

Chapitre I

CLASSIFICATION DES VERRES

I-1- VERRES NATURELS

Les verres naturels sont formés dans la nature soit par des processus qui engendrant une élévation de température suivie d'un refroidissement brutal soit rarement, par des processus biologiques:

* Formation des verres volcaniques

La vitrification naturelle se produit en général lorsque la lave éjectée par les volcans arrive à la surface de la croûte terrestre et subit refroidissement brutal ou trempe rapide.

Parmi les roches éruptives qui peuvent contenir des proportions plus ou moins élevées de phases vitreuses on trouve les obsidiennes qui sont des verres naturels avec une composition voisine de celle des verres industriels courants. Les obsidiennes sont colorées en noir, gris, ou brun rouge, à cause des impuretés (Fe, Mn, etc.) qu'elles renferment. Elles contiennent moins de 3% d'eau.

Les obsidiennes sont saturées de gaz volcaniques qu'elles ont retenus en solution au cours de la trempe. Par chauffage vers 900°-1000° elles perdent ce contenu gazeux ce qui entraîne en même temps un gonflement du produit avec formation d'une roche spongieuse, la pierre ponce.

Les pechstein sont colorés en noir, bleu, vert ou rouge et contiennent plus de 3% d'eau. Les pechstein perdent leur eau vers 200°-300°C; on suppose qu'ils ont été formés par hydratation des obsidiennes. Du fait de leur refroidissement rapide, les verres volcaniques présentent souvent des tensions internes, ce qui les rend biréfringents. Lorsque ces contraintes se relâchent il peut y avoir formation d'inclusions sphériques à couches multiples imbriquées (roches perlitiques).

Les obsidiennes et les pechstein contiennent presque toujours des inclusions cristallines microscopiques (feldspaths, pyroxènes ou mica). On trouve ces verres naturels aux îles Lipari, en Islande, au Japon, aux îles Hawaï. Dans cette dernière station l'obsidienne est souvent présente sous forme de fibres (laine de verre) étirés au cours de l'éjection de la lave.

* Formation des verres par ondes de choc

A la suite des ondes de choc puissantes, par exemple les impacts de météorites l'énergie cinétique du projectile se trouve partiellement convertie en chaleur qui conduit à la fusion de la roche au point d'impact; le refroidissement brutal qui suit donne lieu à la formation de verres appelés tectiles.

Il est probable que les blocs de verre de silice pratiquement pur que l'on trouve dans le désert de Libye proviennent des impacts météoritiques.

Les mêmes processus se produisent hors de l'environnement terrestre. La mission Appollo a révélé que la surface de la lune contient une proportion importante de verres sous forme de billes minuscules formées par fusion des roches lunaires sous impact météoritique suivi de refroidissement rapide. Les météorites récoltés sur terre contiennent parfois des particules vitreuses.

* **Processus biologiques**

Des processus biologiques peuvent exceptionnellement conduire à la formation de verres; par exemple le squelette de certaines éponges abyssales est formé par une baguette de silice vitreuse massive.

En dehors des cas précédents tous les verres sont essentiellement des matériaux produits artificiellement.

I-2- VERRES ARTIFICIELS

Les substances qui peuvent former des verres sont très variées. Certains de ces verres ont acquis une importance pratique: les verres inorganiques à base d'oxydes, surtout les silicates sont les plus importants.

I-2-1- Verres d'oxydes

a) **Verres à un composant** (formateur de réseau)

* **SiO₂**

La silice est le formateur de verre par excellence. La silice vitreuse appelée aussi improprement «quartz fondu» est un verre type dont la structure est à base de tétraèdres (SiO₄) formant un réseau tridimensionnel désordonné.

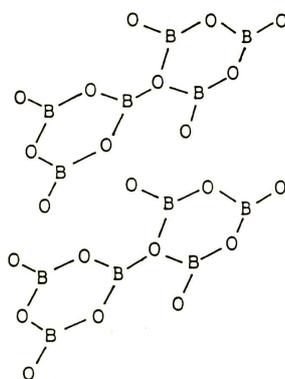
L'importance technique du verre de silice est dû à son excellente résistance aux agents chimiques (sauf HF et les alcalis) et de son faible coefficient de dilatation ($0,5 \times 10^{-6}$) qui lui confère une très bonne tenue au choc thermique.

La silice possède une bonne transparence dans l'ultraviolet: elle est utilisée pour les enveloppes de lampes à vapeur de mercure. Ses propriétés optiques dépendent des impuretés (OH⁻), ions alcalins, ions de métaux de transition, Al³⁺ et Ge⁴⁺, ces derniers pouvant introduire des centres de couleur.

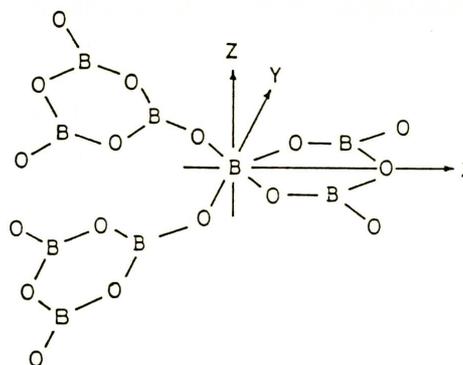
La silice peut être obtenue de différentes manières: par fusion du quartz, par hydrolyse de SiCl₄ en phase vapeur. Les différentes variétés commerciales se distinguent surtout par leur contenu en eau et le taux des impuretés. Pour des applications spéciales (fibres optiques) des silices hyper pures sont fabriquées.

* B_2O_3

L'anhydride borique est un oxyde qui vitrifie facilement. L'obtention de la forme cristallisée est très difficile. La structure du verre de B_2O_3 est un empilement imparfait de cycles boroxols dans lesquels le bore est tricoordonné (BO_3).



2D



3D

Cycles « boroxol »

Passage 2D → 3D par introduction d'oxydes modificateurs dans la matrice B_2O_3

B_2O_3 étant hygroscopique, il n'est jamais utilisé seul dans la pratique. Il fait partie de la composition de nombreux verres industriels.

* P_2O_5

L'anhydride phosphorique vitreux n'a pas de résistance hygroscopique suffisante pour être utilisé seul. Sa structure est à base de tétraèdres (PO_4) distordus, l'une des quatre liaisons étant double, seules 3 liaisons participent à la formation du réseau.

* GeO_2

L'oxyde de germanium forme un verre isostructural de la silice, il est à base de tétraèdres (GeO_4) et a une importance surtout d'ordre fondamental.

b) Verres à plusieurs formateurs

Des verres binaires $SiO_2-B_2O_3$; SiO_2-GeO_2 ; $SiO_2-P_2O_5$ et SiO_2-TiO_2 ont été préparés, soit par fusion directe soit par hydrolyse en phase vapeur des halogénures correspondants.

Ces verres ont été développés pour la technologie des conducteurs optiques (photoniques) où il est nécessaire de disposer de verres extrêmement purs dont l'indice de réfraction encadre celui de la silice vitreuse.

Certains verres de la série SiO_2-TiO_2 possèdent un coefficient de dilatation voisin de zéro; ils trouvent une application dans la confection des miroirs de télescopes rigides et thermiquement stables.

c) Verres formés à base de formateurs et d'autres oxydes

Ce groupe rassemble la grande majorité des verres d'oxydes usuels. L'adjonction d'autres oxydes permet de modifier dans de larges domaines les propriétés des verres résultants.

Les verres technologiques ont un nombre de composants important souvent compris entre 10 et 20 (ces composants peuvent être intentionnels ou provenir des impuretés). Les verres modèles à 2, 3, 4, etc..., composants sont préparés dans un but de simplification et de possibilité d'interprétation pour être étudiés.

Par exemple les différents binaires $\text{SiO}_2\text{-X}_2\text{O}$ ou $\text{SiO}_2\text{-RO}$ (X: alcalin ; R: alcalinoterreux) sont étudiés systématiquement pour tenter d'élucider l'influence des différents oxydes.

De même l'étude du diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ permet d'obtenir des renseignements précieux sur les verres industriels silico-sodo-calciques qui en dérivent par adjonction de nombreux composants secondaires.

Les différents verres sont classés suivant le ou les formateurs principaux: verres de silicates, borates, germanates, borosilicates (ou silicoborates), boroaluminates, etc...

De manière qualitative ces oxydes sont différenciés par leurs influences sur les propriétés des verres dans la composition desquels ils entrent:

* Oxydes formateurs de réseau

SiO_2 diminue le coefficient de dilatation thermique et donc améliore la tenue au choc thermique. Il élève la température d'élaboration et améliore la tenue mécanique.

B_2O_3 (en proportion inférieure à 15%) diminue le coefficient de dilatation thermique. Il diminue la viscosité η aux températures élevées et la fait augmenter aux basses températures: le verre devient plus «court». Il améliore la résistance mécanique à l'abrasion.

P_2O_5 augmente la transparence dans l'ultraviolet et l'abaisse dans l'infrarouge. Il diminue la résistance chimique du verre.

* Oxydes modificateurs de réseau

La propriété générale des oxydes modificateurs qui dépolymérisent le réseau des oxydes formateurs permet de les employer comme flux qui abaisse la température d'élaboration élevée de la silice pure (~ 1800°C).

Na_2O est l'oxyde le plus employé, son introduction abaisse la viscosité, augmente le coefficient de dilatation et la conductivité électrique. Il diminue la résistance chimique: les verres $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ sont solubles dans l'eau.

Li₂O est le « flux » le plus actif; il augmente l'aptitude à la dévitrification en diminuant la viscosité η .

K₂O est le «flux» qui agit sur η en allongeant les verres.

CaO est un ingrédient essentiel des verres industriels, il améliore la résistance chimique des verres (SiO₂-Na₂O) en diminuant fortement leur solubilité.

MgO (<4%) améliore les caractéristiques de viscosité des verres vers 800°C: le verre devient plus «long».

BaO agit de manière semblable à CaO, en outre il élève l'indice de réfraction du verre, d'où son application dans les verres d'optique (crown au baryum).

* Oxydes intermédiaires

Al₂O₃ « allonge » le verre, c'est à dire augmente l'intervalle de travail, améliore la résistance mécanique et chimique, augmente le coefficient de diffusion des ions alcalins (d'où son emploi dans les verres pour trempe chimique) et diminue la tendance à la démixtion.

ZnO augmente la dureté des verres de silicates.

PbO augmente l'indice de réfraction (utilisation dans le verre dit «cristal») et la résistivité électrique. A forte teneur (40-80) % il sert dans les verres protecteurs contre les rayons X. Il diminue T_g, et favorise la séparation des phases: d'où son emploi comme opacifiant dans certains émaux.

CdO à forte teneur (30-60) % entre dans la composition des verres protecteurs contre les neutrons thermiques.

TiO₂ augmente l'indice de réfraction, favorise la séparation de phases (utilisation dans les vitrocéramiques) et améliore la résistance aux acides.

ZrO₂ agit comme TiO₂, il favorise la dévitrification et la séparation de phases.

Les oxydes de métaux de transition et de terres rares sont utilisés dans les verres de couleur (verres d'art et verres d'optique spéciaux).

d) Composition et applications de quelques verres d'oxydes

Les verres de silicates sont les plus importants; ils constituent la majorité des verres pour les applications usuelles (bâtiment, transports, éclairage...). Le **tableau I-1**, contient les compositions moyennes de quelques types de verres courants.

Les verres à base de borates ont un intérêt théorique: ils ont fait l'objet de très nombreux travaux à cause de leur température d'élaboration moins élevée que celle des silicates, ce qui les rend plus accessibles à de nombreuses techniques expérimentales.

Tableau I-1- Composition (en % pondéral) de quelques verres industriels

	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 et à vitre	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			
- Borosilicate (Pyrex)	80,6	12,6	2,2		4,2		0,1		0,05			0,05
- Aluminosilicate (fibres)	54,6	8,0	14,8		0,6	0,6	17,4		4,5			
- Verre «cristal»	55,5					11,0				33		
- Verre d'optique (flint lourd)	28				1	1				70		
- Verre pour lampes à sodium		36	27					27	10			
- Verre protection contre radiations	29							9		62		
- Verre résistant à HF			18	72							10	

Les verres de borosilicates du système SiO₂-B₂O₃-Na₂O sont employés principalement en chimie (Pyrex, Vycor) à cause de leur bonne résistance chimique et de leur faible coefficient de dilatation (résistance au choc thermique).

Les boroaluminates du système CaO-B₂O₃-Al₂O₃ verres «Cabal» sans ions alcalins possèdent une résistivité élevée et trouvent des applications en électrotechnique.

Les verres à base de phosphates seuls, n'ont pas d'application pratique mais ont été très étudiés par chromatographie, cette technique permettant la séparation et l'analyse des divers anions constituant le réseau.

Les verres de germanates ont surtout un intérêt théorique, ils ont une structure similaire à celle des silicates et sont étudiés parallèlement.

Les verres de vanadates ont des propriétés semi-conductrices. Les verres de titanates, molybdates ont un intérêt académique.

Les verres tellurites et les verres d'aluminates ont des propriétés de transmission dans l'IR intéressantes.

La structure de ces différents verres est inconnue dans le détail, les diverses méthodes d'analyse connues ne permettent qu'une vue fragmentaire. L'association de plusieurs techniques est nécessaire pour faire une approche structurale et identifier les groupements chimiques présents.

La distribution des cations modificateurs dans les interstices du réseau formateur n'est pas bien connue. Cependant des renseignements indiquent qu'elle n'est pas aléatoire. Des études par diverses méthodes employant des sondes permettent de déterminer la coordinence des cations.

I-2-2- Verres d'halogénures

Le fluorure de beryllium BeF_2 est un «formateur» de réseau isostructural affaibli de la silice, la structure est formée de tétraèdres (BeF_4).

Le verre de BeF_2 et les fluoroberyllates, isostructuraux des silicates ont eu un intérêt théorique. Ils ont pris ensuite une grande importance pour leurs propriétés optiques exceptionnelles qui en ont fait de très bons candidats comme matériaux pour lasers de grande puissance envisagés notamment pour la fusion thermonucléaire.

Les verres de fluorozirconates ont des propriétés optiques intéressantes.

Les verres HF-RF_n ou R est un élément de valence 2 ou 3 ont un intérêt théorique.

Des verres mixtes oxy-fluorés tels les fluoroborates et fluorophosphates ont été préparés pour leurs propriétés optiques.

I-2-3- Verres de chalcogénures

Les verres de ce groupe sont basés sur les éléments du VI^{ème} groupe (S, Se, Te) pouvant être associés aux éléments du IV^{ème} groupe (Si, Ge) ou V^{ème} groupe (P, As).

Ces verres qui ne contiennent pas d'oxygène sont intéressants par leurs propriétés optiques de transmission dans l'infrarouge.

Les éléments plus légers de chaque groupe (X) ont des structures cristallines dans lesquelles un atome possède une coordinence 8-X: ainsi Si et Ge ont la coordinence 4; P et As la coordinence 3; S et Se la coordinence 2. Pour tous ces éléments la structure est caractérisée par des liaisons à caractère covalent prédominant.

Le caractère métallique apparaît progressivement lorsque le numéro atomique augmente avec passage vers des structures caractérisées par des coordinences plus élevées.

S et Se seuls forment des verres constitués par un mélange de cycles et de chaînes polymères. L'introduction de traces d'halogénures (par exemple l'iode) diminue la longueur des chaînes en provoquant leur rupture. Le phosphore exerce un effet opposé.

Se vitreux possède des propriétés de photoconductivité: il est utilisé dans les dispositifs de photocopie (xérographie).

On obtient des verres thermiquement plus stables avec une gamme de propriétés plus étendue par combinaison avec les éléments du IV^{ème} et du V^{ème} groupe. Les concepts de formateurs et de modificateurs de réseau développés pour les verres d'oxydes ne semblent pas applicables aux verres de chalcogénures complexes, la rupture des ponts n'a pas toujours lieu et la structure de ces verres est considérée comme des copolymères des éléments constituants.

As_2S_3 vitreux possède une bonne transmission dans l'infrarouge jusqu'à 12μ et une bonne stabilité chimique. Il fait l'objet de production industrielle.

Les verres binaires As-S de compositions $As/S < 2/3$ (entre S et As_2S_3) peuvent être considérés comme des copolymères de groupements As_2S_3 , de cycles S_8 et de chaînes S_∞ . Pour des proportions $As/S > 2/3$ (entre As_2S_3 et As) des groupements As_4S_4 peuvent interrompre le réseau de As_2S_3 .

Les liaisons entre Ge ou Si et les chalcogénures sont les plus fortes dans les verres correspondants (obtenus dans des limites étendues). Ces verres ont des T_g relativement élevés d'où leur importance technologique.

Les verres Ge-As-Si et Ge-As-Se ont un indice de réfraction élevé et présente de faibles pertes acoustiques: ils sont susceptibles d'applications acousto-optiques comme modulateurs et défecteurs de faisceaux infrarouges.

Le verre $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ a une température de ramollissement élevée ($450^\circ C$) d'où son importance technique pour les fenêtres optiques de guidage des missiles.

Le système Si-As-Te possède un des domaines les plus étendus de formation de verres avec des températures de ramollissement les plus élevées.

D'une manière générale la structure locale des verres de chalcogénures peut être décrite, soit comme un « alliage » désordonné des éléments, soit comme un arrangement d'unités chimiques ordonnées:

- Dans la première hypothèse, pour un système binaire il y aurait un mélange de deux éléments avec la valence correspondant à la règle 8-X: c'est le modèle dit de réseau covalent désordonné.

- La deuxième hypothèse suppose qu'il y a formation de polyèdres de coordination régis par la règle 8-X mais les atomes les plus proches sont différents.

Exemple: Pour le système Ge-Se, le modèle covalent désordonné permet l'existence des liaisons Ge-Ge, Ge-Se et Se-Se pour toutes les compositions, tandis que le modèle chimique ordonné n'admet que des liaisons Ge-Se- et Se-Se pour des compositions riches en Se, les atomes de Ge à coordination 4 formant des ponts entre les chaînes.

I-2-4- Verres métalliques

Les verres métalliques peuvent être classés en deux types principaux :

a) Alliages métal - métalloïde

$(M_1M_2\dots)_{80}(m_1m_2\dots)_{20}$ où M_i est métal de transition: Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn et m_i un métalloïde: Si, Ge, P, C, B. Le rapport 80/20 est approximatif.

b) Alliages métal - métal

Exemples: $Mg_{65}Cu_{35}$, $Au_{55}Cu_{45}$, $Sn_{90}Cu_{10}$, $Zr_{72}Co_{28}$, $Zr_{50}Cu_{50}$

Pr. N. EL JOUHARI

UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL, FACULTE DES SCIENCES, DEPARTEMENT DE CHIMIE
Filière SMC 4, CHIMIE MINERALE APPLIQUEE: «Introduction à la technologie verrière»

Certains verres métalliques obtenus par trempe ultra-rapide d'alliages sont fabriqués industriellement («Metglas» de Allied Chemical). Leur structure est essentiellement de type compact désordonné. Ils possèdent des propriétés mécaniques intéressantes; leur résistance mécanique est plus élevée que celle des phases parentes cristallisées.

Les verres métalliques ont une forte résistance à la corrosion. Leur comportement est soit ferro soit ferrimagnétique. La supraconductivité a été observée dans certains cas avec des températures de transition, soit plus élevées, soit plus basses que pour les phases cristallisées.

L'utilisation de ces verres est limitée car ils ne peuvent être obtenus qu'à l'état de fils ou de rubans. Une vitrification superficielle de tels alliages par laser permet de les utiliser comme revêtement anti-corrosion.

I-3- CLASSIFICATION DES VERRES D'OPTIQUE

Les verres d'optique servent à la formation, au transport d'images et sont utilisés dans la confection de divers dispositifs. Pour ces applications, les verres doivent avoir une homogénéité élevée, un indice de réfraction constant et bien défini (connu avec une très bonne précision).

La variation d'indice dans une pièce ne doit pas dépasser:

- 10^{-4} pour les applications ordinaires,
- 10^{-5} dans les optiques courantes,
- 10^{-6} pour les applications scientifiques ou en astronomie.

Pour les verres industriels ordinaires des variations plus importantes sont tolérées.

L'indice de réfraction n varie avec la longueur d'onde: c'est le phénomène de dispersion (ex: Figure I-2). Dans la pratique, un verre d'optique est identifié par la valeur n_D de l'indice pour la longueur d'onde 586.6nm (raie D jaune du sodium). La dispersion moyenne est caractérisée par le nombre d'Abbe ou constringence:

$$v = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

n_F , n_C sont les indices de réfraction pour les raies de références: F (486.1nm) bleue et C (656.3nm) rouge de l'hydrogène.

Il existe un très grand nombre de verres d'optique: chacun possède un indice n_D différent et une gamme de dispersions variées (Figure I-3).

Les verres avec n élevé et $v < 50$ sont appelés «flints».

Les verres avec n faible et $v > 35$ portent le nom de «crown».

De nombreuses variétés intermédiaires ont été fabriquées et trouvent des applications dans la correction chromatique des objectifs et autres dispositifs optiques.

Rq. La majorité des verres industriels courants sont du type crown.

Les verres «cristal» tendent vers les Flints.

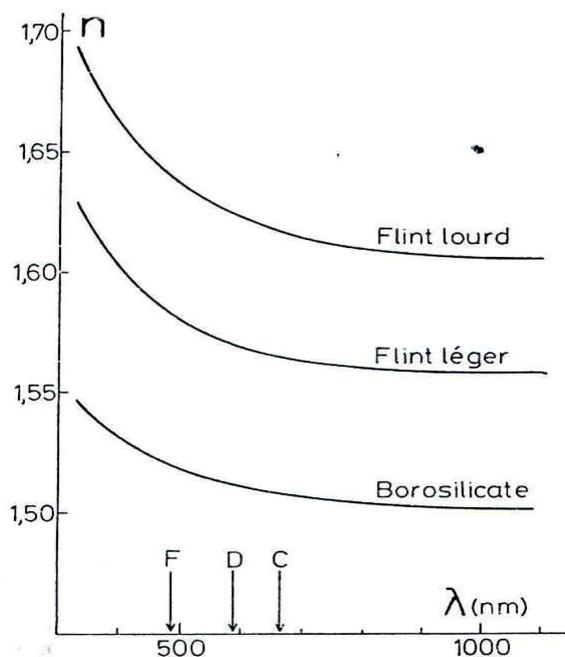


Figure I-2: Courbes de dispersion de quelques verres d'optique courants

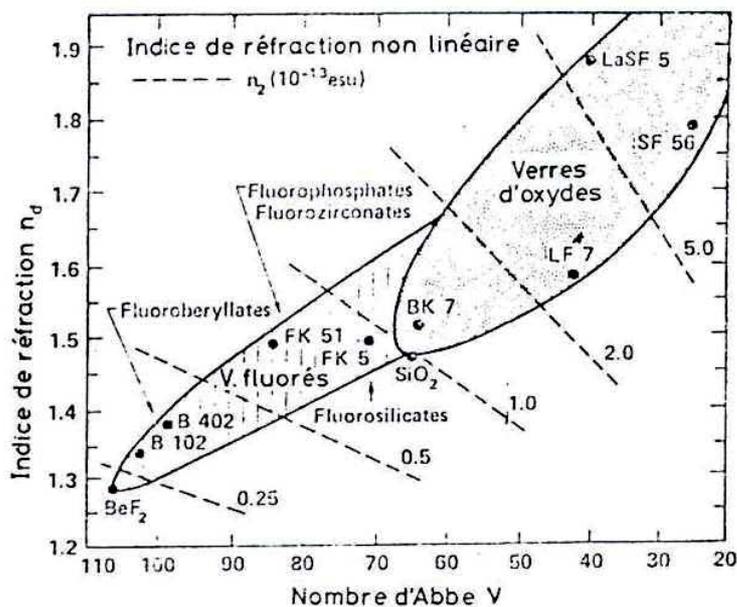


Figure I-3: Régions de verres d'optique connus classés en fonction de leur indice de réfraction et du nombre d'Abbe

I-4- RELATIONS PROPRIETES - COMPOSITION

Du fait de leur structure non cristalline, les verres possèdent un certain nombre de propriétés caractéristiques.

La dépendance de la température est typique; ils ne possèdent pas de point de fusion net, mais par élévation de la température ils se ramollissent progressivement en donnant naissance à un liquide de moins en moins visqueux. Les caractéristiques mécaniques changent progressivement et l'on passe sans discontinuité d'un solide élastique à un liquide visqueux.

Comme les liquides les verres sont isotropes et homogènes (aux séparations de phases près): leur composition peut varier dans des limites étendues.

Ce sont des solides hors équilibre, ils possèdent un excédent énergétique variable, d'où l'importance de l'histoire thermique et des conditions de stabilisation dans la définition précise de certaines propriétés.

Les propriétés sont de deux types:

i) celles qui sont liées à la structure et aux impuretés telles que les propriétés de transport (conductivité électrique, conductivité thermique) et les différentes «pertes» (diélectriques, viscoélastiques).

ii) celles qui dépendent seulement de la composition cad en premier lieu de la nature des atomes et des interactions avec les premiers voisins: par exemple la densité, les constantes élastiques, la chaleur spécifique, la permittivité diélectrique, etc. Ces propriétés sont souvent peu sensibles à l'ordre à longue distance et restent voisines de celles des cristaux de composition analogue.

Pour des propriétés insensibles à la structure, des relations d'additivité ont été proposées. Ces relations traitent le verre comme un mélange de composants qui contribuent indépendamment à la propriété. Cette pratique est courante dans le cas des verres d'oxydes où pour des raisons pratiques on cherche souvent à prévoir par le calcul les propriétés d'un verre complexe à partir de sa composition:

Une propriété X est exprimée par exemple sous la forme: $X = \sum C_i X_i$

C_i : coefficients de pondération qui déterminent la proportion de chaque composant.

X_i : facteurs représentant la contribution d'un composant donné à la propriété X .

On utilise souvent des formules du type: $X = A + \sum C_i X_i$

On utilise aussi des expressions plus compliquées (logarithmiques, etc...).

Le verre ne doit pas être considéré comme un agrégat de ces différents oxydes qui perdent leur individualité lors de la formation du verre mais comme une solution solide complexe.

En réalité de telles expressions ne sont que des formules d'interpolation, les coefficients X_i étant établis à partir de séries importantes de verres. Souvent d'ailleurs la validité des coefficients X_i est limitée à des intervalles bien déterminés ou bien subordonnée à une classe de verres déterminée (par exemple les borosilicates ou les verres contenant PbO , etc...).

Tableau I-2– Exemple de facteurs X_i pour le calcul des propriétés de verres d’oxydes à partir de la composition

Oxyde	Volume spécifique: v $10^6(\text{m}^3 \text{kg}^{-1})$	Coefficient de dilatation linéaire α $10^8 (\text{K}^{-1})$	Module d’Young E $10^{-8} (\text{Nm}^2)$	Capacité calorifique C_p $(\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1})$	Conductivité thermique K_T $10^3(\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1})$
SiO ₂	4,35	2,67	7,0	8,00	12,85
B ₂ O ₃	5,26	0,33	-	9,51	6,66
P ₂ O ₅	3,92	6,67	-	7,96	-
Li ₂ O	-	6,67	-	-	-
Na ₂ O	3,85	33,3	6,1	11,2	5,40
K ₂ O	3,57	28,33	4,0	7,78	2,44
MgO	2,63	0,33	4,0	10,21	24,79
CaO	3,03	16,67	7,0	7,96	13,27
BaO	1,43	10,0	7,0	2,81	1,93
Al ₂ O ₃	2,44	16,67	18,0	8,68	15,57
TiO ₂	-	13,67	-	-	-
ZnO	1,69	6,00	5,2	5,22	8,46
PbO	1,04	13,0	4,6	2,14	3,18