquelles ils entrent soit comme formateurs, soit comme modificateurs, ils portent le nom d'oxyde intermédiaires. Tel que :

**I-1-5-2-a. L'oxyde de Plomb ( $PbO$ ) :** Entre dans la composition du cristal. Il abaisse également le point de fusion en stabilisant la composition. Il rend le verre plus éclatant tout en lui conférant une légère teinte jaunâtre.

**I-1-5-2-b. L'oxyde de Zinc ( $ZnO$ ) :** Il augmente l'éclat et l'élasticité. Augmente la dureté du verre.

**I-1-5-3-c. L'alumine ( $Al_2O_3$ ) :**  $Al_2O_3$  joue le rôle de formateur et modificateur.  $Al_2O_3$  améliore la résistance mécanique et chimique du verre. Augmente le coefficient de diffusion des ions alcalins.

**I-1-5-3. Les oxydes modificateurs :** Ce sont les fondants (ils abaissent de quelque degrés de température de fusion de mélange vitrifiable et favorise le passage à l'état vitreux) [12] et les stabilisants (qui modifient les propriétés physiques du verre atténuées par l'adjonction du fondant).

**I-1-5-3-a. L'oxyde de Sodium ( $Na_2O$ ) :** Il entrait autrefois dans la composition sous forme de cendres de plantes marines. Il abaisse le point de fusion, augmente l'éclat du verre et sa résistance aux agents atmosphériques ainsi que le coefficient de dilatation. Il est plus utilisé pour le verre industriel que pour le verre soufflé car il doit être constamment réchauffé lors du façonnage.

**I-1-5-3-b. L'oxyde de Potassium ( $K_2O$ ) :** Il entrait autrefois dans la composition sous forme de cendres de plantes terrestres comme la fougère. Il abaisse le point de fusion, augmente l'éclat du verre et le rend doux à la taille, mais il diminue sa résistance chimique.

**I-1-5-3-c. L'oxyde de magnésium ( $MgO$ ) :** Il est utilisé sous forme de dolomite (double carbonate de calcium et de magnésium). Il n'est pas indispensable pour tous les verres, sauf le verre flotté, le verre à vitre et en gobeletterie. Il abaisse la température de fusion et augmente la résistance aux agents chimiques.

**I-1-5-3-d.L'oxyde de calcium (CaO) :** Se trouve sous forme de chaux (qui est le stabilisant le plus employé) ou de dolomie (lorsque le verre doit contenir de la magnésie). Il augmente la résistance chimique du verre, son éclat et diminue sa solubilité, mais en excès il provoque une dévitrification. [7]

## **CHAPITRE 2 : PROPRIETES DES VERRES DE SILICE**

Le verre constitue le matériau idéal pour un ensemble extrêmement variés de produits dont les propriétés (innombrables : propriétés mécanique, physique, thermique et chimique) varient dans de très grandes échelles. Ces propriétés confèrent au verre des différentes caractéristiques telles que la transparence, la résistance et la dureté.

Au cours du présent travail, nous allons étudier la relation composition chimique du verre avec les propriétés choisies suivantes : température de fusion  $t_f$ [°C] ; densité  $d$  [g /cm<sup>3</sup>] et module de cisaillement  $Cis$ . [GPa].

### **I-2-1.Les propriétés :**

#### **I-2-1-a.La viscosité :**

##### **I-2-1-a-1. Définition :**

Probablement la propriété la plus importante pour la fabrication et le travail des verres parce que de nombreux processus en dépendent.

La viscosité  $\eta$  est exprimée en Pascal. Seconde[Pa.S] ou en poise (Pa.S=10 poises).Par définition,  $\eta$  représente la force nécessaire pour déplacer à une certaine vitesse deux plans parallèles distants d'un écart connu. Donc la viscosité est un paramètre physique caractérisant les solides pâteux et les liquides. Elle est très importante dans la technologie du verre.

Newton a proposé une formule liant les forces agissantes sur la surface des couches et la vitesse de déplacement des couches l'une par rapport à l'autre.

Cette relation se traduit par la formule suivante :

$$F = \eta \cdot S \cdot dv/dx$$

Avec:

$\eta$  : coefficient de viscosité [Pa.S] ;

F : force agissante sur la couche [N] ;

S : surface [m<sup>2</sup>] ;

dv/dx : gradient de déplacement [m/s/m].

L'unité de mesure est [Pa.S] c'est la viscosité lorsque la surface de frottement exercée sur une surface de 1 m<sup>2</sup> et de 1N pour une variation de vitesse dv= 1m/s sur une distance dx= 1m et sachant que 1 Pa.S= 10<sup>5</sup>dyn.S =10 poises. [8]

### **I-2-1-a-2.Influence de la température sur la viscosité :**

A la température ambiante,  $\eta$  est très élevée (environ 10<sup>19</sup>poise), autrement dit on se retrouve en présence d'un corps fragile. Lorsque la température augmente  $\eta$  diminue tout d'abord peu, puis plus rapidement et enfin plus lentement pour atteindre, aux températures de fusion (1400°Cà 1500°C), une valeur encore relativement élevée d'environ 10<sup>2</sup>poise. [9]

Le modèle de Vogel, Fulcher, Tamman et Hess décrit la dépendance de la viscosité en fonction de la température par l'équation suivante :

$$\log \eta = A + B/(T - T_0)$$

A, B, T<sub>0</sub> sont déterminés expérimentalement par la mesure de points de viscosité fixes. Le tableau suivant rassemble les définitions des points fixes usuels dans l'industrie du verre avec indication des termes anglo-saxons correspondants. [10]

Désignation	Equivalent anglo-saxon	$\eta$ (poise)
Température de fusion	Melting point	$10^2$
Température de travail	Working point	$10^4$
Température d'enfoncement	Sink point	$10^{4,22}$
Température d'écoulement	Flow point	$10^5$
Température de ramollissement	Softening point	$10^{7,6}$ ou $(4,2 \times 10^7)$
Température de ramollissement dilatométrique	Dilatometric point	$10^{11,3}$
Température de recuisson	Annealing point	$10^{13}$
Température de transition	Transition point	$10^{13}$ à $10^{13,6}$
Température de tension	Strain point	$10^{14,5}$ ( ou $3,2 \times 10^{14}$ )

### T.I.2.1.a.2 : Définition des points fixes.[10]

Plus la température est élevée, plus il y a des liaisons rompues et la viscosité diminue. (fig.I.2.1.a.2) représente la variation de la viscosité en fonction de la température.

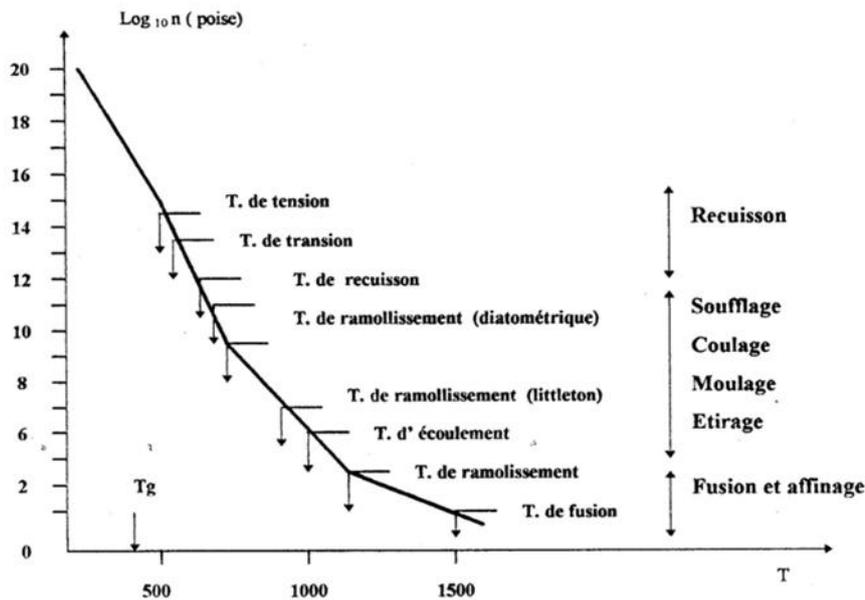


Fig.I.2.1.a.2 : L'allure thermique de la viscosité.

### I-2-1-a-3. Influence de la composition chimique sur la viscosité :

La dépendance de la viscosité des verres de la composition ne peut être étudiée qu'empiriquement. Dans le cas de la silice vitreuse un ajout des oxydes modificateurs a pour effet d'abaisser notablement la viscosité, ce qui est utilisé dans la pratique d'élaboration des verres. Pour les verres d'oxydes l'ajout de  $Al_2O_3$  augmente la viscosité dans le domaine de températures alors que  $CaO$  ou  $B_2O_3$  abaissent la viscosité aux températures élevées l'élèvent aux basses températures. La figure suivante montre à titre d'exemple les variations de viscosité dans les systèmes  $SiO_2-R_2O$  aux différentes températures :

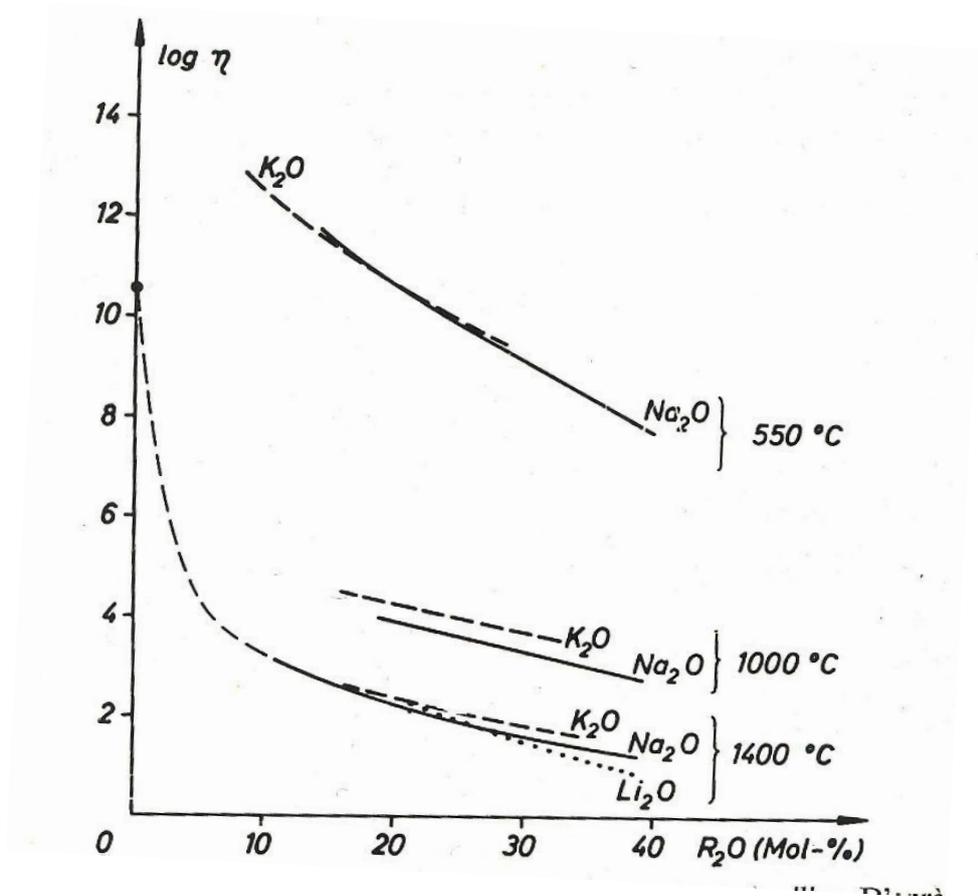
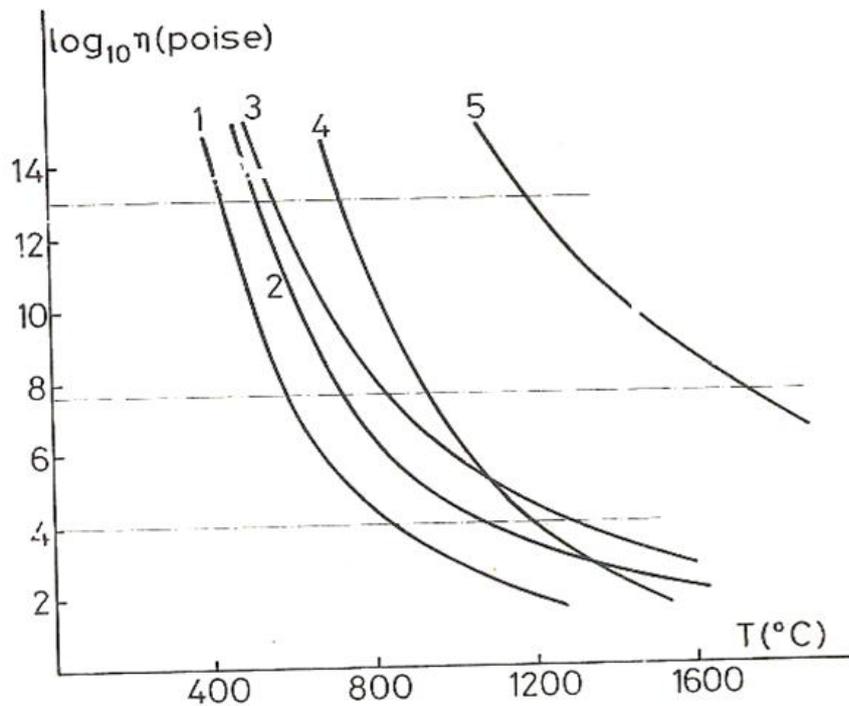


Fig.I.2.1.a.3.1 : Effet des oxydes modificateurs  $R_2O$  sur la viscosité de la silice.

L'introduction des ions  $OH^-$  ou  $F^-$  abaisse la viscosité des verres de silicates. La figure suivante rassemble les courbes de viscosité de quelques verres industriels courants :



**Fig.I.2.1.a.3.2 : Variations de la viscosité en fonction de la température pour quelques verres industriels : 1) silicate de plomb ; 2) silico-sodo-calcique ; 3) borosilicate ; 4) aluminosilicate ; 5) silice. [10]**

#### **I-2-2-b. La densité :**

La masse volumique d'un corps est la masse de ce dernier par unité de son volume. Elle dépend de la composition chimique de la structure et de la température

$$d = m/v$$

Pour le verre silico-calcique (verre à vitre)  $d = 2.5 \text{ g/cm}^3$ . [8]

#### **I-2-3-c. Module de cisaillement :**

Le module de cisaillement, module de glissement, module de rigidité, module de Coulomb ou second coefficient de Lamé, est une grandeur physique intrinsèque à chaque matériau et qui intervient dans la caractérisation des déformations causées par des efforts de cisaillement.

La définition du module de rigidité  $G$ , parfois aussi noté  $\mu$ , est :

$$G = \frac{F/A}{\Delta x/l} = \frac{Fl}{A\Delta x}$$

Avec :

$F/A$  : est la contrainte de cisaillement [ $\text{N}/\text{m}^2$ ] ;

$F$  : la force [ $\text{N}$ ] ;

$A$  : l'aire sur laquelle la force agit [ $\text{m}^2$ ] ;

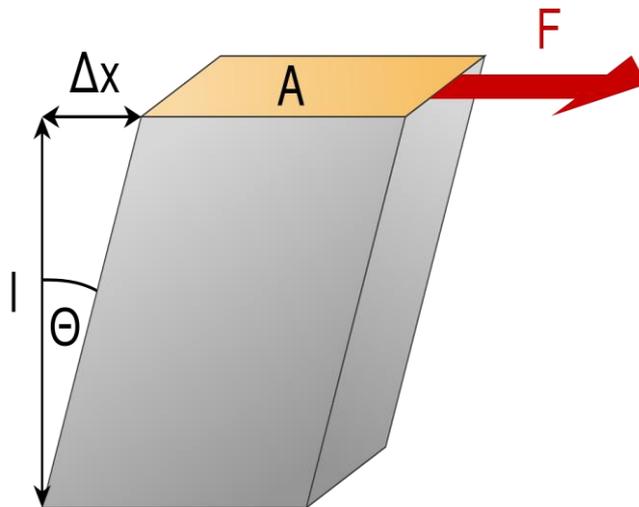
$\Delta x/l$  :  $\tan \theta$  le déplacement latéral relatif, et  $\theta$  l'écart à l'angle droit ;

$\Delta x$  : le déplacement latéral ;

$l$  : l'épaisseur.

Le module de rigidité, qui a la dimension d'une contrainte ou d'une pression, est généralement exprimé en mégapascals (ou newtons par millimètre carré) ou en gigapascals.

[11]



**Fig.I.2.3.c :Schéma de principe de module de cisaillement. [11]**

## I-2-2.Relation entre compositions chimiques-propriétés:

Ce sujet a été abordé par plusieurs chercheurs et depuis très longtemps. Concernant la viscosité, T. Lakatos a publié un travail très intéressant. [13]

Les propriétés sont de deux types principaux : celles qui sont liées à la structure et celles qui dépendent seulement de la composition.

Parmi celles sensibles à la structure et aux impuretés, on peut citer en particulier les propriétés de transport (conductivité électrique, conductivité thermique), et les différentes « pertes » (diélectriques, viscoélastiques).

Les propriétés non liées à la structure sont celles qui dépendent en premier lieu de la nature des atomes et des interactions avec les premiers voisins. Dans cette catégorie, on peut ranger la densité, les constantes élastiques, la chaleur spécifique, la perméabilité diélectrique, etc.

Pour des propriétés insensibles à la structure, on a proposé des relations d'additivité en traitant le verre comme un mélange de composants qui contribuent indépendamment à la propriété.

Une propriété X est exprimée par exemple sous la forme :

$$X = \sum_i C_i X_i$$

Où les  $C_i$  sont des coefficients de pondération qui déterminent la proportion de chaque composant et les  $X_i$  les « facteurs » représentant la contribution à la propriété X d'un composant donné. On utilise souvent des formules du type  $X = A + \sum C_i X_i$  ou des expressions plus compliquées (logarithmiques, etc.).[10]

### **I-3. CONCLUSION :**

L'étude bibliographique ont démontré la dépendance complexe des propriétés des verres avec leurs compositions chimiques. A titre d'exemple : L'augmentation de la concentration d'un oxyde peut avoir des influences contraires sur deux propriétés différentes des matériaux.

Ainsi, l'analyse statistique et mathématique peut être un outil d'étude pour optimiser l'intervalle de variation des principaux oxydes pour obtenir des valeurs optimales principales des propriétés.

***PII***

***Partie Pratique :***

## II-1. INTRODUCTION :

Dans cette partie, nous détaillerons la méthode de travail (les étapes du travail, les valeurs des différentes propriétés physiques, thermiques, mécaniques, ...) pour atteindre notre objectif qui consiste à trouver les valeurs ou l'intervalle de variation des concentrations des oxydes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ox}_1$ ,  $\text{Ox}_2$  (au minimum 03 oxydes) pour obtenir des valeurs convenues optimales de différentes propriétés  $P_1$ ,  $P_2$  (au minimum 02 propriétés vérifiées).

Dans ce travail, nous utilisons les données et autres progiciels disponibles sur le site de Aleksander Fluegel (<https://glassproperties.com>) qui propose une série de calculateurs pour l'évaluation de quelques propriétés à partir des différents modèles mathématiques. Ces expressions mathématiques sont le fruit de recherche et de synthèse bibliographique. Ces modèles mathématiques prennent en charge les propriétés suivantes :

- 1- La viscosité et les points critiques : température de fusion  $t^{\circ}_f$  et température de transition vitreuse  $T_g$  : <https://www.glassproperties.com/viscosity/ViscCalc040928.xls> ;
- 2- La densité à température ambiante : [http://glassproperties.com/density/room-temperature/GlassDensityRTCalc\\_1.xls](http://glassproperties.com/density/room-temperature/GlassDensityRTCalc_1.xls)
- 3- Le module de cisaillement : [http://glassproperties.com/shear\\_modulus/](http://glassproperties.com/shear_modulus/)

Notre méthode de travail est schématisée sur la fig.II.1:

## Optimisation virtuelle " compositions chimiques- propriétés" de verre de silice

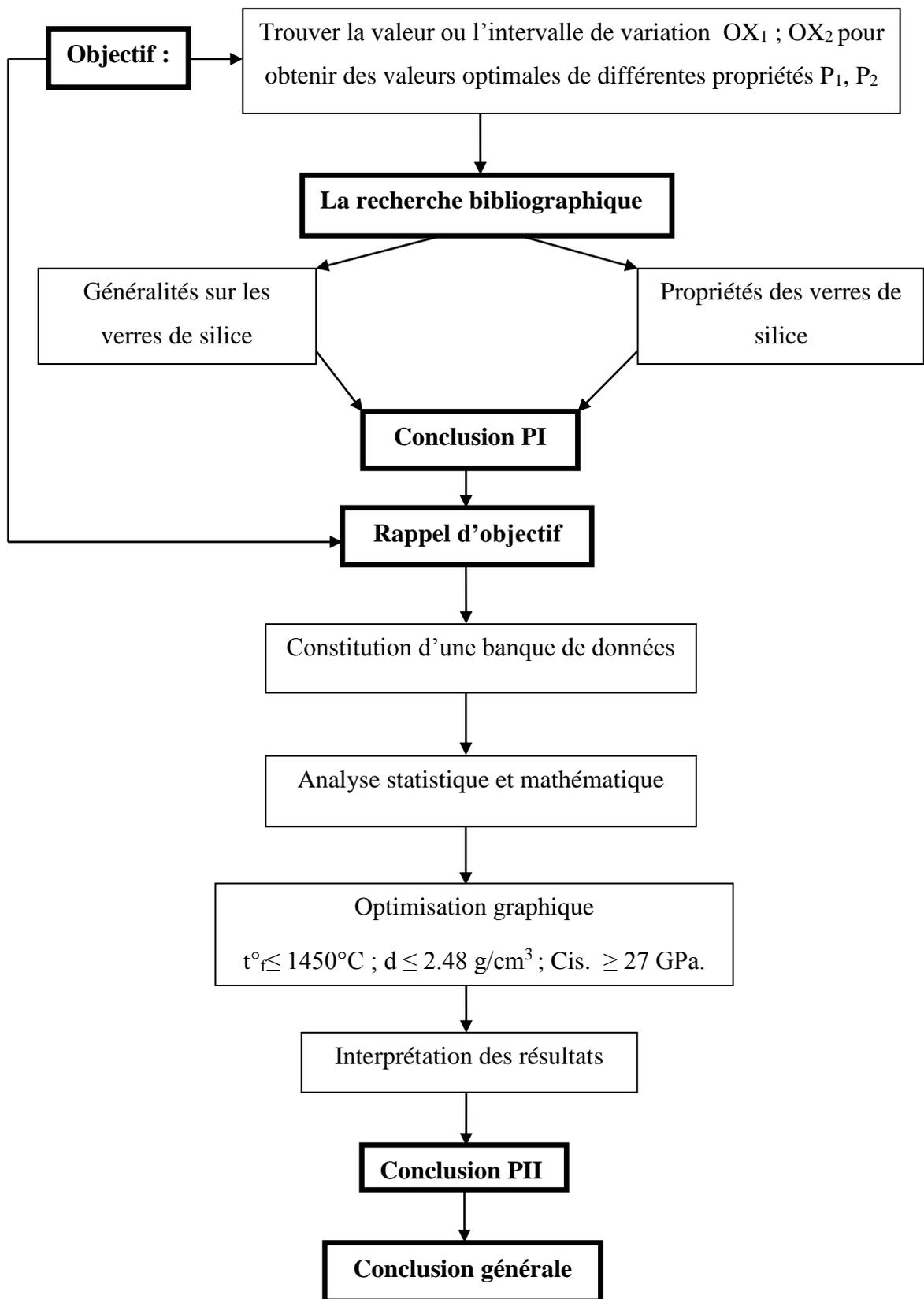


Fig.II.1 : Présente le schéma de méthode de travail.

## II-2. CONSTITUTION D'UNE BANQUE DE DONNEES :

La première étape qu'il faut faire c'est la constitution d'une banque de données qui obéit à quelques critères de crédibilité :

Le nombre minimal d'expérimentations à effectuer pour être analysées est en fonction du nombre de variables et des intervalles de variations de ces variables

Ainsi, pour 03 variables avec (pour chacune) une valeur maximale et une autre minimale, nous aurons  $N^{\circ} \text{Exp.} = 2^3 = 8$

$N^{\circ} \text{Exp.} = 2^4 = 16$  dans le cas de 04 variables avec 02 valeurs (max. et min. pour chaque variable) :

$$V_1 : \text{SiO}_2 = [66.754 ; 78.110] \% \text{mol.}; V_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = [0.001 ; 1.500] \% \text{mol.};$$

$$V_3 : \text{CaO} = [1.010; 9.750] \% \text{mol.}; V_4 : \text{Na}_2\text{O} = [13.96; 22.070] \% \text{mol.}.$$

NB : les concentrations  $\text{K}_2\text{O}$  sont constantes = [1.95] % mol.

Le tableau suivant présente les 16 expériences avec les conditions de limite pour chaque variable :

N° Exp	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O
<b>Exp4</b>	-	-	-	-
<b>Exp15</b>	-	-	-	+
<b>Exp14</b>	-	-	+	-
<b>Exp20</b>	-	-	+	+
<b>Exp27</b>	-	+	-	-
<b>Exp9</b>	-	+	-	+
<b>Exp26</b>	-	+	+	-
<b>Exp17</b>	-	+	+	+
<b>Exp21</b>	+	-	-	-
<b>Exp8</b>	+	-	-	+
<b>Exp13</b>	+	-	+	-
<b>Exp6</b>	+	-	+	+
<b>Exp24</b>	+	+	-	-
<b>Exp10</b>	+	+	-	+
<b>Exp25</b>	+	+	+	-
<b>Exp28</b>	+	+	+	+

**T .II.1 : Présente les 16 expériences.**

Ces expériences sont SIMULEES (au lieu d'être EXECUTEES au niveau d'un laboratoire) à l'aide des progiciels de A.Fluegel, suivant les étapes successives suivantes :

1- Insertion des valeurs de concentrations des 04 oxydes  $Al_2O_3$  ;  $CaO$  ;  $Na_2O$  et  $K_2O$  (la valeur  $SiO_2$  est automatiquement déduite =  $100 - \sum O_{i,j}$ ) avec :

$K_2O = [1,95] \% \text{ mol} = \text{const.}$  ;

2- Lecture des valeurs  $t^{\circ}_f$  et  $T_g$  [ $^{\circ}C$ ] ; densité  $d$  [ $g/cm^3$ ] et du module de cisaillement  $Cis.$ [ $GPa$ ] ;

3- Insertion de nouvelles valeurs et lecture des valeurs ( $t^{\circ}_f$  ;  $T_g$ ) ;  $d$  et  $Cis.$

Pour augmenter la fiabilité de l'analyse statistique nous dépassons 16 comme nombre minimal d'expérimentations et arrivons à une large banque de données (T.II.2) avec 29 expérimentations virtuelles.

N	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	t <sub>f</sub>	T <sub>g</sub>	d	Cis.
	%mol.					°C		g/cm <sup>3</sup>	GPa
1	71.69	1.08	5.471	19.80	1.95				
2	71.23	0.6	5.99	20.22	1.95				
3	71.66	0.36	5.34	20.69	1.95				
<b>4</b>	<b>72.35</b>	<b>1.0</b>	<b>6.8</b>	<b>17.9</b>	<b>1.95</b>				
5	74.63	0.012	4.24	19.2	1.95				
<b>6</b>	<b>72.93</b>	<b>0.03</b>	<b>7.0</b>	<b>18.09</b>	<b>1.95</b>				
7	75.29	0.024	3.81	18.93	1.95				
<b>8</b>	<b>75.43</b>	<b>0.3</b>	<b>3.59</b>	<b>18.72</b>	<b>1.95</b>				
<b>9</b>	<b>70.91</b>	<b>0.64</b>	<b>5.2</b>	<b>21.3</b>	<b>1.95</b>				
<b>10</b>	<b>74.05</b>	<b>0.5</b>	<b>4.0</b>	<b>19.5</b>	<b>1.95</b>				
11	74.75	0.3	6.5	16.5	1.95				
12	76.23	0.03	7.85	13.96	1.95				
<b>13</b>	<b>72.94</b>	<b>0.036</b>	<b>9.68</b>	<b>15.42</b>	<b>1.95</b>				
<b>14</b>	<b>72.50</b>	<b>0.006</b>	<b>7.59</b>	<b>17.95</b>	<b>1.95</b>	<b>1379</b>	<b>501,1</b>	<b>2,49049</b>	<b>27,11</b>
<b>15</b>	<b>71.90</b>	<b>0.006</b>	<b>6.51</b>	<b>19.63</b>	<b>1.95</b>				
16	72.94	0.06	4.89	20.17	1.95				
<b>17</b>	<b>69.73</b>	<b>0.59</b>	<b>7.62</b>	<b>20.10</b>	<b>1.95</b>				
18	73.61	0.29	5.44	18.70	1.95				
19	68.51	0.001	10.01	19.54	1.95				
<b>20</b>	<b>67.67</b>	<b>0.054</b>	<b>9.75</b>	<b>20.59</b>	<b>1.95</b>				
21	75.17	0.048	5.21	17.64	1.95				
<b>22</b>	<b>66.77</b>	<b>0.006</b>	<b>9.22</b>	<b>22.07</b>	<b>1.95</b>				
23	67.59	0.001	10.39	20.08	1.95				
<b>24</b>	<b>78.11</b>	<b>0.6</b>	<b>4.61</b>	<b>14.73</b>	<b>1.95</b>				
<b>25</b>	<b>75.09</b>	<b>0.59</b>	<b>7.6</b>	<b>14.75</b>	<b>1.95</b>				
<b>26</b>	<b>72.65</b>	<b>0.6</b>	<b>7.0</b>	<b>17.8</b>	<b>1.95</b>				
<b>27</b>	<b>72.25</b>	<b>1.5</b>	<b>6.5</b>	<b>17.8</b>	<b>1.95</b>				
<b>28</b>	<b>73.2</b>	<b>0.5</b>	<b>7.0</b>	<b>18.0</b>	<b>1.3</b>				
29	72.5	0.54	6.99	18.02	1.95				

### T.II.2 : Variation des valeurs de compositions chimiques des verres de SiO<sub>2</sub> : S,

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : A, CaO : C, Na<sub>2</sub>O : N et K<sub>2</sub>O : K.

**II-2-1. Viscosité et températures critiques (t<sub>f</sub>,T<sub>g</sub>).** Fluegel propose un tableur sous Excel (GlassViscCalc\_6) avec 09 points critiques (09 marques rouges) dont nous retenons la température de fusion (t<sub>f</sub>), la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>).

Sur le cas d'exemple de la composition N°14 qui correspond aux conditions (- ; - ; + ; -) c'est-à-dire : 72.50 %mol. SiO<sub>2</sub> + 0.006 %mol. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 7.59%mol. CaO + 17.95 %mol. Na<sub>2</sub>O + 1.95 %mol. K<sub>2</sub>O, les points critiques obtenus ont pour valeurs :

$$t^{\circ}_f = 1379 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad ; \quad T_g = 501.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Concentrations in mol %			log <sub>10</sub> (visc./(Pa*s))			T in °C			log <sub>10</sub> (visc./Poise)			Concentrations in wt %		
	Value	Error										Value	Error	
SiO <sub>2</sub>	72,504	0,000	1	1379,0	2							SiO <sub>2</sub>	71,665	0,000
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,006	0,000	1,5	1230,7	2,5							B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,006	0,000	2	1116,3	3							Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,010	0,000
Na <sub>2</sub> O	17,950	0,000	3	951,6	4							Na <sub>2</sub> O	18,302	0,000
K <sub>2</sub> O	1,950	0,000	4	838,6	5							K <sub>2</sub> O	3,022	0,000
MgO	0,000	0,000	5	756,3	6							MgO	0,000	0,000
CaO	7,590	0,000	6,6	662,8	7,6							CaO	7,002	0,000
Li <sub>2</sub> O	0,000	0,000	7	644,4	8							Li <sub>2</sub> O	0,000	0,000
PbO	0,000	0,000	8	604,7	9							PbO	0,000	0,000
ZrO <sub>2</sub>	0,000	0,000	9	572,0	10							ZrO <sub>2</sub>	0,000	0,000
BaO	0,000	0,000	10	544,5	11							BaO	0,000	0,000
SrO	0,000	0,000	10,5	532,4	11,5							SrO	0,000	0,000
TiO <sub>2</sub>	0,000	0,000	11	521,2	12							TiO <sub>2</sub>	0,000	0,000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	12	501,1	13							Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000
ZnO	0,000	0,000	12,3	495,6	13,3							ZnO	0,000	0,000
CeO <sub>2</sub>	0,000	0,000	13	483,6	14							CeO <sub>2</sub>	0,000	0,000
MnO <sub>2</sub>	0,000	0,000	13,5	475,7	14,5							MnO <sub>2</sub>	0,000	0,000
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,000	0,000	<b>Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) Equation</b> $\log_{10}(\text{visc.}/(\text{Pa}\cdot\text{s})) = A + B / (T \text{ in } ^{\circ}\text{C} - T_o)$ A = -2,3644 B = 3857,23 T <sub>o</sub> = 232,545						P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,000	0,000			
SO <sub>3</sub>	0,000	0,000							SO <sub>3</sub>	0,000	0,000			
F	0,000	0,000							F	0,000	0,000			
Cl	0,000	0,000							Cl	0,000	0,000			
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000							Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000			
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,000	0,000							V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,000	0,000			
CuO	0,000	0,000							CuO	0,000	0,000			
<b>Prediction confidence interval estimation</b>														

### T.II.2.1 : Evaluation de la viscosité et des températures critiques (t<sup>o</sup><sub>f</sub>, T<sub>g</sub>).

**II-2-2. Densité.** Pour cette même composition chimique nous utilisons le 2<sup>ème</sup> tableuret nous obtenons la valeur suivante : **d= 2,49049 g/cm<sup>3</sup>.**

Le tableau (T.II.2.2)représente une copie d'écran de ce progiciel pour ce cas particulier.

**II-2-3. Module de cisaillement.** Il faut reprendre le même raisonnement que pour la viscosité et la densité pour obtenir la valeur suivante du module de cisaillement:

**Cis. = 27,11 GPa.**

Le tableau (T.II.2.3)représente une copie d'écran de ce progiciel pour ce cas particulier.

Concentrations in mol%	
SiO <sub>2</sub>	72,504
Na <sub>2</sub> O	17,950
K <sub>2</sub> O	1,950
MgO	0,000
CaO	7,590
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,006
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000
Li <sub>2</sub> O	0,000
PbO	0,000
TiO <sub>2</sub>	0,000
BaO	0,000
SrO	0,000
ZnO	0,000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000
ZrO <sub>2</sub>	0,000
Ag <sub>2</sub> O	0,000
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000
Br	0,000
CdO	0,000
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000
Cl	0,000
CoO	0,000
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000
Cs <sub>2</sub> O	0,000

Density at room temperature:	2,49049 g/cm <sup>3</sup>
Model sensitivity:	0,00070 g/cm <sup>3</sup>
Confidence interval in mass production:	0,00788 g/cm <sup>3</sup>

Error confidence level:	95 %
-------------------------	------

Statistical information	
$t_{\alpha,DF}$	= 1,9603225
$F_{\alpha,p,DF}$	= 1,2446402
Number of data	= 6719
Degree of freedom	= 6618

Concentrations in wt%	
SiO <sub>2</sub>	71,665
Na <sub>2</sub> O	18,302
K <sub>2</sub> O	3,022
MgO	0,000
CaO	7,002
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,010
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000
Li <sub>2</sub> O	0,000
PbO	0,000
TiO <sub>2</sub>	0,000
BaO	0,000
SrO	0,000
ZnO	0,000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000
ZrO <sub>2</sub>	0,000
Ag <sub>2</sub> O	0,000
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000
Br	0,000
CdO	0,000
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000
Cl	0,000
CoO	0,000
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000
Cs <sub>2</sub> O	0,000

### T.II .2.2: évaluation de la densité.

Composition in mol%	
SiO <sub>2</sub>	72,504
Na <sub>2</sub> O	17,950
CaO	7,590
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,006
MgO	0,000
K <sub>2</sub> O	1,950
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000
BaO	0,000
SrO	0,000
Li <sub>2</sub> O	0,000
PbO	0,000
ZnO	0,000
TiO <sub>2</sub>	0,000
ZrO <sub>2</sub>	0,000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000
F	0,000
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000
SO <sub>3</sub>	0,000

Shear modulus, GPa	27,11
Error	0,53

Composition in wt%	
SiO <sub>2</sub>	71,665
Na <sub>2</sub> O	18,302
CaO	7,002
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,010
MgO	0,000
K <sub>2</sub> O	3,022
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000
BaO	0,000
SrO	0,000
Li <sub>2</sub> O	0,000
PbO	0,000
ZnO	0,000
TiO <sub>2</sub>	0,000
ZrO <sub>2</sub>	0,000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000
F	0,000
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000
SO <sub>3</sub>	0,000

### T.II.2.3 : évaluation du module de cisaillement.

L'ensemble de toutes les valeurs d'expérimentation constitue la BANQUE DE DONNEES (Tableau T.II.3).

N	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	t <sub>f</sub>	T <sub>g</sub>	d	Cis.
	%mol.					°C		g/cm <sup>3</sup>	GPa
1	71.69	1.08	5.471	19.80	1.95	1391.2	490.1	2.48	26.49
2	71.23	0.6	5.99	20.22	1.95	1368.4	488.0	2.489	26.42
3	71.66	0.36	5.34	20.69	1.95	1366.5	481.9	2.484	26.11
<b>4</b>	<b>72.35</b>	<b>1.0</b>	<b>6.8</b>	<b>17.9</b>	<b>1.95</b>	<b>1406.0</b>	<b>503.6</b>	<b>2.48</b>	<b>27.16</b>
5	74.63	0.012	4.24	19.2	1.95	1407.0	481.1	2.458	26.10
<b>6</b>	<b>72.93</b>	<b>0.03</b>	<b>7.0</b>	<b>18.09</b>	<b>1.95</b>	<b>1385.5</b>	<b>498.1</b>	<b>2.48</b>	<b>26.95</b>
7	75.29	0.024	3.81	18.93	1.95	1418.5	480.1	2.451	26.06
<b>8</b>	<b>75.43</b>	<b>0.3</b>	<b>3.59</b>	<b>18.72</b>	<b>1.95</b>	<b>1429.0</b>	<b>481.4</b>	<b>2.44</b>	<b>26.12</b>
<b>9</b>	<b>70.91</b>	<b>0.64</b>	<b>5.2</b>	<b>21.3</b>	<b>1.95</b>	<b>1361.5</b>	<b>480.7</b>	<b>2.48</b>	<b>26.02</b>
<b>10</b>	<b>74.05</b>	<b>0.5</b>	<b>4.0</b>	<b>19.5</b>	<b>1.95</b>	<b>1411.5</b>	<b>481.3</b>	<b>2.46</b>	<b>26.09</b>
<b>11</b>	<b>74.75</b>	<b>0.3</b>	<b>6.5</b>	<b>16.5</b>	<b>1.95</b>	<b>1428.6</b>	<b>505.0</b>	<b>2.46</b>	<b>27.21</b>
12	76.23	0.03	7.85	13.96	1.95	1457.7	523.7	2.46	27.89
<b>13</b>	<b>72.94</b>	<b>0.036</b>	<b>9.68</b>	<b>15.42</b>	<b>1.95</b>	<b>1399.6</b>	<b>523.2</b>	<b>2.49</b>	<b>28.07</b>
<b>14</b>	<b>72.50</b>	<b>0.006</b>	<b>7.59</b>	<b>17.95</b>	<b>1.95</b>	<b>1379.0</b>	<b>501.1</b>	<b>2.49</b>	<b>27.11</b>
<b>15</b>	<b>71.90</b>	<b>0.006</b>	<b>6.51</b>	<b>19.63</b>	<b>1.95</b>	<b>1363.2</b>	<b>489.2</b>	<b>2.48</b>	<b>26.52</b>
16	72.94	0.06	4.89	20.17	1.95	1378.9	480.4	2.47	26.06
<b>17</b>	<b>69.73</b>	<b>0.59</b>	<b>7.62</b>	<b>20.10</b>	<b>1.95</b>	<b>1346.2</b>	<b>495.3</b>	<b>2.50</b>	<b>26.81</b>
18	73.61	0.29	5.44	18.70	1.95	14015.5	490.1	2.47	26.54
19	68.51	0.001	10.01	19.54	1.95	1313.3	503.2	2.50	27.33
<b>20</b>	<b>67.67</b>	<b>0.054</b>	<b>9.75</b>	<b>20.59</b>	<b>1.95</b>	<b>1298.6</b>	<b>498.1</b>	<b>2.50</b>	<b>27.07</b>
21	75.17	0.048	5.21	17.64	1.95	1422.3	492.4	2.45	26.64
<b>22</b>	<b>66.77</b>	<b>0.006</b>	<b>9.22</b>	<b>22.07</b>	<b>1.95</b>	<b>1279.3</b>	<b>489.6</b>	<b>2.53</b>	<b>26.62</b>
23	67.59	0.001	10.39	20.08	1.95	1298.0	502.1	2.53	27.31
<b>24</b>	<b>78.11</b>	<b>0.6</b>	<b>4.61</b>	<b>14.73</b>	<b>1.95</b>	<b>1499.9</b>	<b>506.7</b>	<b>2.42</b>	<b>27.16</b>
<b>25</b>	<b>75.09</b>	<b>0.59</b>	<b>7.6</b>	<b>14.75</b>	<b>1.95</b>	<b>1451.9</b>	<b>521.0</b>	<b>2.46</b>	<b>27.84</b>
<b>26</b>	<b>72.65</b>	<b>0.6</b>	<b>7.0</b>	<b>17.8</b>	<b>1.95</b>	<b>1399.3</b>	<b>502.7</b>	<b>2.48</b>	<b>27.14</b>
<b>27</b>	<b>72.25</b>	<b>1.5</b>	<b>6.5</b>	<b>17.8</b>	<b>1.95</b>	<b>1419.7</b>	<b>505.5</b>	<b>2.48</b>	<b>27.23</b>
<b>28</b>	<b>73.2</b>	<b>0.5</b>	<b>7.0</b>	<b>18.0</b>	<b>1.3</b>	<b>1404.5</b>	<b>506.7</b>	<b>2.47</b>	<b>27.19</b>
<b>29</b>	<b>72.5</b>	<b>0.54</b>	<b>6.99</b>	<b>18.02</b>	<b>1.95</b>	<b>1394.3</b>	<b>501.3</b>	<b>2.48</b>	<b>27.08</b>

**T.II.3: Variation des valeurs de t<sub>f</sub>, T<sub>g</sub>, d et Cis. en fonction de la composition chimique des verres de SiO<sub>2</sub> : S, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : A, CaO : C, Na<sub>2</sub>O : N et K<sub>2</sub>O : K.**

**NB1** : en caractères gras sont reportées les données des 16 expérimentations obligatoires ;

**NB2** : en caractères verts sont reportées les données des expérimentations répondant positivement et en même temps aux 03 conditions d'optimisation.

## II-3.ANALYSE STATISTIQUE ET MATHEMATIQUE :

Après, l'obtention de la banque de données nous faisons une étude statistique par le logiciel scientifique STATISTICA 5.1 Fr. qui nous donne des informations utiles sous forme des tableaux et des graphes.

**La matrice de corrélations est un tableau avec des valeurs sans unités de mesure (coefficients) caractéristiques de la relation stricte entre deux variables (ces valeurs ne peuvent être nulles et au maximum sont = 1,0 pour la corrélation d'une variable avec elle-même). La matrice de corrélation regroupe les corrélations de plusieurs variables entre elles ; soit l'influence que les variables ont les unes sur les autres.**

D'après l'analyse des résultats (la banque de données est constituée de 29 expériences) à l'aide de logiciel STATISTICA 5.1 Fr. nous obtenons une matrice de corrélation sous forme d'un tableau (T.II.3.1) :

Variable	TFUSION	TG	DENSITE	CIS
S	.57	.25	-.57	.22
A	.30	.08	-.13	.03
C	-.01	.42	.19	.40
N	-.79	-.77	.56	-.70
K	-.06	-.15	.05	-.12

**T.II.3.1 : La matrice de corrélation.**

Notre matrice se compose des 4 colonnes et 5 lignes qui présentent des coefficients indiquant la relation entre les compositions chimiques et les propriétés.

L'analyse de la matrice permet de voir les différentes corrélations selon leur intensité. Selon les valeurs reportées sur le tableau 5 nous constatons que :

- ✓ La température de fusion varie principalement en fonction de ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ;
- ✓ La densité varie en fonction de ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ;
- ✓ Le module de cisaillement varie en fonction de ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{SiO}_2$ ).

Ainsi nous devons chercher les modèles mathématiques représentatifs suivants :

- ✓ Pour la température de fusion :  $t^{\circ}_f = f(\text{Na}_2\text{O}; \text{SiO}_2)$  et  $t^{\circ}_f = f(\text{Na}_2\text{O}; \text{Al}_2\text{O}_3)$  ;
- ✓ Pour la densité :  $d = f(\text{SiO}_2; \text{Na}_2\text{O})$ ,  $d = f(\text{SiO}_2; \text{CaO})$ ,  $d = f(\text{SiO}_2; \text{Al}_2\text{O}_3)$ ,  
 $d = f(\text{Na}_2\text{O}; \text{CaO})$ ,  $d = f(\text{Na}_2\text{O}; \text{Al}_2\text{O}_3)$  ;
- ✓ Pour le module de cisaillement :  $\text{Cis} = f(\text{Na}_2\text{O}; \text{CaO})$ ,  $\text{Cis} = f(\text{Na}_2\text{O}; \text{SiO}_2)$ .

**Au total, nous aurons 09 modèles mathématiques et interprétations graphiques à analyser.**

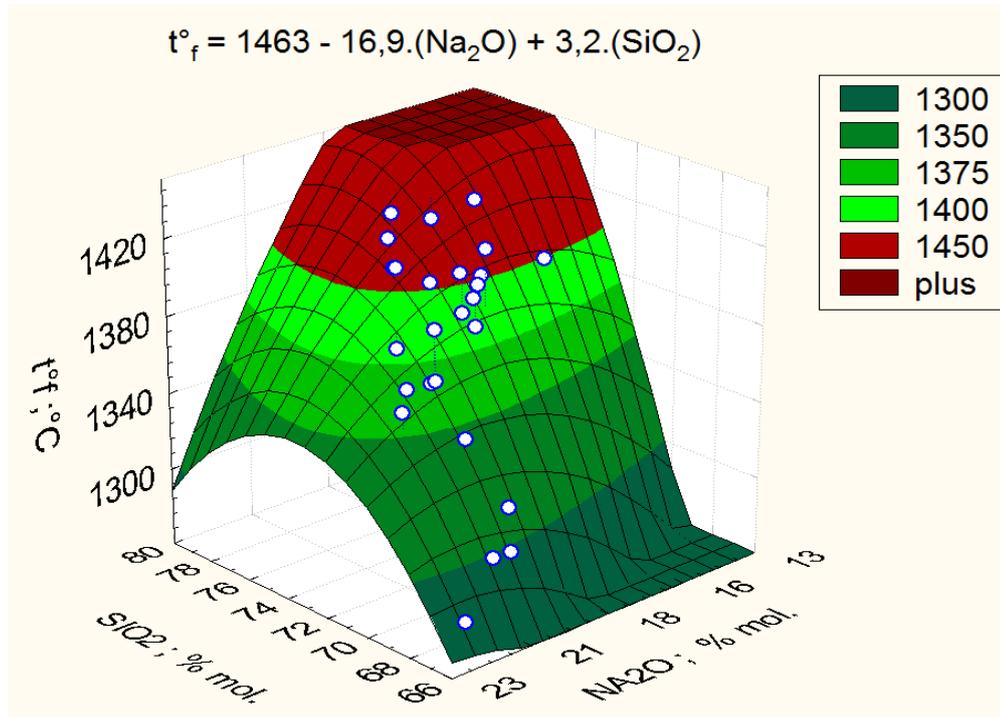
#### **II-4.OPTIMISATION GRAPHIQUE :**

Le logiciel scientifique STATISTICA 5.1 Fr. permet en outre d'obtenir le modèle mathématique de variation de toute variable tout en ayant une interprétation graphique 3D en fixant l'intervalle et l'échelle de variation de toute variable étudiée.

Notre étude devra donc permettre de trouver les intervalles de variations de quelques oxydes (S ; A ; C ; N avec K : fixe) pour des valeurs prédéterminées de quelques propriétés ( $t^{\circ}_f$ ; d et Cis.).

**II-4-1. La température de fusion.** Selon les critères d'analyse convenus nous obtenons les modèles de température suivants et leurs interprétations graphiques sur la figure Fig. II.4.1.1 et II.4.1.2.

### II-4-1-1. $t_f = f(N, S)$ :



**Fig.II.4.1.1 : Représentation graphique de la température de fusion en fonction de  $Na_2O$  et  $SiO_2$ .**

L'interface graphique du logiciel STATISTICA 5.1 Fr. permet la visualisation selon plusieurs angles (visualisation en 3D). Nous pouvons ainsi extraire les valeurs sur les axes X et Y pour des valeurs optimales sur l'axe Z. Ainsi, nous constatons que  $t_f \leq 1450^\circ C$  si :

$Na_2O = [15 - 22]\% mol.$  et  $SiO_2 = [67 - 78]\% mol.$

II-4-1-2.  $t_f = f(N, A)$  :

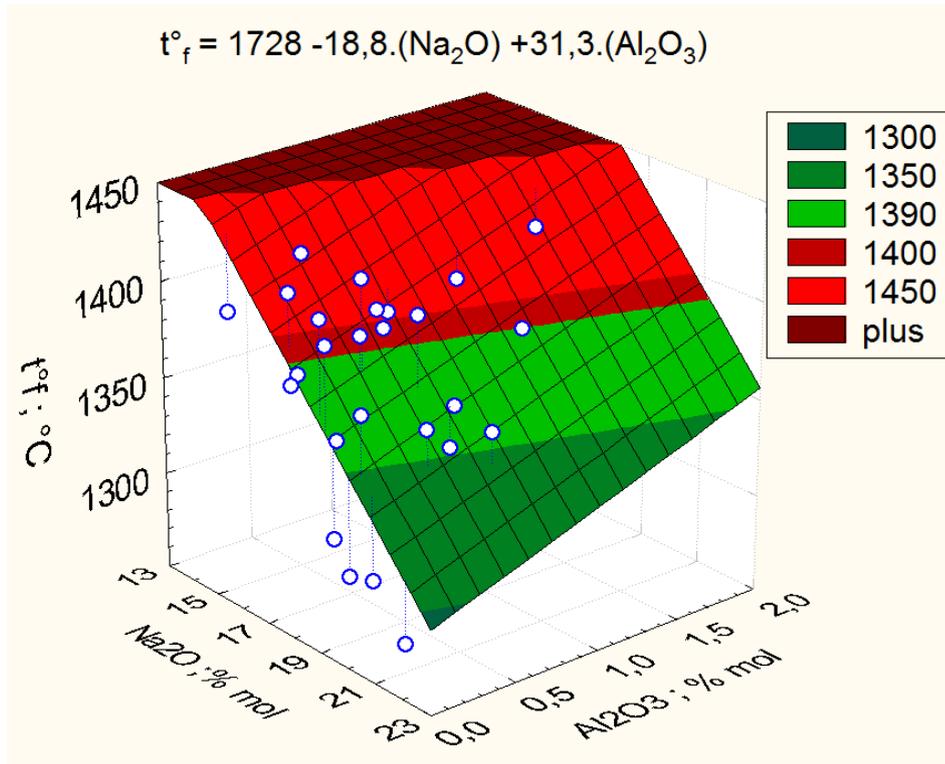
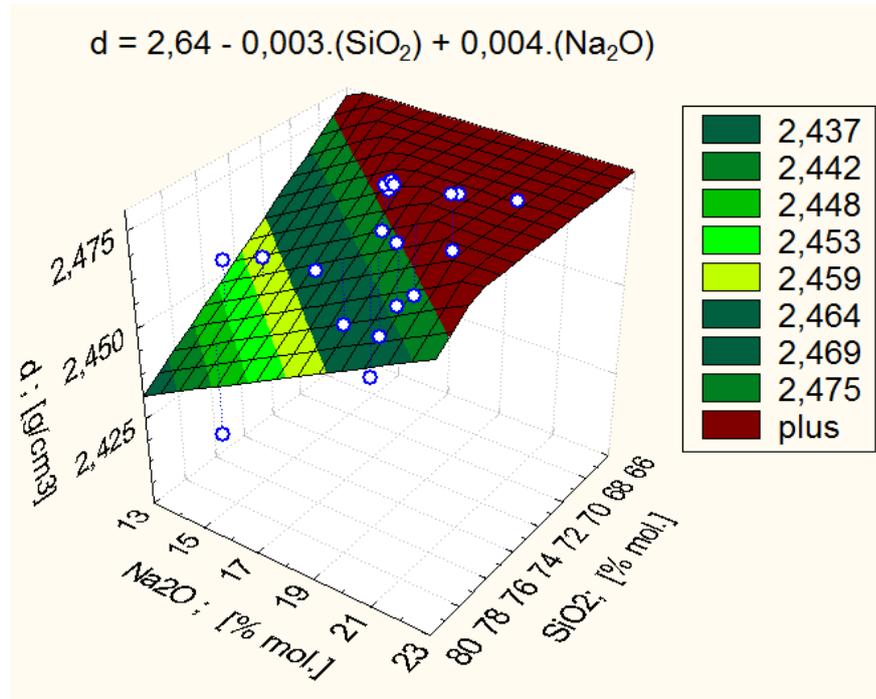


Fig.II.4.1.2 : Représentation graphique de la température de fusion en fonction de  $Na_2O$  et  $Al_2O_3$ .

Avec la même technique nous obtenons :  $Na_2O = [14 - 22] \% mol.$  ;  $Al_2O_3 = [0,2 - 1,6] \% mol.$

**II-4-2. La densité.** Selon les critères d'analyse convenus obtenons les modèles de densités suivantes et leurs interprétations graphiques sur la figure Fig. II.4.2 (1 -5).

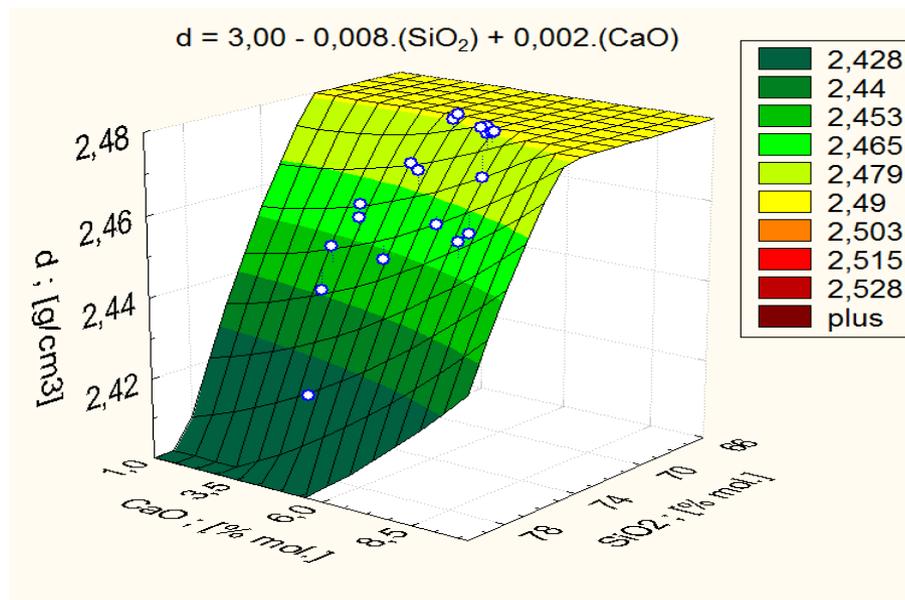
**II-4-2-1.d= f(S, N) :**



**Fig.II.4.2.1 : Représentation graphique de la densité en fonction de SiO<sub>2</sub> et Na<sub>2</sub>O.**

L'interface graphique nous donne : SiO<sub>2</sub>= [67 - 79] % mol. ; Na<sub>2</sub>O = [15 - 22] % mol.

**a) II-4-2-2.d = f (S, C):**



**Fig. II.4.2.2: Représentation graphique de la densité en fonction de SiO<sub>2</sub> et CaO.**

L'interface graphique nous donne :  $\text{SiO}_2 = [71 - 77] \text{ \% mol.}$  ;  $\text{CaO} = [3.5 - 7.5] \text{ \% mol.}$

II-4-2-3.d=f(S,A) :

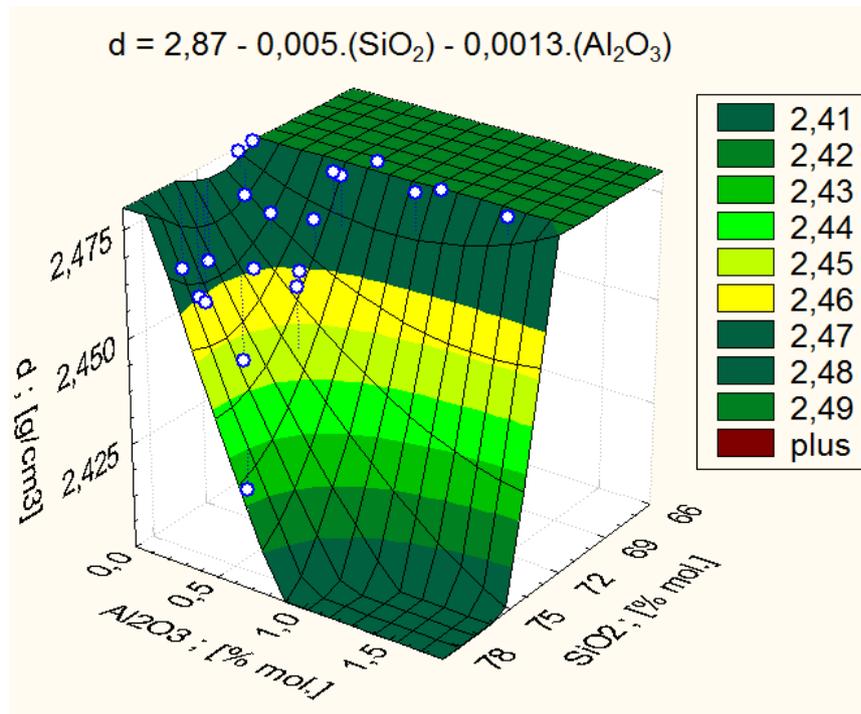


Fig.II.4.2.3 : Représentation graphique de la densité en fonction de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

L'exploitation du logiciel nous donne :  $\text{SiO}_2 = [71 - 78] \text{ \% mol.}$  ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = [0.2 - 1.5] \text{ \% mol.}$

II-4-2-4.d= f(N,C):

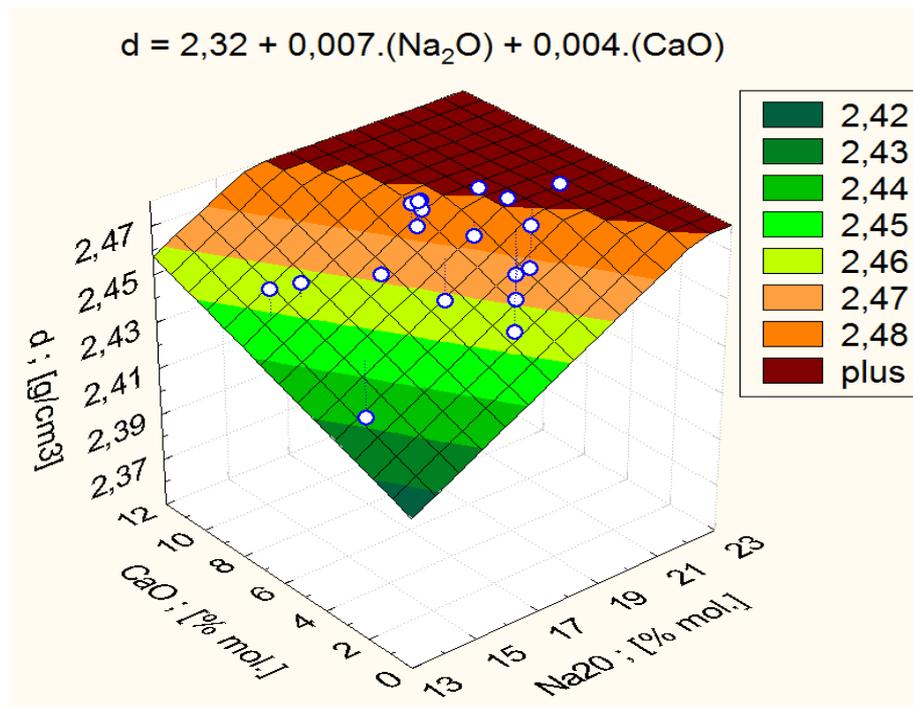
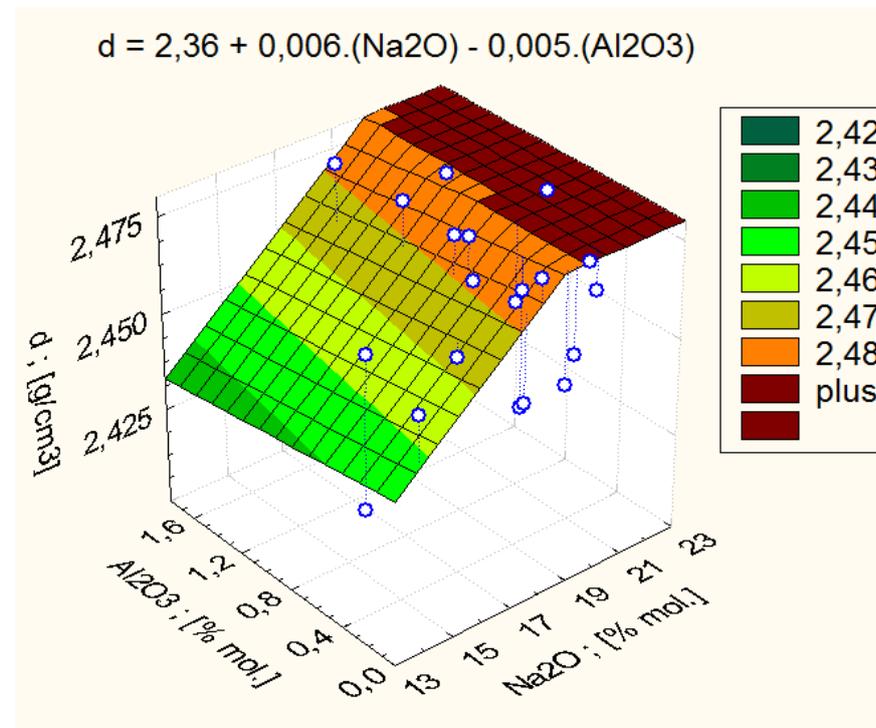


Fig.II.4.2.4 : Représentation graphique de la densité en fonction de  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$ .

La même technique d'exploitation de STATISTICA 5.1 Fr. me permet de trouver que:

$\text{Na}_2\text{O} = [14 - 22] \text{ \% mol.}; \text{CaO} = [2 - 10] \text{ \% mol.}$

**II-4-2-5.d= f (N,A):**

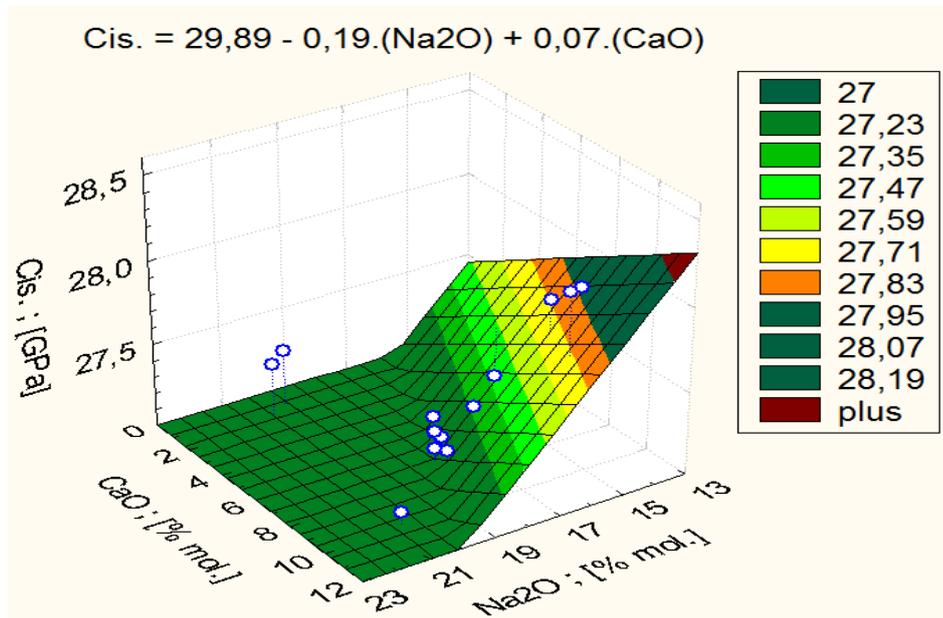


**Fig.II.4.2.5 : Représentation graphique de la densité en fonction de  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

Ainsi, les intervalles optimisés sont:  $\text{Na}_2\text{O} = [15 - 23] \text{ \% mol.}; \text{Al}_2\text{O}_3 = [0,1 - 1,4] \text{ \% mol.}$

**II-4-3. Module de cisaillement.** Selon les critères d'analyse convenus obtenons les modèles de modules de cisaillement suivants et leurs interprétations graphiques sur la figure Fig. II.4.3 (1 -2)

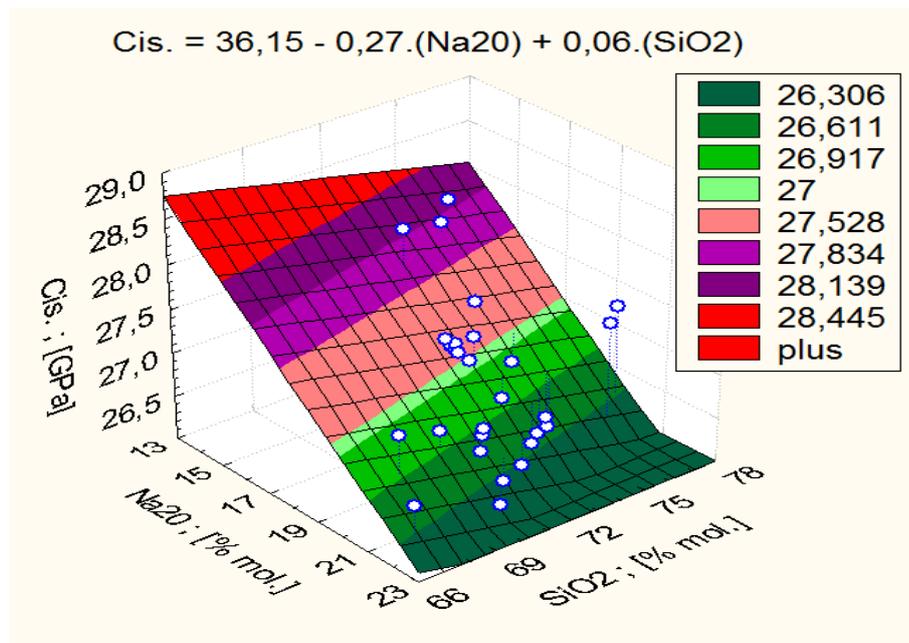
**II-4-3-1.Cis. = f(N,C):**



**Fig.II.4.3.1 :** Représentation graphique de module de cisaillement en fonction de  $Na_2O$  et  $CaO$ .

Il est donc facile de voir que:  $Na_2O = [14 - 21]\% mol.$  ;  $CaO = [2 - 12]\% mol.$

**II-4-3-2.Cis. = f (N,S):**



**Fig.II.4.3.2 :** Représentation graphique de module de cisaillement en fonction de  $Na_2O$  et  $SiO_2$ .

Ainsi, nous obtenons :  $\text{Na}_2\text{O} = [14 - 21]\% \text{ mol.}$  ;  $\text{SiO}_2 = [68 - 77] \% \text{ mol.}$

## II.5. INTERPRETATION DES RESULTATS :

Les intervalles de variation des concentrations des différents oxydes (S ; A ; C et N avec :  $K = 1,95 \% \text{ mol.}$ ) sont résumés sur le tableau (T.II.5.1).

Dénomination %mol.	$t_f$ (C°)	$d$ (g/cm <sup>3</sup> )	Cis. (GPa)
S	[67 – 78]	[67 – 79] ; [71 – 77] ; [71 – 78]	[68 – 77]
A	[0.2 – 1.6]	[0.2 – 1.5] ; [0.1 – 1.4]	
N	[15 – 22] ; [14 – 22]	[14 – 22] ; [15 – 23] ; [14 – 22]	[14 – 20] ; [14 – 21]
C		[3.5 – 7.5] ; [2 – 10]	[2 – 12]
K		[1.95] = const.	

### T.II.5.1 : les intervalles de variation des concentrations des différents oxydes.

L'optimisation des valeurs (intervalle qui correspond à l'intersection des intervalles considérés) de ces 04 variables donnera les valeurs suivantes :

$\text{SiO}_2$ ; intersection des intervalles [67 – 78] ; [67 – 79] ; [71 – 77] ; [71 – 78] ; [68 – 77] soit

$$\text{SiO}_2 = [71 - 77] \% \text{ mol.};$$

Et avec la même procédure nous aurons:

$$\text{CaO} = [3.5 - 7.5] \% \text{ mol.}; \text{Na}_2\text{O} = [15 - 21] \% \text{ mol.} ; \text{Al}_2\text{O}_3 = [0.2 - 1.4] \% \text{ mol.}$$

La vérification consiste à tester une quelconque composition (différente des 29 déjà simulées) avec des concentrations de ces oxydes dans les intervalles optimisés:

Exemple:

\*) Pour  $\text{SiO}_2$  avec des concentrations **relativement basses** :

$$\text{SiO}_2 = [73.35] \% \text{ mol.}; \text{CaO} = [7] \% \text{ mol.}; \text{K}_2\text{O} = [1.95] \% \text{ mol.};$$

$$\text{Na}_2\text{O} = [17] \% \text{ mol.} ; \text{Al}_2\text{O}_3 = [0.2] \% \text{ mol.}$$

Alors, nous obtenons les valeurs suivantes :  $t_f = 1399.5^\circ\text{C}$  ;  $d = 2.480\text{g/cm}^3$  ; **Cis. = 27.11 GPa.**

\*\* ) Pour des concentrations  $\text{SiO}_2$  **relativement élevées** nous aurons :

$\text{SiO}_2 = [74.85] \% \text{ mol.}$ ;  $\text{CaO} = [6.5] \% \text{ mol.}$ ;  $\text{K}_2\text{O} = [1.95] \% \text{ mol.}$ ;

$\text{Na}_2\text{O} = [16.5] \% \text{ mol.}$  ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = [0.2] \% \text{ mol.}$

Alors, nous obtenons les valeurs suivantes :  $t_f = 1427^\circ\text{C}$  ;  $d = 2.465\text{g/cm}^3$  ;

**Cis. = 27.18 GPa.**

## II.6. CONCLUSION :

\*) L'optimisation consiste à fixer les valeurs des principales propriétés  $t_f$  ( $T_g$ ),  $d$ ,  $Cis$ . le présent travail comprend (02 + 02 + 01 = 05) variables d'expérimentations et (03) variables de mesures.

\*) L'influence reconnue de la composition chimique sur les propriétés des verres de silice [K. Atamnia ; J. Zarzycki ; T. Lakatos et A. Fluegel] , particulièrement sur la viscosité (corrélée avec la température de fusion et de transition vitreuse) est vérifiée/confirmée (valeurs des coefficients de corrélation 'ExOy-P') : positive et moyenne pour  $SiO_2$ (0.57) et  $Al_2O_3$ (0.30) ou négative est relativement faible pour  $CaO$ (-0.01) et  $K_2O$ (-0.06) est fortement négative pour  $Na_2O$ (-0.79).

\*) L'objectif visé (trouver quelques compositions chimiques optimisées pour des valeurs précises de  $t_f$ ,  $d$  et  $Cis$ .) est réalisé :

**$t_f \leq 1450^\circ C$  et  $d \leq 2.48 \text{ g/cm}^3$  et  $Cis. \geq 27 \text{ GPa}$  si et seulement si :**

**$SiO_2 = [71 - 77] \% \text{ mol.}; Al_2O_3 = [0.2 - 1.4] \% \text{ mol.}$**

**$CaO = [3.5 - 7.5] \% \text{ mol.}; Na_2O = [15 - 21] \% \text{ mol.}; K_2O = [1.95] \% \text{ mol.} = \text{const.}$**

# *Conclusion générale*

\*) Le matériau objet de ce travail est la grande famille des verres de silice : formé essentiellement par  $\text{SiO}_2 + (\text{OM} + \text{OI})$  avec ( $\text{OI} \leq 0.1\% \text{ mol.}$ ).

\*) L'optimisation doit tenir compte des OF (S + A) et OM (C ; N ; K = const.).

\*) Le verre est une substance transparente et cassante formée par un mélange à base de silice et de plusieurs oxydes, qui possèdent une structure vitreuse, c'est à dire désordonnée. Les verres possèdent plusieurs propriétés (chimiques, physiques, mécaniques, thermiques...) qui varient en fonction de la composition chimique. Nous nous basons dans notre travail sur trois (03) propriétés ( $t_f$ , d, Cis.).

\*) Pour obtenir des meilleures valeurs de ces trois (03) propriétés, il faut faire plusieurs expériences. Donc nous ne pouvons pas faire toutes ces expériences dans les laboratoires d'usines parce que nous allons perdre du temps et de l'argent donc nous recourons à l'optimisation en 02 étapes : **simulation puis analyse.**

\*) Les progiciels proposés par A. FLUGEL et le logiciel STATISTICA 5.1 Fr sont des outils théoriques essentiels pour la compréhension du phénomène étudié avant d'envisager et d'exécuter des expériences qui sont par définition : nombreuses et difficiles, coûteuses et étalées dans le temps.

\*) L'étude statistique et mathématique d'une banque de données (qui obéit à des critères bien précis) nous permet de classer et ensuite de limiter l'intervalle de concentrations des variables- oxydes (au minimum 02) pour l'obtention de meilleures valeurs des propriétés étudiées (au minimum 02).

## **L'OPTIMISATION EST DONC UN OUTIL FONDAMENTAL DANS LE BUREAU D'ETUDES AVANT DE COMMENCER LES EXPERIMENTATIONS**

**A titre d'exemple d'optimisation, nous avons trouvé :**

**$t_f \leq 1450^\circ\text{C}$  et  $d \leq 2.48 \text{ g/cm}^3$  et  $\text{Cis.} \geq 27 \text{ GPa}$  si et seulement si :**

**$\text{SiO}_2 = [71 - 77] \% \text{ mol.}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = [0.2 - 1.4] \% \text{ mol.}$**

**$\text{CaO} = [3.5 - 7.5] \% \text{ mol.}$ ;  $\text{Na}_2\text{O} = [15 - 21] \% \text{ mol.}$  ;  $\text{K}_2\text{O} = [1.95] \% \text{ mol.} = \text{const.}$**

## Bibliographie

- [1] : BERNARD, A. et al. ; Techno-Science.net [en ligne] ;(6 juin 2004) ;  
Disponible sur : « <https://www.techno-Science.net> »
- [2] : Etat vitreux ; Disponible sur : « <http://thesis.univ-biskra.dz/2712/4/CHAPITRE%201.pdf> »
- [3] : Définition de verre de silice ; Disponible sur : « <https://www.goodfellow-ceramics.com/fr/> »
- [4] : CHITROUB, N. ; RECHAK, A. ; Outils de prédiction (théoriques) des différentes propriétés de quelque verre de silice ; mémoire de master en Génie des procédés option : génie des matériaux ; Université Mohamed Seddik Ben Yahia-Jijel ; 2016 ; 57p.
- [5] : ARNAUDON, J. ; et al. ; Société Chimique de France [en ligne] ; (1857) ;  
Disponible sur : « <https://www.sociétéchimiquedefrance.fr> ».
- [6] : ROULA, A et al.; Physics and Chemistry of Glasses; European Journal of Glass Science and Technology part 3; Vol.53; June 2012; N°3; 115-120p.
- [7] : Compositions chimiques du verre ; Disponibles  
sur : « <https://www.infovitrail.com> ».
- [8] : AYADI, A. ; Technologie du verre ; Place Centrale de Ben Aknoun-Alger :  
office des publications universitaires ; 2004 ; 192p ; ISBN : 9961.0.0.0769.7
- [9] : AICHOUCHE, A. ; Mémoire d'ingénieur ; Elaboration de la structure d'un verre à base de fluorure dopé terre rare par la méthode dynamique moléculaire ;  
Université des sciences et la technologie d'Oran- Mohammed Boudiaf ; 2012.
- [10] : ZARZYCKI, J. ; Les verres et l'état vitreux ; Paris : Masson éditeur ; 1982 ;  
391p ; ISBN : FST5027.
- [11] : Article de Wikipédia l'Encyclopédie libre [en ligne] ; Disponible sur :  
« [https://www.fr.wikipedia.org/wiki/Module\\_de\\_cisaillement](https://www.fr.wikipedia.org/wiki/Module_de_cisaillement) ».
- [12] : ATAMNIA, K. ; Cours : « Technologie des Verres » ; Université Mohamed Seddik Ben Yahia-Jijel ; M2 ; S1 ; 2019-2020.
- [13] : LAKATOS, T. et al ; The effect of some glass components on the viscosity of glass ; Glass Technology ; Vol.27 ; 1972; N°2 ; 25-28p .