

Civiland et Duboul - Calcul des
Propriétés Physiques du verre

21390

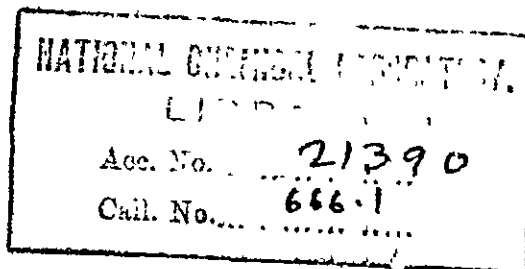
Acc No. 5224

DIX-SEPTIEME CONGRÈS
DE
CHIMIE INDUSTRIELLE

PARIS

26 SEPTEMBRE - 3 OCTOBRE 1937

CHIMIE



Sur le Calcul des Propriétés Physiques du Verre
La Dilatation et la Densité

PAR

Pierre GILARD

Ingénieur en Chef aux Cristalleries du Val St-Lambert,
Professeur à l'Université de Liège

ET

Léon DUBRUL

Ingénieur A. I. Lg., Chef de Service aux Cristalleries du Val St-Lambert

123

CHIMIE ET INDUSTRIE

28, Rue Saint-Dominique

PARIS

SUR LE CALCUL DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU VERRE

LA DILATATION ET LA DENSITÉ

par

Pierre GILARD,
Ingénieur en chef
aux Cristalleries du Val St-Lambert,
Professeur à l'Université de Liège.

et

Léon DUBRUL,
Ingénieur A. I. Lg.,
Chef de service aux Cristalleries
du Val St-Lambert.

Le grand intérêt que présente la possibilité de calculer, au moins approximativement, les propriétés physiques de verres que l'on doit souder l'un à l'autre, en fonction de leur composition, nous a porté en 1934 à rechercher pour les différents oxydes constituant des coefficients donnant des résultats plus précis que ceux des formules additives préconisées jusque-là. Nous avons à ce moment établi les formules relatives à la dilatation. Dans la présente note, nous complétons quelque peu ces dernières et nous donnons celles relatives à une autre propriété importante, la densité.

L'établissement des coefficients s'est fait de la même façon que pour la dilatation : nous adoptons comme chiffre de base celui qui correspond à la silice vitreuse et nous déterminons ensuite les facteurs pour la soude. A l'aide de verres sodiques correspondants, nous calculons les coefficients pour la chaux et l'oxyde de plomb. Les séries potassiques nous permettent alors d'obtenir le coefficient pour la potasse. De proche en proche nous calculons ceux des autres oxydes.

1 - Calcul de la dilatation
Voici quelques années, nous avons proposé, pour le calcul du coefficient de dilatation des verres, une formule parabolique (1). En examinant les centaines de résultats de mesures de dilatation publiés, nous avons constaté qu'il n'était pas possible de représenter convenablement leur relation avec la composition par une loi linéaire

$$\alpha = \sum ax,$$

x étant la concentration exprimée en % en poids.

(1) *Verre et Silicates Ind.*, 1934, t. 5, p. 122-126 et p. 141-145.-

GILARD et DUBRUL. - CALCUL DES PROPRIETES PHYSIQUES DU VERRE

Par une loi parabolique

$$\alpha = \Sigma (ax + bx^2)$$

nous avons obtenu une concordance satisfaisante entre les mesures et le calcul.

Depuis lors, nous avons eu l'occasion de vérifier les facteurs proposés sur quelques mesures nouvelles publiées; voici les écarts trouvés :

Waterton et Turner : verres sodo-potassiques : -0.8; -0.5; +3.2; +0.7;
-3.0; -0.8; -0.1; -4.15%.

Keppeler et Körner : verres à bouteilles : -7.7; -9.25; +1.05; +4.7;
+3.95; +0.6%.

Becker : silicate sodique : -2.7 %
verres à la chaux : -3.6%; +3.1%.
verres à la magnésie: +0.5%; -1.9%.
verres à l'alumine : +2.0%; +15%; il est vraisemblable que la valeur publiée pour ce verre est inexacte; si le coefficient était 932 au lieu de 832, ce qui paraît plus raisonnable, l'erreur ne serait que +2.2 %.

Seddon, Turner et Winks : verres calco-sodiques -1.1 %; -0.8 %; +0.9 %;
-3.7 %; -1.6 %; +0.7 %;
-0.5 %; -6.2 %; -0.7 %;
+2.0 %; +1.7 %; +2.8 %;
+2.1 %.

Nous avons également mis à profit une étude de Waterton et Turner (1) pour calculer les facteurs relatifs à Li_2O et à Rb_2O , et un travail de Becker (2) pour déterminer les données relatives à BeO (G10).

Pour l'oxyde de lithium, la formule

$$\alpha \cdot 10^8 = 59.5 x - 0.5 x^2$$

représente les résultats à moins de 4 % près (fig.1).

Pour l'oxyde de rubidium, la formule

$$\alpha \cdot 10^8 = 28 x - 0.25 x^2$$

donne une approximation de moins de 3 %, sauf pour le verre à 7.91 % Rb_2O qui s'écarte d'ailleurs nettement aussi de la courbe de Waterton et Turner (fig.2).

Pour l'oxyde de béryllium, les points figuratifs sont assez dispersés et il est difficile d'établir une formule satisfaisante; la meilleure paraît être (fig.3)

$$\alpha \cdot 10^8 = - 4 x$$

L'examen des résultats de mesures semble indiquer d'ailleurs certaines anomalies.

Par contre, nous avons dû constater, en étudiant les valeurs publiées par Gooding et Turner, que l'on ne pouvait établir pour B_2O_3 aucune formule cohérente. La dispersion des points figuratifs est énorme. Il est vraisemblable que la constitution des verres contenant de l'anhydride borique peut varier

(1) J.Soc.Glass Techn., 1934, t.16, p.268.-

(2) Sprechsal, 1934, t.67, Nos 16 à 17.-

GILARD et DUBRUL. - CALCUL DES PROPRIETES PHYSIQUES DU VERRE

dans de très larges limites selon les proportions des oxydes existant dans le verre. Les résultats que nous indiquerons pour la densité semblent appuyer cette opinion.

Il n'est pas dépourvu d'intérêt de comparer les facteurs relatifs aux oxydes qui appartiennent à des séries homologues :

			Poids moléculaire
1) Li^2O	$59.5 - 0.5 x$	29.88
Na^2O	$51 - 1/3 x$	62.0
K^2O	$42 - 1/3 x$	94.1
Rb^2O	$28 - 0.25 x$	186.9
2) BeO	-4	40.32
MgO	0	40.32
CaO	$7.5 + 0.35 x$	56.07
MnO	$7.0 + 0.15 x$	70.93
ZnO	$7.75 - 0.125 x$	81.37
BaO	$9.1 + 0.14 x$	153.37
PbO	$11.5 - 0.05 x$	223.2
3) B^2O_3	?	69.0
Al^2O_3	2.0	102.2
Fe^2O_3	$1.5 + 0.2 x$	159.68
4) SiO^2	0.4	60.3
TiO^2	2.0	80.1
GIO^2	de l'ordre de 5 à 7	104.5
ZrO^2	$1.25 - 0.25 x$	122.6

Outre les remarques que nous avons faites antérieurement sur la relation qui paraît exister entre la valence du métal et l'ordre de grandeur du facteur de dilatation de l'oxyde, ce tableau en suggère d'autres. Il semble exister dans chaque groupe de valences un parallélisme entre le facteur de dilatation et le poids moléculaire de l'oxyde. Mais il est particulièrement remarquable que ce parallélisme soit parfois direct (groupe RO) et parfois inverse (groupe R^2O); la loi de variation n'apparaît pas nettement dans les groupes R^2O_3 et RO^2 , peut-être à cause de la faible valeur des

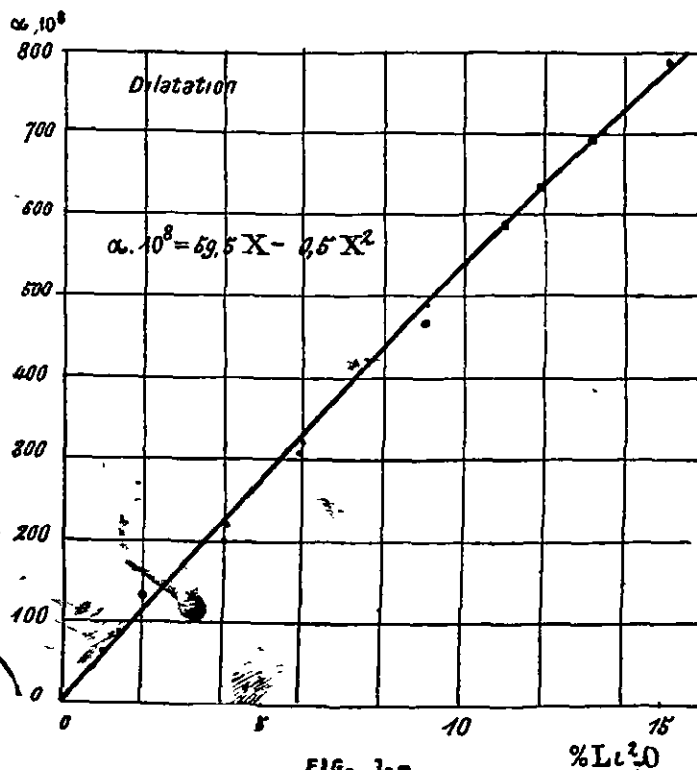


FIG. 1.-
ACTION de Li^2O

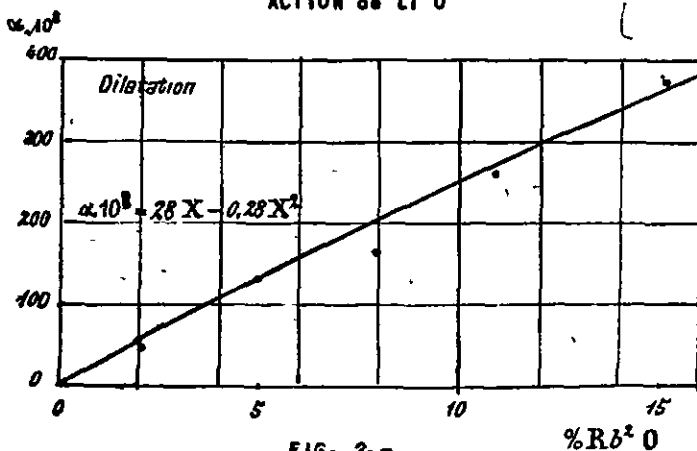


FIG. 2.-
ACTION de Rb^2O

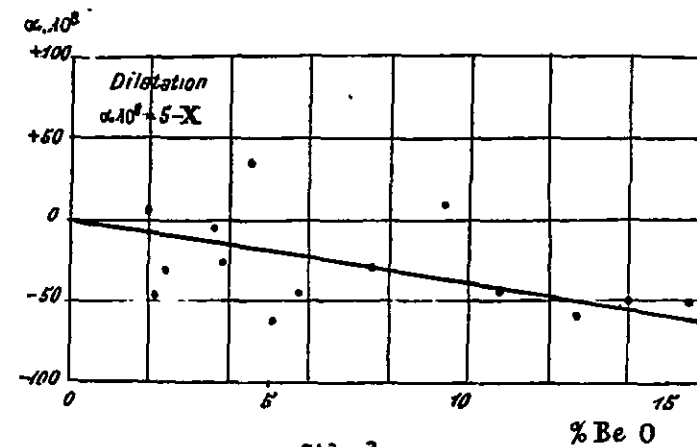


FIG. 3.-
ACTION de BeO (GIO)

coefficients, plus probablement par suite de l'imprécision de certains d'entre eux. Le germanium paraît occuper une position aberrante. Quand on examine en détail le groupe RO, on constate que les éléments qui se distinguent des autres dans la classification périodique présentent certaines particularités : MnO a un facteur plus faible que ne l'indique son poids moléculaire, ZnO et PbO ont un coefficient négatif au second terme.

Il est peu vraisemblable qu'une telle régularité soit l'effet du hasard, mais nous ne voyons jusqu'ici aucune explication plausible du phénomène.

II - Méthodes préconisées jusqu'ici pour le calcul de la densité

En entamant nos recherches sur le calcul de la dilatation, nous avons l'intention de les étendre à d'autres propriétés du verre, la densité, la réfringence et l'inverse de la dispersion relative. Diverses préoccupations nous ont empêchés jusqu'ici de mettre ce dessein à exécution. Nous avons pu le reprendre récemment et ce sont les résultats relatifs à la densité que nous présentons aujourd'hui.

De nombreux essais ont déjà été faits pour trouver une méthode de calcul de la densité à partir de la composition. Ils procèdent de quatre méthodes distinctes.

La plus ancienne est celle appliquée d'abord par Winkelmann et Schott (1), puis par Tillotson (2), par Baillie (3) et par English et Turner (4); elle se résume dans la formule

$$\frac{100}{d} = \frac{x}{a}$$

Elle suppose donc que chaque oxyde a sur la densité (ou plus exactement sur le volume spécifique) un effet spécifique bien déterminé, quelle que soit sa concentration dans le verre. Cette hypothèse est peu plausible; notamment elle est en défaut pour les verres silice-soude, dès qu'on dépasse 20 % Na²O. Elle suppose aussi que la somme de l'analyse est égale à 100, ce qui est exceptionnel. Baillie a donc remplacé 100 par la somme de l'analyse, de sorte que la formule est devenue

$$\frac{\sum x}{d} = \sum \frac{x}{a}$$

ce qui est plus commode.

Un second procédé est celui préconisé par Gehlhoff et Thomas (5); ils remédient au défaut signalé pour la première méthode en dressant un tableau qui représente la variation de la densité lorsqu'on remplace 1 % de silice par 1% de chaque oxyde, les coefficients établis étant valables dans des intervalles de concentration de 5 %. On peut objecter à cette méthode un petit inconvénient d'ordre pratique. Les coefficients indiqués ne permettent pas de passer d'un intervalle à l'autre, car le diagramme densité-concentration est remplacé par une ligne brisée. Il peut donc être malaisé, pour certaines composi-

(1) *Ann. Physik*, 1894, t.51, p.730.-

(2) *J. Ind. Eng. Chem.*, 1911, t.3, p.897 et 1912, t.4, p.820.-

(3) *J. Soc. Chem. Ind.*, 1921, t.40, p.141-148.-

(4) *J. Soc. Glass Techn.*, 1920, t.4, p.126, 153 et 1921, t.5, p.277.-

(5) *Z. techn. Phys.*, 1926, t.7, p.105-126.-

tions, de trouver un verre de base convenable. De plus, si une erreur s'est glissée dans la mesure de la densité ou de la composition du verre de base, elle se répercute sur la densité calculée pour tous les verres dérivés.

La troisième méthode est celle de Scholes (1) et de Biltz et Weibke (2); elle se rattache en somme à la première, mais elle est d'application plus difficile. Au lieu d'attribuer des coefficients aux oxydes du verre, ces auteurs en attribuent à des composés purement hypothétiques : divers silicates de soude, de potasse ou de chaux, par exemple.

Deux objections s'élèvent contre ce procédé. La première est d'ordre théorique: on ne possède aucun fait de nature à prouver nettement l'existence de ces composés dans le verre à la température ordinaire. Leur existence est, somme toute, peu vraisemblable; plus exactement on doit admettre que les silicates simples admis par Biltz et Weibke ne constituent qu'une partie relativement minime de la masse du verre. S'il en était autrement, il serait bien difficile d'expliquer la faible solubilité des verres dans l'eau. Or, il n'y a aucune raison d'admettre que le coefficient applicable à un silicate calco-sodique par exemple soit justement égal à la moyenne de ceux applicables aux silicates simples calcique et sodique, avec lesquels on pourrait le former. Aussi longtemps qu'on n'a pas de connaissance meilleure de la constitution du verre, il nous paraît absolument superflu de considérer autre chose que les oxydes individuels.

La seconde objection est d'ordre pratique. On doit transformer la composition pondérale en composition moléculaire, grouper les oxydes en silicates, revenir aux pourcentages en poids, puis seulement appliquer une formule analogue à celle de Winkelmann et Schott. Une telle complication ne se justifierait que par des résultats beaucoup plus exacts que ceux obtenus par des procédés plus simples. Tous en reconnaissant que la précision est souvent bonne, nous devons cependant signaler que certains écarts vont jusqu'à 3.5 %, et il est vraisemblable qu'on en observerait de plus grands encore sur des verres plus complexes.

Enfin, Waterton (3) a étudié la densité des systèmes binaires $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ en se basant sur une formule empirique proposée par Masson pour relier le volume moléculaire du corps dissous à sa concentration dans la solution. Il a supposé, pour les verres silice-soude, l'existence du métasilicate Na_2SiO_3 dissous dans l'excès de silice et a obtenu un diagramme formé de trois droites dont les intersections suggèrent l'existence de deux autres combinaisons $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$. Il faut noter cependant que Waterton a pris les valeurs du volume spécifique sur des courbes idéales tracées d'après les valeurs mesurées. Si l'on reprend ses calculs avec les valeurs mesurées, on obtient un déplacement des points qui suffit à détruire la possibilité de représentation par trois droites; tout au plus pourrait-on tracer deux droites, quoique les points soient assez dispersés. De même, dans la série $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$, le remplacement des valeurs lues sur une courbe idéale par les valeurs réelles ne permet plus le tracé de deux droites; la dispersion devient d'ailleurs si grande qu'il n'est plus possible de relier les points par une ligne quelconque.

(1) *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1929, t. 12, p. 753-759.-

(2) *Glastech. Ber.*, 1932, t. 10, p. 577-593.-

(3) *J. Soc. Glass Techn.*, 1931, t. 15, p. 354-360.-

Il faut admettre que, dans les verres, le problème se présente de tout autre manière que dans les solutions aqueuses. Qu'il y ait des combinaisons dans le verre, nous l'admettons volontiers, mais ces combinaisons sont elles-mêmes vitreuses et jouent aussi le rôle de solvant pour la silice. Il y a solution mutuelle de la silice et des diverses combinaisons formées. Dès lors, l'équation de Masson ne paraît plus être applicable.

Nous avons donc jugé qu'il n'était pas inutile de reprendre l'étude du calcul de la densité, sur les mêmes bases que nous avons utilisées pour le calcul du coefficient de dilatation, c'est-à-dire par la formule

$$\frac{\sum x}{d} = \sum (ax + bx^2)$$

L'établissement des coefficients s'est fait de la même façon que pour la dilatation. Nous avons adopté comme chiffre de base celui qui correspond à la silice vitreuse, puis nous avons déterminé les facteurs pour la soude; à l'aide des verres sodiques correspondants, nous avons calculé les coefficients pour la chaux et l'oxyde de plomb. Les séries potassiques, avec éventuellement chaux et plomb, nous ont permis d'obtenir le coefficient de la potasse. Ensuite, nous avons successivement établi ceux des autres oxydes.

Au début du travail, il est arrivé que nous rencontrions de petites quantités d'éléments divers, tels que : Al^2O^3 , Fe^2O^3 , MgO , etc. Nous leur avons attribué provisoirement les facteurs de Baillie; cela ne peut influencer sérieusement le résultat, la teneur en ces oxydes n'atteignant jamais 2 %.

Nous avons utilisé toutes les données numériques dont nous avons connaissance :

1.- Celles citées dans les *Glastechnische Tabellen*, en les vérifiant dans les mémoires originaux chaque fois que cela nous était possible;

2.- Les résultats de mesures que nous avons trouvés dans les publications plus récentes.

Nous avons cependant négligé d'ordinaire les valeurs obtenues pour les verres qui n'ont pas été analysés, car les variations de composition qui se produisent au cours de la fusion provoqueraient de trop grandes erreurs.

Les erreurs susceptibles d'être rencontrées dans les données que nous possédons peuvent être évaluées comme suit :

1.- Erreurs de mesure proprement dites; elles sont normalement très faibles, mais certaines valeurs ne sont indiquées qu'avec deux décimales; on peut donc admettre une erreur possible de 0.5 %.

2.- Erreurs provenant d'une recuisson imparfaite, 0.5 % au maximum.

3.- Erreurs d'analyse; il est malaisé de les évaluer, mais nous pensons qu'elles peuvent atteindre 1 %.

On peut donc s'attendre à des erreurs allant jusqu'à 2 %, et les formules pourront être considérées comme satisfaisantes chaque fois qu'elles donneront des écarts inférieurs à celui-ci.

Toutefois, lorsqu'il s'agit de mesures faites par un même expérimentateur sur une série de verres analogues, on peut s'attendre à des résultats beaucoup plus concordants, à 1 % sans doute.

Les coefficients pour le calcul de la densité.

Verres $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. (fig.4)

Ainsi que nous l'avons dit, nous avons adopté comme coefficient relatif à la silice celui qui correspond à la silice vitreuse, c'est-à-dire 0.454.

Les mesures de densité effectuées sur les silicates de soude sont particulièrement nombreuses. La fig.4 en représente 106 dont la majorité sont dues à Turner et Winks ... 15, Faick & Finn 19, Glaze, Young et Finn ... 37, Morey et Werwin.. 20.

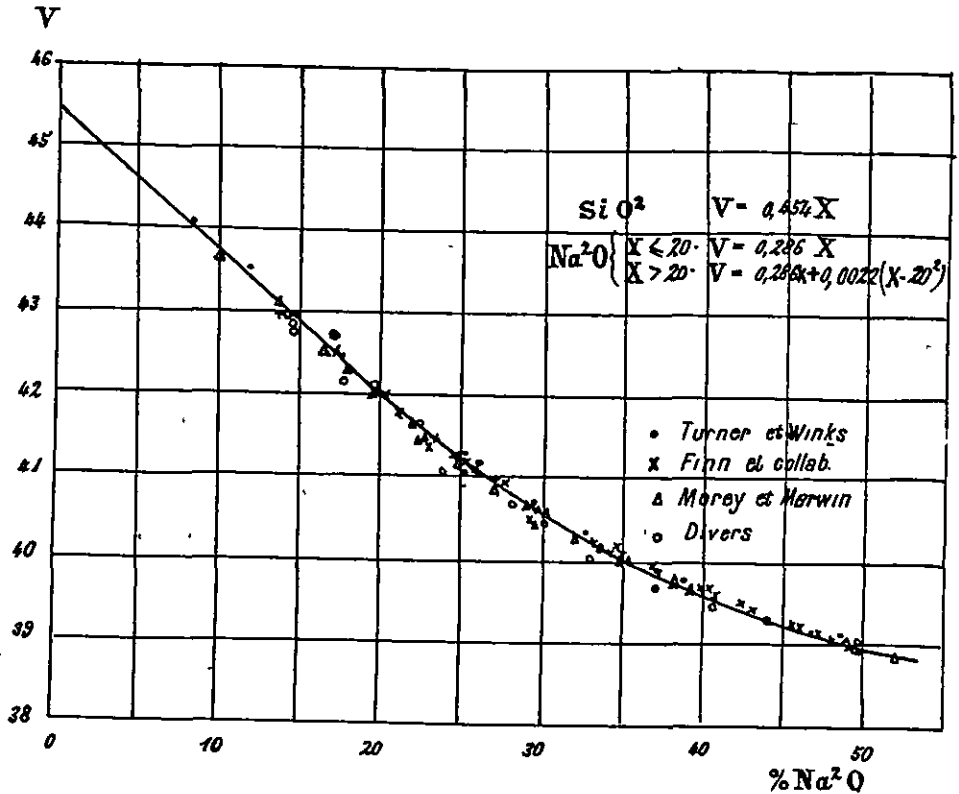


FIG. 4.- VERRES $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$

Jusqu'à 20 % Na_2O , les points se disposent assez bien suivant une droite, tandis qu'au-delà de 20 %, il faut recourir à une parabole.

Les équations $V = 0.286 x$ (pour $x \leq 20$)
 $V = 0.286 x + 0.0022 (x-20)^2$ (pour $x > 20$)

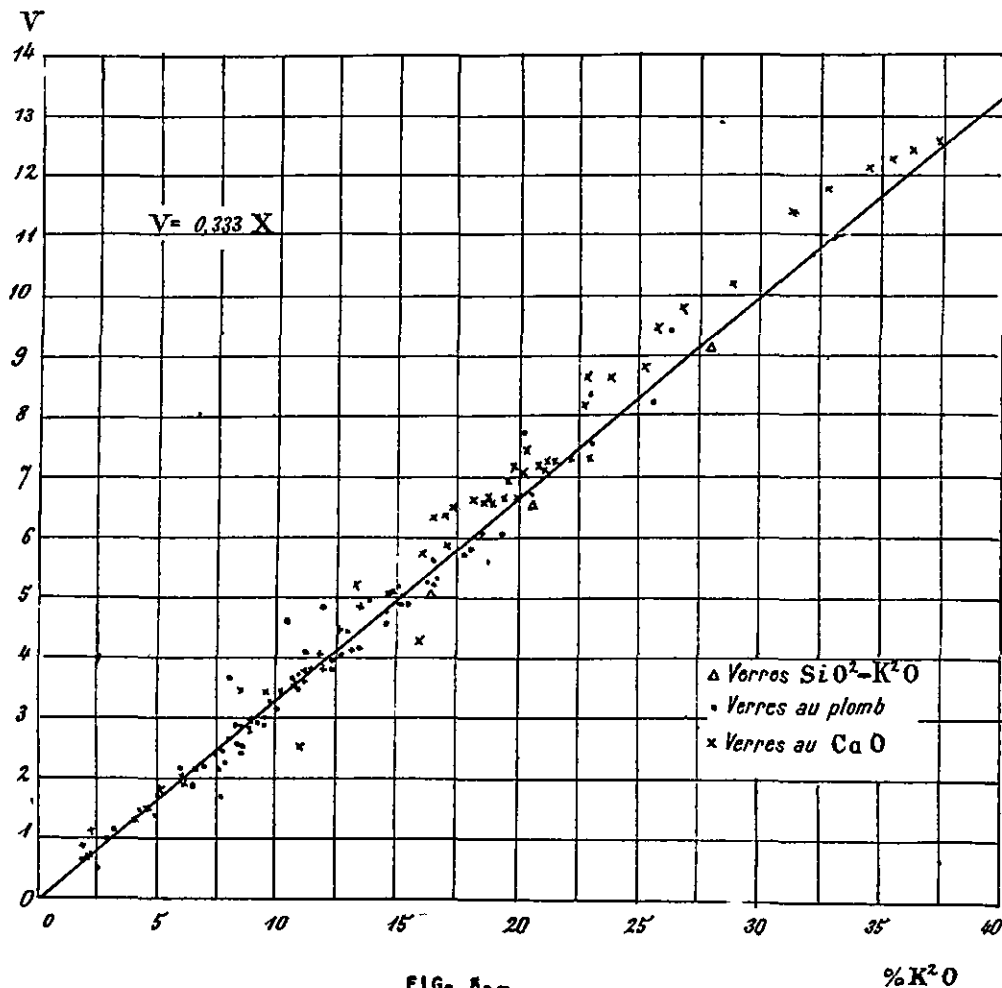
reproduisent très fidèlement les valeurs expérimentales. Le plus grand écart ne dépasse pas 0.8 % et il est inférieur à 0.4 % pour les séries de mesures citées plus haut. L'emploi de la seconde formule pour toute la gamme de teneurs en soude jusqu'à 50 % serait d'ailleurs parfaitement justifié et n'apporterait pas plus de 1 % d'écart; toutefois le choix d'une relation rectiligne jusqu'à 20 % Na_2O représente mieux les résultats de mesures, et offre l'avantage appréciable d'un calcul plus facile.

Il ne paraît pas justifié de représenter les résultats par deux droites, comme on l'a proposé; l'écart ainsi obtenu est plus grand que par notre formule.

Action de la potasse (fig. 5).-

Le calcul du coefficient relatif à la potasse a fait intervenir 127 verres dont 3 silicates potassiques purs, 64 verres à la chaux (Peddle, Enss, Keppeler et Ippach, Keppeler et Böhmert, Waterton et Turner) et 60 verres au plomb (Karmaus, Mees, Peddle). La variété de ces sources et l'imprécision de certaines mesures qui n'ont été publiées qu'avec deux, voire même une décimale, explique jusqu'à un certain degré la dispersion des points obtenus. Nous n'avons pas cru pouvoir tracer une courbe parabolique. La formule

$V = x/3$



représente les résultats d'une façon raisonnable : pour 7 ou 8 verres seulement l'écart atteint 2 % et il ne dépasse 3 % dans aucun cas.

Action de la lithine (fig.6).-

Nous disposons ici de 15 verres calciques avec soude ou potasse étudiés par Waterton et Turner.

Relation linéaire : $V = 0.320 x$

Erreur maximum : 0.5 %

Action de l'oxyde de rubidium (fig.7).-

Cinq verres calciques où Rb_2O se substitue progressivement à K_2O (Waterton et Turner).

Relation linéaire : $V = 0.225 x$

Erreur maximum : 0.5 %

Action de la chaux (fig. 8 et 9).-

L'étude a été basée sur 163 verres calco-sodiques, étudiés notamment par Peddle .. 15, Glaze, Young et Finn .. 22, Enss .. 8, Turner et Collaborateurs, 16, Keppeler et Ippach .. 23, Faick et Finn .. 20, Morey et Merwin .. 7.

Il apparut d'abord qu'il serait très malaisé de relier les points très dispersés que nous obtenions, mais nous avons heureusement remarqué que ces points paraissaient se "stratifier", pour employer un terme géologique: en séparant en deux diagrammes distincts les verres contenant plus ou moins de

GILARD et DUBRUL.- CALCUL DES PROPRIETES PHYSIQUES DU VERRE

20 % Na²O, les choses appaurent beaucoup plus simples.

A moins de 20 % Na²O, l'équation

$$V = 0.175 x + 0.002 x^2$$

est très satisfaisante : erreur atteignant rarement 1 % et ne dépassant pas 1.5 %. Seuls deux verres sans alcali et un verre à 4,44 % Na²O font exception (erreurs 3,3 et 4 %) et suggèrent qu'un coefficient plus faible encore devrait être appliqué lorsqu'il y a très peu ou pas d'alcali; l'intérêt de cette remarque est purement théorique car ces verres n'ont aucun intérêt industriel. Au-delà de 20 % Na²O, la relation

$$V = 0.200 x + 0.004 x^2$$

est applicable avec une approximation de 1 %; une erreur plus élevée ne s'obtient que pour des verres contenant plus de 30 % d'alcali. Là encore une modification du coefficient se justifierait.

Il est bien évident que la limite de 20 % Na²O est absolument

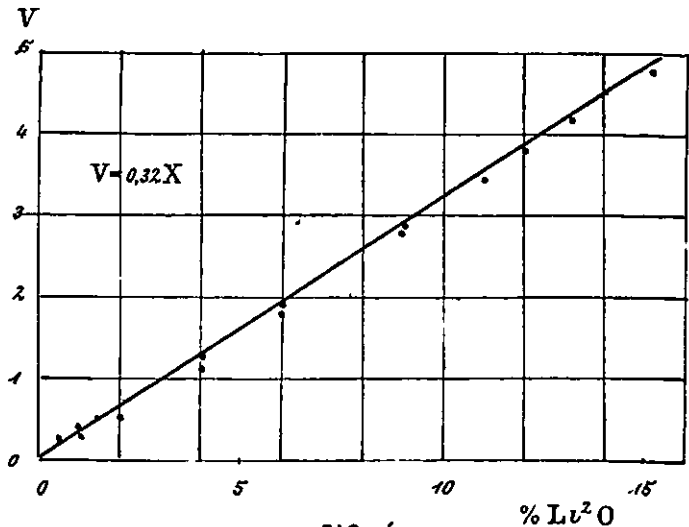


FIG. 6.- ACTION de Li²O

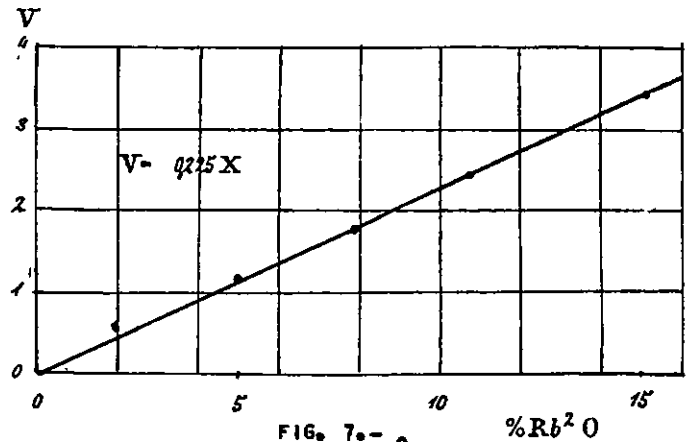


FIG. 7.- ACTION de Rb²O

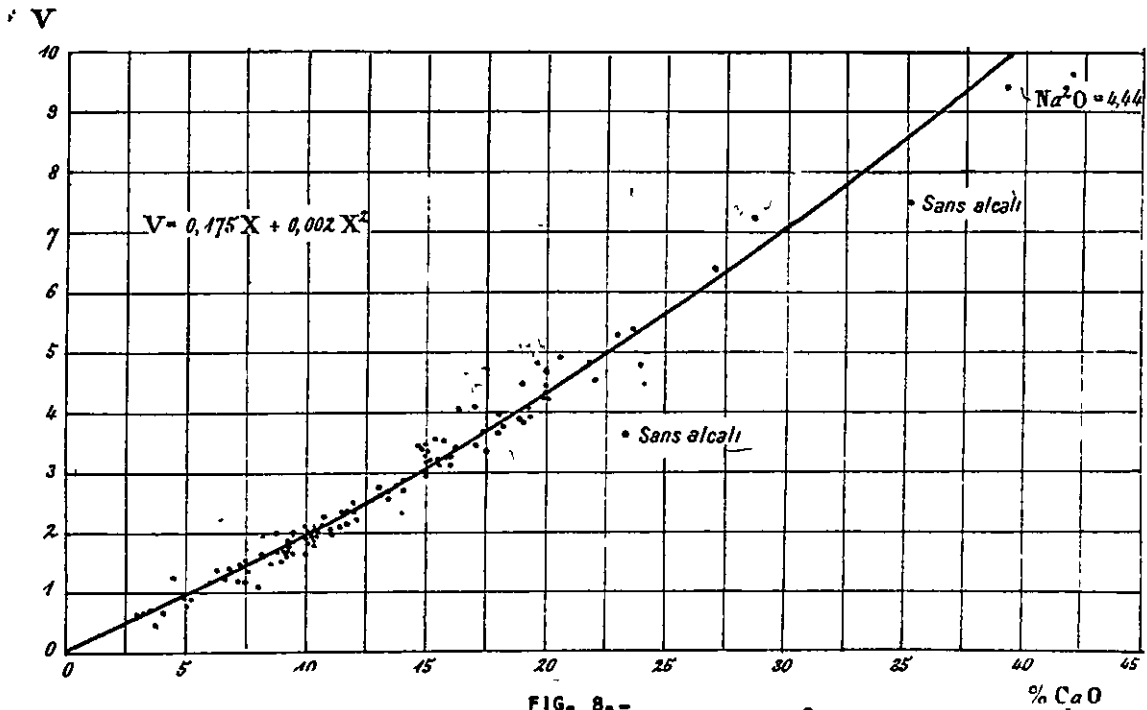


FIG. 8.- ACTION de CaO (moins de 20 % Na²O)

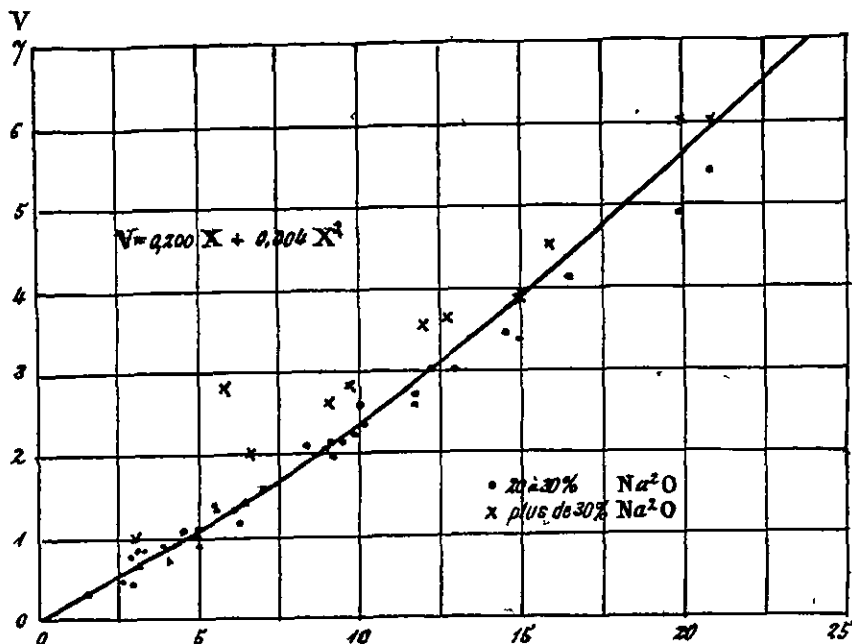


FIG. 9.-
ACTION de CaO (plus de 20 % Na²O).

arbitraire, et il sera bon, chaque fois que la teneur en soude variera de 17-18 à 22-23 %, d'adopter une valeur intermédiaire convenablement choisie entre les deux courbes. Cela ressort nettement de la fig. 6 où les quatre points qui s'écartent le plus de la courbe vers le haut (16.3, 17.0, 19.61 et 28.68 % CaO) correspondent à des verres riches en soude (respectivement 18.05, 18.85, 18.32 et 18.32 % Na²O).

Le coefficient relatif à la chaux paraît donc varier continuellement avec la teneur en

soude. Il ne semble pas que la potasse exerce une influence analogue.

Action de la magnésie (fig. 10).-

Etablie d'après 46 verres silice-magnésie-alkali, avec ou sans chaux.

Relation parabolique $V = 0.250 x + 0.004 x^2$

Erreur : généralement moins de 0.5 %, exceptionnellement jusqu'à 1.5 %.

Trois mesures d'Enss s'écartent cependant assez fort de la courbe.

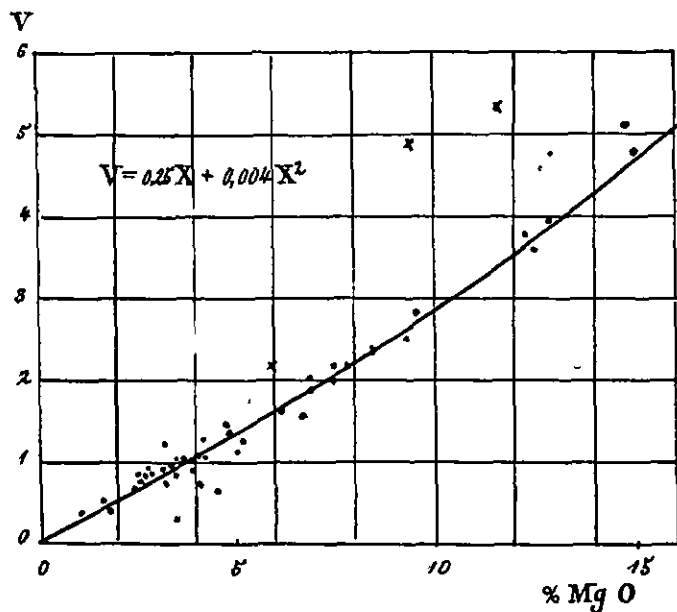


FIG. 10.-
ACTION DE MgO

Action de l'oxyde de strontium.

Les rares données que nous possédions n'ont pas permis d'établir une formule.

Action de l'oxyde de béryllium (glucinium) - (fig. 11).-

Calcul à l'aide de 16 verres sodiques et 3 verres potassiques de Lai et Silverman et de 15 verres de Becker.

Relation parabolique :

$$V = 0.195 x + 0.009 x^2$$

Erreur maximum : 1 %.

Action de l'oxyde de baryum (fig. 12).-

Calcul sur 133 verres, contenant parfois CaO et ZnO.

Relation parabolique :

$$V = 0.100 x + 0.001 x^2$$

Erreur : dépasse 2 % pour

16 verres dont la moitié contenant plus de 35 % BaO; pour ces fortes teneurs, il semble que la formule cesse d'être applicable; on peut considérer 40 %

GILARD et DUBRUL.- CALCUL DES PROPRIETES PHYSIQUES DU VERRE

comme une limite raisonnable.

Action de l'oxyde de zinc
(fig. 13).-

27 verres de types assez divers.
Relation linéaire : $V = 0.160 x$
Erreur : généralement de l'ordre de 1 %, atteignant ou à peu près 2 % pour quatre verres seulement.

Action de l'oxyde de plomb
(fig. 14).-

Calcul d'après 104 verres, avec ou sans alcali.

Relation linéaire : $V = 0.092 x$
Erreur : dépasse 2 % pour 7 verres.

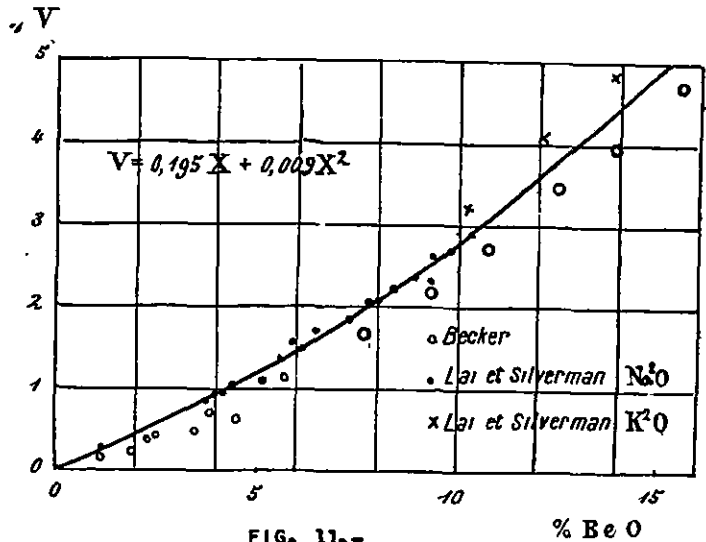


FIG. 11.-
ACTION DE BeO (610)

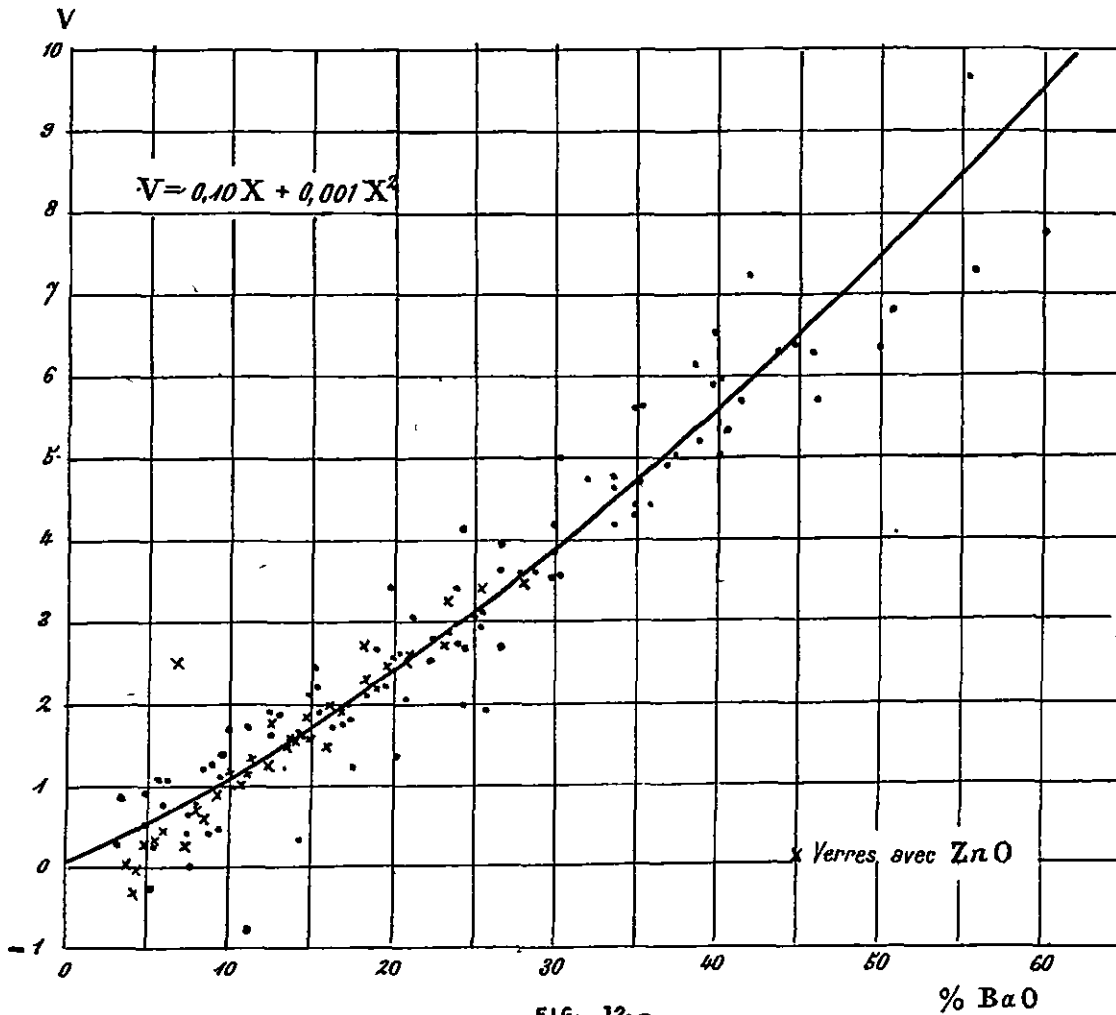


FIG. 12.-
ACTION DE BaO

Il est possible que la quantité d'alcali joue un rôle; nous avons songé un instant à adopter les formules ci-après :

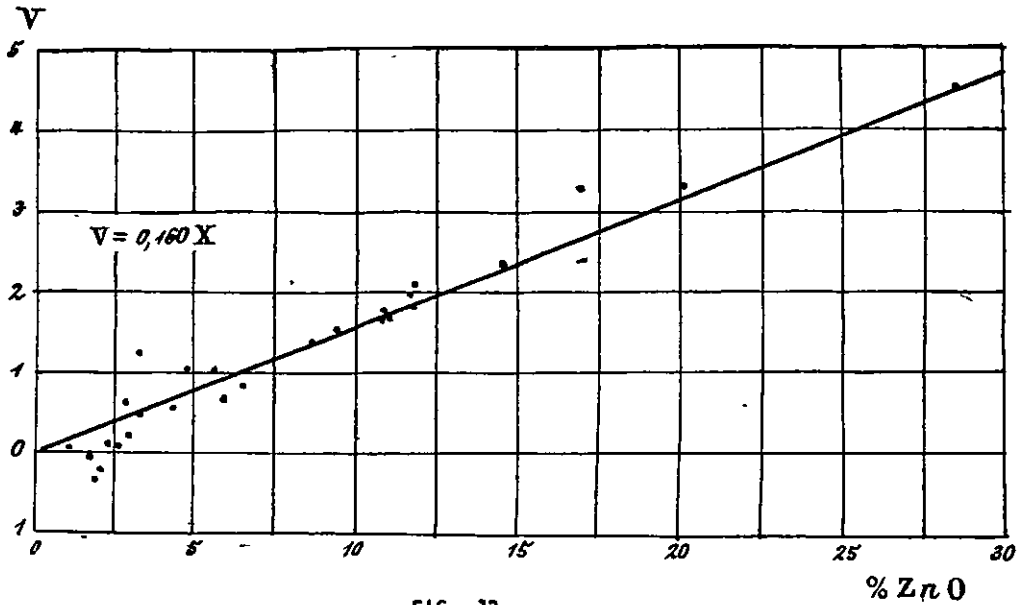


FIG. 13.-
ACTION de ZnO

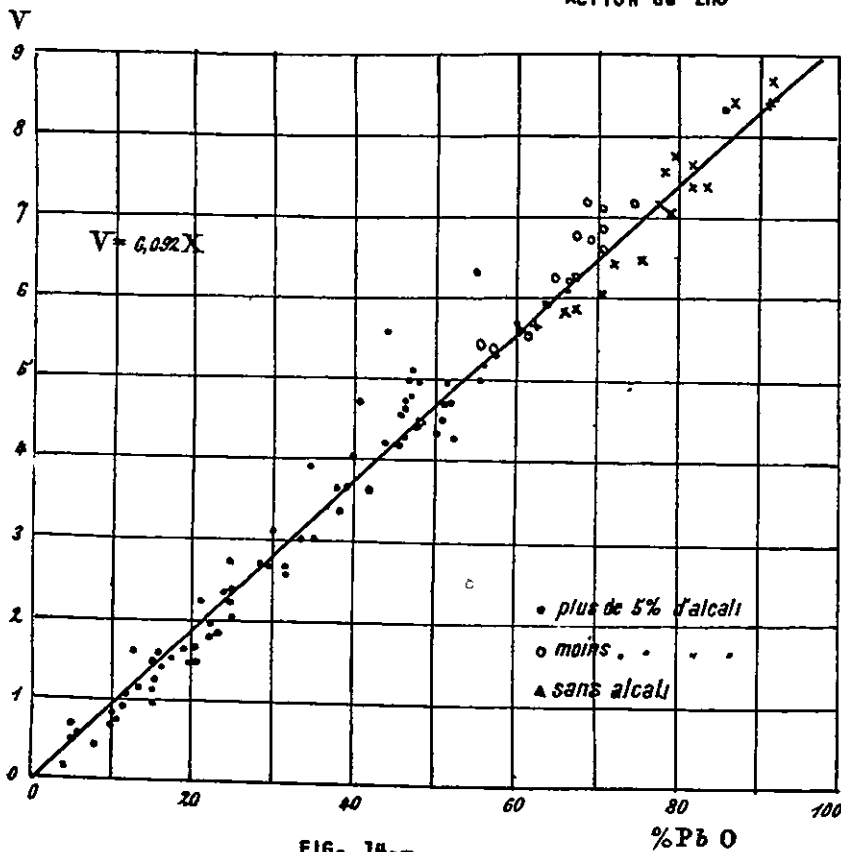


FIG. 14.-
ACTION de PbO

Verres à plus de 5 %
d'alcali :
 $V = 0.085 x + 0.0003 x^2$
Verres à moins de 5 %
d'alcali :
 $V = 0.082 x + 0.0002 x^2$
Verres sans alcali :
 $V = 0.078 x + 0.0002 x^2$

Cependant, il ne nous
a pas semblé que cette
solution soit préférable
à la solution simple
adoptée; elle ne se jus-
tifierait que si la con-
cordance était meilleure.

Action de l'oxyde de
manganèse (fig. 15).-

Calcul d'après 9 ver-
res non analysés de
Kitaigorodski et Ssolomin.
C'est sous réserve donc
que nous proposons la re-
lation linéaire :

$$V = 0.250 x$$

Action de l'alumine (fig. 16).-

66 verres $SiO_2-Al_2O_3-Na_2O$ et 21 verres à la chaux.
Relation linéaire $V = 0.390 x$

Erreur : jusqu'à 1.5 % et dans un cas 2 %.

Action de l'oxyde de fer (fig.17).--

10 verres d'English, Howes, Turner et Winks, contenant une grande partie du fer sous la forme ferrique et une petite partie sous la forme ferreuse. Nous avons transformé le tout en $Fe^{2+}O^{3-}$, malgré les légères variations du rapport $FeO : Fe^{2+}O^{3-}$ (de 0.10 à 0.25).

Relation parabolique : $V = 0.136 x + 0.004 x^2$
 Ecart maximum : 0.75 %.

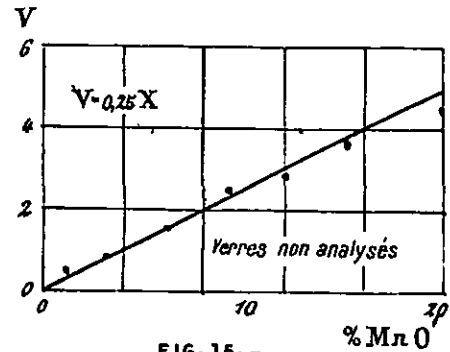


FIG. 15.- ACTION de MnO

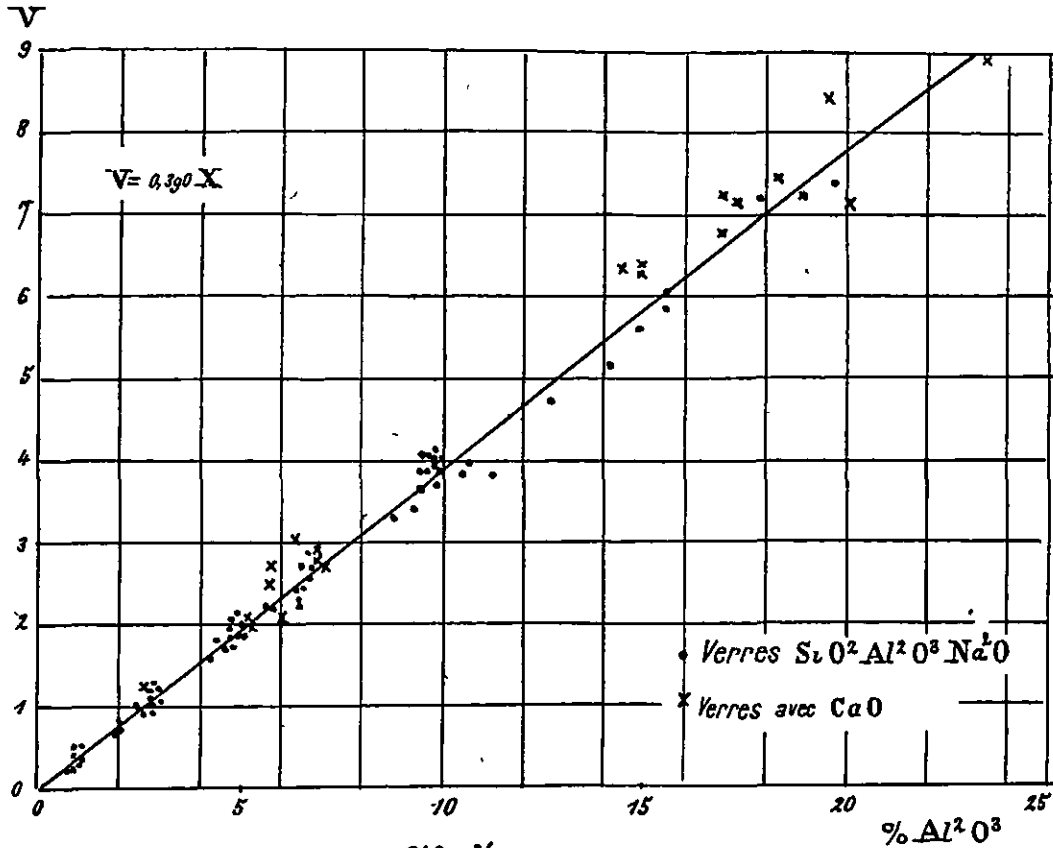


FIG. 16.- ACTION d' Al²O³

Action de l'oxyde de bismuth (fig.18).--

11 verres de Riegel et Sharp.

Relation linéaire : $-V = 0.096 x$

Erreur : 2 % pour un verre, 1 % au maximum pour les autres.

Action de l'anhydride borique (fig.19).--

9 verres $B^{2+}O^{3-}-Na^{2+}O$, 8 verres $SiO^{2-}-B^{2+}O^{3-}$, 40 verres $SiO^{2-} B^{2+}O^{3-}-R^{2+}O$ et 21 verres $SiO^{2-}-B^{2+}O^{3-}-MO-R^{2+}O$.

La relation linéaire : $V = 0.550 x$ ($35 \leq x \leq 100$) convient parfaitement à la série $SiO^{2-}-B^{2+}O^{3-}$; par contre les borates de soude satisfont plutôt à la formule parabolique

$$V = 0.290 x + 0.0026 x^2 \quad (70 \leq x \leq 100)$$

Pour les verres du type $SiO^{2-}-B^{2+}O^{3-}-MO-R^{2+}O$, il faut admettre une troisième formule

$$V = 0.390 x + 0.0016 x^2 \quad (x \leq 40).$$

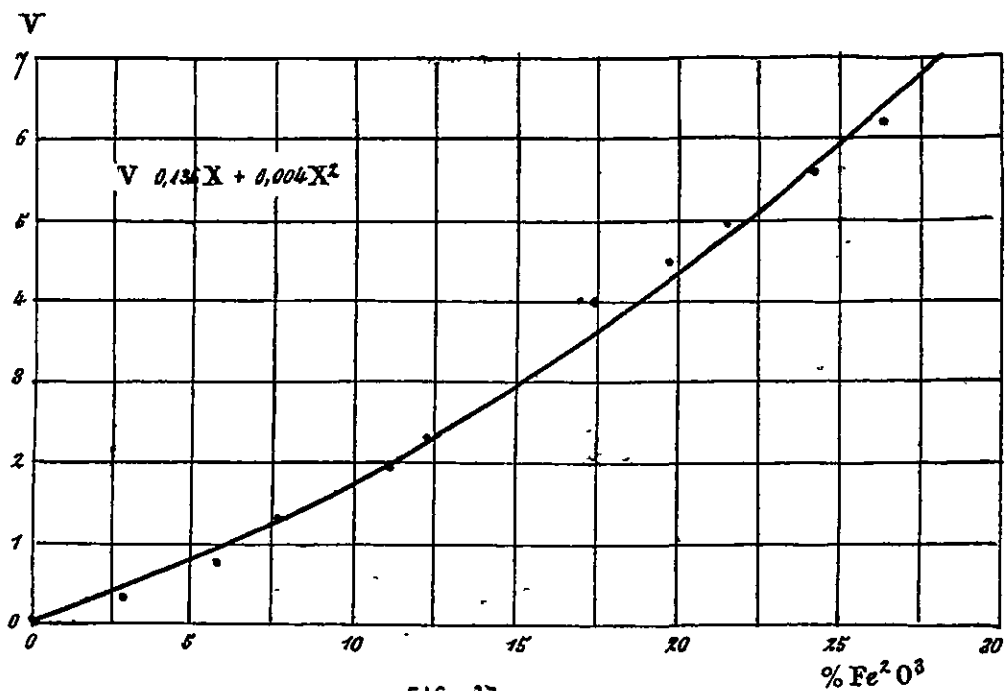


FIG. 17.-
ACTION de Fe²O₃ + FeO calculé en Fe²O₃.

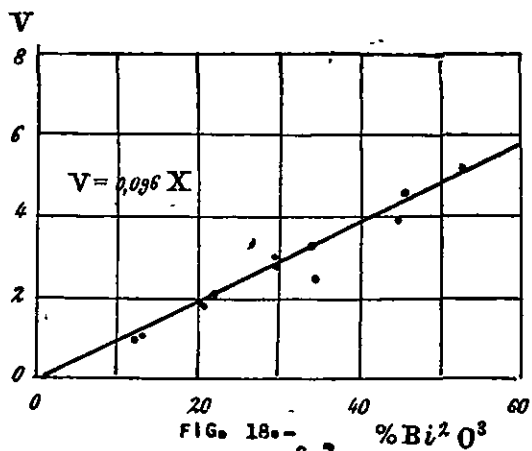


FIG. 18.-
ACTION de Bi²O₃

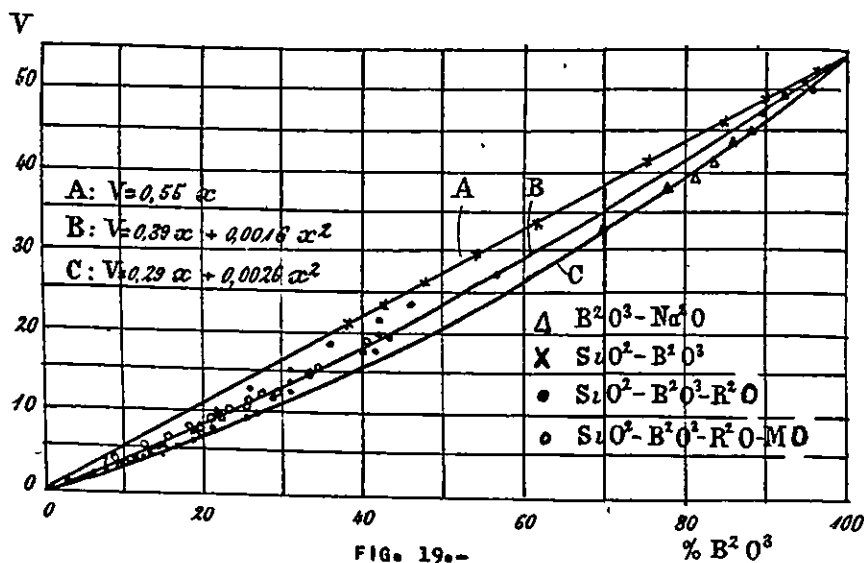


FIG. 19.-
ACTION de B²O₃

GILARD et DUBRUL. - CALCUL DES PROPRIETES PHYSIQUES DU VERRE

Enfin, les compositions $SiO_2-B_2O_3-R_2O$ apportent une sérieuse difficulté : aux faibles teneurs en B_2O_3 ($x < 30$), elles admettent assez bien la formule des borates, tandis qu'aux fortes teneurs ($30 < x < 90$), la formule des verres complexes apparaît la meilleure, encore que la dispersion soit forte dans cette région. Il ne paraît actuellement pas possible de calculer avec quelque précision la densité des verres de ce type, dont il sera nécessaire de continuer l'étude de façon systématique.

Pour les verres industriels, l'emploi de la formule indiquée pour les verres complexes peut donner une approximation de moins de 2 %, ce qui doit être considéré comme satisfaisant.

Action du titane (fig. 20).-

6 verres de Turner et de ses collaborateurs.
Relation parabolique : $V = 0.150 x + 0.007 x^2$
Ecart maximum : 0.3 %.

Action de la zircone (fig. 21).-

21 verres, dont 5 contenant de la magnésie.
Relation parabolique : $V = 0.150 x + 0.0025 x^2$
Ecart maximum : 1 %.

Action de l'oxyde de germanium.-

Il est difficile de déduire des valeurs données par Dennis et Laubengayer pour GeO_2 vitreux et 4 verres au germanium une formule pour l'influence de cet anhydride. La relation $V = 0.215 x + 0.0006 x^2$ pourrait être admise provisoirement.

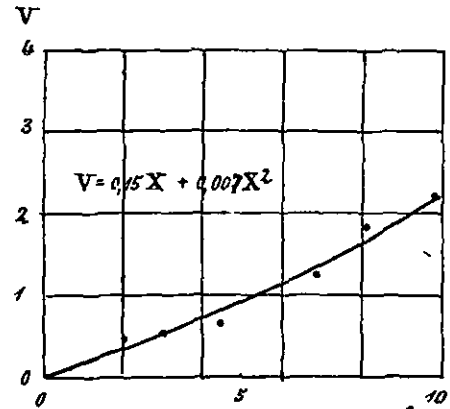


FIG. 20.- ACTION de TiO_2

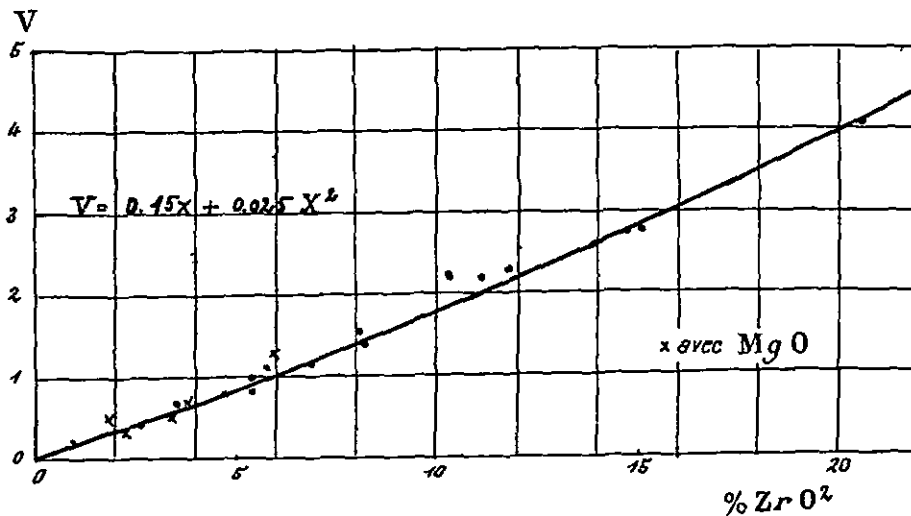


FIG. 21.- ACTION de ZrO_2

CONCLUSIONS

La densité des verres peut être déterminée avec une précision généralement satisfaisante par des formules paraboliques sous la forme

$$\frac{\sum x}{d} = \sum (ax + bx^2)$$

Nous avons rassemblé dans le *tableau ci-dessous* les coefficients indiqués précédemment, et le volume spécifique des oxydes libres (multiplié par 100), ceux-ci étant pris à l'état vitreux lorsqu'ils peuvent s'obtenir tels.

L'examen de ce tableau ne montre aucune relation nette du coefficient initial avec la situation dans la classification de Mendéléev, pas plus qu'avec le poids moléculaire et même avec le volume spécifique de l'oxyde libre.

Nous attirerons l'attention sur quelques particularités qui intéressent tout particulièrement la constitution du verre.

Les mesures de densité semblent indiquer pour les verres au bore et pour les verres calco-sodiques la possibilité de divers modes de liaison, ce qui concorde fort bien avec les observations déjà faites à propos de la dilatation.

L'absence ou la rareté de l'alcali dans les verres à la chaux semble résulter en un volume spécifique et une dilatation plus faibles que la normale. L'effet est spécialement bien marqué dans le volume spécifique de ces verres. Cependant le diagramme $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ (*fig. 4*) ne permet aucune modification du coefficient relatif à Na_2O . Il faut donc admettre que les silicates calciques purs seraient plus denses et moins dilatables que les silicates calco-sodiques et que ceux-ci deviennent d'autant moins denses et plus dilatables qu'ils contiennent plus de soude.

Les effets sont plus complexes encore, semble-t-il, dans les verres au bore, pour lesquels il faudra de nouvelles données avant d'émettre des conclusions précises.

GILARD et DUBRUL.- CALCUL DES PROPRIETES PHYSIQUES DU VERRE -

Oxydes	Formule	Limites d'application	Erreur	v oxyde	Poids moléculaire
Li ² O	0.320 x	x < 15	0.5 %	49.5	29.88
Na ² O	$\begin{cases} 0.286 x \\ 0.286 x + 0.0022 (x-20)^2 \end{cases}$	$\begin{cases} x < 20 \\ 20 < x < 50 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.4 \% \\ 0.4 \% \end{cases}$	35.7	62.0
K ² O	0.333 x	x < 30	1.5 %	37.6	94.2
Rb ² O	0.225 x	x < 15	0.5 %		186.9
BaO	0.195 x + 0.009 x ²	x < 15	1 %	34.7 à 33.2	25.02
MgO	0.250 x + 0.004 x ²	x < 15	0.5 %	28.6	40.32
CaO	$\begin{cases} 0.175 x + 0.002 x^2 \\ 0.200 x + 0.004 x^2 \end{cases}$	$\begin{cases} x < 40, \text{ Na}^{20} < 20 \\ x < 25, \text{ Na}^{20} > 20 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \% \\ 1 \% \end{cases}$	32.3	56.08
BaO	0.100 x + 0.001 x ²	x < 40	1.5 %	20.0	153.36
ZnO	0.160 x	x < 30	1 %	17.7	81.38
PbO	0.092 x	x < 80	1.5 %	10.8	223.22
MnO	0.250 x	x < 20 (sous réserve)		21.0	70.93
B ² O ³	$\begin{cases} 0.550 x \\ 0.390 x + 0.0016 x^2 \\ 0.290 x + 0.0026 x^2 \end{cases}$	$\begin{cases} 35 < x < 100, \text{ série SiO}_2\text{-B}^{203} \\ 70 < x < 100, \text{ série B}^{203}\text{-Na}^{20} \text{ et} \\ x < 30, \text{ série SiO}_2\text{-B}^{203}\text{-Na}^{20} \\ x < 40, \text{ verres complexes} \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \% \\ 2 \% \\ 2 \% \end{cases}$	55.0	69.64
Al ² O ³	0.390 x	x < 25	1.5 %	26.0	101.94
Bi ² O ³	0.096 x	x < 55	1 %	11.3	466.0
Fe ² O ³	0.136 x + 0.004 x ²	x < 30	0.75 %	20.4 à 19.3	159.68
SiO ²	0.454 x	x = 0-100		45.4	60.06
GeO ²	0.215 x + 0.0006 x ²	60 < x < 100		27.5	104.60
TiO ²	0.150 x + 0.007 x ²	x < 10	0.3 %	23.3	79.90
ZrO ²	0.150 x + 0.0025 x ²	x < 20	1 %	17.5	123.22