

15/96
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT

GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Amélioration de logiciels donnant la composition optimale d'un verre à partir de ses propriétés.

Calcul de la composition et du coût du mélange vitrifié.

Proposé et dirigé par:

Etudié par:

Mme F. YAGOUB - KSIRET.

BENHALIMA AMADJID

BENLEHNECHESALIM

PROMOTION: 1996.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Amélioration de logiciels donnant la composition optimale d'un verre à partir de ses propriétés.

Calcul de la composition et du coût du mélange vitifical.

Proposé et dirigé par:

Etudié par:

Mme F. YAGOUB - KSIRET.

BENHALIMA A/MADJID

BENLEHNECHE SALIM

PROMOTION: 1996.

DEDICACES

A la mémoire de mes grands parents;

A ma mère et mon père;

A mes soeurs et mes frères;

A mon frère Abderrezak et son épouse;

A toute ma famille

A ceux(celles) qui me sont chers(es)

Je dédie ce modeste travail

Madjid

A mes parents qui ont dû

supporter mes sautes d'humeur

A mes soeurs

A mes frères

A ma famille

A mes amis(ies)

A tous ceux qui me sont chers.

Salim

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre I : Généralités sur le verre	3
I-1) Définitions	4
I-1-1) Etat vitreux	4
I-1-2) Transition vitreuse	4
I-1-3) Substances vitrifiables	4
I-2) Composition	6
I-2-1) Oxydes formateurs	6
I-2-2) Oxydes modificateurs	6
I-2-3) Oxydes intermédiaires	7
I-3) Propriétés du verre	7
I-3-1) Viscosité	8
I-3-1-a) Méthodes de mesure	8
I-3-1-b) Influence de la composition	9
I-3-2) Dilatation thermique	13
I-3-2-a) Méthodes de mesure	14
I-3-2-b) Influence de la composition	14
I-3-3) Masse volumique	16
I-3-3-a) Méthodes de mesure	16
I-3-3-b) Influence de la composition	16
I-3-4) Réfraction	17
I-3-4-a) Méthodes de mesure	19
I-3-4-b) Influence de la composition	19
I-3-5) Tension superficielle	21
I-3-5-a) Méthodes de mesure	21
I-3-5-b) Influence de la composition	21

I-3-6) Chaleur massique	23
I-3-6-a) Méthodes de mesure	23
I-3-6-b) Influence de la composition	24
I-4) Calculs des propriétés à partir de la composition	26
I-4-1) Calcul de la viscosité	26
I-4-2) Calcul du coefficient de dilatation thermique	27
I-4-3) Calcul de la masse volumique	27
I-4-4) Calcul de l'indice de réfraction	28
I-4-5) Calcul de la chaleur massique	29
I-4-6) Calcul de la tension superficielle	30
Chapitre II: OPTIMISATION	32
II-1) Introduction	33
II-2) Programmation linéaire	33
II-2-1) Définitions	34
II-2-2) Résolutions de programme linéaire	36
II-2-3) Algorithme du simplexe	36
II-3) Optimisation non linéaire	37
II-3-1) Introduction	37
II-3-2) Optimisation non linéaire sans contraintes	37
II-3-3) Méthodes numériques	38
a) Méthode de la plus forte pente	38
b) Méthode du gradient conjugué	39
c) Méthode de Fletcher et Reeves	40
d) Méthode de Newton	41
e) Méthode quasi-newtonienne	42
f) Méthode de Davidson-Fletcher-Powell (DFP)	42
g) Méthode B.F.G.S.	43

II-4) Optimisation non linéaire avec contraintes	44
II-4-1) Conditions de Kuhn et Tucker	45
II-4-2) Méthodes utilisées	45
II-4-2-a) Méthode du gradient projeté	46
II-4-2-b) Méthode du gradient réduit	47
II-4-2-c) Méthodes de linéarisation	50
Chapitre III) Méthodes envisagées	54
Introduction	55
III-1) Méthode de NEALDER et MEAD	56
III-1-1) Algorithme	56
III-1-2) Structure du programme	58
III-1-3) Description des paramètres	58
III-1-4) Organigramme	59
III-2) Méthode de BOX	61
III-2-1) Algorithme	61
III-2-2) Structure de programme	62
III-2-3) Description de paramètres	62
III-2-4) Organigramme	64
III-3) Méthode MINIMAX	65
Introduction	65
III-3-1) Algorithme de la méthode	65
III-3-2) Structure du programme	66
III-3-3) Description des paramètres	66
III-3-4) Adaptation de la méthode	66

IV. Résultats et calculs	70
IV.1. Normes des propriétés	70
IV.2. Résultats et discussion	73
IV.2.1. Méthode de Neelder et Mead	73
IV.2.1.a) Verre à vitres - Interprétation	73
IV.2.1.b) Verre Pyrex - Interprétations	74
IV.2.2.: Méthode de Box	75
IV.2.2.a) Verre à vitres - Interprétations	75
IV.2.2.b) Verre Pyrex - Interprétations	76
IV.2.3. Méthode minimax	78
IV.2.3.a) Verre à vitres - Interprétations	78
IV.2.3.b) Verre Pyrex - Interprétations	80
V. Calcul du mélange vitrifié	82
V.1. Fabrication des verres industriels	82
V.2. Composition	83
V.3. Evaluation des matières premières	84
VI. Conclusion	87

Annexe.

LISTES DES TABLEAUX

- Tab (1) : Composition moyenne de quelques verres industriels.
- Tab (2) : Facteurs utilisés pour le calcul des propriétés à partir de la composition pour le verre à vitres.
- Tab (3) : Facteurs utilisés pour le calcul des propriétés à partir de la composition pour le verre pyrex.
- Tab (4) : Propriété du verre à vitres.
- Tab (5) : coefficient de dilatation thermique pour des intervalles de températures (pyrex).
- Tab (6 et 7) : Densité des verre pyrex pour différentes valeurs de température
- Tab (8) : l'indice de réfraction de quelques types de verre pyrex
- Tab (9) : chaleur massique du verre pyrex pour different valeur de températures
- Tab (10) : Températures correspondantes à ($\eta = 13$) de quelques types de verre pyrex.
- Tab (11) : Résultats obtenus en terme de composition par la méthode de NEALDER ET MEAD
- Tab (12) : Résultats obtenus en terme de propriétés et l'erreur obtenue
- Tab (13) : Résultats obtenus en terme de composition par la méthode de NEALDER ET MEAD
- Tab (14) : Résultats obtenus, en terme de propriétés et l'erreur obtenue.
- Tab (15) : Résultats obtenus, en terme de composition par la méthode de Box et comparaison avec ceux obtenue par méthode NEALDER ET MEAD
- Tab (16) : Résultats obtenus en terme de composition la méthode de BOX et MEAD
- Tab (17) : Résultats obtenus en terme de composition la méthode de BOX et MEAD
- Tab (18) : Resultats obtenus en terme de propriétés de BOX et NEALDER et MEAD.
- Tab (19) : Résultats obtenus en terme de composition par la méthode minimax et comparaison avec ceux obtenus par la méthode de BOX.

- Tab (20) : Résultats obtenus en terme de propriétés par la méthode minimax et comparaison avec ceux obtenus par la méthode de Box.
- Tab (21) : Résultats obtenus en terme de composition, par la méthode minimax et par la méthode de BOX.
- Tab (22) : Résultats obtenus , en terme de propriétés, par la méthode minimax et par la méthode de BOX.

LISTE DES FIGURES

- Fig.1- Evolution d'une variable thermodynamique V(ou H) en fonction de la température
- Fig.2- Représentation schématique plane de la structure
- a) D'un composé hypothétique cristallin A_2O_3
 - b) De la forme vitreuse du même composé
- Fig.3- Représentation schématique plane d'un réseau désordonné
- Fig.4- Modification des températures correspondant à des viscosités déterminées pour une fonte SiO_2-Na_2O .
- Fig.5- Modification des températures correspondantes à des viscosités déterminées pour une fonte SiO_2-N_2O (suite).
- Fig.6 a et b : Changement de coefficient de dilatation linéaire moyen d'un verre Na_2O-SiO_2
- Fig.7. a et b : Variation de la masse volumique d'un verre Na_2O-SiO_2 (18-82 en masse %), pour des remplacements à masse égale de SiO_2 par un autre oxyde.
- Fig.8 a et b : Changement de l'indice de réfraction n_D d'un verre SiO_2-Na_2O (80-20 en masse %) pour des remplacements à masse égale de SiO_2
- Fig.9 a,b et c: Variation de la tension superficielle à 1400 °C d'une fonte Na_2O-SiO_2 par un autre oxyde
- Fig.10 a et b: Variation de la chaleur massique moyenne C_p (20-100 °C) d'un verre Na_2O-SiO_2 (20-80 en masse %) pour des remplacements d'une masse de SiO_2 par une même masse d'un autre oxyde.
- Fig.11: Schématisation de problèmes de programmation linéaire.
- Fig.12: Schéma explicatif des directions pour la méthode de la plus forte pente.

INTRODUCTION :

L'objectif de notre travail était initialement l'amélioration de logiciels déjà existant, pour le calcul d'une composition d'un verre à partir d'un choix de propriétés données puis l'extension à d'autres types de verres qui n'a pas été possible, faute de données.

Nous nous limitons à deux types de verres a savoir :

- Le verre de vitres fabriqué en Algerie
- Le verre pyrex.

Dans une première étape nous avons pris une méthode basée sur le simplexe (NEADER ET MEAD), qui permet une approche acceptable par les moindres carrés .

En deuxième étape nous avons essayé de faire intervenir des contraintes pour cerner la composition finale du verre, ceci a été développé dans la méthode de Box.

Une troisième approche a été possible grâce à la méthode minimax.

Une comparaison des résultats obtenus par les trois méthodes nous permettra de sélectionner une composition optimale.

Enfin, grâce à cette composition obtenue nous avons proposé une composition du mélange vitrifical.

PARTIE:
THEORIQUE

I) Généralités sur le verre

Le verre est considéré comme le matériau le plus ancien connu par l'homme. Il a connu un développement spectaculaire au cours des années 60, où le verre n'est plus devenu comme un matériau d'importance technologique réservé pour le bâtiment, les transports, l'emballage seulement, mais il a pris une place considérable dans la technologie de pointe par ses applications fines en technologie électronique ou optiques (LASERS) et en télécommunications par les conducteurs photoniques.

il est utilisé aussi comme un véritable milieu réactionnel ce qui a donné naissance aux verres photosensibles, photochromes et surtout à la synthèse des vitrocéramiques.

I-1) Définition

Parmi les plusieurs définitions du verre, nous pouvons citer la suivante :
« Le verre est un solide non cristallin (amorphe) ou encore une solution solide isotrope présentant le phénomène de transition vitreuse » [1]

Cette définition demande que l'on précise différentes notions.

I-1-1) Etat vitreux

Contrairement aux solides cristallisables, les corps vitreux n'ont pas de température de fusion déterminée.

Les corps vitreux passent graduellement de l'état liquide à l'état solide et vice versa en passant par un état intermédiaire. (voir fig 1)

I-1-2) Transition vitreuse

La transition vitreuse est la transformation d'un liquide surfondu en solide vitreux et vice-versa. Elle intervient à la température de transition t_g [2] (voir fig.1)

I-1-3) Substances vitrifiables

La formation des verres peut se faire pour des classes de substances très diverses, entre autres nous pouvons citer : [1]

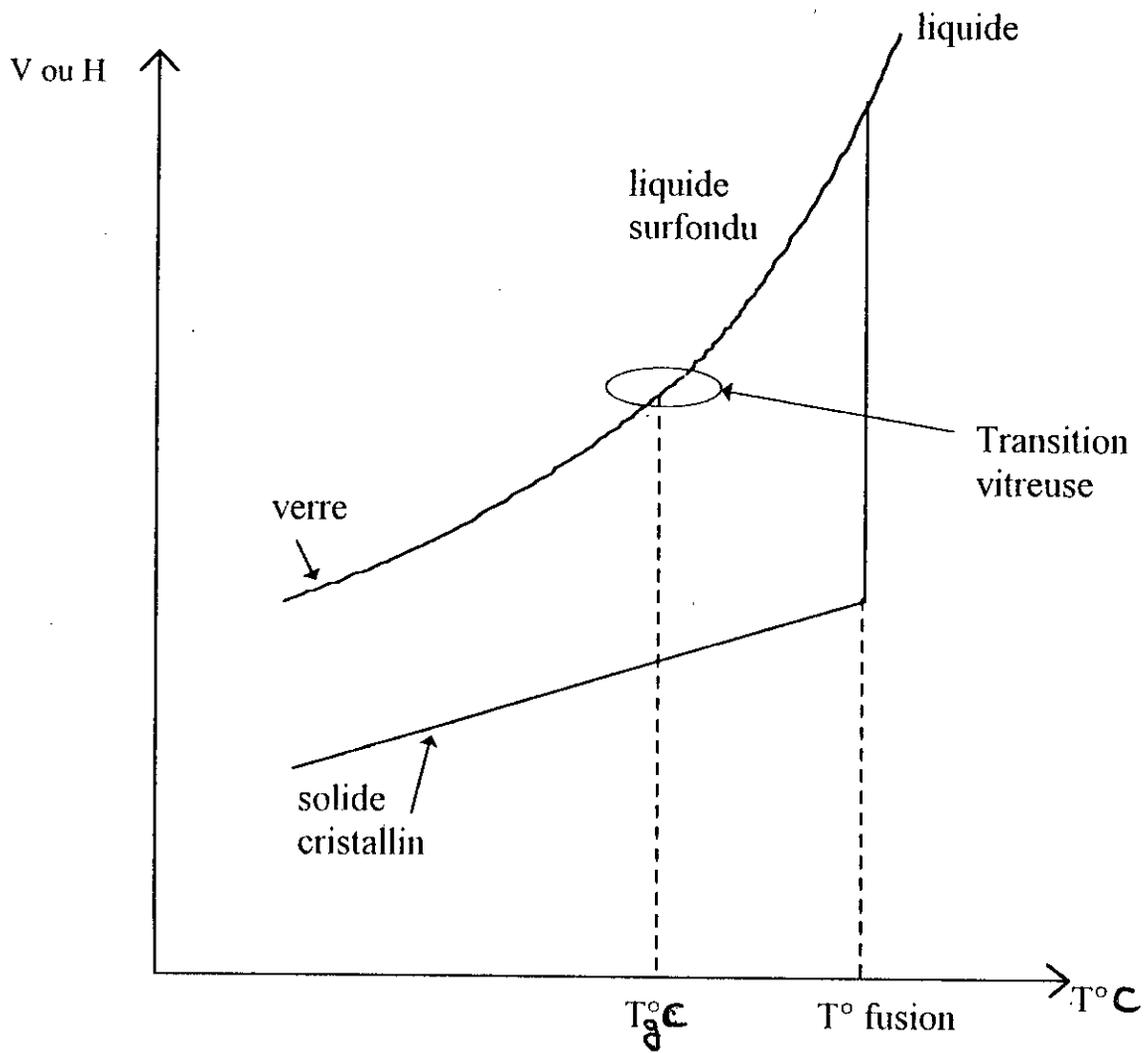


Fig .1- EVOLUTION D'UNE VARIABLE THERMODYNAMIQUE V(ou H) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE. [2]

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	BaO	MgO	PbO	ZnO	Fe ₂ O ₃
verre plat à glace } à vitres }	72,5		1,5		13	0,3	9,3		3			0,1
verre à bouteilles	73		1		15		10					0,05
verre pour ampoules électriques	73		1		16	0,6	5,2		3,6			
borosilicates (Pyrex)	80,6	12,6	2,2		4,2	0,6	0,1		0,05			0,05
aluminosilicates (fibres)	54,6	8,0	14,8		0,6	11,0	17,4		4,5			
verre « cristal »	55,5				1	1				33		
verre d'optique (flint lourd)	28									70		
verre pour lampes à sodium		36	27					27	10			
verre pour protection contre les radiations	29							9		62		
verre résistant à HF			18	72							10	

Tableau: (1) [2]

Composition moyenne de quelques verres industriels.

Eléments : les éléments situés dans les groupes V et VI de la classification périodique sont vitrifiables

Oxydes : Comme SiO_2 , GaO_2 , b_2O_3 , P_2O_5 ...etc chacun de ces oxydes peut former des verres soit seul soit en association avec un ou plusieurs autres oxydes la vitrification n'est en général possible que dans certains domaines de composition.

Les verres d'oxydes sont particulièrement importants au point de vue pratique. Un verre courant a la composition approximative 70% SiO_2 , 20% Na_2O et 10% CaO (en mole %)

I-2) Composition

La quasi-majorité des verres produits industriellement sont des verres d'oxydes et surtout de silicates qui sont les plus importants et en représentent plus de 90% du tonnage produit

Les oxydes entrant dans la composition du verre sont classés en 3 groupes :

I-2-1) 1^{er} groupe: Oxydes formateurs du réseau

Ce sont des oxydes qui passent à l'état vitreux, parmi ces oxydes, nous citons :

SiO_2 : la silice est le formateur du verre par excellence le verre de silice est important techniquement du fait de son excellente résistance chimique et de son faible coefficient de dilatations ($0,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)

B_2O_3 : L'anhydride borique, diminue le coefficient de dilatation thermique et améliore la résistance mécanique à l'abrasion.

Quant à **P_2O_5** : l'anhydride phosphorique élève la transparence dans l'ultraviolet et abaisse celle dans l'infrarouge.

I-2-2) 2^{ème} groupe : Oxydes modificateurs

Ces oxydes agissent comme des fondants et abaissent la température de fusion

Ce sont en général des oxydes d'éléments alcalins ou alcalino-terreux.

L'oxyde le plus employé est Na_2O , car il permet d'abaisser la viscosité, mais il augmente le coefficient de dilatation thermique et diminue la résistance chimique.

K_2O agit sur la viscosité.

Pour les oxydes alcalino-terreux, on note que l'influence de CaO et MgO est importante dans la pratique.

CaO améliore la résistance chimique.

I-2-3) 3^{ème} groupe : Oxydes secondaires

Quelques constituants dont la proportion n'excède pas 1%, ont ajoutés pour modifier la teinte ou les conditions d'élaboration du verre.

Parmi plusieurs, nous citons :

Al_2O_3 qui améliore la résistance mécanique et chimique et augmente l'intervalle de travail.

Il y a aussi ZnO, CdO, PbO...etc.

Citons maintenant quelques types de verres d'oxydes :

- Les verres silico-sodo-calciques SiO_2-Na_2O-CaO (verre à vitres)
- Les verres borosilicates du système : $SiO_2-B_2O_3-Na_2O$ employés principalement en chimie (Pyrex, Vycor) à cause de leur bonne résistance chimique et de leur faible coefficient de dilatation thermique.
- Les boros-aluminates du système $CaO-B_2O_3-Al_2O_3$, verres Cabal trouvent des applications en électrotechnique.

Le tableau (1) contient les compositions moyennes de quelques types de verre courants.

I-3) Propriétés du verre

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 (conductibilité électrique, conductivité thermique).

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.

Il y en a aussi les propriétés insensibles à la structure qui sont liées par des relations d'additivité comme le coefficient de dilatation thermique, la tension superficielle...etc.

Dans notre travail nous n'avons : opté que ^{Pour} les propriétés les plus importantes et accessibles par calcul pour les types de verre étudiées.

I-3-1) La viscosité [2]

La viscosité est la propriété la plus importante pour la fabrication et le travail des verres car de nombreux processus en dépendent. Elle peut être définie comme étant le frottement interne des fluides, elle est désignée par μ et exprimée en pascal seconde (Pa s), à la température ambiante, μ est très élevée (environ 10^9 dPa s) autrement dit on se trouve en présence d'un corps fragile. Lorsque la température augmente, μ diminue tout d'abord peu, puis plus rapidement et enfin plus lentement pour atteindre, aux températures habituelles de fusion (1400°C à 1500°C).

1-3-1-a) Méthodes de mesure :

Etant donné que les valeurs de la viscosité des verres peuvent s'étendre sur un large domaine. C'est pourquoi, il y a les méthodes de mesure des faibles viscosités, qui peuvent se rattacher à des méthodes connues, utilisées pour les liquides normaux.

- Le viscosimètre capillaire :

L'utilisation de cette méthode est très limitée à cause des difficultés expérimentales propres aux fontes de verres.

-Viscosimètre à pénétration :

Cette méthode est plus récente dont le domaine de mesure s'étend de $\log \eta = 9$ à $\log \eta = 13$.

I-3-1-b) Influence de la composition :

Pour étudier la variation d'une propriété en fonction de la composition, on remplace certains composants du verre par d'autres, ce procédé n'a de sens que si la substitution porte sur une même quantité d'ions, mais dans la pratique, on trouve souvent des proportions massiques, mais pour les verres silico-sodo-calcique, il n'y a pas une grande différence car les masses molaires des composants sont très proches.

Le verre de silice a une viscosité élevée qui est due à des liaisons Si-O fortes, c'est qu'à des températures élevées que certaines liaisons se rompent, ce qui diminue un peu la viscosité.

Le B_2O_3 fondu a une viscosité plus faible par rapport au verre de silice fondu, d'autre part, on remarque que les forces de liaisons R-O sont plus grandes dans B_2O_3 que dans Si-O ce qui rend l'explication ci-dessus n'est pas très satisfaisante. (voir fig 2.a et 2.b) ()

Lorsque on passe des verres à un constituant aux verres à plusieurs constituants, il résulte des considérations structurales. Les coupures provoqués par les modificateurs de réseau, diminuent la viscosité mais l'importance de cette influence dépend de la nature de ces modificateurs. Ceux d'entre eux qui possèdent des intensités de champ ionique élevé peuvent créer des ponts sur les ruptures de liaison ainsi la diminution de la viscosité sera alors moins forte, ce phénomène est surtout sensible à basse température, tandis qu'à haute température, la tendance à la coordination des modificateurs de réseau à intensité de champ élevée devient prépondérante, d'où il résulte un affaiblissement du réseau restant, donc un abaissement de la viscosité.

Pour les systèmes binaires SiO_2-Na_2O , on a remarqué une diminution de viscosité, lorsque la teneur en Na_2O augmente, ce phénomène est dû à un affaiblissement du réseau restant. (voir fig.3)

Si on introduit CaO dans la silice pure fondue, il en résulte une forte diminution de la viscosité, car il apparaît des coupures de réseau, il en est de même si on remplace à masse égale le SiO_2 dans une fonte SiO_2-Na_2O par CaO.

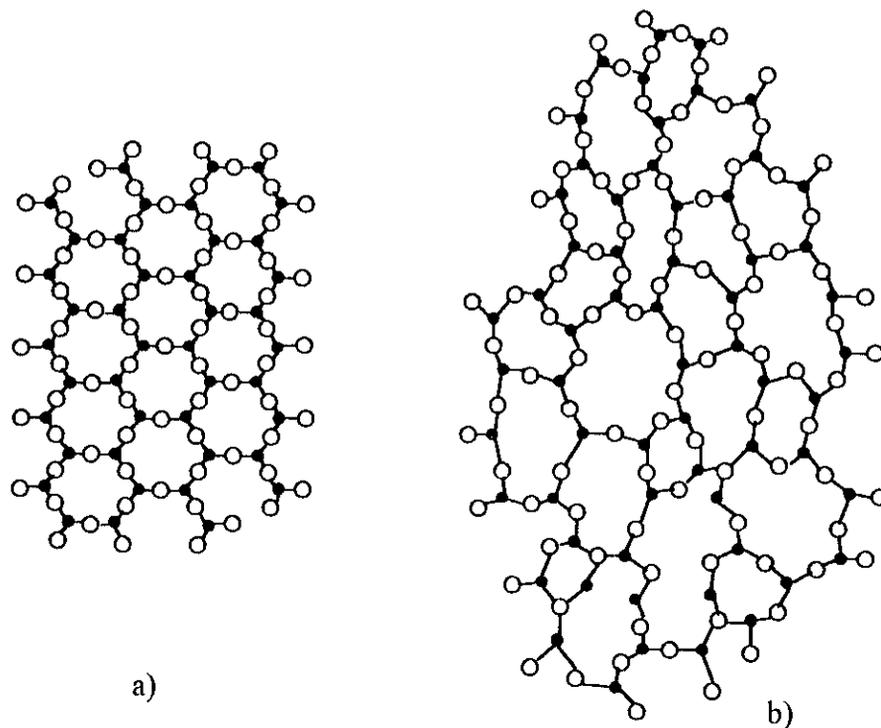


Fig.2 - Représentation schématique plane de la structure, a) d'un composé hypothétique cristallin A_2O_3 , b) de la forme vitreuse du même composé.[2]

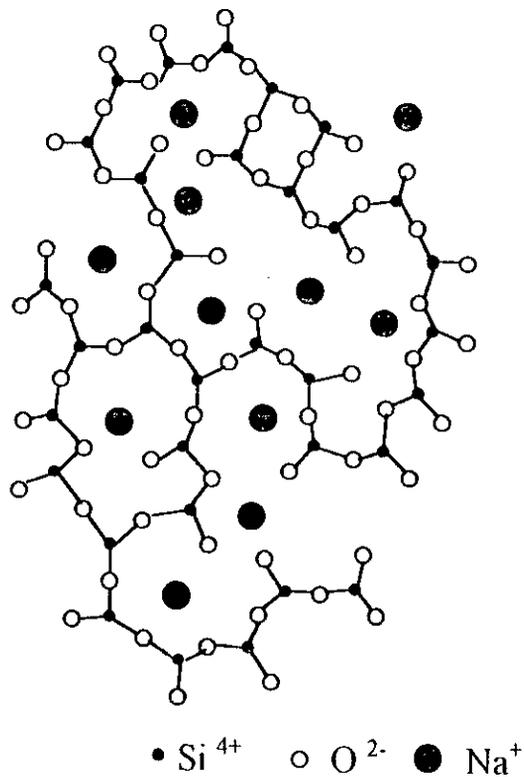


Fig.3 - Représentation schématique plane d'un réseau désordonné[2]

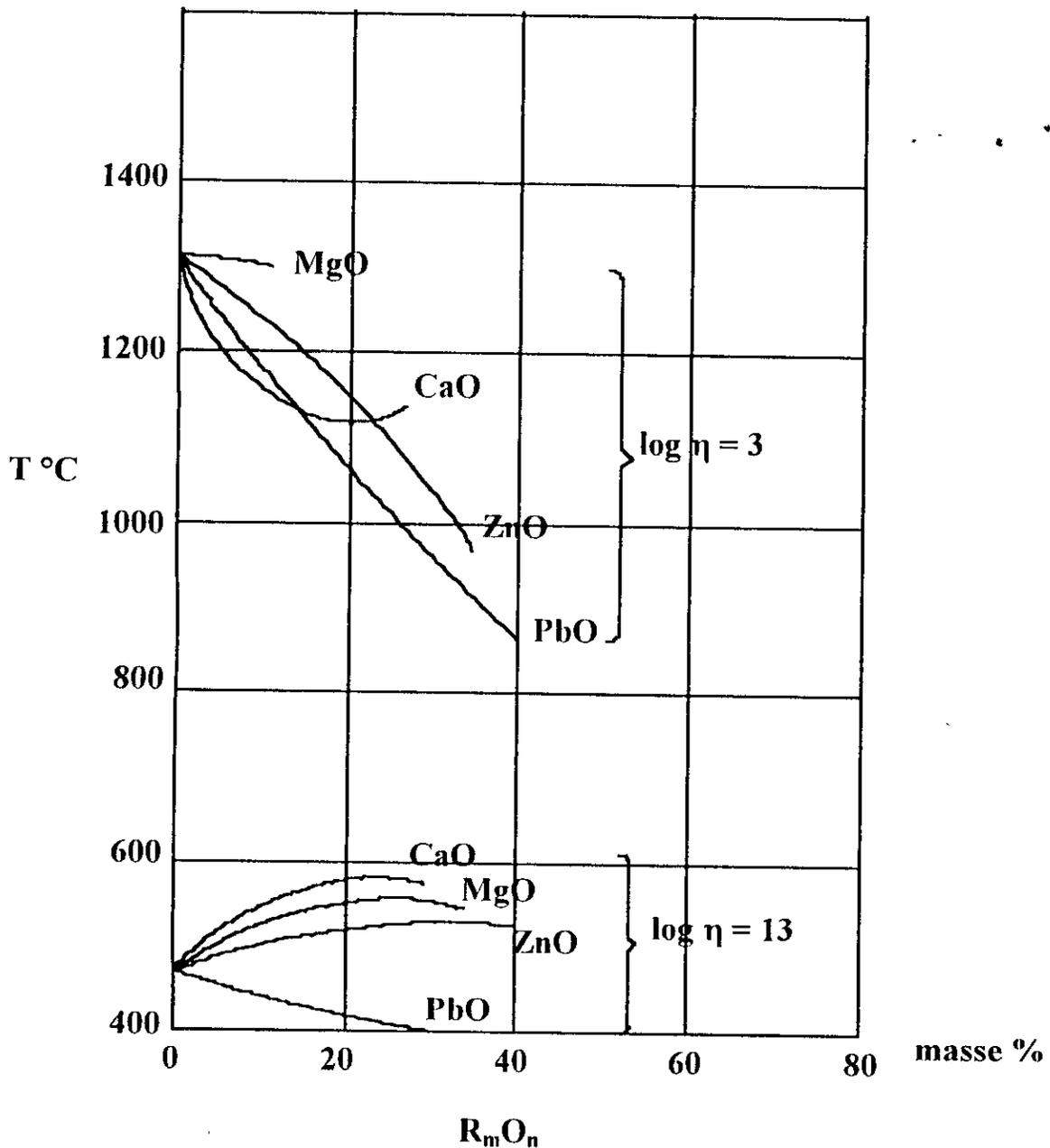


Fig.4 - Modification des températures correspondant à des viscosités déterminées pour une fonte $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ (82 : 18% en masse) par remplacement à masse égale de SiO_2 par un autre oxyde, d'après GEHLOFF et THOMAS.[3]

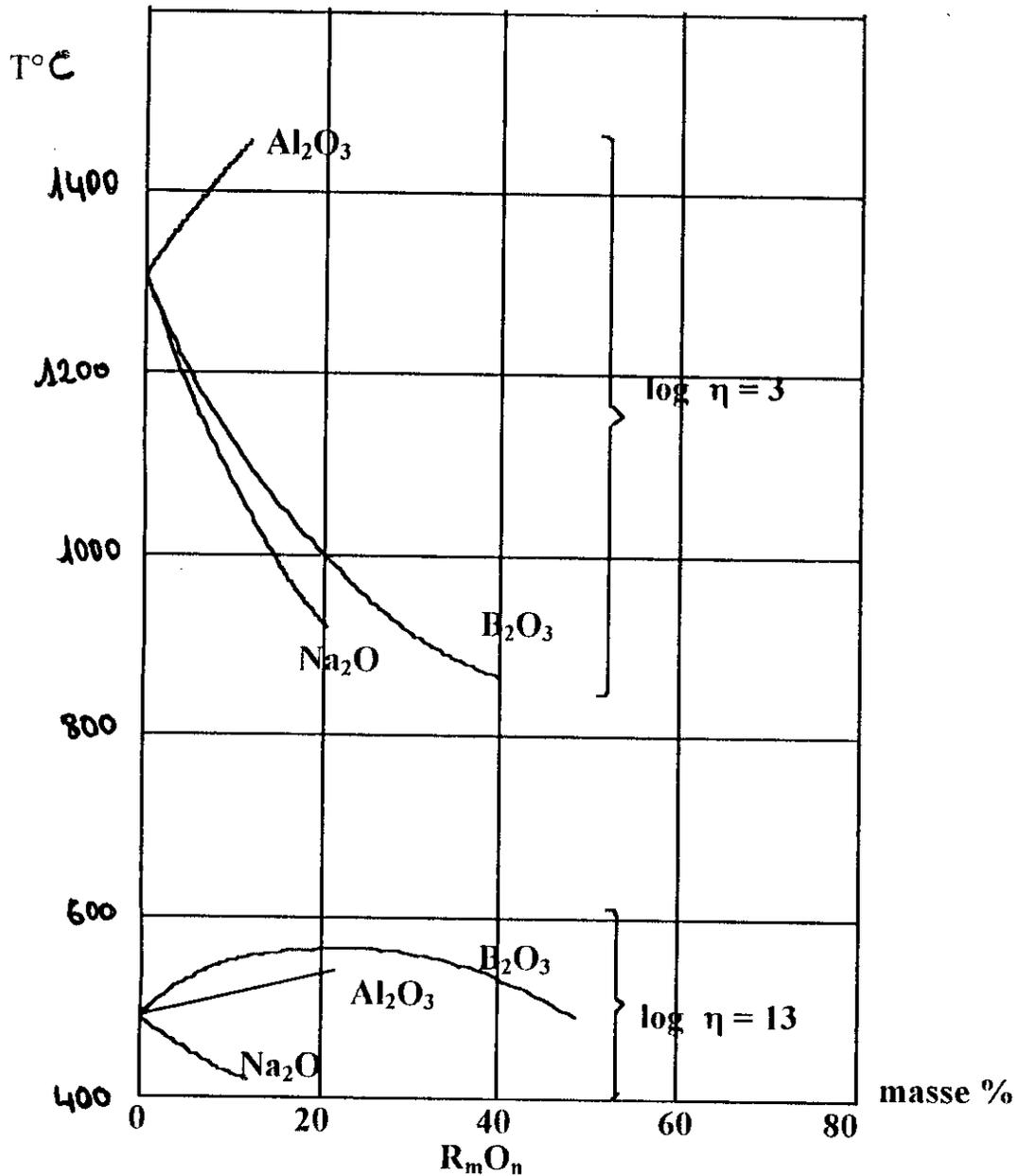


Fig.5- Modification des températures correspondant à des viscosités déterminées pour une fonte SiO₂O-Na₂O (82 : 18% en masse) par remplacement à masse égale de SiO₂ par un autre oxyde, d'après GEHLOFF et THOMAS.[3]

On peut le voir sur la figure 4 établie d'après les mesures à haute température de GEHLHOFF et THOMAS.[3]

Si on introduit dans un verre sodo-calcique l'oxyde d'un élément présentant une forte polarisabilité, celle-ci peut alors agir sur la viscosité du verre, plus cette dernière est forte plus la viscosité deviendra faible.

L'introduction de Al_2O_3 a pour conséquence une fermeture des coupures du réseau ce qui se traduit par une augmentation ^{de la viscosité} à toutes les températures.

Avant de traiter l'influence de B_2O_3 sur des verres de silicate, il convient de s'intéresser aux systèmes binaires de borates alcalin. Ceux-ci se distinguent par le fait qu'il se produit dans leur structure des transformations des groupements (BO_3) en groupements (BO_4) lorsque la teneur en alcalin croît, l'augmentation de la viscosité ainsi prévisible, se manifeste nettement aux basses températures. La teneur élevée en alcalin provoque des chutes de viscosité.(voir fig.5)

Si on introduit le MgO à haute température, la coordinence de l'ion Mg^{2+} tend vers 4, et MgO tend à devenir un formateur de réseau, si bien que cet oxyde n'a pas une influence aussi forte sur la viscosité.

I-3-2) Dilatation thermique [2]

Dans le processus de fabrication de verre, il y a le refroidissement et c'est à l'occasion de ce dernier que la dilatation thermique devient très importante. Elle est également importante pour les verres thermorésistants vu leur exposition à des températures élevées.

C'est pourquoi, elle doit être étudiée après la viscosité. Elle est caractérisée par le coefficient de dilatation thermique α (coefficient moyen d'augmentation de longueur) ou β (coefficient moyen d'augmentation de volume).

$$\alpha_{\Delta T} = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad \text{ou} \quad \beta_{\Delta T} = \frac{1}{v_0} \cdot \frac{\Delta v}{\Delta T}$$

L_0 : longueur initiale

V_0 : Volume initial

Généralement l'approximation $\beta \approx 3\alpha$ est valable.

I-3-2-a) Méthodes de mesure :

Le coefficient de dilatation thermique se détermine d'après la norme DIN 52 328 [1] à l'aide d'un dilatomètre, dont le type n'est pas défini. Cette méthode exige des précisions très rigoureuses sur les mesures de longueur allant jusqu'à 0.002 % il convient de fournir pour :

$\alpha < 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ deux chiffres significatifs

$\alpha > 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ trois chiffres significatifs

qui rend pratiquement difficile à réaliser.

Il existe d'autres méthodes de mesure qui reposent sur le principe de la confusion d'un verre donné avec un verre étalon qui sont encore plus difficile à mettre en oeuvre.

I-3-2-4) Influence de la composition

Les liaisons Si-O dans le verre de silice sont très fortes, par conséquent les possibilités d'oscillation des atomes qui le constituent sont limitées. Mais il y a un phénomène plus fondamental : les liaisons entre tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ voisins sont irrégulières, c'est bien que l'interaction des différents tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ n'est guère possible, le coefficient de dilatation est par conséquent très petit, pour le verre de silice $\alpha_{0-200} = 0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. [2]

Quand la température croît, α augmente puis décroît ensuite à partir de 400°C vu l'intérêt que présente le faible coefficient de dilatation car il lui associe une résistance aux chocs thermiques élevées, c'est pourquoi dans l'industrie on ajoute de TiO_2 au verre de silice pour abaisser encore son coefficient de dilatation lequel pouvait même devenir négatif.

Puisque dans B_2O_3 , les oscillations les unes par rapport aux autres deviennent par conséquent possible, ce qui conduit à une dilatation élevée de l'ordre de 15×10^{-6} . L'introduction d'oxydes alcalins augmente la dilatation, car elle augmente l'asymétrie des tétraèdres $[\text{SiO}_4]$, leur influence est d'autant plus grande que la solidité des liaisons plus petites, la figure (6) établie par GEHLHOFF [1] confirmera ce fait

L'introduction des oxydes alcalino-terreux augmente la dilatation, mais elle n'est pas aussi importante que celle engendrée par les oxydes alcalins, puisque la liaison des ions alcalino-terreux dans le réseau est plus solide.

Le remplacement de SiO_2 par Al_2O_3 diminue bien le nombre de coupures de réseau, mais il ne change pas sensiblement les possibilités d'oscillations, si bien que la dilatation demeure pratiquement constante. (voir fig. 6)

Dans le système binaire de borates alcalins, lorsque l'on augmente les oxydes alcalins, il se produit un passage à un réseau tridimensionnel à cause de

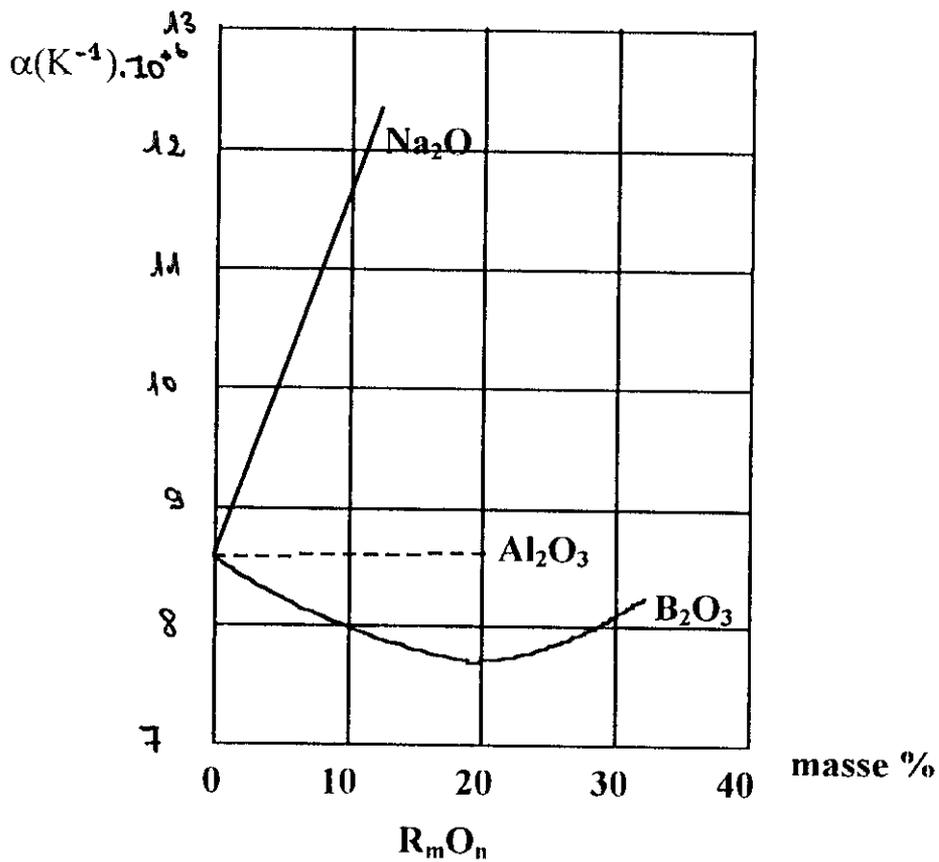
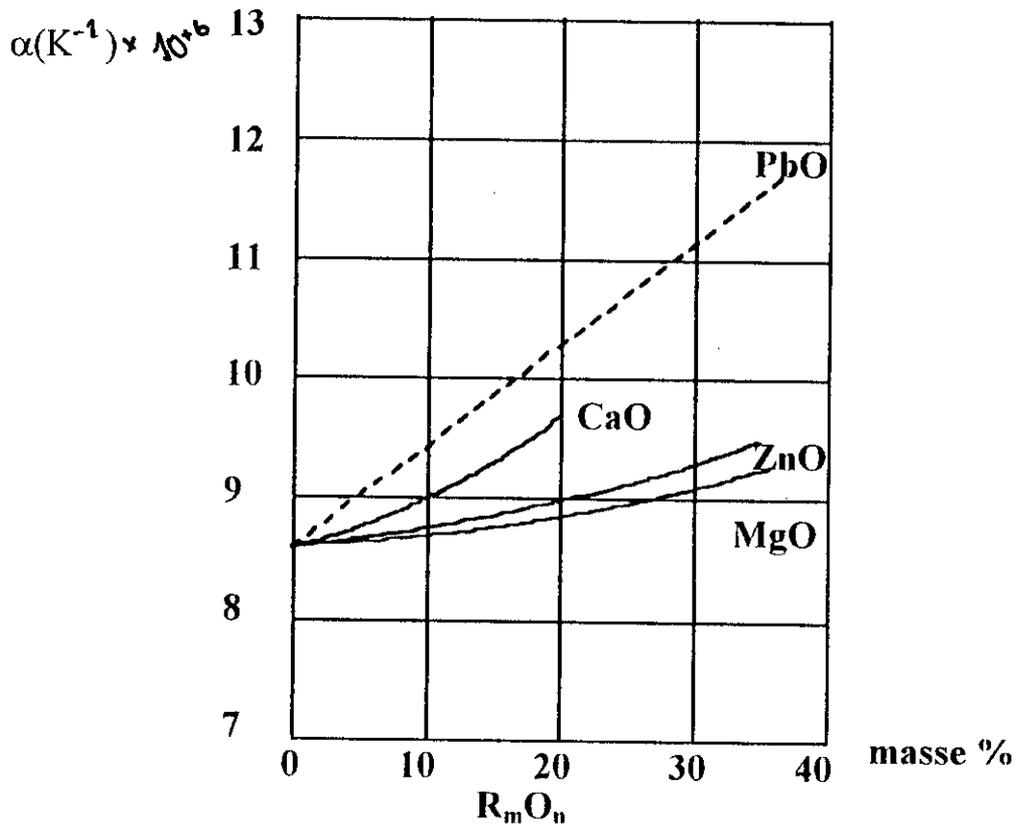


Fig.6- Changement du coefficient de dilatation linéaire moyen d'un verre $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ (18-82% en masse) lors du remplacement à masse égale de SiO_2 par un autre oxyde, d'après divers auteurs. [3]

changement de coordination $[BO_3]$ - $[BO_4]$, il y a de ce fait une diminution de la dilatation.

Si on introduit B_2O_3 dans le verre de silicates, il se produit comme dans le cas de Al_2O_3 une fermeture des coupures. Mais comme le Bore a une intensité de champ plus grande que l'aluminium, la structure sera plus renforcée, c'est à dire le coefficient de dilatation sera encore plus petit.

I-3-3) Masse volumique [2]

Bien que la masse volumique du verre n'a pas une grande importance pratique pour les applications, mais on a besoin de cette valeur pour calculer d'autres propriétés, et l'on peut à partir des mesures de la masse volumique, contrôler de façon simple la constance de la composition d'un verre.

I-3-3-a) Méthodes de mesure

La masse volumique peut être mesurée par plusieurs méthodes à savoir :

-Méthode de flottation dans laquelle on immerge le morceau du verre à étudier dans un liquide organique de masse volumique à peu près égale, on peut arriver à faire flotter le morceau de verre en faisant varier la température. A l'aide de cette température et des valeurs préalablement déterminées et de la masse volumique du liquide, on obtient la masse volumique du verre.

-Méthode de pycnomètre : Elle permet si on travaille soigneusement d'atteindre la quatrième décimale.

Ces méthodes sont appropriées pour des mesures isolées, mais par contre elles sont trop longues pour des déterminations en continue, comme par exemple le contrôle de fabrication.

I-3-3-b) Influence de la composition

C'est la masse volumique du verre de silice qui a été mesurée le plus souvent et les valeurs à la température ambiante oscillent entre 2.20 et 2.22 g/cm^3 .

Les structures des formes stables de la silice contiennent des espaces vides. Le verre de silice avec une masse volumique encore plus faible renferme des espaces vides encore.

Pour le verre de B_2O_3 , on peut s'atteindre à ce que l'empilement des ions oxygène ressemble à celui du verre de silice.

Les mesures effectuées sur ces deux oxydes purs vitreux montrent clairement la structure relâchée des verres, les tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ liés les uns aux autres ou les triangles $[\text{BO}_3]$ renferment des espaces vides plus ou moins grands.

Dans les verres contenant des oxydes alcalino-terreux, le comportement de CaO est particulièrement intéressant. Le rayon ionique de Ca^{2+} est égale à celui de l'ion Na^+ cependant le champ ionique est notablement plus élevé à cause de la valence 2. La figure 7(7a et 7b) établie d'après les résultats de mesures de plusieurs auteurs montre ce fait.

Le MgO se comporte de la même façon que CaO ; à cause de la masse moléculaire plus faible que les verres contenant CaO .

L'introduction de Al_2O_3 s'effectue sous forme de cations Al^{3+} considérés normalement comme formateurs de réseau de ce fait un remplacement de SiO_2 par Al_2O_3 ne provoquera pratiquement pas de variation de volume molaire, et comme la masse molaire de Al_2O_3 est plus grande que celle de SiO_2 la masse volumique augmente cependant.(voir fig 7a et b)

I-3-4) Réfraction [2]

Si un rayon lumineux de l'air, où sa vitesse est très voisine de la vitesse maximum c_0 , dans un verre sa vitesse de propagation se trouve alors réduite à c , à la suite des interactions qui s'effectuent entre le rayonnement lumineux et les ions qui composent le verre pour une incidence verticale de la lumière, la trajectoire du rayon lumineux n'est pas modifiée, mais l'incidence est oblique, il y a brisure du rayon lumineux au moment où celui-ci pénètre dans le verre. Ce phénomène peut être décrit par la loi de réfraction

$$n = \frac{c_0}{c} = \frac{\sin \theta}{\sin \beta}$$

où θ et β désignent les angles du rayon lumineux avec la normale, respectivement dans l'air et dans le verre et n représente l'indice de réfraction du verre.

Les verres courants possèdent un indice de réfraction de l'ordre de $n = 1.5$ [2] pour un angle d'incidence $\theta = 30^\circ$ et $\beta = 20^\circ$ lorsque l'incidence de la lumière est normale à la surface du verre, le pouvoir réfléchissant s'élève à

$$R = \left(\frac{0.5}{2.5} \right)^2 = 0.4.$$

I-3-4-a) Méthodes de mesure

-Refractométrie : Dans cette méthode, un échantillon douci sur une face est maintenue sur le prisme du réfractomètre par un liquide d'indice de réfraction élevé, on peut ainsi obtenir en lumière blanche avec une précision d'une unité sur la quatrième décimale.

-Méthode d'immersion : elle n'est pas précise, elle consiste à prolonger de petits morceau de verre dans des liquides dont l'indice de réfraction est le même que celui du verre

-Microscope interférentiel : on colle deux plaques de verre, pour obtenir des faces parallèles on les doucit et polit, il apparaît alors au microscope interférentiel des déplacements de raies à partir des quelles on peut déterminer la différence des indices de réfraction.

I-3-4-b) Influence de la composition

Le verre de silice à un indice de réfraction relativement faible avec $n_D = 1.4589$, car dans ce verre il y a que des oxygènes pontants, lesquels possèdent une polarisation faible.

Dans les verres de silicates alcalins binaires, il existe des oxygènes non pontants qui ont une polarisation plus grande, ce qui a pour conséquence une élévation de l'indice de réfraction lorsque la teneur en oxyde alcalin augmente.

Si on remplace dans les verres de silicates de sodium SiO_2 par Al_2O_3 , l'indice de réfraction augmente, ce qui est surtout dû à la diminution du volume molaire, lorsque le rapport molaire $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$ dépassera 1, les ions Al^{3+} interviennent alors dans le réseau comme modificateur sous forme de groupement $[\text{AlO}_6]$, ce qui provoque une augmentation plus importante de l'indice de réfraction.

Si l'influence de la composition sur l'indice de réfraction ne peut pas être représentée simplement pour les différents verres de silicates alcalins, les difficultés vont encore croître dans le cas des verres avec plus de composants, seule une interprétation à partir de la réfraction molaire c'est pourquoi sur la figure (8) a et b [1] établies à partir de plusieurs auteurs, on a montré comment l'indice de réfraction varie lorsqu'on introduit CaO , MgO , Al_2O_3 , B_2O_3 .

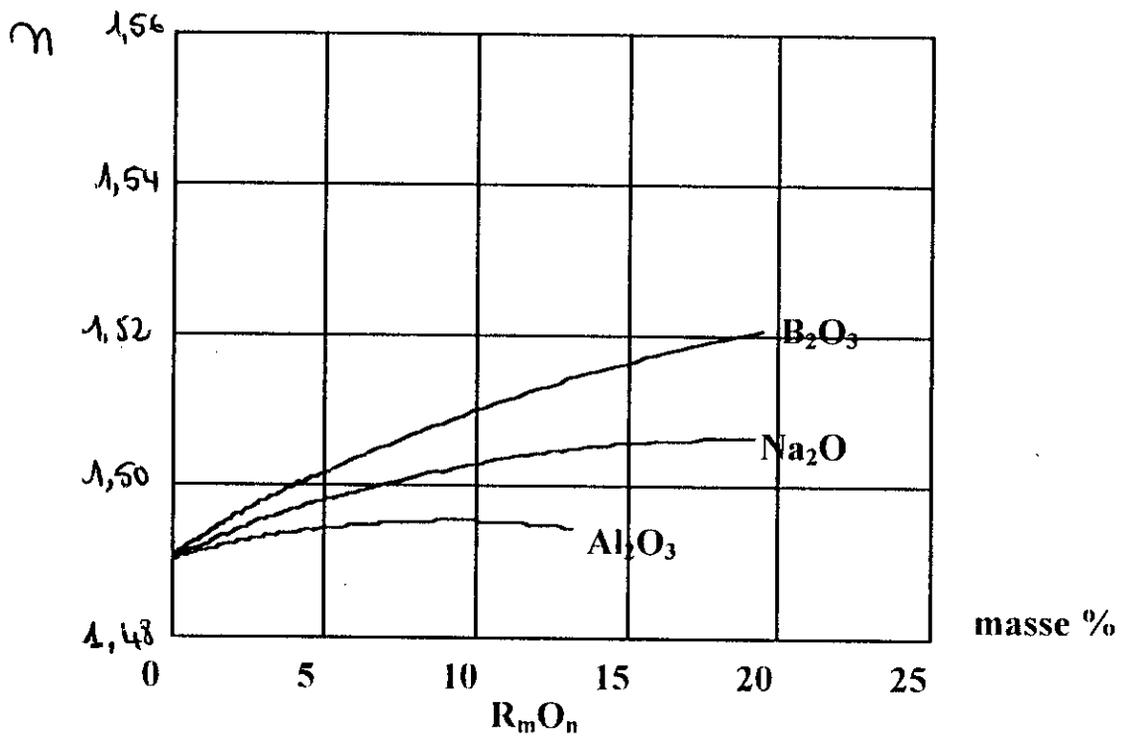
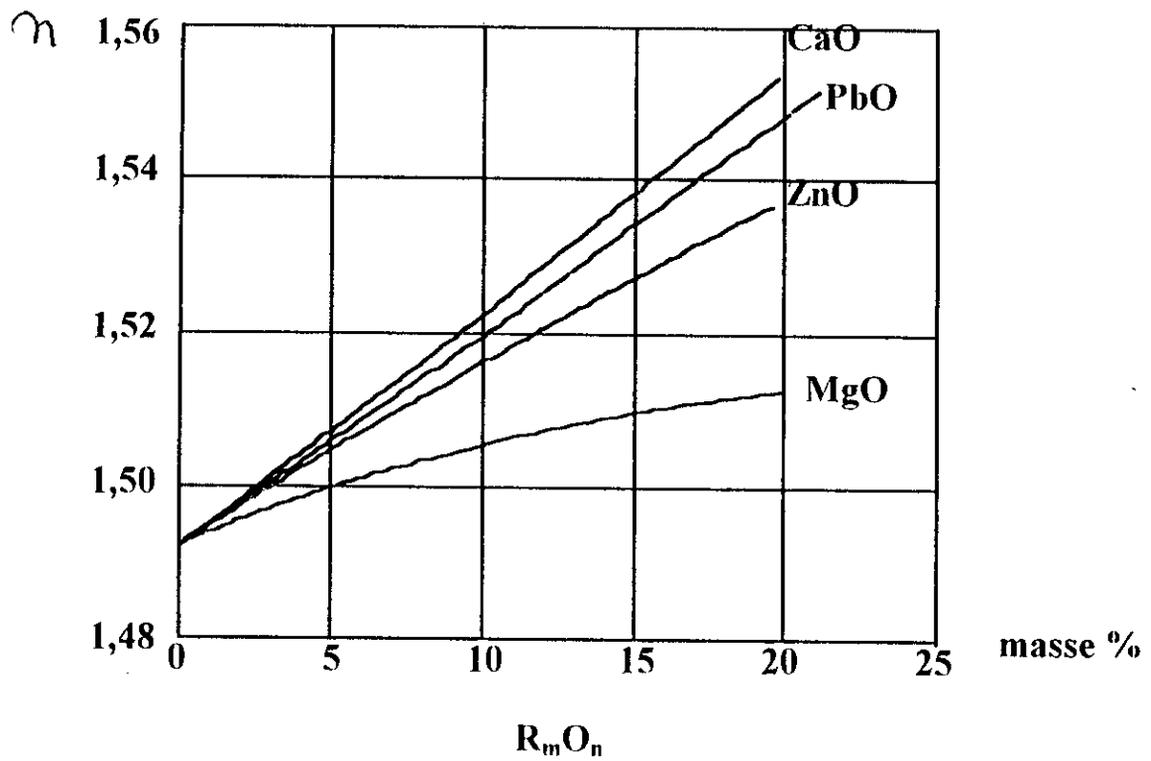


Fig.8 a et b - Changement de l'indice de réfraction n_D d'un verre SiO_2-Na_2O (80 - 20 en masse % = pour des remplacements à masse égale de SiO_2 par un autre oxyde, d'après différents auteurs. [2])

I-3-5) Tension superficielle [2]

La tension superficielle des verres joue un rôle important lors de la fusion du verre et au cours des étapes de fabrication.

Une particule située à l'intérieur d'un corps est attirée par toutes les particules voisines, si bien que la force résultante est nulle : si au contraire cette particule se trouve à la surface, il n'y a pas de forces qui l'attirent de ce côté, il s'ensuit une force résultante dirigée vers l'intérieur. Pour amener une particule de l'intérieur à la surface, il faut fournir un travail déterminé.

i-3-5-a) Méthodes de mesure : La détermination de la tension superficielle des corps solides présente des difficultés considérables, étant donné que dans le verre c'est surtout la tension superficielle des fontes qui est intéressante, on ne mentionnera que quelques méthodes importantes.

-méthode de la goutte pesante : on fait écouler goutte à goutte la fonte lors d'un tube de platine taillé en pointe et de rayon r d'où

$$\sigma = \frac{P}{\phi r} \quad \phi = 2\pi$$

P : poids de goutte

-Méthode de la pression des bulles : On utilise un tube de platine, il se forme une bulle d'air dont la grosseur augmente avec la pression, quand elle atteint le même rayon que celui de tube.

$$\text{on aura } \sigma = r(P - g L \rho) / 2$$

P : pression

L : profondeur d'immersion

ρ : masse volumique

g : l'accélération de pesanteur

r : rayon du tube.

I-3-5-b) Influence de la composition

L'influence de la composition sera d'autant plus faible que les forces d'attractions mutuelles seront plus faibles, c'est pourquoi les alcalins ne fournissent qu'une contribution minimale à la tension superficielle qui diminuera d'autant plus que leur polarisabilité sera plus grande et par conséquent leur rayon ionique plus grand, de ce fait le verre de silice pur devrait avoir une tension superficielle très élevée.

contrairement au verre de silice, le verre de B_2O_3 présente avec le groupement $[BO_3]$ un motif structural plan, c'est pourquoi les groupements $[BO_3]$ se

disposeront parallèlement à la surface, si bien qu'une fonte de B_2O_3 avec 80×10^{-3} N/m environ à $900^\circ C$ possède une tension superficielle très faible.

Si la teneur en alcalin est constante, on passe à des fontes K_2O-SiO_2 , la tension superficielle doit diminuer à cause de la plus grande polarisabilité des ions K^+ .

Lorsque la teneur en MgO , CaO , Al_2O_3 augmente la tension superficielle augmente, par contre lorsque on introduit le B_2O_3 conduira à une diminution de la tension superficielle.

Dans les systèmes binaires de borates alcalins est conditionné par la présence des groupements $[BO_3]$ à la surface.

Pour les faibles teneurs en alcalins, seuls les cations facilement polarisables réussissent à parvenir à la surface. Puisque les alcalins fournissent une contribution plus importante à la tension superficielle, il se produit une augmentation de celle-ci qui est plus forte dans les systèmes

$K_2O-B_2O_3$ que dans les autres systèmes.

la figure (9) [1] fournit quelques informations sur la variation de la tension superficielle en remplaçant un élément par un autre.

I-3-6) Chaleur massique [2]

Le comportement thermodynamique d'une substance est déterminée à partir de l'enthalpie H , de la chaleur massique c_p , qui est prise généralement dans la pratique à pression constante.

La chaleur massique peut être définie d'après l'équation.

$$H_T = H_{T=0} + \int_0^T c_p dT$$

$$\text{où } c_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p$$

Le produit de la chaleur massique et de la masse molaire s'appelle la chaleur molaire $C_p = mc_p$

Il faut distinguer dans les relations qui donnent la chaleur massique avec la température, la chaleur massique réelle « vraie » donnée pour une température donnée, de la chaleur massique valable pour un intervalle de température qui moyenne c_p

$$C_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_2}^{T_1} c_p dT = \frac{\Delta H_{T_1}^{T_2}}{\Delta T}$$

I-3-6-a) Méthodes de mesure : On emploie le plus souvent pour déterminer la chaleur massique la méthode des mélanges. On chauffe l'échantillon de masse jusqu'à T_1 puis on le laisse tomber rapidement dans un calorimètre à liquide.

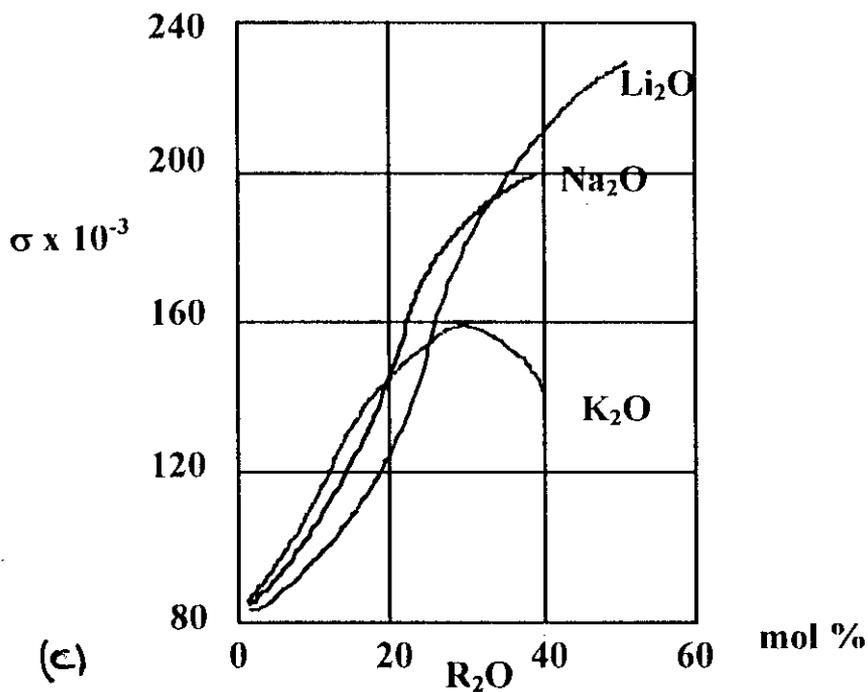
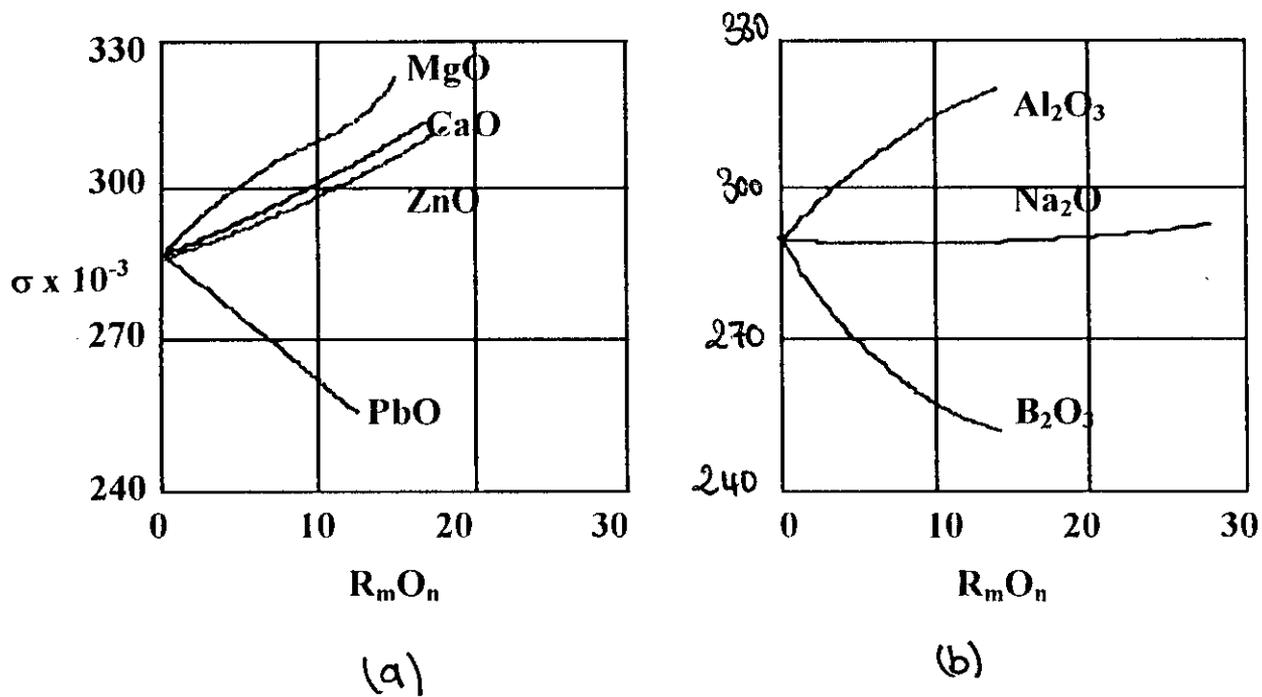


Fig.9 a,b et c -Variations de la tension superficielle à 1400°C d'une fonte Na_2O-SiO_2 (20-80 en masse %= pour des remplacements d'une masse de SiO_2 par une même masse d'un autre oxyde.[4]

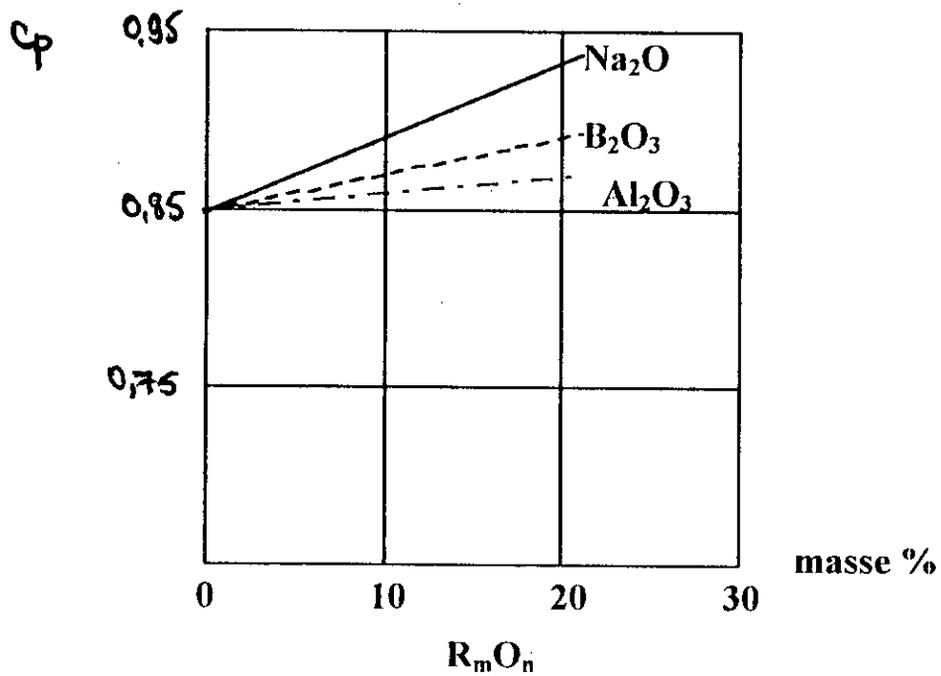
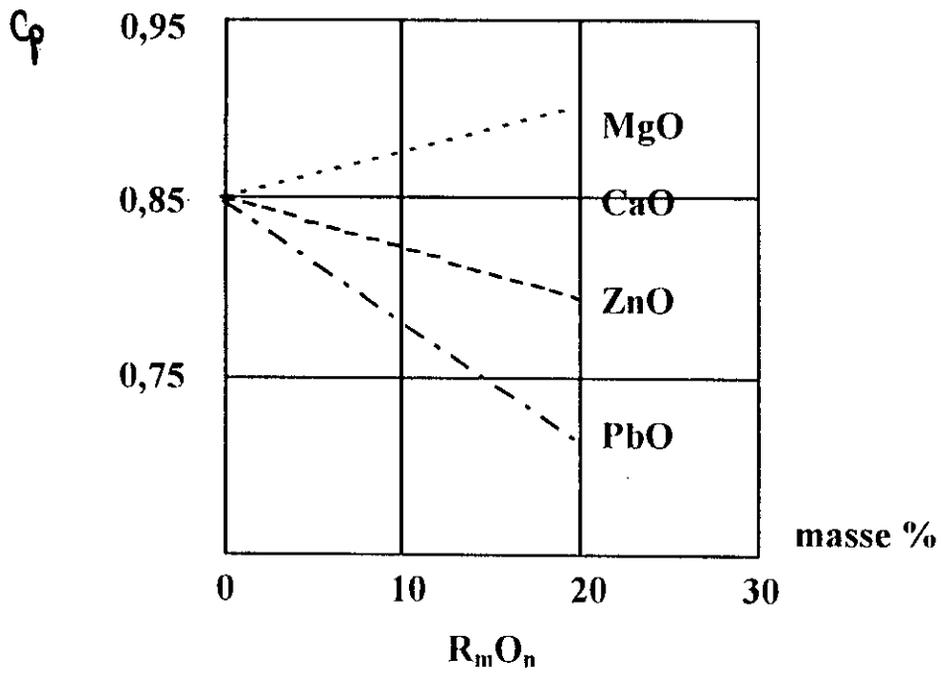


Fig.10 a et b - Variation de la chaleur massique moyenne c_p (20-100°C) d'un verre Na_2O-SiO_2 (20-80 en masse) pour des remplacements d'une masse de SiO_2 par une même masse d'un autre oxyde.[2]

Si l'augmentation de la température est ΔT et la température de calorimètre T_f on a alors

$$\bar{C}_p = \frac{\Delta TW}{m(T_i - T_f)}$$

6-b) Influence de la température : Au zéro absolu les valeurs de c_p sont nulles, croissent ensuite et atteignent pour toutes les substances la valeur $c_p \approx n3R \approx n26$ J/mole K.

R : constante des gaz et n : nombre d'atomes du composé.

I-3-6-b) Influence de la composition : Les verres qui contiennent des constituants dont la masse atomique est plus élevée ont des chaleurs massiques plus faibles, ainsi par exemple un verre de composition 40% SiO_2 , 10% K_2O , 50% PbO possède une chaleur massique moyenne (entre 20 et 100°C) d'environ 0,5 J/gK mais une chaleur molaire de 72,5 J/mole K.

L'influence de la composition sur la chaleur massique s'atténue quand les quantités d'oxydes sont exprimées en pourcentages massiques plutôt qu'en pourcentage molaire.

On a cependant représenté sur les figures (10 a,b) [1] de la même façon que pour les autres propriétés, l'influence de Na_2O , MgO , CaO , Al_2O_3 et B_2O_3 .

I-4) Calcul des propriétés à partir de la composition:

Calcul de la viscosité:

A cause de la grande importance de la viscosité dans l'élaboration pratique du verre, le but de nombreux auteurs a été de traduire numériquement les influences des différents composants sur la viscosité. Les équations données par OKHOTIN qui ont été mises ^{sous la forme ci-dessous} par BRAGINSKI ont donné un très bon accord pour des verres sodo-calciques[1] ; c'est pour cette raison que nous avons opté ^{Pour} ces équations.

* Les équations de OKHOTIN-BRANGINSKI: [5]

$$T = a_0 + a_1 \log \eta + a_2 (\log \eta)^2 + a_3 (\log \eta)^3 \quad (1)$$

On obtient une température pour une viscosité donnée.
Les facteurs a_0 , a_1 , a_2 , a_3 sont calculés d'après :

$$a_0 = 2909.5 + \sum \eta_{0i} P_i$$

$$a_1 = -543.76 + \sum \eta_{1i} P_i$$

$$a_2 = 46.580 + \sum \eta_{2i} P_i$$

$$a_3 = -1.4140 + \sum \eta_{3i} P_i$$

P_i : pourcentages massiques

η_{ji} : les facteurs caractéristiques de chaque oxyde figurants dans les tableaux 2 et 3.

Il y a également d'autres équations pour le calcul de η , mais nous nous contenterons de citer celle de LAKATOS. [6]

* Equation de LAKATOS: [6]

$$\log \eta = -A + B/(T-T_0) \quad (2)$$

où

$$A = 1.4550 + \sum a_i P_i,$$

$$B = 5736.4 + \sum b_i P_i,$$

$$T_0 = 198.1 + \sum T_i P_i$$

où les fractions P_i doivent se rapporter chacune à une mole de SiO_2 les tableaux 2 et 3 donnent les facteurs a_i , b_i et T_i .

*** Equation de SASEK: [7]**

$$\log (\log \eta) = a + b \log T \quad (3)$$

$$a = 3.698 + \sum a_i P_i$$

$$b = -0.912 + \sum b_i P_i$$

P_i : en pourcentage massique

T : K

Cette équation est peu utilisée à cause de son domaine de validité qui est restreint:

$$\log \eta = 2.3 \text{ à } 4$$

BRANGINSKI a calculé pour certaines valeurs de la viscosité des facteurs spéciaux afin de parvenir grâce à l'équation

$$T = a_0 + a_{Na_2O} P_{Na_2O} + a_{CaO} P_{CaO} + a_{MgO} P_{MgO} + a_{Al_2O_3} P_{Al_2O_3}$$

Ces facteurs se trouvent dans les tableaux 2 et 3.

I-4-2) Calcul du coefficient de dilatation thermique:

Les différents composants apportent une contribution définie à l'effet de dilatation, il existerait ainsi une possibilité de calculer au moyen de formules additives la dilatation thermique en partant de la composition.

Parmi les équations proposées pour le calcul de cette propriété, nous présentons les suivantes.

Equation de WINKELMANN et SCHOTT: [8]

$$\alpha = \sum \alpha_i P_i \quad (4)$$

P_i : pourcentage en masse

α_i : facteurs caractéristiques voir les tableaux 2 et 3.

Equation de MARISHIMA et MACKENZIE: [9]

$$\alpha = Yx C_V / 3V \quad (5)$$

où

Y : constante de GRUNEISEN

C_V : chaleur molaire.

x : compressibilité

V : volume molaire.

I-4-3) Calcul de la masse volumique

Il est apparu que les variations de la masse volumique en fonction de la composition suivent des lois définies, cela incite fortement à essayer de proposer des formules afin d'obtenir des résultats de façon empirique, parmi ces formules, nous présentons les suivantes:

***Equation de WINKELMANN et SCHOTT: [8]**

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{100} \sum \frac{P_i}{\rho_i} \quad (6)$$

P_i : % massique

ρ_i : facteurs caractéristiques (tableaux 2 et 3).

Une amélioration de l'équation (6) faite par HUGGINS et SUN donne

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{100} \sum \rho_i P_i \quad (7)$$

P_i : % massique

ρ_i : facteurs caractéristiques (tableaux 2 et 3) qui dépendent de N_{Si} ou N_{Si} : le nombre de mole du silicium (Si) qui peut être déterminé par l'équation :

$$N_{Si} = \frac{P_{Si}}{60} / \sum \frac{P_i}{M_i} n_i \quad (8)$$

P_i : pourcentage massique

M_i : masse molaire

n_i : nombre d'oxygène de l'oxyde

La plupart des verres commerciaux usuels se trouvent dans le domaine N_{Si} compris entre 0.400 et 0.4375.

I-4-4) Calcul de l'indice de réfraction:

Equation d'APPEN: [10]

Nous pouvons calculer l'indice de réfraction à partir de la contribution de chacun des composants pris isolément suivant la formule.

$$n = \frac{1}{100} \sum n_i P_i \quad (9)$$

P_i : pourcentage massique

n_i : coefficients caractéristiques (tableaux 2 et 3) établis par APPEN de plus on a les facteurs pour le calcul de la dispersion moyenne

$$d = n_F - n_C \text{ ou } d = \frac{1}{100} \sum d_i P_i \quad (10)$$

Les essais empiriques de GOLDSTONE et DALE [2] ainsi que les considérations théoriques de LORENTZ [2]

$$r = \frac{1}{100} \sum r_{id} P_i \quad (11)$$

d'où

$$n_D = 1 + \rho r = 1 + \frac{\rho}{100} \sum r_{id} P_i \quad (12)$$

Les facteurs des équations (9), (11) (12) sont données dans les tableaux 2 et 3.

D'après [2], TOLD a vérifié sur 200 verres optiques commerciaux environ, il y a 95% qui satisferont la formule.

$$n_D = (\rho + 10,4) / 8.6 \quad (13)$$

1-4-5) Calcul de la chaleur massique:

Les influences relativement nettes de chacun des constituants sur la chaleur massique permettent son calcul à partir des constituants, les équations exactes sont très compliquées, alors on doit se contenter d'équations approchées suivantes :

Equation de WINKELMANN: [11]

$$\bar{C}_p = \sum \bar{C}_{pi} P_i \quad (14)$$

\bar{C}_{pi} : chaleur massique moyenne de chaque constituant (tableaux 2 et 3).

$[c_{pi}] = [ca/g.K]$

***Equation de SHARP et GINTHER: [4]**

$$\bar{C}_{p,O-T} = \frac{T \sum a_i P_i + T \sum c_i P_i}{0.00146T + 1} \quad (15)$$

P_i : pourcentage en masse

a_i, C_i : facteurs caractéristiques (tableaux 2 et 3).

*** Equation de MOORE et SHARP: [12]**

$$\Delta H_0^T = C_{p,O-T} = \frac{T^2 \cdot \sum a_i P_i + \sum c_i P_i}{0.00146T + 1} \quad (16)$$

La chaleur massique vraie

$$C_{p,T} = \frac{0.00146 \cdot T^2 \cdot \sum a_i P_i + 2 \cdot T \cdot \sum a_i P_i + \sum c_i P_i}{(0.00146 \cdot T + 1)^2} \quad (17)$$

I-4-6) Calcul de la tension superficielle:

Dans certains cas, le calcul de la tension superficielle à partir de la composition est possible.

En général, on calcule la tension superficielle suivant l'équation simple.

$$\sigma = \frac{1}{100} \sum \sigma_i P_i \quad (18)$$

SASEK et HOUSER [14] donnaient pour le verre à vitres à différentes températures les formules de calcul suivantes :

$$\sigma_{1200^\circ c} = 489.2 - 12P_{Na_2O} - 33.0P_{K_2O} + 2.75P_{MgO} + 2.33P_{CaO} + 1.4P_{Al_2O_3} + 3.33P_{Fe_2O_3}$$

$$\sigma_{1400^\circ c} = 371.0 - 6.0P_{Na_2O} - 20.0P_{K_2O} + 4.0P_{MgO} + 1.33P_{CaO} + 1.6P_{Al_2O_3} - 8.89P_{Fe_2O_3}$$

P_i : pourcentage massique

σ_i : les facteurs caractéristiques (voir tableaux 2 et 3).

	OXYDES	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
Propriétés	M _i (g/mole)	60,08	61,97	56,07	40,31	101,96	94,20	159,69
viscosité	η_{oi}	-44,86	-38,32	-22,75	-22,75	8,58	-	-
	η_{ti}	9,902	9,601	6,796	6,796	-0,754	-	-
	(eq. 1) η_{zi}	-0,9306	-0,7421	-0,5705	-0,5705	0,0114	-	-
	η_{3i}	0,003054	0,01921	0,01365	0,01365	0,00138	-	-
η	(eq.2) a_i	-	-1,4789	1,6030	5,4936	-1,5183	0,8350	-
	b_i	-	-6039,7	-3919,3	6285,3	2253,4	-1439,6	-
	c_i	-	-25,07	-25,07	-384,0	294,4	-321,0	-
Dilatation thermique α	(eq.4) $\alpha_i \cdot 10^8$ 20-100	2,67	33,33	16,67	0,33	16,67	28,67	-
masse volumique (ρ)	ρ (eq.6).	2,3	2,6	3,3	3,8	4,1	2,8	-
indice de réfraction (n)	ρ (eq.7).	0,4401	0,324	0,321	0,322	0,372	0,357	-
	(eq.9) r_i	0,20826	0,1941	0,2257	0,2100	0,2038	0,2025	0,3920
Chaleur massique (cp)	(eq.10) n_{iD}	1,472	1,590	1,730	1,610	1,120	1,575	-
	(eq.14) $cp_i \cdot 10^6$	1657	2229	1709	3143	1765	1756	1449
	(eq.15) $cp_i \cdot 10^8$	468	839	410	514	453	445	380
Tension superficielle (σ)	(eq.16) $cp_i \cdot 10^6$	1913	2674	1903	3439	2074	180	0
	(eq.18) α_i (900°C)	340	150	480	660	620	10	450
	(eq.18) γ_i (120°C)	325	127	492	577	598	0	450

Tableau (2) : Facteurs pour le calcul des propriétés à partir de la composition pour le verre à vitres. [2]

	OXYDES	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
Propriétés	M _i (g/mole)	60,08	69,626	61,979	101,961	56,0794	101,96	159,69	
viscosité η	(eq.1)	η _{0i}	-	-	-44,86	-38,32	-22,75	8,58	-
		η _{1i}	-	-	9,902	9,601	6,796	-0,754	-
		η _{2i}	-	-	-0,9306	0,1421	0,5705	0,0114	-
		η _{3i}	-	-	0,03054	0,01921	0,01365	0,00138	-
	(eq.2)	a _i	-	15,88	-1,4788	-1,6030	5,4936	-1,5183	-
		b _i	-	7272,1	-6039,7	-3919,3	6285,3	2253,4	-
c _i		-	521,4	-25,07	544,3	-3840	294,4	-	
Dilatation thermique α	(eq.4) α _i 10 ⁸ 20-100	2,67	0,33	33,33	16,67	-	16,67	-	
masse volumique (ρ)	ρ (eq.6).	2,3	1,9	2,6	3,3	3,8	4,1	-	
	ρ (eq.7).	0,4409	0,460	0,324	0,231	0,322	0,372	-	
indice de réfraction (n)	(eq.9) r _i	0,2086	0,215	0,1941	0,2038	0,2257	0,210	0,392	
	(eq.10) n _D	1,4682	1,470	1,590	1,520	1,730	1,610	0	
Chaleur massique (cp)	(eq.14) cp _i 10 ⁶	1913	2372	2674	2074	1903	3439	0	
	(eq.15) cp _i 10 ⁸	468	598	829	453	410	514	380	
	(eq.16) cp _i 10 ⁶	1657	1935	2229	1765	1709	2143	1449	
Tension superficielle (σ)	(eq.18) α _i (900°C)	340	80	150	620	480	660	450	
	(eq.18) γ _i (120°C)	325	23	127	598	492	577	450	

Tableau (3) : Facteurs pour le calcul des propriétés à partir de la composition pour le verre Pyrex. [2]

II-2) Programmation linéaire: [14]

II-2-1) Définitions:

Un problème de programmation linéaire consiste à minimiser (ou à maximiser) une fonction linéaire sous contraintes linéaires; il s'agit donc d'un programme mathématique de la forme :

$$(P_0) \left\{ \begin{array}{l} \text{Minimiser } f(x) \text{ sous les contraintes :} \\ g_i(x) = 0 \quad i \in I^0 \text{ (contraintes égalité)} \\ g_i(x) \leq 0 \quad i \in I^- \text{ (contraintes inégalité)} \\ g_i(x) \geq 0 \quad i \in I^+ \text{ (contraintes inégalité)} \\ x = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T \geq 0 \end{array} \right.$$

où les fonctions f, g_i ($i \in I^0 \cup I^- \cup I^+$) sont des fonctions linéaires des variables x_1, x_2, \dots, x_n .

Forme standard d'un programme linéaire

on dit qu'un programme linéaire est mis sous forme standard si toutes les contraintes (en dehors des contraintes de non-négativité) sont des égalités.

On peut toujours mettre un programme linéaire quelconque sous forme standard en introduisant des variables appelées: variables d'écart.

Exemple :

$$(P_1) \left\{ \begin{array}{l} \text{Min } 5x_1 - 3x_2 \\ x_1 - x_2 \geq 2 \\ 2x_1 + 3x_2 \leq 4 \\ -x_1 + 6x_2 = 10 \\ x_1 \geq 0, x_2 \geq 0 \end{array} \right.$$

En introduisant les variables d'écart ($x_3 \geq 0$ et $x_4 \geq 0$) dans la première et la deuxième contrainte, on met (P_1) sous la forme équivalente.

(P'_1) est la forme standard de (P_1)

$$(P'_1) \begin{cases} \text{Min } 5x_1 - 3x_2 + 0 \cdot x_3 + 0 \cdot x_4 \\ x_1 - x_2 - x_3 = 2 \\ 2x_1 + 3x_2 + x_4 = 4 \\ -x_1 + 6x_2 = 10 \\ x_1 \geq 0, x_2 \geq 0, x_3 \geq 0, x_4 \geq 0 \end{cases}$$

(P'_1) est la forme standard de (P_1)

Remarque:

Dans ce qui suit, on ne considère que des programmes linéaires sous forme standard du type :

$$(P) \begin{cases} \text{Minimiser } Z = C \cdot X \\ A \cdot X = B \\ x_i \geq 0, i = 1, 2, \dots, n \end{cases}$$

où : n : nombre de variables.

m : nombre de contraintes

A : Matrice réelle $m \times n$ (matrice de contraintes)

$C = (C_1, C_2, \dots, C_n)$: vecteur-lignes des coûts

$b = (b_1, b_2, \dots, b_m)^T$: m -vecteur des seconds membres

$Z = c \cdot x = \sum_{j=1}^n c_j \cdot x_j$ fonction à minimiser appelée fonction objectif ou

fonction économique

Bases, bases réalisables, solution de base:

Définitions:

On appelle base toute sous-matrice carrée régulière ($m \times m$) extraite de A .

Soit B une base, alors en permutant les colonnes de A , on peut toujours mettre A sous la forme $A = [B, N]$ où N est la sous-matrice formée par les colonnes de A qui ne sont pas dans la base.

De même on peut partitionner x en $[x_B, x_N]^T$ et C en $[C_B, C_N]$ (voir ci-contre)

Toute solution de (P) vérifiée : $A.x = b$ et par suite : $B.x_B + N.x_N = b \dots (1)$

On appelle solution de base (associée à la base B), la solution particulière de (1) obtenue en faisant $x_N = 0$, x_B est alors déterminé de façon unique par la résolution du système (de Cramer):

$$B.x_B = b, \text{ soit, } x_B = B^{-1} \cdot b$$

Une solution de base est dite réalisable si $x_B \geq 0$, autrement dit si $B^{-1} \cdot b \geq 0$

Une solution correspondant à une solution de base réalisable est appelée base réalisable.

II-2-2) Résolution des programmes linéaires:

Algorithme du simplexe (forme révisée):

On suppose que l'on dispose d'une base réalisable de départ B^0 . Les différentes étapes de l'algorithme sont les suivantes.

a) B^0 base réalisable de départ. Itération $k=0$

b) $k \rightarrow k+1$

c) à l'itération k , soit B la base courante $x=[x_B, x_N]$ la solution de base correspondante:

Calculer :

$$\bar{b} = B^{-1} \cdot b \text{ (les valeurs des variables de base)}$$

$$\pi = C_B \cdot B^{-1} \text{ (les multiplicateurs du simplexe)}$$

$$\bar{C}_N = C_N - \pi \cdot N \text{ (les coûts réduits)}$$

d) Si $\bar{C}_N \geq 0$, STOP : l'optimum est atteint,

soit \bar{a}_s , tel que : $\bar{a}_s < 0$ alors

e) soit A_s la colonne s de A .

Calculer $\bar{A}_s = B^{-1} \cdot A_s$

Si $\bar{a}_s \leq 0, \forall i = 1, \dots, m$ STOP, Optimum non borné $(-\infty)$

sinon calculer :

$$x_s = \frac{\bar{b}_r}{\bar{a}_{rs}} = \text{Min} \left\{ \frac{\bar{b}_i}{\bar{a}_{is}} \right\}$$

f) - Soit x_r la variable correspondant à la $r^{\text{ième}}$ ligne de la base c'est à dire telle que $B^{-1} \cdot A = e_r$ (m-vecteur à composantes toutes nulles sauf la composante r égale à +1); alors la variable s prend la valeur $\bar{x}_s > 0$ (« rentre en base »), la variable t s'annule ($\hat{x}_t = 0$) « sort de la base » la nouvelle base réalisable;

$\hat{B} = B + \{A_s\} - \{A_t\}$, calculer l'inverse de la nouvelle matrice \hat{B}^{-1} et retourner en (b)

II-3-2) Optimisation non linéaire sans contrainte: [15]

Le problème de la recherche du minimum (maximum) d'une fonction réelle f de n variables x_1, x_2, \dots, x_n , peut être formulée de la manière suivante :

On cherche à résoudre: $\begin{cases} \text{Min } f(x) \\ x \in \mathbb{R}^n \end{cases}$

Il s'agit donc de déterminer un point x^* de \mathbb{R}^n tel que :

$$\forall x \in \mathbb{R}^n : f(x^*) \leq f(x)$$

C'est à dire un minimum global de f sur \mathbb{R}^n .

Remarque :

Les principales méthodes de résolution connues ne permettent pas la détermination d'un minimum global, il faut alors se contenter d'optimums locaux

Conditions d'optimalité locale:

On suppose que $f(x)$ est continue et à des dérivées partielles premières $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ et

secondes $\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}$ continues pour tout $x \in \mathbb{R}^n$ alors

Condition nécessaire :

Une condition nécessaire pour que x^* soit un minimum local de f est

a) $\nabla f(x^*)=0$ (Stationnarité) [Le jacobien]

b) Le hessien $\nabla^2 f(x^*) = [\partial^2 f / \partial x_i \partial x_j (x^*)]$ est une matrice semi-définie positive

Condition suffisante:

Une condition suffisante pour que x^* soit l'optimum local est :

a) $\nabla f(x^*)=0$ (Stationnarité)

b) Le hessien $\nabla^2 f(x^*)$ est une matrice définie positive

II-3-3) Méthodes numériques pour l'optimisation des fonctions différentiables:

Comme, dans tous les cas de stationnarité de f est une condition nécessaire d'optimalité, pratiquement toutes les méthodes d'optimisation sans contraintes dans \mathbb{R}^n consistent à rechercher un point fixe x^* stationnaire.

Les méthodes les plus couramment utilisées procèdent à former un processus itératif où l'on engendre une suite de points x_0, x_1, \dots, x_k convergent vers un optimum local de f .

Si chaque étape K , x^{k+1} définie par $x^{k+1} = x^k + \lambda_k d_k$.

où d^k est direction de déplacement qui peut être le gradient de f en x^k .

$$d_k = - \nabla f(x^k)$$

a) Méthode de la plus forte pente: (Steepest descent) (Cauchy 18., Curry 1944)

Dans cette méthode d'utilisation très courante, λ_k est choisi de façon à minimiser la fonction de λ :

$$g(\lambda) = f[x^k - \lambda \nabla f(x^k)]$$

sur l'ensemble $\lambda \geq 0$

on est alors conduit à une procédure du type:

Algorithme de la plus forte pente:

a- Choisir un point de départ x^0 , $k=0$

b- A l'itération k : $d_k = - \nabla f(x^k)$

Rechercher λ_k tel que :

$$f(x^k + \lambda_k d_k) = \text{Min}_{\lambda \geq 0} \{f(x^k + \lambda d_k)\}$$

Faire : $x^{k+1} = x^k + \lambda_k d_k$

c) Test d'arrêt : si vérifiée : Fin

Sinon faire $k \rightarrow k+1$ et retourner en (b).

En général, comme la convergence n'est pas finie, on doit définir un test d'arrêt.

Donnons, à titre indicatif, quelques-uns des critères les plus utilisés:

Critère 1 : $\text{Max}_{i=1, \dots, n} \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| < \varepsilon \quad (\varepsilon > 0 \text{ donné})$

Critère 2 : $\|\nabla f\|^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 < \varepsilon \quad (\varepsilon > 0 \text{ donné})$

Critère 3: $|f(x^{k+1}) - f(x^k)| < \eta \quad (\eta > 0 \text{ donné})$

b) La méthode du gradient conjugué pour les fonctions quadratiques:

On suppose que la fonction à minimiser est quadratique de la forme :

$$q(x) = \frac{1}{2} x^T A x + b x + c$$

où :

A: est une matrice $n \times n$ définie positive et symétrique

B : est un vecteur $(b_1, b_2, \dots, b_n)^T$

C : est ^{une} constante

En notant : $g_k = \nabla q(x^k)$ le gradient de la fonction q en x^k , la méthode prend la forme suivante.

Algorithme du gradient conjugué pour les fonctions quadratiques:

a) Soit x^0 le point de départ , $g_0 = \nabla q(x^0) = Ax^0 + b$

Poser $d_0 = -g_0$, $k = 0$

b) A l'itération k , on est au point x^k .

Définir $x^{k+1} = x^k + \lambda_k d_k$ avec :

$$\lambda_k = -\frac{g_k^T d_k}{d_k^T A d_k} \text{ puis}$$

$d_{k+1} = -g_{k+1} + \beta_k d_k$ avec

$$\beta_k = \frac{g_{k+1}^T A d_k}{d_k^T A d_k}$$

Faire : $k \rightarrow k+1$ et retourner en **(b)**

Cas des fonctions quelconques : méthode de Fletcher et Reeves

La méthode de Fletcher et Reeves (1964) est une extension directe de la méthode précédente, au cas des fonctions quelconques, elle est très intéressante d'une part, parcequ'elle nécessite le stockage de très peu d'information, d'autre part sa vitesse de convergence très supérieure à celle du gradient.

C) Algorithme de Fletcher-Reeves:

a-Etape 0 : x^0 est le point de départ choisi,

$$\text{poser : } d_0 = -\nabla f(x^0).$$

b-Etape k : choisir λ_k minimisant :

$$g(\lambda) = f(x^k + \lambda d_k)$$

poser :

$$x^{k+1} = x^k + \lambda_k d_k$$

et

$$d_{k+1} = -\nabla f(x^{k+1}) + \beta_k d_k$$

avec

$$\beta_k = \frac{\|\nabla f(x^{k+1})\|^2}{\|\nabla f(x^k)\|^2}$$

c) Test d'arrêt : Si vérifie FIN

Sinon faire : $k \rightarrow k+1$ et retourner en (b)

d) La méthode de NEWTON:

L'idée de cette méthode consiste à remplacer au voisinage du point courant x^k , la fonction f par son approximation quadratique c-a-d développement de Taylor d'ordre 2.

$$q(x) = f(x^k) + \nabla f^T(x^k)(x - x^k) + \frac{1}{2}(x - x^k)^T \nabla^2 f(x^k)(x - x^k)$$

On prend alors comme point x^{k+1} le minimum de $q(x)$ lorsqu'il existe, ceci ne peut être le cas que si est une matrice définie positive.

La fonction $q(x)$ est alors strictement convexe et a un minimum unique x^{k+1} définie par :

$$\nabla f(x^{k+1}) = 0$$

Ce qui conduit au système linéaire :

$$\nabla f(x^k) = -\nabla^2 f(x^k)(x^{k+1} - x^k)$$

λ_k est choisi de façon à minimiser $g(\lambda) = f(x^k + \lambda d_k)$ dans la direction

$$d_k = - H_k \cdot \nabla f(x^k)$$

La matrice H_k est modifiée à chaque itération de telle manière que, pour une fonction quadratique de la forme :

$$q(x) = \frac{1}{2} x^T A x + b^T x + C \quad \text{avec :}$$

A: définie positive,

H_k converge vers A^{-1} du hessien de q

En fin de convergence, on retournera donc la méthode de Newton.

Lorsqu'on applique la méthode à une fonction quelconque, H_k peut alors être considéré, à chaque instant, comme une approximation (définie positive) de l'inverse du hessien de f.

En général, on impose la relation.

$$H_k [\nabla f(x^k) - \nabla f(x^{k-1})] = x^k - x^{k-1}$$

f) Algorithme de Davidson-Fletcher-Powell (DFP):

Cet algorithme utilise la formule de correction suivante :

$$H_{k+1} = H_k + \frac{\delta_k \delta_k^T}{\delta_k^T \gamma_k} - \frac{H_k \gamma_k \gamma_k^T H_k}{\gamma_k^T H_k \gamma_k}$$

* : produit matriciel

• : Produit scalaire

où le point x^{k+1} est obtenu à partir de x^k par déplacement dans la direction

$$d_k = -H_k \cdot \nabla f(x^k)$$

et où :

$$\delta_k = x^{k+1} - x^k; \quad \gamma_k = \nabla f(x^{k+1}) - \nabla f(x^k)$$

Algorithme de Davidson-Fletcher-Powell:

a) x^0 : point de départ, choisir H_0 définie positive quelconque (par exemple la matrice unité); $k = 0$

b) A l'itération k , déterminer la direction de déplacement :

$$d_k = -H_k \cdot \nabla f(x^k)$$

Déterminer x^{k+1} comme le minimum de

$$f(x^k + \theta d_k) \text{ pour } \theta \geq 0$$

Poser $\delta_k = x^{k+1} - x^k$

Calculer :

$$\gamma_k = \nabla f(x^{k+1}) - \nabla f(x^k) \text{ puis}$$

$$H_{k+1} = H_k + \frac{\delta_k \delta_k^T}{\delta_k^T \gamma_k} - \frac{H_k \gamma_k \gamma_k^T H_k}{\gamma_k^T H_k \gamma_k} \quad (\text{scalare})$$

c) $k \rightarrow k+1$, Test d'arrêt on retourne en (b)

g) L'algorithme de Broyden, Fletcher Goldfard Shanno (BFGS):

Cet algorithme est développé indépendamment par Broyden (1970), Fletcher(1970), Goldfard(1970) et Shanno(1969) utilise pour construire une approximation de l'inverse du hessien, une formule de correction directement dérivée de la formule utilisée par DFP

$$H_{k+1} = H_k + \left[1 + \frac{\gamma_k^T H_k \gamma_k}{\delta_k^T \gamma_k} \right] \frac{\delta_k \delta_k^T}{\delta_k^T \gamma_k} - \frac{\delta_k \gamma_k^T H_k + H_k \gamma_k \delta_k^T}{\delta_k^T \gamma_k}$$

L'algorithme BFGS se déduit alors directement de l'algorithme DFP en utilisant la formule ci-dessus.

L'algorithme correspondant est :

a) x^0 point de départ, choisir H_0 définie positive $k=0$

b) A l'itération k , déterminer la direction de déplacement :

$$d_k = -H_k \cdot \nabla f(x^k)$$

Déterminer x^{k+1} comme le minimum de $f(x^k + \theta d_k)$ pour $\theta \geq 0$

$$\text{poser } \delta_k = x^{k+1} - x^k$$

$$\text{Calculer : } \gamma_k = \nabla f(x^{k+1}) - \nabla f(x^k)$$

puis :

$$H_{k+1} = H_k + \left[1 + \frac{\gamma_k^T H_k \gamma_k}{\delta_k^T \gamma_k} \right] \frac{\delta_k \delta_k^T}{\delta_k^T \gamma_k} - \frac{\delta_k \gamma_k^T H_k + H_k \gamma_k \delta_k^T}{\delta_k^T \gamma_k}$$

c) $k \rightarrow k+1$

Test d'arrêt : FIN, on retourne en (b)

II-4) Optimisation non linéaire avec contraintes:

On s'intéresse ici au problème suivant :

$$(P) \begin{cases} \text{Minimiser } f(x) \\ \text{sous les contraintes} \\ g_i(x) \leq 0 \quad i \in I = \{1, 2, \dots, m\} \\ x \in \mathbb{R}^n \end{cases}$$

Toutes les fonctions f et g_i ($i \in I$) sont supposées continues et différentiables.

On notera X l'ensemble des solutions de (P) c'est à dire :

$$X = \{x \in \mathbb{R}^n / g_i(x) \leq 0, \forall i \in I\}$$

II-4-1) Les conditions nécessaires de Kuhn et Tucker:

Le théorème suivant est fondamental et donne une condition nécessaire d'un optimum local pour un problème d'optimisation avec contraintes du type (P)

Théorème (Kuhn et Tucker 1951)

On suppose que les fonctions f et g_i ($i \in I$) sont continûment différentiables.

Une condition nécessaire pour que x° soit un optimum local de (P) est qu'il existe des nombres $\lambda_i \geq 0$ ($i \in I$) appelés multiplicateurs de Kuhn et Tucker tels que :

$$(KT) \begin{cases} \nabla f(x^\circ) + \sum_{i \in I} \lambda_i \nabla g_i(x^\circ) = 0 \\ \lambda_i g_i(x^\circ) = 0 \quad (\forall i \in I) \end{cases}$$

Extension à des problèmes avec contraintes d'égalités et d'inégalités:

Les conditions de Kuhn et Tucker s'étendent sans difficulté à des problèmes comportant à la fois des contraintes d'égalité et des contraintes d'inégalité de la forme :

Toutes les fonctions f , g_i ($i \in I$) et h_l ($l \in L$) sont supposées continûment différentiables dans ces conditions un autre théorème de Kuhn et Tucker peut être annoncé.

Théorème : (Kuhn et Tucker) 1951

La condition nécessaire pour que x° soit un optimum local de (P_1) est qu'il existe des nombres $\lambda_i \geq 0$ ($i \in I$) et μ_l ($l \in L$) tels que :

$$(KT) \left\{ \begin{array}{l} \nabla f(x^\circ) + \sum_{i \in I} \lambda_i g_i(x^\circ) + \sum_{l \in L} \mu_l \nabla h_l(x^\circ) = 0 \\ \text{et} \\ \lambda_i g_i(x^\circ) = 0 \quad (\forall i \in I) \end{array} \right.$$

II-4-2) Méthodes d'optimisation avec contraintes: [16]

La plupart des méthodes existantes en programmation non linéaires sous contraintes peut se rattacher à deux grandes familles.

- méthodes directes (ou primales);
- méthodes utilisant la notion de dualité.

Les méthodes primales se caractérisent par le fait qu'elles opèrent directement sur le problème donné; elles engendrent une séquence de solutions (c'est à dire de points satisfaisant les contraintes) en assurant une décroissance monotone de la fonction à minimiser, elles présentent donc un avantage important: si le processus itératif est interrompu elles procurent une solution approchée satisfaisant les contraintes :

Nous nous contenterons d'étudier la première famille (méthodes primales)

a) Méthode du gradient projeté: (Rosen 1960)

L'idée de cette méthode consiste à projeter à chaque étape le déplacement sur la frontière du domaine afin d'assurer que le nouveau point obtenu appartienne à l'ensemble des solutions réalisables, et par cela on arrive à adopter les méthodes d'optimisation sans contraintes aux problèmes avec contraintes, en modifiant le moins possible la méthode d'origine, on peut espérer conserver son efficacité.

De nombreux algorithmes basés sur ce schéma général ont été proposés.

pour la méthode de gradient, on est conduit à projeter le gradient sur la frontière du domaine.

Ceci donne un cheminement le long de la frontière dans la direction de la plus forte pente, c'est à dire autorisée par les contraintes un des premiers algorithmes bâtis suivant ce principe est le gradient projeté de Rosen 1960.

Algorithme du gradient projeté

a) A l'itération $k=0$, on est en x^0

b) A l'itération courante k on est en x^k

Déterminer l'ensemble $I^0(x^k)$ des indices des contraintes saturées

poser $L^0 = I^0(x^k)$

c) Soit A^0 la matrice dont les lignes correspondent aux contraintes $i \in L^0$.

Calculer la matrice de projection

$$P^0 = I - A^{0T} [A^0 A^{0T}]^{-1} A^0$$

puis $y^k = -P^0 \cdot \nabla f(x^k)$

si $y^k = 0$ aller en (e)

d) si $y^k \neq 0$, déterminer $\alpha_{\text{Max}} = \text{Max}\{\alpha / \alpha \geq 0, x^k + \alpha y^k \in X\}$

puis x^{k+1} tel que :

$$f(x^{k+1}) = \text{Min}_{0 \leq \alpha \leq \alpha_{\text{max}}} \{f(x^k + \alpha y^k)\}$$

Faire : $k \rightarrow k+1$ et retourner en (b)

e) Soit $U = - [A^\circ \cdot A^{\circ T}] \cdot A^\circ \cdot \nabla f(x^k)$

Si $U \geq 0$, Fin : x^k satisfait les conditions de Kuhn et Tucker

Sinon Soit U_i la composante la plus négative de U

Faire $L^\circ \rightarrow L^\circ - \{i\}$ et retourner en (c).

b) La méthode du gradient réduit: (P. Wolf 1962)

Cette méthode est très proche, au niveau des principes, de la méthode de gradient projeté, elle en diffère au niveau de la mise en oeuvre, elle est reconnue plus efficace, ceci s'explique par le fait qu'elle constitue une extension directe de la méthode du simplexe.

Le problème à résoudre est supposé mis sous forme standard c'est à dire avec des contraintes d'égalité seulement.

$$\begin{cases} \text{Min } f(x) \\ \text{sous les contraintes} \\ Ax = b \\ x \geq 0 \end{cases}$$

où : $A(m \times n)$, $x \in \mathbb{R}^n$, $b = (b_1, b_2, \dots, b_m)^T$.

On suppose $n > m$ et $\text{rang}(A) = m$

Soit B une base c'est à dire une sous matrice carrée ($m \times m$) régulière extraite de A .

En posant : $A=[B,N]$, $x \in [x_B, x_N]$

Les contraintes peuvent s'écrire :

$$B \cdot x_B + n \cdot x_N = b$$

Ce qui permet d'exprimer les variables de base en fonction de variables hors base.

$$x_B = \bar{b} - \bar{N} \cdot x_N, \text{ (avec } \bar{b} = B^{-1} \cdot b^o, \bar{N} = B^{-1} \cdot N$$

La variation df de f pour un déplacement dx compatible avec les contraintes s'écrit :

$$df = \frac{\partial f}{\partial x_B} dx_B + \frac{\partial f}{\partial x_N} dx_N$$

$$\text{avec : } dx_B = -\bar{N} dx_N$$

d'où :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x_N} - \frac{\partial f}{\partial x_B} \cdot \bar{N} \right) dx_N$$

$$df = U_N \cdot dx_N$$

$$\text{en posant : } U_N = \left(\frac{\partial f}{\partial x_N} - \frac{\partial f}{\partial x_B} \cdot \bar{N} \right)$$

Par définitions U_N est appelé gradient réduit relativement à la base B .

A l'étape courante de l'algorithme, soit $x=[x_B, x_N]$ la solution réalisable obtenue.

Pour améliorer cette solution, on se déplace dans la direction $y=[y_B, y_N]$ où y_N est définie par :

$$\begin{cases} y_i = 0 & \text{si } U_j > 0 \text{ et } x_j = 0 \\ y_j = -U_j & \text{sinon} \end{cases}$$

Pour tous les indices j correspondants à des variables hors base et :

$$y_B = -\bar{N} \cdot y_N$$

Autrement dit, dans l'espace des variables hors-base (variables indépendantes), on se déplace dans la direction opposée au gradient réduit et, le déplacement tend

à rendre une variable x_j négative, on impose $y=0$ (ceci n'est autre qu'une projection sur l'orthant positif dans l'espace des variables hors-base).

si $y_N = 0$ les conditions de Kuhn et Tucker sont satisfaites, si f est convexe cela signifie que l'optimum est atteint si f n'est pas convexe, on a un optimum local.

Si $y_N \neq 0$, on cherche $\hat{\theta} \geq 0$, minimisant la fonction de θ : $g(\theta)=f(x+\theta y)$

comme les contraintes de positivité des variables doivent toujours être satisfaites, on doit avoir :

$$x_j + \theta y_j \geq 0, (\forall j)$$

ce qui impose : $\theta \leq \theta_{\max} = \text{Min}_{y_i < 0} \left\{ -\frac{x_j}{y_j} \right\}$

On cherchera donc $\hat{\theta}$ minimisant $g(\theta)$ sur $[0, \theta_{\max}]$.

Deux situations peuvent alors se présenter :

a) $\hat{\theta} < \theta_{\max}$

Dans ce cas , aucune variable ne s'annule la procédure se poursuit à partir du nouveau point $x' = x + \theta y$

on recalculera U_N en utilisant la même base B

b) $\hat{\theta} = \theta_{\max}$

Dans ce cas , une variable s'annule x_s .

si x_s est une variable hors-base, alors on poursuit la procédure sans changer de base. Par contre, si x_s est une variable de base, on effectue un changement de base : n'importe quelle variable hors base $U_t > 0$ peut venir remplacer x_s à condition que l'élément pivot \bar{A}_{st} soit strictement positif.

la procédure se poursuit alors avec cette nouvelle base.

Pour terminer, vérifions que la condition $y_N = 0$ implique les conditions de Kuhn et Tucker.

c) Méthodes de linéarisation:

Le succès de la méthode du simplexe pour la résolution des programmes linéaires, même de grandes dimensions, a incité de nombreux auteurs à développer des méthodes dites de linéarisation.

Le principe général en est simple : on remplace la résolution du problème non linéaire par la résolution d'une suite de programmes linéaires approximant, en un certain sens, le problème donné.

Ces méthodes utilisent essentiellement l'un ou l'autre des techniques suivantes

a) L'approximation tangentielle

une fonction non linéaire continûment différentiable $h(x)$ est remplacée au voisinage de $x=x^0$ par la fonction :

$$Z = h(x^0) + \nabla h^T(x^0)(x - x^0)$$

(équation du plan tangent en x^0 au graphe de la fonction h)

b) l'approximation barycentrique :

soit une fonction non linéaire (convexe) $h(x)$

on se donne k points y^1, y^2, \dots, y^k et on remplace la fonction $h(x)$ par la fonction

\hat{h} définie par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{h}(x) = \text{Min} \left\{ \sum_{k=1}^k \lambda_k h(y_k) \right\} \\ \text{sous les contraintes} \\ \sum_{k=1}^k \lambda_k \cdot y^k = x \\ \lambda \geq 0 \end{array} \right.$$

De même, si la fonction h est concave, on la remplacera par \hat{h} définie par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{h}(x) = \text{Max} \left\{ \sum_{k=1}^k \lambda_k h(y_k) \right\} \\ \text{sous les contraintes} \\ \sum_{k=1}^k \lambda_k \cdot y^k = x \\ \lambda \geq 0 \end{array} \right.$$

Parmi les méthodes de linérisation tangentielle, nous citons :

-la méthode de Frank et Wolfe (1956) qui s'applique au cas des contraintes linéaires

-la méthode des plans sécants de Kelley (1960) qui s'applique aux problèmes convexes avec fonction objectif et contraintes non linéaires.

nous citons aussi la méthode d'approximation barycentrique de Dantzig (1959)

Nous décrivons , maintenant la méthode des plans sécants de Kelley.

c-1) Méthode de plans sécants de Kelley: (1960)

Elle s'applique à des programmes convexes généraux de la forme :

$$(P') \left\{ \begin{array}{l} \text{Minimiser } f(x) \\ \text{sous les contraintes} \\ g_i(x) \leq 0, (i = 1, \dots, m) \\ x \in \mathbb{R}^n \end{array} \right.$$

où les fonctions f et g_i sont convexe et différentiables.

Nous nous restreindrons à l'étude de problèmes convexes de la forme:

$$(P'') \left\{ \begin{array}{l} \text{Minimiser } C \cdot x = \sum_{j=1}^n C_j x_j \\ \text{sous les contraintes} \\ g_i(x) \leq 0, (i = 1, 2, \dots, m) \\ x \in \mathbb{R}^n \end{array} \right.$$

où les fonctions g_i sont convexes, on notera :

$$X = \{x / x \in \mathbb{R}^n, g_i(x) \leq 0, (i=1, \dots, m)\}$$

l'ensemble des solutions de (P'')

Le principe de la méthode des plans sécants consiste alors à l'itération k .

a) A approximer l'ensemble des solutions X par un polytope Q^k tel que :

$$X \subset Q^k.$$

b) a résoudre le problème de programmation linéaire :

$$\begin{cases} \text{Minimiser } c \cdot x \\ x \in Q^k \end{cases}$$

soit : x^k une solution optimale de ce problème.

c) Tant que x^k n'est pas une solution de (P''), à rajouter aux contraintes qui définissent Q^k une contrainte supplémentaire de la forme :

$$g_i(x^k) + \nabla g_i^T(x^k) \cdot (x - x^k) \leq 0$$

(où i est un indice tel que $g_i(x^k) > 0$, par exemple l'indice i tel que $g_i(x^k)$ soit maximal).

d) A passer à l'itération $k+1$ avec

$$Q^{k+1} = Q^k \{x / g_i(x^k) + \nabla g_i^T(x^k) \cdot (x - x^k) \leq 0\}.$$

PARTIE:
CALCULS

INTRODUCTION.

Le problème pour un verrier est de pouvoir produire un verre qui répond à certaines propriétés.

Nous nous proposons à travers cette étude de sélectionner des propriétés accessibles par calcul pour aboutir à une composition optimale d'un verre.

Dans un premier temps, l'objectif était d'améliorer des logiciels déjà existant par d'autres méthodes numériques associées à des contraintes.

Dans un deuxième temps, une fois la composition du verre obtenue, nous devons calculer la composition du mélange vitrifique.

III-1) METHODE DE NEALDER ET MEAD: [17]

La méthode est une extension de la méthode de simplexe développée par SPENDLEY et PINSWORTH[], les deux méthodes utilisent une figure géométrique régulière comportant N+1 sommets appelée simplexe. Cette méthode de NEALDER et MEAD rend la méthode de simplexe plus efficace et plus générale.

Elle s'adapte aux configurations locales de la surface en utilisant les points de réflexion , contraction et expansion pour trouver le minimum de la fonction.

III-1-1) ALGORITHME:

1-On choisit un point initial X_1

2-On construit le simplexe initial de la manière suivante :

-point initial

-autres points : $X_j = X_1 + Y_j$ $J=2,3,\dots,N+1$

y est déterminé à partir de la table ci-dessous :

sommet	$y(1,J)$	$y(2,J)$	$y(N-1,J)$	$y(N,J)$
j	*			
2	p	q	q	q
3	q	p	q	q
N	q	q	p	q
N+1	q	q	q	p

N : nombre de variables indépendantes (nombre de composés)

a : longueur du côté de simplexe

$$p = (a / (1.414 \times N)) \times ((N+1)^{0.5} + N - 1)$$

$$q = (a / (1.414 \times N)) \times ((N+1)^{0.5} - 1)$$

$$f : \text{fonction objectif: } f(x_1, \dots, x_n) = (a_{11}x_1, \dots, a_{1n}x_n - P_1)^2 + \dots + (a_{n1}x_1, \dots, a_{nn}x_n - P_n)^2$$

3) Une fois simplexe formé, les fonctions objectif est évaluée en chaque point du sommet. Le point dont la valeur de la fonction objectif la plus grande sera rejeté et remplacé par un nouveau point.

Trois opérations sont utilisées pour déterminer ce nouveau point

-Réflexion

-Contraction

-Expansion

Les coordonnées du nouveau point par réflexion sont :

$$X(i,j)(\text{réflexion}) = X(i,c) + \text{Alpha}[X(i,c) - X(i,j) \text{ (point rejeté)}]$$

ou Alpha : constante positive

X(i,c) : coordonnées du centre de gravité (centroïde)

$$X(i,c) = (L/K - 1) \left[\sum_{j=1}^k X(i,j) - X(i,j) \text{ (point rejeté)} \right]$$

4) Si le point obtenu par réflexion a une valeur de la fonction objectif plus grande que celle des points courants, un nouveau point est obtenu par contraction

$$X(i,j)(\text{contraction}) = X(i,c) - \text{bêta} * X(i,j) \text{ point rejeté}$$

Bêta : constante positive.

Si le point obtenu par réflexion n'a pas une valeur de la fonction objectif la plus grande, et s'il n'est pas le meilleur point un nouveau point est déterminé cette fois par contraction à partir du point précédent obtenu par réflexion.

$$X(i,j)(\text{contraction}) = X(i,j) - \text{Bêta}[X(i,c) - X(i,j) \text{ (réflexion)}]$$

On évalue la fonction objectif au point obtenu par contraction s'il y a amélioration de la fonction objectif, le processus de calcul est refait, sinon on déplace tous les points d'une demi-longueur vers le meilleur point.

$$X(i,j)(\text{nouveau}) = \frac{[X(i,j)(\text{meilleur}) + X(i,j)(\text{ancien})]}{2}$$

5) Si le point obtenu à l'étape 3 est le meilleur point, un nouveau point est obtenu par expansion de la manière suivante.

$$X(i,j)(\text{expansion}) = X(i,c) + \text{Gamma}[X(i,c)(\text{réflexion}) - X(i,c)] \quad i=1,2,\dots,N.$$

Gamma : constante positive.

Si le point obtenu par expansion est meilleur que celui obtenu par réflexion, il est remplacé par ce dernier et le processus est refait.

6) La recherche se termine quand le critère de convergence est satisfait ou que le nombre d'itérations imposé est dépassé.

III-1-2) Structure du programme:

- un programme principal
 - un sous-programme appelé FUNC : destiné à l'évaluation de la fonction objectif, on fait appel à des sous-programmes contenant des données des propriétés.
 - Des sous-programmes contenant des facteurs caractéristiques de chaque composé pour chaque propriété.
- Lecture des données du problème à résoudre dans le programme principal.
- les propriétés physiques du verre.
 - NG: NG=1 (verre à vitre), NG=2 (verre Pyrex)
 - NB : La coordinence du Bore il prend la valeur 3 ou 4
 - nombre de composé (N)
 - coordonnées du point initial
 - Les trois coefficients α , β , γ .

III-1-3) Description des paramètres:

N : nombre de composé (pour notre programme , on a pris $N=7$)

A : longueur de cote du simplexe

Alpha : coefficient de réflexion

Bêta : coefficient de contraction

Gamma : coefficient d'expansion.

X : composition

τ : fonction objectif

p, q : paramètres initiaux du simplexe

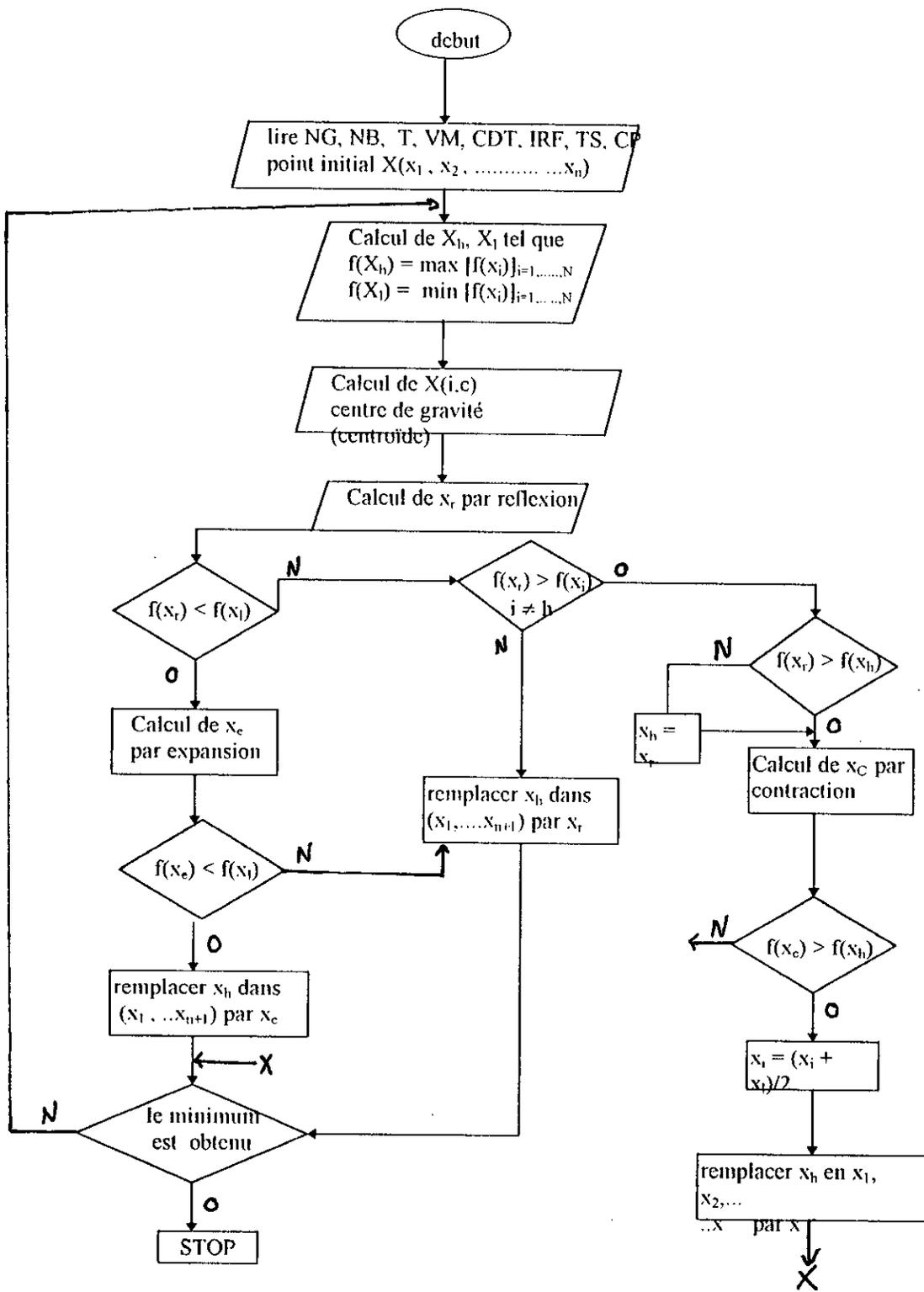
τ_{LO} : la valeur la plus petite de la fonction objectif

τ_{HI} : la valeur la plus grande de la fonction objectif

I_{MAX} : nombre maximum d'itérations

ACC : critère de convergence.

III-1-4-ORGANIGRAMME



III-3) Méthode de BOX: [17]

Cette méthode est une méthode d'optimisation qui a pour but de minimiser une fonction objectif linéaire ou non linéaire ou les variables sont soumises à des contraintes.

$$\text{Minimiser } F(x_1, \dots, x_n) = (a_{11}x_1, \dots, a_{1n}x_n - P_1)^2 + \dots + (a_{n1}x_1, \dots, a_{nn}x_n - P_n)^2$$

$$G_K \leq x_k \leq H_K \quad K=1, 2, \dots, m \quad , \quad \sum x_i = 100 .$$

x_{n+1}, \dots, x_m sont des variables qui dépendent des variables explicites x_1, x_2, \dots, x_n .

III-2-1) Algorithme:

$K \geq N+1$ points créés.

$$X(i,j) = G_i + r(i,j)(H_i - G_i)$$

$$i=1, 2, \dots, N$$

$$j=1, 2, \dots, K-1$$

$$\text{ou } 0 < r(i,j) < 1$$

2) les points calculés doivent satisfaire les contraintes explicites et implicites.

Si les contraintes explicites sont violées, alors le point est déplacé d'une petite distance θ dans l'intervalle.

Si les contraintes implicites sont violées le point est déplacé d'une demi-longueur vers le centre de gravité (centroïde) des points courants

$$x(i,j) = [x(i,j) + x(i,c)] / 2 \quad i=1, 2, \dots, N$$

$$x(i,c) = \frac{1}{k-1} \left[\sum_{j=1}^k x(i,j) - x(i,j)(\text{ancien}) \right] \quad i=1, 2, \dots, N$$

Ce processus est répété si nécessaire jusqu'au point qui satisfait les contraintes implicites.

3) La fonction objectif est évaluée en ce point. Si la valeur de la fonction objectif est la plus petite, alors le point est remplacé par un point situé à une distance α du centroïde

$$X(i,j) = \alpha[x(i,c)-x(i,j)(ancien)]+x(i,c) \quad i=1,2,\dots,N$$

$$\alpha = 1,3$$

4) Si à ce point la valeur objectif est la plus petite alors il est déplacé d'une demi distance de centroïde des points précédents.

5) Le nouveau point est ajusté si les contraintes sont violées.

6) La recherche se termine quand le critère de convergence est satisfait, ou quand le nombre d'itération imposé est dépassé

III-2-2) Structure du programme:

1) Un programme principal

2) Des sous-programmes

-SUBROUTINE CONSX : appelé par le programme principal pour définir le complex initial.

-SUBROUTINE CHECK : on compare les points calculés par rapport aux contraintes imposées, et on corrige s'il y a violation de ces contraintes.

-SUBROUTINE CENTR : on calcule le centre de gravité des points (centroïde)

-SUBROUTINE FUNC : on évalue la fonction objectif.

-SUBROUTINE CONST : on impose les contraintes explicites et implicites.

-des sous-programmes contenant des facteurs caractéristiques de chaque composé pour chaque propriété, ces sous-programmes sont appelés dans la subroutine FUNC pour former la fonction objectif.

NG : il indique le type du verre (NG=1 (verre à vitre), NG=2 (verre Pyrex)

NB : il indique la coordonnée du Bore ; NB=3 ou NB=4

III-2-3) Description des paramètres:

N: nombre de composé (variables explicites)

m : nombre de contraintes

K : nombre de points dans le complexe

ITMA : nombre maximum d'itérations

IC : nombre de variables implicites

Alpha : facteur de réflexion

Bêta : paramètre de convergence

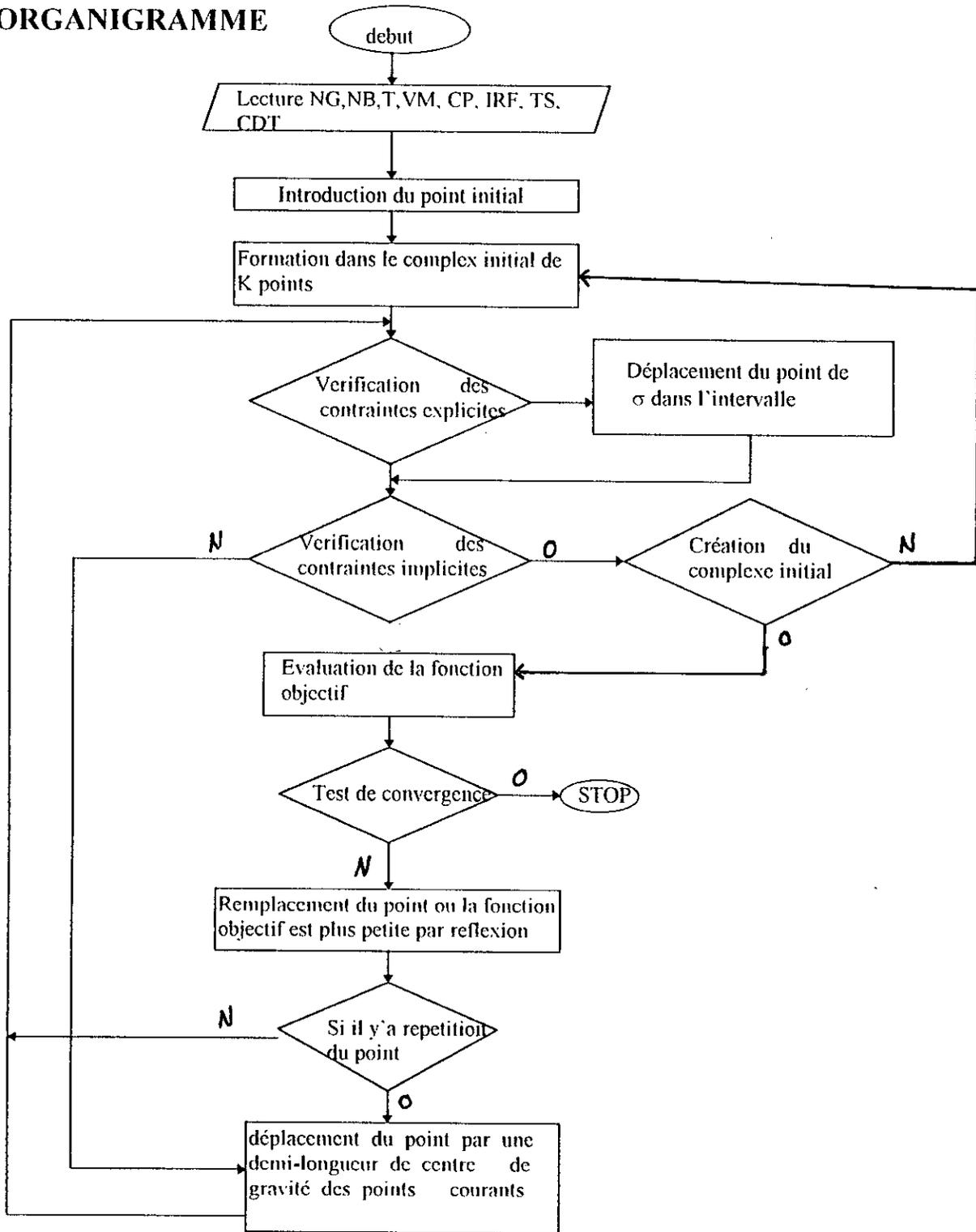
X : vecteur composition

XC : centroïde

G : contrainte supérieure

H : contrainte inférieure

ORGANIGRAMME



III-3) Méthode MINIMAX: [18]

Le programme minimax a été développé à l'institut d'analyse numérique de l'université technique de DANEMARK sous la direction Kaj MADSEN en mars 1981 et ^{ce,} en se basant sur plusieurs ouvrages [18]

Soit l'ensemble de fonctions non linéaires :

$$f_i(\underline{x}), \quad i = 1, 2, \dots, m$$

(m : le nombre de fonctions non linéaires)

de n variables, $\underline{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T$

(n : le nombre de variables)

F(x) La fonction minimax est définie comme

$$F(x) = \max_{1 \leq i \leq m} f_i(\underline{x})$$

Le problème peut être formulé mathématiquement :

Minimiser $F(\underline{x})$, fonction objectif sous les contraintes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{C}'_i \cdot \underline{x} + C_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, l_{eq} \\ \underline{C}'_i \cdot \underline{x} + C_i \geq 0 \quad i = l_{eq} + 1, \dots, l \end{array} \right.$$

où :

\underline{C}'_i et C_i ; $i = 1, 2, \dots, l$ sont les constantes

L'algorithme se déroule en deux étapes :

Etape 1

en chaque point, les fonctions non linéaires sont approximées à des fonctions linéaires en utilisant la première dérivation comme information.

Le problème de linéarisation se résoud comme suit:

L'algorithme de la plus forte pente (Steepest descent) , qui indique la direction , est utilisée jusqu'à apparition du minimum ou bien le pas limite est atteint.

Les directions de steepest descent sont celles des gradients réduits.

Une fois le problème de linéarisation est réglé , le pas de déplacement est déjà créé pour s'accorder avec des approximations linéaires.

Seulement ,les informations du premier ordre qui sont utilisées dans cette étape, cependant, les informations du second ordre sont accumulées (la formule de BFGS) pour être utilisées dans la 2^{ème} étape.

Etape 2

Cet algorithme est la modification de l'algorithme quasi-newtonienne; on essaie de résoudre l'ensemble d'équations non linéaires qui correspond aux équations de Kuhn et Tucker dans la programmation non linéaire.

Les itérations sont souvent commencés dans l'étape 1 alors que les itérations dans l'étape 2 sont introduites pour accélérer la vitesse de convergence du processus itératif, car l'algorithme de l'étape 1 donne une convergence lente. Le changement fait à l'étape 2, où certains critères semblent donner une bonne approximation de la solution \underline{x}^* ; est indispensable pour assurer la convergence.

Le critère principal pour interrompre l'étape 2 est basé sur l'ensemble actif de fonctions non linéaires et de contraintes.

L'ensemble actif dans l'un des pas de l'étape 1 est défini comme l'ensemble de contraintes et de fonctions qui sont vérifiées à la fin du pas; quand l'écart devient suffisamment petit, cet ensemble actif devient égal à la solution à déterminer , ou si

les itérations convergent après certains points l'ensemble actif , devient constant; dans ces cas; c'est la fin de l'étape 2.

III-3-4) Adaptation de la méthode de MINIMAX:

La méthode minimax est faite pour résoudre les problèmes d'optimisation de fonction non linéaires sous contraintes linéaires .

elle est très efficace pour les fonctions écrites sous forme quadratique.

$$q(x) = \frac{1}{2} x^T A x + b^T x + C$$

alors les fonctions sont strictement convexes et l'optimum unique est obtenu par une convergence rapide

Dans notre cas; nous essayons de traiter de sorte que nous obtiendrons des fonctions écrites sous forme quadratique.

$$F(X) = (A.X - B)^2$$

$F(X)$: fonction minimax à minimiser

$A=[m \times n]$: matrice de valeurs des coefficients de corrélations

$B=[b_1, b_2, \dots, b_m]$: valeurs des propriétés

$X=[x_1, x_2, \dots, x_n]^T$: vecteur solution

sous les contraintes

$$x_{i \min} \leq x_i \leq x_{i \max} \quad i=1, 2, \dots, n$$

Les subroutines DATA et EQUATIONS nous fournissent les éléments de la matrice A et le vecteur B tels que :

Dans le cas général où on a affaire à 7 compositions (c'est à dire 7 oxydes)

$$A = \begin{bmatrix} AL(1,1) & AL(1,2) & \dots & AL(1,7) \\ AL(2,1) & AL(2,2) & \dots & AL(2,7) \\ AL(3,1) & AL(3,2) & \dots & AL(3,7) \\ AL(4,1) & AL(4,2) & \dots & AL(4,7) \\ AL(5,1) & AL(5,2) & \dots & AL(5,7) \\ AL(6,1) & AL(6,2) & \dots & AL(6,7) \end{bmatrix} \quad AL(1,7)$$

le vecteur B;

$$B = [BL(1), BL(2), BL(3), BL(4), BL(5), BL(6)]^T$$

et le vecteur solution X

$$X = [X(1), X(2), X(3), X(4), X(5), X(6), X(7)]^T$$

d'où les fonctions linéaires:

$$\begin{aligned} F(1) &= \left[\sum_{j=1}^7 AL(1,j) * X(j) - B(1) \right] ** 2 \\ F(2) &= \left[\sum_{j=1}^7 AL(2,j) * X(j) - B(2) \right] ** 2 \\ F(3) &= \left[\sum_{j=1}^7 AL(3,j) * X(j) - B(3) \right] ** 2 \\ F(4) &= \left[\sum_{j=1}^7 AL(4,j) * X(j) - B(4) \right] ** 2 \\ F(5) &= \left[\sum_{j=1}^7 AL(5,j) * X(j) - B(5) \right] ** 2 \\ F(6) &= \left[\sum_{j=1}^7 AL(6,j) * X(j) - B(6) \right] ** 2 \end{aligned}$$

alors la fonction objectif minimax est :

$$F(\underline{X}) = \text{Max}_{I=1,6} F(I)$$

IV. Resultats et calculs

IV.1. Les normes des propriétés pour le verre à vitre et le verre Pyrex.

a) Le verre à vitres

d	T	n	α	σ	cp
2.47-2.55 g/cm ³	pour log $\eta = 13$ T = 500° -600°	1.48-1.53	85-90 x10 ⁻⁷	$\sigma = 0.340$ N/m 900°	1.23

Tableau (4)

b) Le verre Pyrex

Pour ce verre, nous n'avons pas pu avoir les normes, c'est pourquoi nous avons essayé d'obtenir une variation des propriétés selon les données disponibles

1) coefficient de dilatation thermique :

$\alpha \times 10^{-6}$	3.16	3.24	3.2	3.14	3.07
Intervalle de température	20-100° c	20-200°	20-300°	20-400°	20-500°

Tableau (5) [19]

La valeur standard du coefficient de dilatation pour le verre Pyrex est $3.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

2) La densité :

Pour le verre Pyrex, il existe une corrélation qui donne la densité du Pyrex en fonction de la température :
à basse température

$$d_T = \frac{2.23}{1 + 3\alpha(T - 20) \times 10^{-6}}$$

d(g cm ⁻³)	2.230	2.228	2.226	2.224	2.222	2.220
T °c	20	100	200	300	400	500

Tableau (6) [15]

A haute température :

$$d = 0.00016T + 2.36$$

d(g cm ⁻³)	2.2	2.184	2.168	2.152	2.135	2.119	2.104
T °c	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600

Tableau (7) [15]

donc on prend la valeur minimale et la valeur maximale par conséquent la densité sera comprise entre : 2.104 et 2.200 g.cm⁻³.

3) L'indice de réfraction :

Dans le but de fixer un intervalle de l'indice de réfraction , nous avons rassemblé l'indice de réfraction de quelques verres Pyrex les plus connus .

SIMAX	RAZOTHERM	TERMISIL	PYREX(FRANCE)	PYREX(Job)
1.2731	1.4829	1.4756	1.4740	1.4750

Tableau (8) [15]

Nous n'avons pas pris en considération la valeur de l'indice de réfraction de Pyrex (simax) car elle est petite par rapport aux autres valeurs par conséquent on aura $1.27231 < n < 1.4829$

La valeur $n_D = 1.47740$ une valeur standard

4) La chaleur massique :

La chaleur massique à une température donnée pour le verre Pyrex est:

$$c_p = a + 2bT + 3cT^2 \text{ (J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{)}$$

T °c	26.40	71.00	106.40	127.40	155.20	172.90
c _p (JKg ⁻¹ K ⁻¹)	778.3	841.1	883.8	911.88	946.60	970.90

Tableau (9) [15]

La température (log η = 13)

L'équation d'ANDEIEUS log η = f(T)

log (log η) = A - B log T

pour le verre Pyrex

A = 6.66879

B = 1.90644 T en °K

On a aussi la température des différentes marques du verre Pyrex pour $\log \eta = 13$

Marque	SIMAX	RAZOTHERM	DURAN 8330	PYREX FRANCE	CORNING 7740 Jobling
T °C	548	525	560	555	565°C

Tableau (10) [15]

Le domaine de température pour $\log \eta = 10$ sera comprise entre 525 et 565°C

6) Tension superficielle :

nous n'avons pas pu avoir un intervalle de variation de la tension superficielle pour le verre Pyrex mais il existe une valeur standard à une température de 900° d'où $\sigma = 0,305 \times 10^{-3} \text{ N/m}$.

IV. 2. Résultats et discussion:

IV.2.1-Tableaux récapitulatifs des résultats obtenus par la méthode de NEALDER ET MEAD.

IV.2.2) VERRE A VITRES.

	S _i O ₂	Na ₂ O	Ca O	Mg O	AL ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
% masse calculée	73,945	14,314	9,45	0,018	1,623	0,202	0,442
% masse donnée	71,832	14,165	7,940	4,221	1,310	0,432	0,097

Tableau (11) Résultats obtenus, en terme de composition par la méthode de NEALDER ET MEAD.

	T(°c) pour X=B	$\alpha(K^{-1}) \times 10^6$ 0-200	ρ (g/cm)	n	ϵ (N/m)	cp (j/kg)
Donnée	550	8,750	2,51	1,505	0,340	1,230
Calculée	540,29	8,620	2,830	1,485	0,325	1,029
Erreur %	1,765	1,485	12,7	1,328	4,411	16,334

Tableau (12) Résultats obtenus, en terme de propriétés, et l'erreur obtenue.

INTERPRETATION :

Nous remarquons, que les valeurs calculées globalement sont de même ordre de grandeur que les valeurs utilisées par l'ENAVA de JIJEL; principalement les pourcentages massiques de S_iO₂ et Na₂O qui sont les principaux constituants (71% et 14%) sont proches de la référence. Par contre pour les autres composés, les valeurs sont trop éloignées par rapport à celle de l'ENAVA. Par exemple la valeur obtenue par calcul de X_{MgO} égale à 0,018%, alors que pour un verre à vitres; X_{MgO} dépasse 3,2% et de même pour le K₂O ; Fe₂O₃ où X_{K₂O} dépasse 0,3% et X_{Fe₂O₃} est inférieure à 0,3% [19]

Nous avons injecté les valeurs de la composition obtenue par calcul avec la méthode de NEALDER ET MEAD. Nous remarquons que l'erreur calculée est très importante en particulier pour certaines propriétés, où elle dépasse 10%, comme c'est le cas de la masse volumique et la chaleur massique.

Ces écarts peuvent être expliqués par la limite de cette méthode qui ne permet pas d'imposer des contraintes sur les domaines de variation de la composition. C'est pour cette raison que la composition trouvée ne donne pas le verre à vitres désiré.

V.2.14) VERRE PYREX :

	Si O ₂	Na ₂ O	Ca O	Mg O	AL ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
% masse donnée	80,600	12,600	4,200	2,300	0,200	0,05	0,05
% masse calculée	82,585	10,980	5,330	0,022	0,547	0,249	0,186

Tableau (13) Résultats obtenus, en terme de composition par la méthode de NEALDER ET MEAD.

	T(°c) pour X=B	$\alpha(K^{-1}) \times 10^6$ o-200	ρ (g/cm)	n	ϵ (N/m)	cp (j/kg)
Donnée	545	3,3	2,167	1,477	0,305	1,220
Calculée	574,660	3,970	1,790	1,422	0,290	1,590
Erreur %	5,440	20,303	17,120	3,750	4,910	22,131

Tableau (14) Résultats obtenus, en terme de propriétés et l'erreur obtenue.

INTERPRETATION :

Si O ₂	79,500% → 82,500%
B ₂ O ₃	12,000% → 13,000%
Na ₂ O	4,000 → 05,5%
AL ₂ O ₃	2,000% → 02,800%
K ₂ O	0,000% → 01,100%
Ca O	0,200% → 0,400%
Mg O	0% → 0,080%

Tableau (15) Norme « iso » pour la composition du Pyrex.

En comparant les valeurs calculées et les plages données par l'organisation internationale de standardisation « iso », écart pour la plupart des composés (B₂O₃, AL₂O₃, Ca O, Mg O) est important. Comme on a vu dans la partie théorique

l'influence de la composition sur les propriétés physiques, en augmentant la quantité de B_2O_3 le coefficient de dilatation thermique augmente, et l'organisation internationale « iso » accepte les verres pour l'usage dans les laboratoires en spécifiant le coefficient de dilatation thermique α ($3,3 \pm 0,1$) $\times 10^{-6}$ [19] et pour pouvoir atteindre cette valeur, la valeur de $X B_2O_3$ dépasse 12%. L'erreur calculée (voir tableau 1) est très importante pour toutes les propriétés en particulier pour le coefficient de dilatation thermique ou l'erreur est de 20%. Les verres avec α supérieur à $3,4 \times 10^{-6} K^{-1}$ [19] ne sont pas inclus dans ce type de verre.

On peut dire que cette méthode ne converge pas vers la solution optimale du problème d'optimisation qui prend en considération les contraintes, et permet d'introduire des équation non linéaires pour certaines propriétés qui dépendent de la structure et finalement, nous avons opté la méthode de Box.

IV.2.2.) Tableaux récapitulatifs des résultats obtenus par la méthode de BOX.

IV.2.2A) VERRE A VITRES.

	SiO_2	Na_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3
% masse donnée	71,832	14,165	7,940	4,221	1,313	0,432	0,097
% masse calculée (*)	73,684	13,151	6,856	4,358	1,360	0,315	0,25
% masse calculée (*,*)	73,945	14,314	9,450	0,0185	1,623	0,202	0,442

Tableau (16) Résultats obtenus, en terme de composition, par méthode de BOX(*) et composition avec ceux obtenus par méthode de NEALDER ET MEAD (*,*).

	T(°c) pour X=B	$\alpha(K^{-1}) \times 10^6$ à 200	ρ (g/cm)	n	σ (N/m)	c_p (j/kg)
Donnée	550	8,750	2,510	1,505	0,340	1,230
Calculée (*)	540,150	8,500	2,400	1,502	0,350	1,091
calculée (*,*)	553,290	8,620	2,83	1,485	0,325	1,029
Erreur (%)	1,790	5,747	4,38	0,199	2,941	11,38

Tableau (17) Résultat obtenus, en terme de propriétés,

INTERPRETATION:

On remarque que toutes les valeurs données dans le tableau (18) sont du même ordre de grandeur que les valeurs de la composition du verre à vitres fabriqué à l'ENAVA de JIJEL, et l'écart n'est pas grand à l'exception de Fe_2O_3 est un composé indésirable dans le verre à vitre, et la valeur donnée par l'ENAVA concernant ce composé est plus satisfaisante que la valeur trouvée par calcul, qui se rapproche en général plus que les valeurs obtenues par la méthode de NEALDER ET MEAD du verre à vitre.

L'erreur calculée (voir tableau (1)) est plus acceptable ($<10\%$) pour la plupart des propriétés, donc il est préférable pour l'ENAVA.

Si elle veut augmenter l'indice de réfraction de son verre à vitre de donner sur la composition (K_2O , Al_2O_3 , MgO) en augmentant leur contribution.

IV. 2.2. a) VERRE A PYREX:

	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3
% masse donnée	80,600	12,600	4,200	2,300	0,200	0,050	0,050
% masse calculée (*)	81,651	11,63	3,829	2,618	0,193	0,033	0,033
% masse calculée (*,*)	82,585	10,980	5,330	0,022	0,547	0,249	0,186

Tableau (18) Résultats obtenus, en terme de composition, par méthode de BOX(*) et ceux obtenus par méthode de NEALDER ET MEAD (*, *).

	T(°c) pour X=B	$\alpha(K^{-1}) \times 10^6$ 0-200	ρ (g/cm)	η	σ (N/m)	cp (j/kg)
Donnée	545	3,300	2,167	1,477	0,305	1,220
Calculée (*)	591,600	3,540	2,178	1,530	0,317	1,090
calculée (* ,*)	574,66	3,970	1,790	1,422	0,290	1,590
Erreur (%)	8,440	7,272	0,969	3,588	3,934	9,016

Tableau (19) Résultat obtenus, en terme de propriétés, par la méthode de Box (*) et NEALDER ET MEAD.

INTERPRETATION

En comparant les valeurs calculées par la méthode de Box et les plages données par l'organisation internationale de standardisation « iso », nous remarquons que l'exception B_2O_3 et Na_2O qui décalent légèrement, toutes les valeurs calculées répondent au spécification de l'organisation.

Donc la composition trouvée vérifie bien une composition de verre type Pyrex.

L'erreur obtenue est acceptable pour toutes les propriétés (inférieure à 10%) donc l'introduction des contraintes permet mieux de se rapprocher de la solution optimale.

Pour pouvoir obtenir un verre avec coefficient de dilatation thermique égal à :

$(3,3 \pm 0,1) \times 10^{-6} K^{-1}$ il est préférable d'augmenter la contribution de B_2O_3 et diminuer la contribution de MgO CaO , car comme on a vu dans la partie influence de la composition sur le coefficient de dilatation thermique, l'introduction de B_2O_3 diminue α alors que l'introduction de MgO CaO l'augmente.

V. 2.3.

RESULTATS OBTENUS PAR LA METHODE MINIMAX

Examinons les résultats obtenus par la méthode minimax, donnés en annexe, nous nous contenterons du cas de 7 oxydes

a) VERRE A VITRES.

Le tableau (20), donne, à titre comparatif, les résultats obtenus par les deux méthodes minimax et Box ainsi ^{que} les données sur le verre à vitres fabriqué par l'ENAVA de JIJEL.

L'ensemble de résultats obtenus par la méthode minimax sont en bon accord avec ceux donnés. Les valeurs sont plus cohérentes, ceci est remarqué surtout pour l'oxyde de silicium où la valeur calculée de 71,976 se rapproche plus de celle de l'ENAVA comparativement à celle de la méthode de Box (73,685). Cependant il y a certain écart pour les oxydes Na_2O et CaO ce qui devrait influencer sur les propriétés. Il en résulte que les données communiquées sur la composition du verre à vitres sont en conformité avec ses propriétés.

Examinons le 2^{ème} tableau (21) dressé à partir des calculs faits sur les propriétés, les petits écart enregistrés, qui ne dépassent pas 4%; nous renseignons sur la performance de la méthode minimax par ^{rapport} à celle de Box où nous avons remarqué des écarts plus grands (>10%)

INTERPRETATION DES RESULTATS

Pour pouvoir mieux comprendre l'influence de la composition du verre à vitre sur ses propriétés, nous allons interpréter les résultats du point de vue structural en se rapportant toujours aux (chapitre II), sur chaque propriété, d'après le tableau (21), nous remarquons une augmentation de Na_2O (Alcalins) de 1% en masse et diminution de CaO (alcalino-terreux) de 1%.

VISCOSITE:

Selon la figure (3) l'augmentation de la teneur en Na_2O entraîne une augmentation du nombre de compures du réseau ce qui se traduit par une diminution de la viscosité, il en est de même pour le CaO mais un peu plus fortement et en résulte que la viscosité diminue légèrement.

COEFFICIENT DE DILATATION THERMIQUE: (α)

La diminution du coefficient de dilatation thermique n'est pas expliquée par à l'augmentation de Na_2O qui élève considérablement (α) alors que la diminution de CaO de la composition peut justifier la variation trouvée du coefficient α .

DENSITE :

La diminution de la densité peut être expliquée par l'effet de CaO sur ρ qui est plus intense par rapport à celui de Na_2O , alors l'effet de CaO l'emporte et par conséquent, ^{On a} une diminution de la densité.

Pour les autres propriétés, a vu que l'erreur commise est très petite alors ces propriétés ne sont pas affectées, par l'influence de Na_2O et CaO ou bien leurs influences se compensent.

Enfin nous dirons que les résultats obtenus sont très significatifs, et cela se justifié par,

- La performance de la méthode d'approche
- Les équations utilisées sont établies pour des verres silico-sodo-calciques.

↳ VERRE PYREX

	Si O ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Ca O	Hg O	Fe ₂ O ₃
% masse donnée	80,600	12,600	4,200	2,200	0,300	0,050	0,050
% masse calculée (*)	79,813	13,021	3,976	2,783	0,298	0,055	0,055
% masse calculée (*,*)	82,309	10,936	3,857	2,636	0,195	0,034	0,033

Tableau (22) Résultats obtenus par la méthode minimax et comparaison avec ceux obtenus par la méthode de Box.

	T(°c) (log n=13)	$\alpha \cdot 10^6 (K^{-1})$	ρ (g/cm ³)	n	ϵ (N/m)	cp (j/kg)
Donnée	545,000	3,300	2,167	1,477	0,305	1,220
Calculée (*)	529,290	4,013	2,29	1,476	0,307	1,226
calculée (*,*)	591,600	3,540	2,178	1,530	0,317	1,090
Erreur (%)	8,777	21,606	5,168	0,068	0,656	0,492

Tableau (23) Résultats obtenus par la méthode manimax et comparaison avec les résultats obtenus par Box.

Verre Pyrex.

Le tableau (22) nous fournit des renseignements sur la composition du verre Pyrex tirée de la bibliographie [19], parceque ce verre n'est pas fabriqué dans notre pays, et celle calculée par la méthode ménimax.

Le pourcentage massique calculé des oxydes sont, en général, très proches ce qui confirme la performance de la méthode minimax.

La composition des oxydes appartient à l'intervall permis [19] déjà cité:

Nous examinerons le tableau (23) qui donne les valeurs des propriétés données et calculées ainsi que l'erreur commise. On constate que pour certaines propriétés l'erreur est importante que celle de (T° , α , ρ) et cela dû au fait que les équations donnant la viscosité en fonction des températures sont faites pour les verres silico-sodo-calcique.

V CALCUL DU MELANGE VITRIFICIEL

Pour permettre une application directe de notre travail, nous nous proposons de calculer la composition du mélange vitrifique et le coût nécessaire pour élaborer les deux types de verre étudiés à savoir: le verre à vitres et le verre pyrex en se basant sur des données industrielles communiquées pour le premier verre par l'ENAVA de Jijel [19].

Mais avant d'entamer les calculs nécessaires nous allons donner un bref aperçu sur la fabrication industrielles du verre.

V.1. Fabrication des verres industriels: [2].

Pour fabriquer un verre, on part d'un ensemble de matières premières constitué en majeure partie de roches naturelles (sable, calcaire) et, en quantité moindre, de produits chimiques industriels (carborate de sodium . . .) pris en proportions définie, ce mélange hétérogène vitrifiable appelé "composition" est porté à la fusion dans un four approprié, au cours de cette opération les corps volatils s'échappent alors que les constituants du mélange initial (y compris les impures indésirables) fondent ensemble en formant un liquide homogène appelé verre fondu ou fonte et qui, par refroidissement vitrifie, c'est à dire se solidifie sous forme de verre.

Le processus d'élaboration du verre fondu est presque toujours immédiatement suivi de la mise en forme et du refroidissement contrôlé, soit de l'objet définitif, soit d'une bande continue (verre plat), dans laquelle seront découpés des éléments susceptibles de subir d'autres traitement thermiques, mécaniques ou chimiques.

VI.2 . La composition:

Le choix des constituants et leurs proportions sont quasi-illimités si ce sont les considérations physico-chimiques qui orientent le choix pour obtenir un verre ayant des propriétés souhaitées. Les impératifs économiques déterminent les constituants susceptibles d'apporter les oxydes donnés en proportions désirées dans la composition.

Nous présentons les oxydes et les matières premières correspondantes:

a) La silice SiO_2

Il existe abondamment dans la nature sous forme de sable (quartz). On utilise habituellement les sables ^{titrant} traitant plus de 99% de SiO_2 avec un taux d'impuretés gênantes <0,2 % ne contiennent que 0,01 à 0,02 % d'oxydes de fer ils sont réservés pour les verres d'optique.

b) L'anhydride borique B_2O_3 :

C'est un formateur cher, il est introduit sous forme d'acide borique H_3BO_3 pur, ou plus communément sous forme de borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) anhydre ou hydraté. Il intervient particulièrement dans les verres optiques et le verre cristal.

c) L'alumine Al_2O_3 :

Elle est généralement introduite sous forme d'alumine hydratée $\text{Al}(\text{OH})_3$ extraite de la bauxite (c'est l'alumine hydratée impure).

Certains feldspaths (silico-aluminate de sodium et potassium) sont assez purs pour être utilisés en verrerie.

d) Oxydes de Na et de K:

Les oxydes de sodium et Na_2O de potassium K_2O appelés improprement "soude" et "Potasse" en verrerie. Ils sont introduits sous forme de carbonates, sulfates et nitrates fournis par l'industrie. Le Na_2O est introduites sous forme de sulfate qui se décompose à une température plus élevée en libérant des bulles de SO_2 qui facilite l'affinage.

L'oxyde de potassium K_2O , plus cher, il est apporté en même temps que Al_2O_3 et Na_2O par les feldspaths.

e) La chaux CaO est introduite sous forme de sulfate ^{Soit} de carbonate de calcium par les calcaires, les marbres ou associé à la magnésie MgO dans la dolomie. ^{Soit}

3. EVALUATION DES MATIERES PREMIERES.

A partir des résultats obtenus pour le calcul de la composition du verre à vitres par la méthode minimax, nous allons calculer les quantités nécessaires de chaque matière première entrant dans la composition de ce verre; puis nous estimons le coût minimal à la préparation de ce mélange vitrifié.

Le tableau suivant donne les pourcentages ^{en} masse de chaque oxyde.

OXYDES	SiO_2	Na_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3
% masse	71,976	15,121	6,855	4,234	1,210	0,403	0,202

L'aboutissement à ces proportions en oxydes dans le verre produit se fait en partant des matières premières nécessaires à la préparation du mélange vitrifié.

Nous procédons au calcul de ce mélange correspondant au verre à vitres grâce aux données communiquées par l'ENAVA Jijel et qui sont présentées dans le tableau suivant:

Eléments Chimiques	Sable	Dolomie	Calcaire	Carbonate	Sulfate	Feldspaths
SiO_2	>99%	<0,3%	0,6%	-	-	74%
Al_2O_3	<0,5%	<0,3%	<0,3%	-	-	12%
CaO	-	31%	55%	-	-	0,5%
MgO	-	21%	<1%	-	-	0,2%
Fe_2O_3	0,01- 0,02%	0,06%	0,05%	0,005%	-	-
Na_2CO_3	-	-	-	>99%	-	-
Na_2O	-	-	-	0,6%	-	<0,65%
$NaCl$	-	-	-	-	<1%	-
Na_2SO_4	-	-	-	-	>97%	-
K_2O	-	-	-	-	-	10,5%
Coût (DA/tonne)	2000,00	1350,00	1564,00	1564,00	8000,00	9000,00

Tableau (24): Composition des matières premières et le coût de chaque matière [19].

(*) L'Alumine remplace les feldspaths avec $Al_2O_3 > 65\%$.

Nous nous intéressons à avoir une composition de 1 tonne des oxydes considérés:

alors on doit avoir:

719,76 Kg de SiO_2
 115,21 Kg de Na_2O
 68,55 Kg de CaO
 42,34 Kg de MgO
 12,10 Kg de Al_2O_3
 4,03 Kg de K_2O
 2,02 Kg de Fe_2O_3

Envisageons maintenant les possibilités ^{d'avoir} cette composition à partir des matières utilisées:

Sable: Le sable donne:

$\approx 99\%$ de SiO_2 ; $\approx 0,5\%$ de Al_2O_3 .

quantité de sable nécessaire pour avoir 719,76 kg de SiO_2 .

$m_{\text{sab}} = 719,76/0,99 = 727,03$ kg de sable.

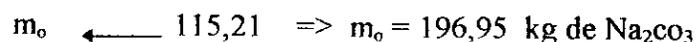
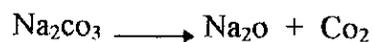
Cette même quantité donne : 3,64 kg de Al_2O_3 .

Le coût est de: 1454,06 DA.

Carbonate: La carbonate de sodium donne:

$\sim 99\%$ de Na_2CO_3 et $\sim 0,6\%$ de Na_2O .

Na_2CO_3 se décompose en libérant CO_2 .



Alors la masse de carbonate de sodium nécessaire

$196,95/0,99 = 198,94$ Kg de carbonate

avec un coût de 311,15 DA.

Dolomie: La dolomie donne:

31% de Cao et 21% de Mgo

Pour avoir 21% de Mgo.

alors la masse de dolomie nécessaire est de: 201,62 kg et qui donne aussi: 62,50 kg de Cao.

avec un coût de: 272,19 DA

Calcaire: donne le reste en Cao \approx 6,05 kg.

La masse du calcaire nécessaire est de: 10,99 kg.

avec un coût de: 18,25 DA

Alumine: L'alumine contient: 65% de Al_2O_3 . $12,10 - 3,64 = 8,46 \text{ kg}$ $13,02 \text{ kg}$.

Alors la masse nécessaire de l'alumine pour produire $8,46 \text{ kg}$ de Al_2O_3 est: $13,02 \text{ kg}$.

avec un coût de: ~~117,14~~ DA.

117,14 DA

Feldspaths: Donnent 10,5% de K_2O .

La masse nécessaire de l'alumine pour produire: $0,39 \text{ kg}$ de K_2O et: 3838 kg avec un

coût de: ~~351~~ DA.

Feldspaths

$4,03 \text{ kg}$

345,42 DA

Récapitulation des calculs dans le tableau suivant:

	Sable	Carbonate	Dolomie	Calcaire	Alumine	Feldspath s	[
masse (kg)	719,79	198,94	201,62	10,99	13,02 13,02	38,38	1182,74 1182,74
Coût (DA)	1454,06	311,15	272,19	18,25	117,14 117,14	345,42 345,42	2518,21 2518,21

2518,21 DA

Alors: 1 tonne de mélange vitrifique coûte: 2518,21 DA

à raison de 2,52 DA/Kg de mélange.

2,52 DA/kg du mélange

CONCLUSION

VI **CONCLUSION**

Le but de cette étude était d'améliorer des logiciels existant donnant la composition optimale du verre à vitres et du verre pyrex et l'extension à d'autres types de verre.

Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode de NEALDER ET MEAD qui utilise le simplexe associé aux moindres carrés, le logiciel élaboré à l'aide de cette méthode nous a permis d'obtenir la composition optimale suivante:

	$S_i O_2$	$B_2 O_3$	$Na_2 O$	$Ca O$	$Mg O$	$Al_2 O$	$K_2 O$
Verre à vitres	73.945	-	14.314	9.450	0.018	1.623	0.202
Verre pyrex	82.585	10.980	5.330	0.545	0.249	0.022	-
Fe ₂ O ₃							
0.442							
0.186							

Les écarts étant importants pour certains composés ainsi que les erreurs trouvées >20% pour le verre pyrex nous ont conduit à rechercher d'autres méthodes d'optimisation et notamment celles pouvant introduire des contraintes.

Nous avons utilisé la méthode Box dans laquelle nous avons fixé des plages de variation de la composition .

Le logiciel établi grâce à cette méthode a donné les résultats suivants:

	Si O_2	$\text{B}_2 \text{O}_3$	$\text{Na}_2 \text{O}$	Ca O	Mg O	$\text{AL}_2 \text{O}_3$	$\text{K}_2 \text{O}$
Verre à vitres	73.683	-	13.153	6.856	4.358	1.360	0.315
Verre pyrex	81.651	11.630	3.829	0.103	0.033	2.618	-
$\text{Fe}_2 \text{O}_3$							
	0.250						
	0.033						

Une étude comparative des résultats, obtenus par les méthodes, a été faite, une amélioration a été constatée pour la méthode Box mais que les écarts par rapport aux références restaient sensibles.

Nous avons recherché une autre méthode pour améliorer nos résultats, notre choix s'est porté sur la méthode minimax à partir de laquelle nous avons établi un logiciel adapté à notre problème .

Les résultats obtenus par cette méthode sont :

	Si O_2	$\text{B}_2 \text{O}_3$	$\text{Na}_2 \text{O}$	Ca O	Mg O	$\text{AL}_2 \text{O}_3$	$\text{K}_2 \text{O}$
Verre à vitres	71.976	-	15.121	6.855	4.234	1.210	0.403
Verre pyrex	79.817	13.021	3.976	0.298	0.055	2.783	-
$\text{Fe}_2 \text{O}_3$							
	0.202						
	0.055						

Ces valeurs sont très proches de celles de l'ENAVA pour le verre à vitres.

Nous pensons que cette concordance entre les résultats obtenus par cette méthode et les références comparativement aux deux autres méthodes (NEALDE ET MEAD et BOX) est due au fait que cette dernière associe plusieurs outils mathématiques.

Suite à cette étude nous avons calculé la composition du mélange vitrificateur d'un verre type ; verre à vitres selon les données de l'ENAVA

La composition du mélange initial est :

	Sable	Carbonate	Dolomite	Calcaire	Alumine	Feldspaths	[
masse (kg)	719,79	198,94	201,62	10,99	13,02	38,38	1182,74
Coût (DA)	1454,06	311,15	272,19	18,25	117,14	345,42	2518,21

Nous avons ensuite calculé le coût de différentes matières premières entrant dans la fabrication de ce verre : $\text{Coût(DA/Kg)} = 2,52 \text{ DA/Kg}$

En conclusion, nous pouvons dire que l'objectif du travail a été largement atteint et qu'une extension prévue à d'autres types de verre est possible grâce aux logiciels établis et ce, à condition que les données sur les propriétés soient disponibles.

Nous souhaiterions que notre travail pourrait être poursuivi par une vérification expérimentale en utilisant les matières premières citées, une fusion du verre doit être effectuée

ainsi qu'une mesure des propriétés du verre produit.

ANNEXE

```

E!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
o                                " MINIMAX "                                o
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
o                                o
o                                MINIMAX PROGRAM                            o
o                                OF                                          o
o                                GLASS EQUATIONS PROPERTIES                o
o                                o
E!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

```

Press RETURN to Continue

```

*****
TYPE OF GLASS
*****

```

```

( IF SODA-LIME-GLASS TAPE - 1 - )
( IF PYREX TAPE - 2 - )

```

ENTER THE NUMBER ---->

LIST OF SODA-LIME-GLASS PARAMETERS :

- ```

[1] ----- TEMPERATURE = .55000D+03
[2] ----- VISCOSITY = .13000D+02
[3] ----- VOLUMIC MASS = .25100D+01
[4] ----- DILAT. COEFF = .87500D-05
[5] ----- MASSIC HEAT = .12300D+01
[6] ----- SUP. TENSION = .34000D+03
[7] ----- REF. INDICY = .15050D+01

```

```

* TAPE (0) IF ALL PARAMETERS VALUES ARE CORRECT *
* ELSE TAPE (-1) FOR CHANGING ALL VALUES *
* ELSE TAPE (No) OF VALUE YOU WANT TO CHANGE *

```

ENTER THE APPROPRIATE NUMBER ----->

**BORE COORDINANCE :**

\*\*\*\*\*

ENTER THE COORDINANCE ( 3 OR 4 ) ----> 3

\* 1st ELEMENT - Si O2 - : 76.609 %  
\* 2nd ELEMENT - Na2 O - : 16.094 %  
\* 3rd ELEMENT - Ca O - : 7.296 %

ERRORS - IN % - OF INPUT DATA ( FOR VISCOSITY = 13.00 ) FOR :

\*\*\* SODA LIME GLASS \*\*\*

VOLUM MASS -- DATA = .25100D+01 CAL = .23975D+01 ERR = 4.691 %  
TEMPERATURE -- DATA = .55000D+03 CAL = .52845D+03 ERR = 4.078 %  
DILATATION -- DATA = .87500D-05 CAL = .86260D-05 ERR = 1.437 %  
MASSIC HEAT -- DATA = .12300D+01 CAL = .12536D+01 ERR = 1.882 %  
SURF TENSION -- DATA = .34000D+03 CAL = .31964D+03 ERR = 6.371 %  
REF INDICY -- DATA = .15050D+01 CAL = .14969D+01 ERR = .541 %

Stop - Program terminated.

A:\>

\* 1st ELEMENT - Si O2 - : 73.306 %  
\* 2nd ELEMENT - Na2 O - : 15.400 %  
\* 3rd ELEMENT - Ca O - : 6.982 %  
\* 4th ELEMENT - Mg O - : 4.312 %

ERRORS - IN % - OF INPUT DATA ( FOR VISCOSITY = 13.00 ) FOR :

\*\*\* SODA LIME GLASS \*\*\*

VOLUM MASS -- DATA = .25100D+01 CAL = .24363D+01 ERR = 3.025 %  
TEMPERATURE -- DATA = .55000D+03 CAL = .52823D+03 ERR = 4.122 %  
DILATATION -- DATA = .87500D-05 CAL = .82683D-05 ERR = 5.826 %  
MASSIC HEAT -- DATA = .12300D+01 CAL = .12551D+01 ERR = 1.998 %  
SURF TENSION -- DATA = .34000D+03 CAL = .33431D+03 ERR = 1.701 %  
REF INDICY -- DATA = .15050D+01 CAL = .15052D+01 ERR = .015 %

Stop - Program terminated.

A:\>

\* 1st ELEMENT - Si O2 - : 72.414 %  
\* 2nd ELEMENT - Na2 O - : 15.213 %  
\* 3rd ELEMENT - Ca O - : 6.897 %  
\* 4th ELEMENT - Mg O - : 4.260 %  
\* 5th ELEMENT - Al2 O3 - : 1.217 %

ERRORS - IN % - OF INPUT DATA ( FOR VISCOSITY = 13.00 ) FOR :

\*\*\* SODA LIME GLASS \*\*\*

VOLUM MASS -- DATA = .25100D+01 CAL = .24484D+01 ERR = 2.516 %  
TEMPERATURE -- DATA = .55000D+03 CAL = .53372D+03 ERR = 3.050 %  
DILATATION -- DATA = .87500D-05 CAL = .83705D-05 ERR = 4.533 %  
MASSIC HEAT -- DATA = .12300D+01 CAL = .12556D+01 ERR = 2.039 %  
SURF TENSION -- DATA = .34000D+03 CAL = .33779D+03 ERR = .655 %  
REF INDICY -- DATA = .15050D+01 CAL = .15076D+01 ERR = .174 %

Stop - Program terminated.

A:\>

\* 1st ELEMENT - Si O2 - : 72.121 %  
\* 2nd ELEMENT - Na2 O - : 15.152 %  
\* 3rd ELEMENT - Ca O - : 6.869 %  
\* 4th ELEMENT - Mg O - : 4.242 %  
\* 5th ELEMENT - Al2 O3 - : 1.212 %  
\* 6th ELEMENT - K2 O - : .404 %

ERRORS - IN % - OF INPUT DATA ( FOR VISCOSITY = 13.00 ) FOR :

\*\*\* SODA LIME GLASS \*\*\*

VOLUM MASS -- DATA = .25100D+01 CAL = .24496D+01 ERR = 2.464 %  
TEMPERATURE -- DATA = .55000D+03 CAL = .53401D+03 ERR = 2.994 %  
DILATATION -- DATA = .85700D-05 CAL = .84512D-05 ERR = 1.406 %  
MASSIC HEAT -- DATA = .12300D+01 CAL = .12551D+01 ERR = 2.000 %  
SURF TENSION -- DATA = .34000D+03 CAL = .33646D+03 ERR = 1.051 %  
REF INDICY -- DATA = .15050D+01 CAL = .15078D+01 ERR = .188 %

Stop - Program terminated.

A:\>

\* 1st ELEMENT - Si O2 - : 71.976 %  
\* 2nd ELEMENT - Na2 O - : 15.121 %  
\* 3rd ELEMENT - Ca O - : 6.855 %  
\* 4th ELEMENT - Mg O - : 4.234 %  
\* 5th ELEMENT - Al2 O3 - : 1.210 %  
\* 6th ELEMENT - K2 O - : .403 %  
\* 7th ELEMENT - Fe2 O3 - : .202 %

ERRORS - IN % - OF INPUT DATA ( FOR VISCOSITY = 13.00 ) FOR :

\*\*\* SODA LIME GLASS \*\*\*

VOLUM MASS -- DATA = .25100D+01 CAL = .24546D+01 ERR = 2.257 %  
TEMPERATURE -- DATA = .55000D+03 CAL = .53416D+03 ERR = 2.966 %  
DILATATION -- DATA = .87500D-05 CAL = .84341D-05 ERR = 3.745 %  
MASSIC HEAT -- DATA = .12300D+01 CAL = .12545D+01 ERR = 1.955 %  
SURF TENSION -- DATA = .34000D+03 CAL = .33669D+03 ERR = .982 %  
REF INDICY -- DATA = .15050D+01 CAL = .15098D+01 ERR = .316 %

Stop - Program terminated.

A:\>



BORE COORDINANCE :

\*\*\*\*\*

ENTER THE COORDINANCE ( 3 OR 4 ) ----> 3

\* 1st ELEMENT - Si O2 - : 82.444 %  
\* 2nd ELEMENT - B2 O3 - : 13.450 %  
\* 3rd ELEMENT - Na2 O - : 4.107 %

ERRORS - IN % - OF INPUT DATA ( FOR VISCOSITY = 13.00 ) FOR :

\*\*\* PYREX GLASS \*\*\*

VOLUM MASS -- DATA = .21670D+01 CAL = .22470D+01 ERR = 3.561 %  
TEMPERATURE -- DATA = .54500D+03 CAL = .58013D+03 ERR = 6.055 %  
DILATATION -- DATA = .33000D-05 CAL = .36144D-05 ERR = 8.699 %  
MASSIC HEAT -- DATA = .12200D+01 CAL = .12250D+01 ERR = .412 %  
SURF TENSION -- DATA = .30500D+03 CAL = .29723D+03 ERR = 2.615 %  
REF INDICY -- DATA = .14770D+01 CAL = .14802D+01 ERR = .215 %

Stop - Program terminated.

A:\>

\* 1st ELEMENT - Si O2 - : 80.140 %  
\* 2nd ELEMENT - B2 O3 - : 13.074 %  
\* 3rd ELEMENT - Na2 O - : 3.992 %  
\* 4th ELEMENT - Al2 O3 - : 2.794 %

ERRORS - IN % - OF INPUT DATA ( FOR VISCOSITY = 13.00 ) FOR :

\*\*\* PYREX GLASS \*\*\*

VOLUM MASS -- DATA = .21670D+01 CAL = .22758D+01 ERR = 4.779 %  
TEMPERATURE -- DATA = .54500D+03 CAL = .59129D+03 ERR = 7.829 %  
DILATATION -- DATA = .33000D-05 CAL = .39792D-05 ERR = 17.070 %  
MASSIC HEAT -- DATA = .12200D+01 CAL = .12262D+01 ERR = .503 %  
SURF TENSION -- DATA = .30500D+03 CAL = .30625D+03 ERR = .407 %  
REF INDICY -- DATA = .14770D+01 CAL = .14857D+01 ERR = .585 %

Stop - Program terminated.

A:\>

\* 1st ELEMENT - Si O2 - : 79.900 %  
\* 2nd ELEMENT - B2 O3 - : 13.035 %  
\* 3rd ELEMENT - Na2 O - : 3.980 %  
\* 4th ELEMENT - Al2 O3 - : 2.786 %  
\* 5th ELEMENT - Ca O - : .299 %

ERRORS - IN % - OF INPUT DATA ( FOR VISCOSITY = 13.00 ) FOR :

\*\*\* PYREX GLASS \*\*\*

VOLUM MASS -- DATA = .21670D+01 CAL = .22779D+01 ERR = 4.867 %  
TEMPERATURE -- DATA = .54500D+03 CAL = .59232D+03 ERR = 7.989 %  
DILATATION -- DATA = .33000D-05 CAL = .40171D-05 ERR = 17.852 %  
MASSIC HEAT -- DATA = .12200D+01 CAL = .12259D+01 ERR = .485 %  
SURF TENSION -- DATA = .30500D+03 CAL = .30677D+03 ERR = .576 %  
REF INDICY -- DATA = .14770D+01 CAL = .14862D+01 ERR = .621 %

Stop - Program terminated.

A:\>

\* 1st ELEMENT - Si O2 - : 79.857 %  
\* 2nd ELEMENT - B2 O3 - : 13.028 %  
\* 3rd ELEMENT - Na2 O - : 3.978 %  
\* 4th ELEMENT - Al2 O3 - : 2.785 %  
\* 5th ELEMENT - Ca O - : .298 %  
\* 6th ELEMENT - Mg O - : .055 %

ERRORS - IN % - OF INPUT DATA ( FOR VISCOSITY = 13.00 ) FOR :

\*\*\* PYREX GLASS \*\*\*

VOLUM MASS -- DATA = .21670D+01 CAL = .22784D+01 ERR = 4.888 %  
TEMPERATURE -- DATA = .54500D+03 CAL = .59228D+03 ERR = 7.983 %  
DILATATION -- DATA = .33000D-05 CAL = .40151D-05 ERR = 17.810 %  
MASSIC HEAT -- DATA = .12200D+01 CAL = .12260D+01 ERR = .487 %  
SURF TENSION -- DATA = .30500D+03 CAL = .30696D+03 ERR = .638 %  
REF INDICY -- DATA = .14770D+01 CAL = .14863D+01 ERR = .628 %

Stop - Program terminated.

A:\>

**BORE COORDINANCE :**

\*\*\*\*\*

ENTER THE COORDINANCE ( 3 OR 4 ) ----> 4

- \* 1st ELEMENT - Si O2 - : 79.813 %
- \* 2nd ELEMENT - B2 O3 - : 13.021 %
- \* 3rd ELEMENT - Na2 O - : 3.976 %
- \* 4th ELEMENT - Al2 O3 - : 2.783 %
- \* 5th ELEMENT - Ca O - : .298 %
- \* 6th ELEMENT - Mg O - : .055 %
- \* 7th ELEMENT - FE2 O3 - : .055 %

ERRORS - IN % - OF INPUT DATA ( FOR VISCOSITY = 13.00 ) FOR :

\*\*\* PYREX GLASS \*\*\*

VOLUM MASS -- DATA = .21670D+01 CAL = .22796D+01 ERR = 4.940 %  
TEMPERATURE -- DATA = .54500D+03 CAL = .59229D+03 ERR = 7.984 %  
DILATATION -- DATA = .33000D-05 CAL = .40129D-05 ERR = 17.765 %  
MASSIC HEAT -- DATA = .12200D+01 CAL = .12258D+01 ERR = .475 %  
SURF TENSION -- DATA = .30500D+03 CAL = .30704D+03 ERR = .664 %  
REF INDICY -- DATA = .14770D+01 CAL = .14868D+01 ERR = .660 %

Stop - Program terminated.

A:\>

- \* 1st ELEMENT - Si O2 - : 79.813 %
- \* 2nd ELEMENT - B2 O3 - : 13.021 %
- \* 3rd ELEMENT - Na2 O - : 3.976 %
- \* 4th ELEMENT - Al2 O3 - : 2.783 %
- \* 5th ELEMENT - Ca O - : .298 %
- \* 6th ELEMENT - Mg O - : .055 %
- \* 7th ELEMENT - FE2 O3 - : .055 %

ERRORS - IN % - OF INPUT DATA ( FOR VISCOSITY = 13.00 ) FOR :

\*\*\* PYREX GLASS \*\*\*

VOLUM MASS -- DATA = .21670D+01 CAL = .22796D+01 ERR = 4.940 %  
TEMPERATURE -- DATA = .54500D+03 CAL = .59229D+03 ERR = 7.984 %  
DILATATION -- DATA = .33000D-05 CAL = .40129D-05 ERR = 17.765 %  
MASSIC HEAT -- DATA = .12200D+01 CAL = .12258D+01 ERR = .475 %  
SURF TENSION -- DATA = .30500D+03 CAL = .30704D+03 ERR = .664 %  
REF INDICY -- DATA = .14770D+01 CAL = .14755D+01 ERR = .099 %

Stop - Program terminated.

A:\>

## BIBLIOGRAPHIE

- [1]: J. ZARZYCKI . Les verres et l'état vitreux  
MASSON 1982
- [2]: HORST SCHOLZE Le verre  
Institut de verre 1980
- [3]: GEHLHOFFG, THOMAS. Die physikalischen Eigenschaften der Gläser.  
Techn. Physik 1926.
- [4]: SHARP D.E. GINTHER Effect de composition and temperature on the specific heat of  
glass J, Amer, ceram, Soc. 34 1951.
- [5]: OKHOTIN M.V : Détermination de la viscosité des verres silicates  
Stelelo I keramika 11 (1954)
- [6]: LAKATOST : Viscosity temperature relations in the glass.  
Glasce. Technol. 13 (1972).
- [7]: SASEKEL. POUEITI Matematicko - statistických metod.  
Silikaly (1972)
- [8]: WINKELMANN A. SCHOTT O. Über thermische Widerstands koeffizienten  
verschiedener Gläser.  
Ann. Physik. (1894).
- [9]: MAKICHIMA A. Calculation of bulk modulus  
J. Non - Cryst. Solids (1975).
- [10]: APPENA: Calcul des propriétés optiques de la masse vol. et de coef. de dil. des verres  
Dokl. Akad. Nauk. SSSR (1949)
- [11]: WINKELMANN A, SCHOTT. Über die spezifischen Zusammengesetzter Gläser.  
Ann. Physik 49 (1893).
- [12]: MORRE J SHARDE Note on calculation of effect of temperature and composition  
on specific Heat of glass.  
J. Amer Ceram. Soc. 41 (1958).
- [13]: SASEK L. Détermination des relations mathématiques permettant de calculer la  
variation de la tension superficielle en fonction de la température.  
Sb. Vys. Sle. Chem. Technol. L.5 (1974)

- [14]: MINOUX M. Prigrammation linéaire  
E.N.S.T. Paris 1975.
- [15]: HIMMELBLAU D.M. non linear programming.  
Mc Graw - Hill (1977).
- [16]: LUENBERGER D.G.  
Introduction to linear and non linear programming.  
Addison Wesley (1973)
- [17]: KUESTER. Techniques of optimization In Fortran.
- [18]:
- 1 - JORGEN. H et K. MADSEN, "Combined LP and quasi-Newton methods for minimax optimization", Mathematical Programming 20 (1981).
  - 2 - JORGEN Hald, "Numerical optimisazation of antenna arrays", Vol. 1:  
"Second order algorithms for minimax optimization Ph.D. dessertation,  
Institute for Num. Analysis, Technical Univ. of Denmark, 1981.
  - 3 - JORGEN Hald, "Linear programming using a reduced gradient technique",  
Report NI-81-2, Institute for Numerical Analysis Tech. Univ. of  
Denmark, 1981.
  - 4 - K. Madsen and H. Schjar-Jacobsen, "Linearly constrained minimax optimization",  
Mathematical Programming 14 (1978)
  - 5 - K. Madsen and H. Schjar-Jacobsen, "FORTRAN subroutines for monlinear  
minimax optimization subject to linear constraints Report N°. NI-77-  
07, Inst. for Num. Analysis, Tech. Univ. Denmark, May 1977.
- [19] LABADI Youcef. Etablissement d'une fiche de contrôle de qualité du verre fabriqué à  
l'ENAVA de Jijel  
P.F.E. INMC 1994.
- [20] : M. BENKHLIF, F. YAGOUB, S.E CHITOUR  
Contribution à l'étude des corrélations propriétés - Composition d'un  
verre industriel.  
2<sup>ème</sup> Congrè de la soc. Alg. de chimie (1993).