



Archeologické sklo

Dana Rohanová

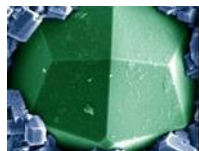
Ústav skla a keramiky

Vysoká škola chemicko-technologická

Praha

Obsah přednášky

- Pojem sklo
- České draselné sklo
- ✓ Typologie
- ✓ Chemické složení
- Koroze skla, projevy, mechanismy
- Zacházení se sklem při vyzvedávání ze země
- Čištění skla
- Konzervování a restaurování skla



Ústav skla a keramiky

➤ Více než **stoletá** tradice výuky

Laboratoř chemie skla

- **Koroze křemičitých skel vodnými roztoky**

Kinetika a mechanismy koroze skel

Matematické modely koroze skel

Historické a archeologické skla, konzervování - restaurování

- **Bioaktivní materiály**

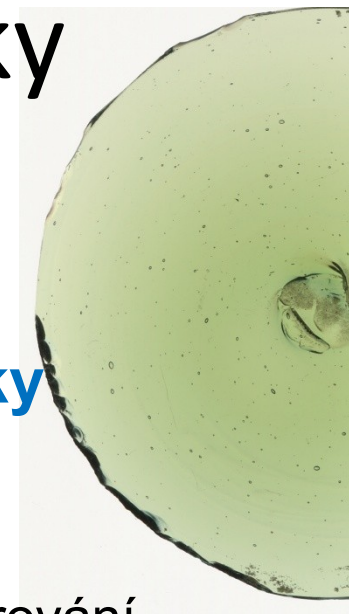
Interakce bioaktivních materiálů se simulovanou tělní tekutinou

Vývoj materiálů pro dentální a ortopedické aplikace

Kinetika tvorby bioaktivních vrstev

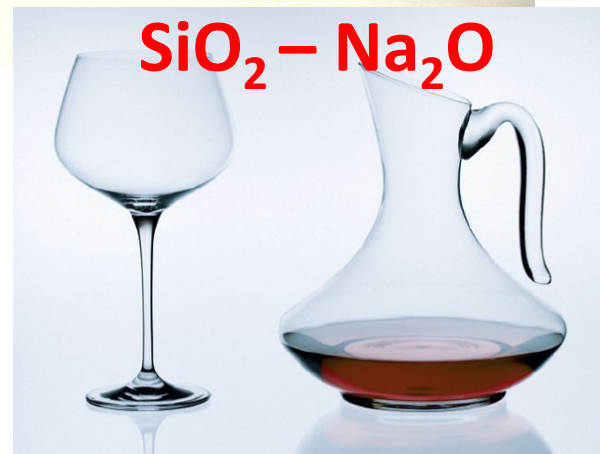
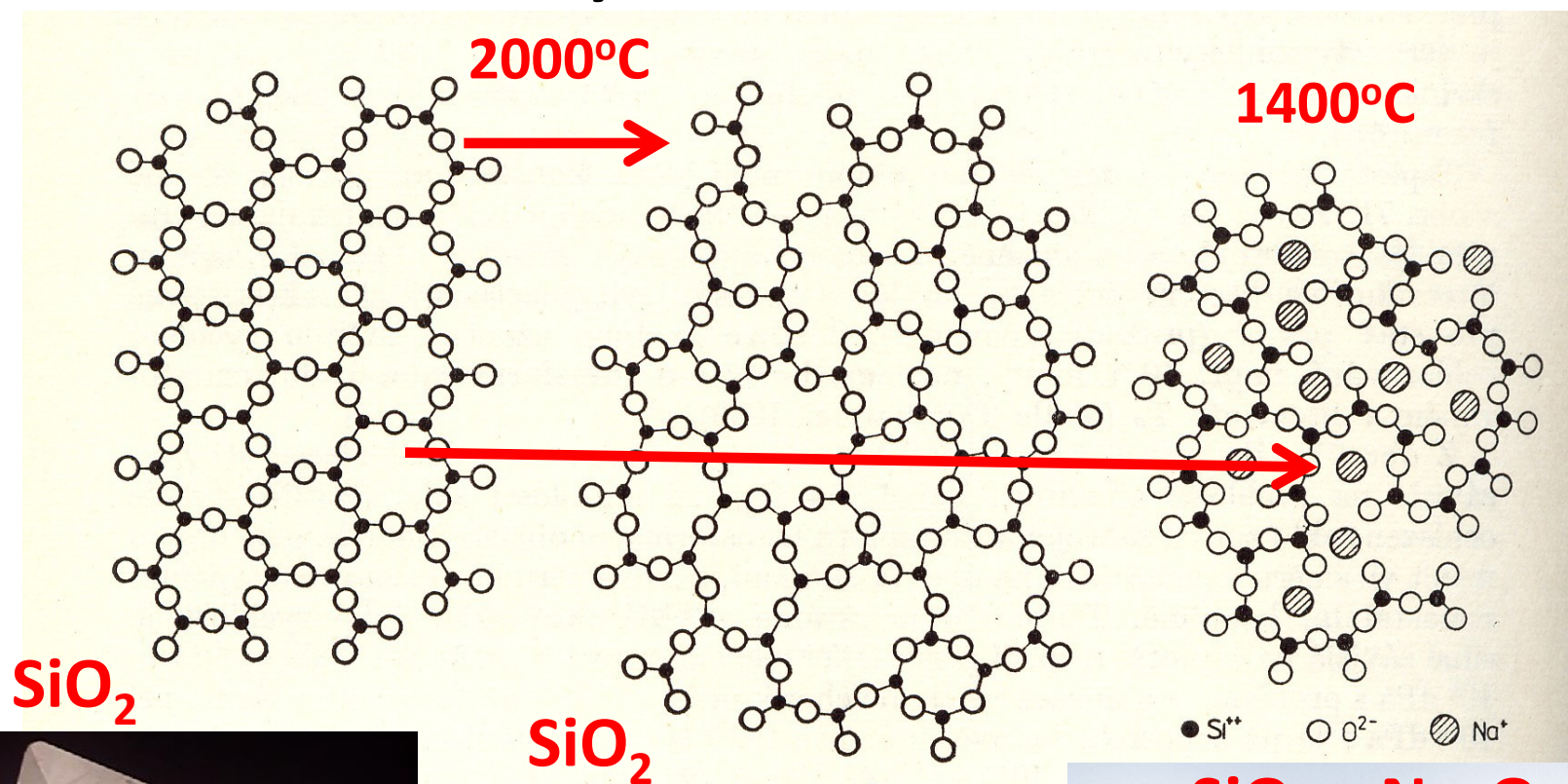
- **Funkční vrstvy na sklech**

Příprava tenkých vrstev metodou sol-gel



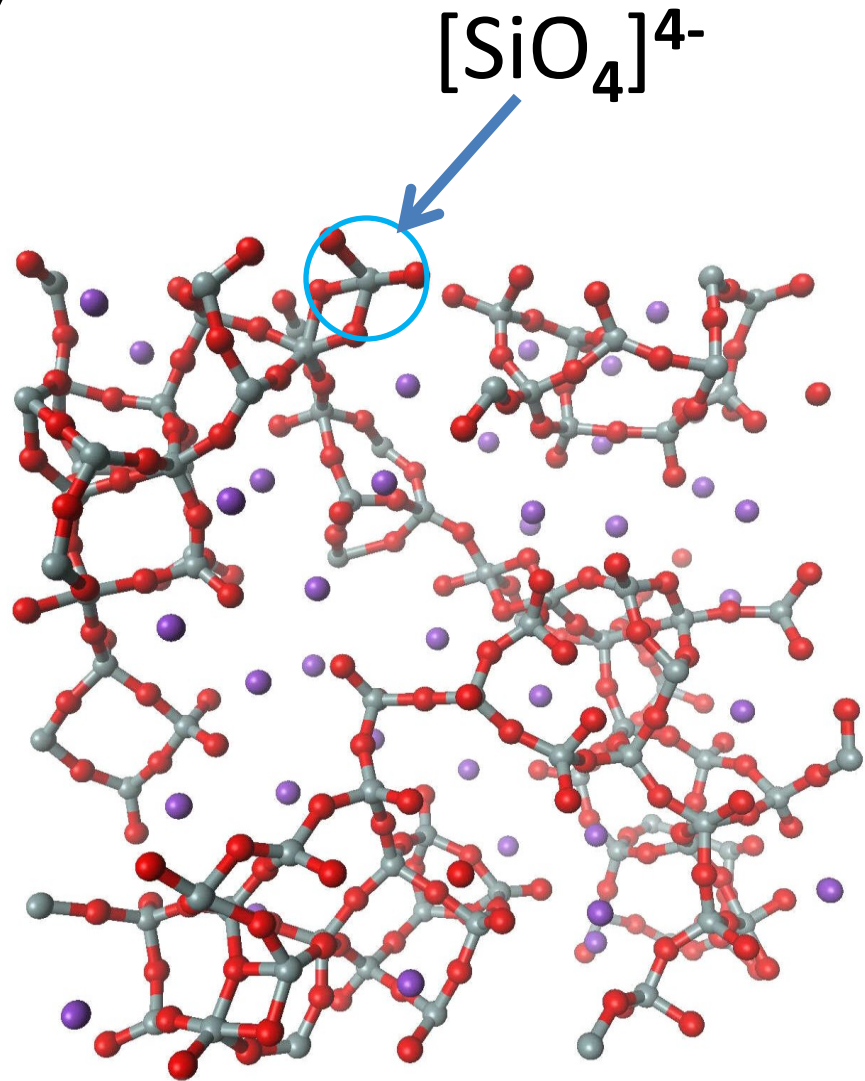


Od krystalu ke sklu



Pojem „sklo“

- základní stavební jednotka – tetraeder $[\text{SiO}_4]^{4-}$
- sklo je nekrytalické – tzv „amorfní“ s neuspořádanou strukturou

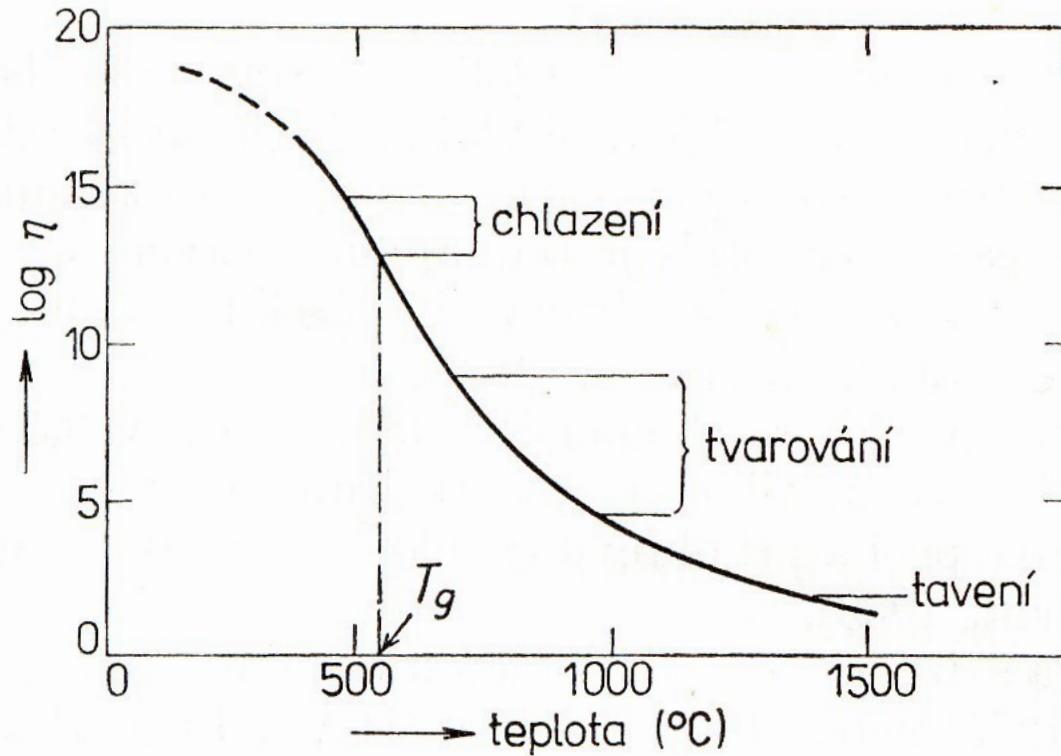




Suroviny k výrobě skla

- **Sklotvorné:** SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3
- **modifikátory** Na_2O , K_2O , CaO , MgO
jejich přidavkem **klesá teplota tavení** ale také
klesá chemická odolnost skla
- Funkce dalších složek:
 - **čeřiva** (As_2O_5 , Sb_2O_5 , Na_2SO_4)
 - **barviva** (Fe_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 , CuO , Co_2O_3)
 - **odbarviva** (MnO_2 , Se , As_2O_3)
$$\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$$

Viskozitní křivka skla



1 dPa.s (1 poise)

T_g – transformační teplota

Důležité pojmy

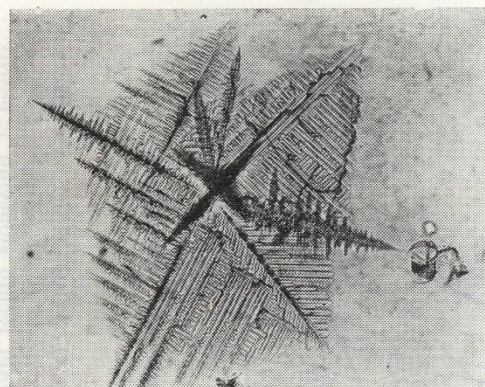
- Viskozita η (dPa.s) míra platičnosti skloviny a její schopnosti téci nad T_g , odpor proti tečení (u skel významná od 10^2 do 10^{14} dPa.s),
- T_g – transformační teplota (interval) přeměna ze stavu přechlazené kapaliny do stavu skelného (na rozdíl od bodu tání krystalických látek závisí na rychlosti chlazení)

Devitrifikace

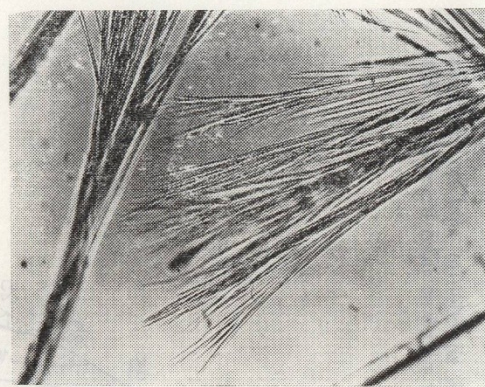
- *Odskelnění (devitrifikace) vznik nukleí neboli zárodků krystalické fáze (podle minerálu devitritu – $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$*

Sklokeramika

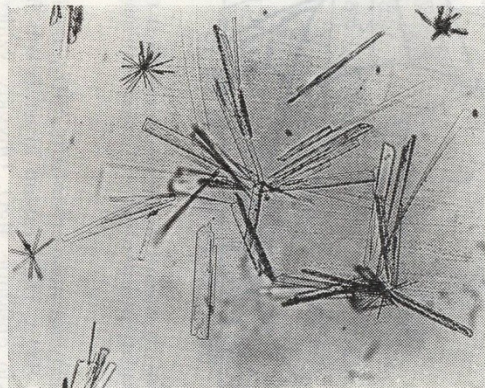
- **Záměrná krystalizace** - řízený růst krystalických fází- prakticky nulová tepelná roztažnost (varné desky)
- Nukleátory : CaF_2 , TiO_2 , Au, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$



a



b



c



d

Obr. 79. Mikrosnímky krystalů vyloučených tepelnou expozicí ve skle (zvětš. 100krát)
a — cristobalit, b — devitrit, c — wollastonit, d — diopsid

Optické vlastnosti a barvení skla

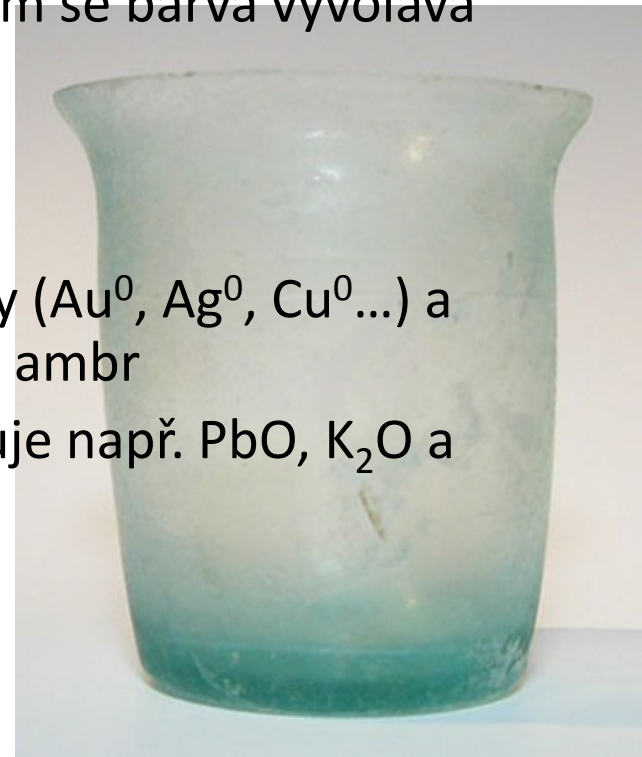
- Sklo absorbuje světelné záření hlavně ve VID , ale i UV a IČ oblasti
- Absorbance skla souvisí s přítomností barvicích iontů (většinou polyvalentních prvků) - absorbují část VID spektra určité vlnové délky, zbytek spektra propouští – dle toho vnímáme barvu skla
- Intenzita absorpce světla souvisí s koncentrací barvicích složek
- Barvicí látky ve skle se dělí podle principu jakým se barva vyvolává na:

Homogenní - Iontové barviva

($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$, $\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$)

Heterogenní - Koloidní částice vyredukované kovy (Au^0 , Ag^0 , Cu^0 ...) a **molekuly** (např. CdS), Se rosaliny, Fe-S +C dává ambr

Důležitá veličina je n_D – index lomu (1,5), n_D zvyšuje např. PbO , K_2O a BaO

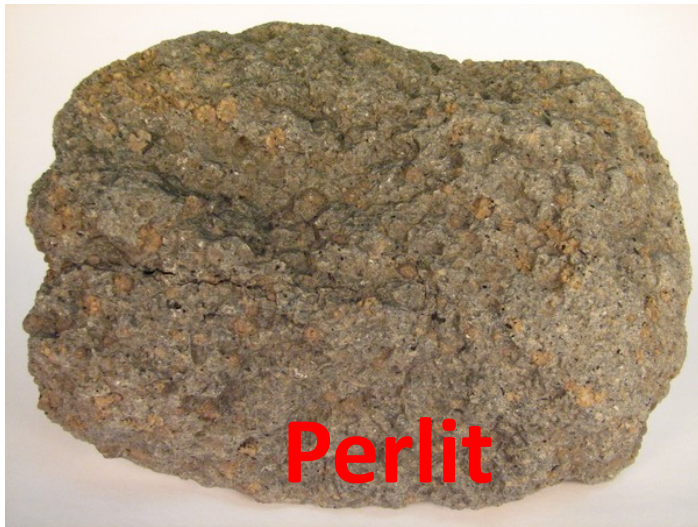


Přírodní skla

Obsidián



Fulgurit



Perlit



Vltavín



Chemické složení přírodních skel

oxidy [hm%]	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO
Přírodní (obsidián)	77	0,5	2,5	11	2,2
<i>Současné (užitkové)</i>	75,6	13,5	4,1	0,4	3,7



Počátky výroby skla



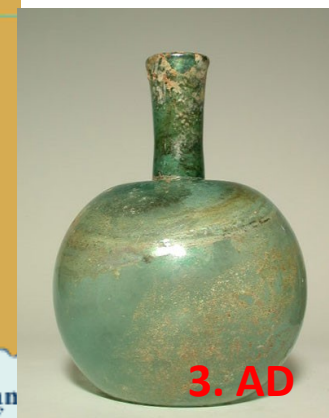
1. AD



4. BC



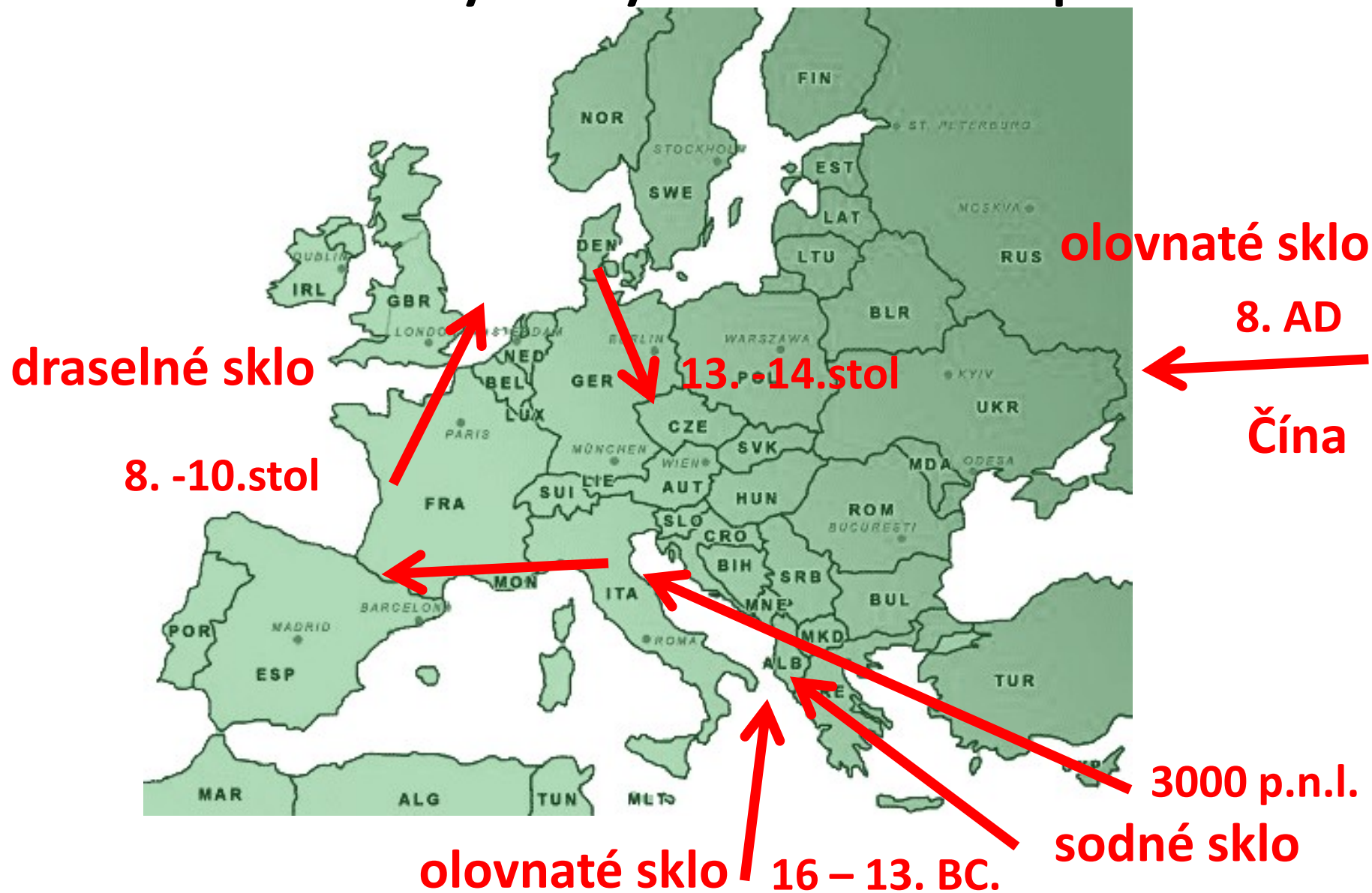
6 - 7. AD



3. AD



Šíření výroby skla v Evropě

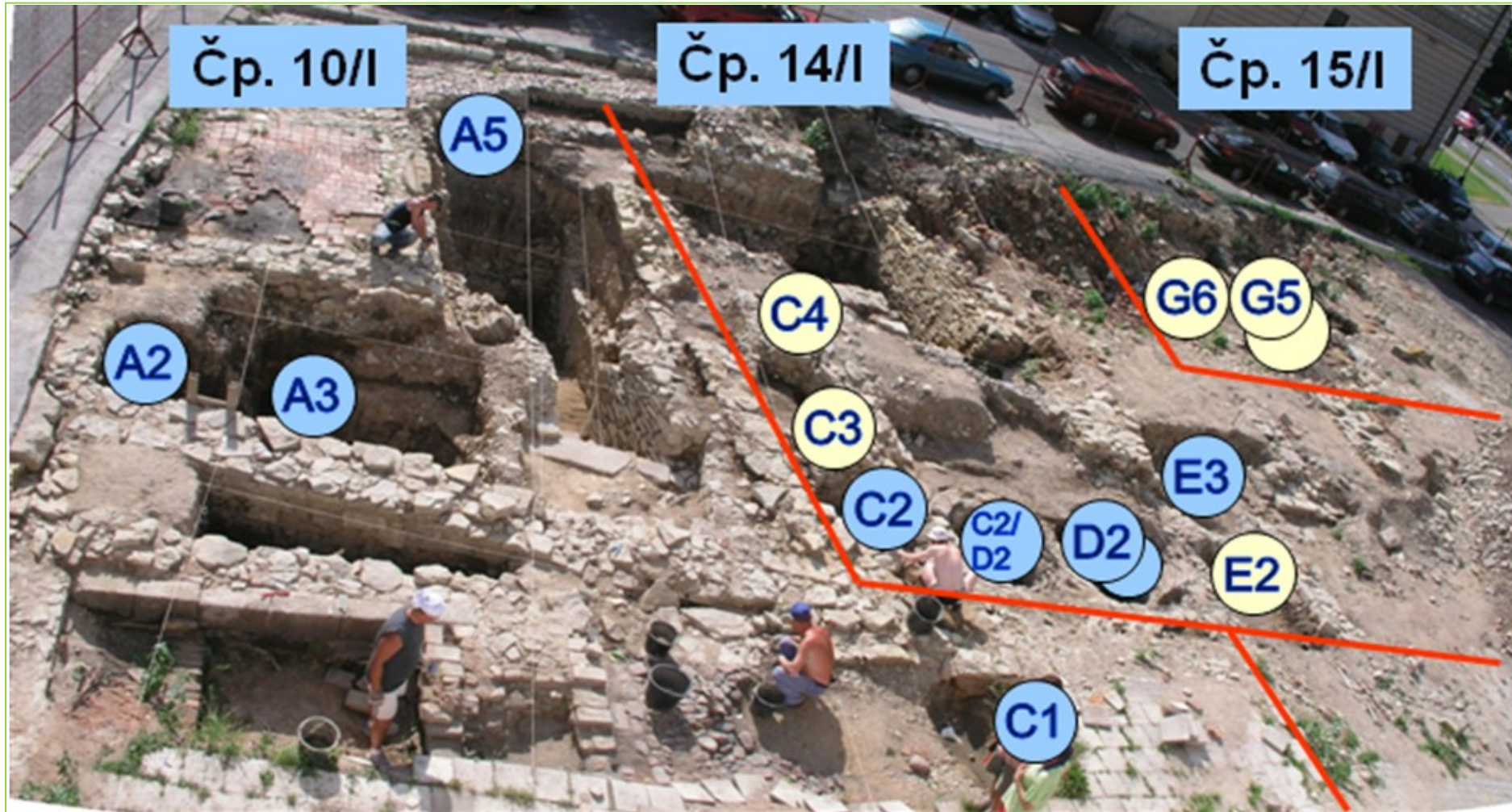




Chemické složení skel v historii

sklo	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	P ₂ O ₅
Sodné natronové	71,2	13,8	0,6	9,1	0,1
Sodné popelové	62,8	22,1	1,1	4,6	0,2
Draselné popelové	58,0	0,2	19,9	15,4	1,0
Draselné potašové	74,8	0,7	13,5	9,5	0,1

České sklo – Chrudim, 14. – 18.stol.



Záchranný archeologický výzkum ArÚ AV ČR, 2006

Typologie gotických skel



I.1.

I.2.

I.3.

I.4.



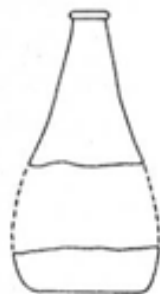
II.1.



II.2.



II.3.



III.1.



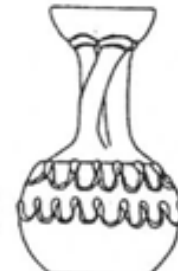
III.2.



III.3.



IV.1.



IV.2.



V.1.



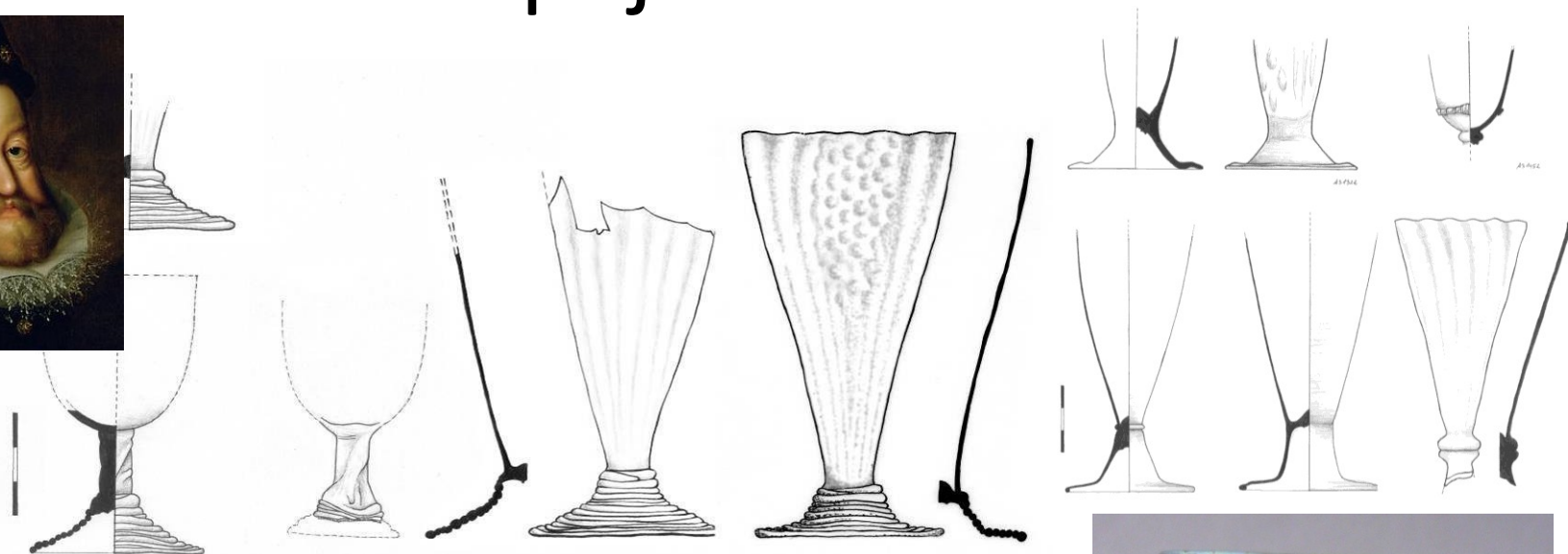
V.2.



Gotické sklo z Chrudimi, 14. – 15.stol.



Renesanční nápojové sklo 15. -16. století



Pohár s polovějčitou kupou

Číše s optickým dekorem



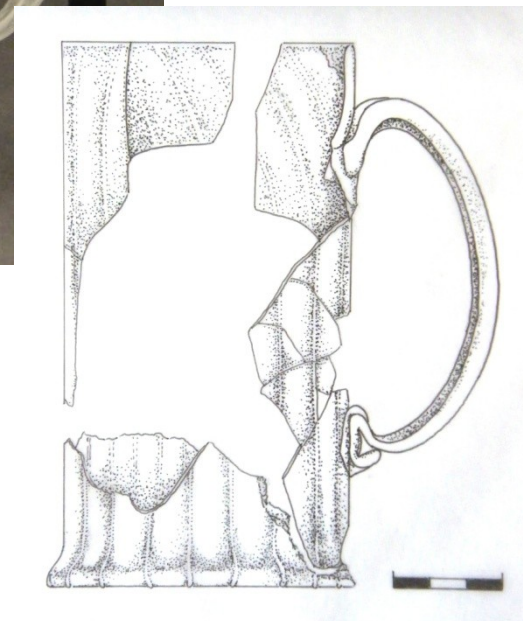
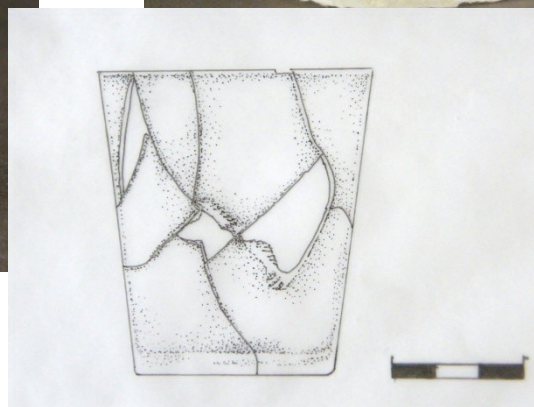
Číše hladká, dýnko svinuté z vlákna

Renesanční sklo



Restaurování: Romana Kozáková a Lenka Klikarová

Baroko, „křídové sklo“ 17. – 18 století



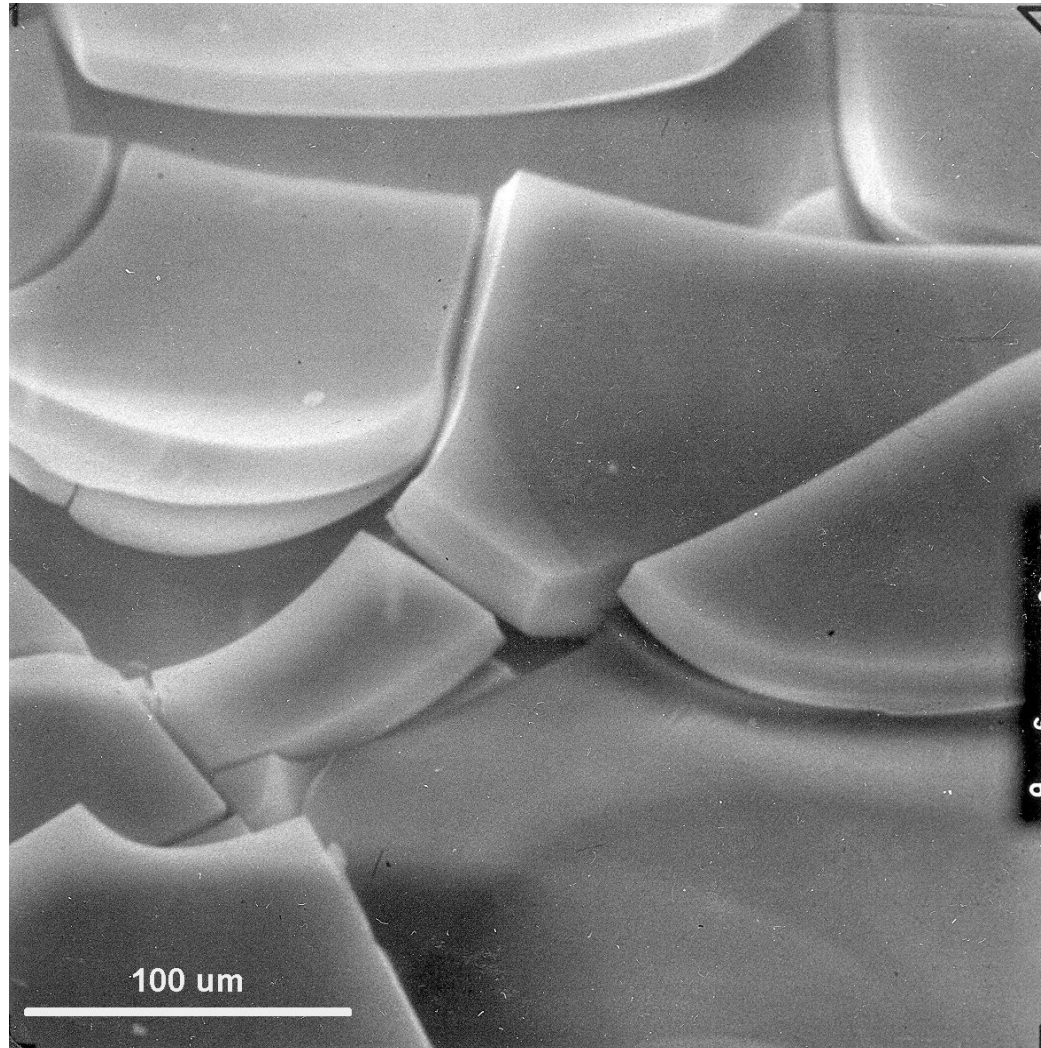


Draselné sklo, Chrudim, 14. - 18.st AD, [hm%]

období	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃
gotika	58,0	19,9	15,4	2,5	1,0	1,5
renesance	60,7	13,7	17,2	2,2	1,0	1,8
baroko	74,8	13,5	9,5	0,1	0,1	0,3



Koroze skla



Pojmy vztahující se k odolnosti skla

- **Degradace** (degradation, deterioration) postupná ztráta vlastností materiálu vlivem působení chemických a fyzikálních činitelů
- **Koroze** (corrosion) je nevratné poškození povrchu nebo celého objemu skla následkem působení vodních roztoků a par (nebo dalších chemických činitelů). Projevuje se ztrátou transparentnosti.

Zvětrávání (weathering) dlouhodobé působení povětrnostních činitelů na sklo (archeologické, vitrážové, mozaikové). Periodické střídání teplot a odpařování produktů koroze významně mění rychlost korozního procesu. Korozní produkty jsou typu křemičitanů, síranů, dusičnanů, hydroxyapatitu...



Mechanismus koroze

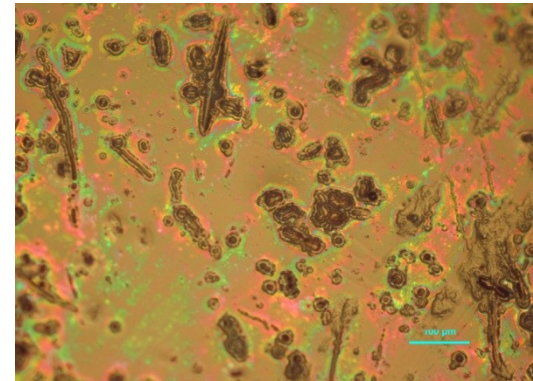
Zahrňuje tři souběžné děje:

- vylouhování alkálií z povrchu skla a výměna za H^+ (H_3O^+) ionty (interdifúze $Na^+ \leftrightarrow H^+$)
- celkové rozpouštění sítě SiO_2
- precipitace korozních produktů na povrchu skla

Děje běží různou rychlostí a kinetika každého z dějů ovlivňuje výsledný efekt koroze

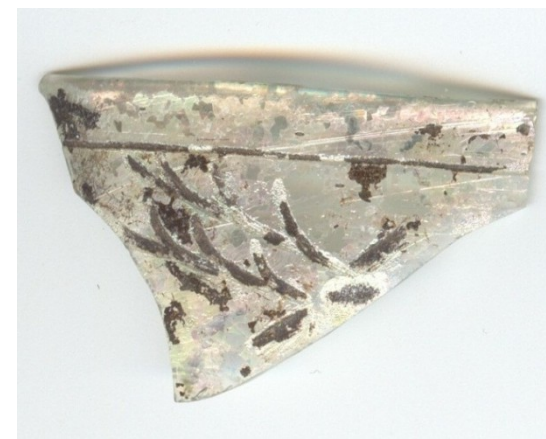
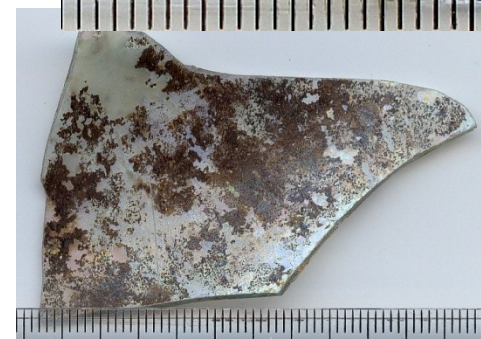
Co ovlivňuje korozi skla?

- Chemické složení skla
- Chemické složení a charakter korozivního prostředí:
 - a) pH (hlavně zásadité)
 - b) poměr povrch skla/objem korozního roztoku (S/V)
 - c) rychlost obměny korozního média
- Doba působení korozního prostředí
- Teplota



Chemická odolnost skla

- CHO skla úzce souvisí s jeho chemickým složením
- Vyšší obsah SiO_2 = vyšší chemická odolnost skla
- **sodné** natronové nebo popelové skla jsou odolnější než naše **draselné** i díky vyššímu poměru $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$
kde $\text{R} = \text{Na}$ nebo K



Chemické složení prostředí - pH

Na sklo působí koroziivně (sklo rozkládají jako celek):

- **HF** sklo koroduje výjimečně rychle (absolutně zakázané pro práci restaurátora)
- **alkalické roztoky ($\text{pH} \geq 8$)** rozpouštějí sklo jako celek poměrně rychle (např. NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , K_3PO_4 , fosforečnany (v praxi restaurátora by se neměli objevit))
- **alkalické soli organických kyselin** (mravenčany, citráty, mléčnany) působí na sklo také velmi koroziivně

Charakter prostředí na korozi skla - zvětrávání

- **rychlé změny teploty a RH** v depozitech – noc-den = kondenzace vody na povrchu skla
- **působení povětrnostních podmínek** na okenní skla, vitráže a mozaiky: vlhkost + exhalace – obsah SO₂, NO_x, CO₂, dehet, déšť, slunce (UV) abraze prachem, noc – den, exkrementy zvířat
- **půda s organickými a anorganickými zbytky (kosti, potraviny)** (archeologické nálezy)
- odpadní jímky a hrobové nálezy (kosterní zbytky = zvýšený obsah Ca²⁺ a (PO₄)³⁻ iontů → tvorba hydroxyapatitu)

Příklad působení rozdílných podmínek a výsledek koroze...



- Hrobový nález Zeleneč, Čechy
- Korálky: 9 – 12.stol. AD, uloženy v různých částech hrobu, sbírka NM Praha

15.- 16. století, Chrudim,
ArÚ AV ČR

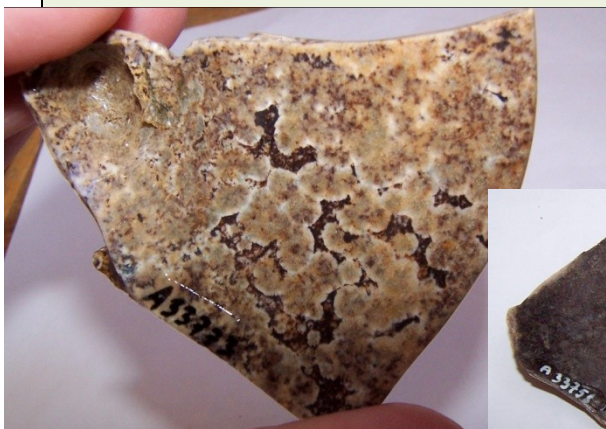
Koroze skla biologickými činiteli

- Sklo obsahuje esenciální biologické prvky jako K_2O , CaO , P_2O_5 , stopy Fe a Mn..)
- Živná půda pro mikroorganismy a plísně
- Spolupůsobí „vhodná“ relativní vlhkost, teplota a nerovnosti povrchu
- Metabolity mikroorganismů (organické kyseliny) působí silně korozivně
- Další činitelé – exkrementy zvířat (hmyz, ptáci) s vysokým obsahem silně korozivních fosfátů

Projevy koroze na skle z Chrudimi

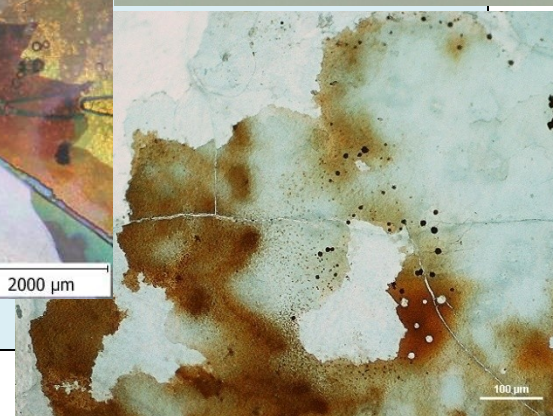
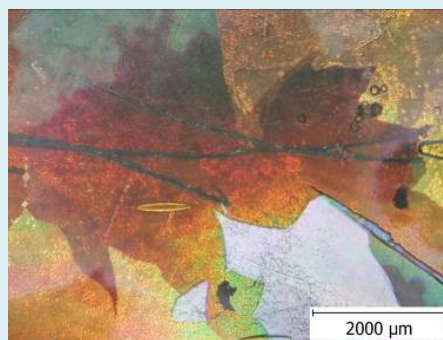
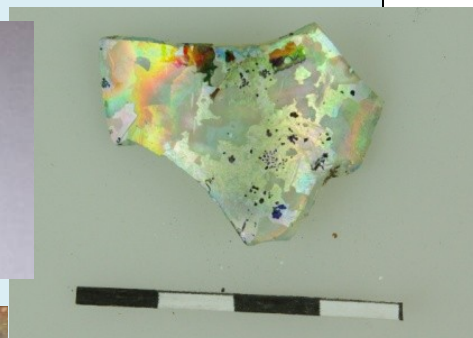
Gotické sklo (14. – 15. století)

- Prokorodování skla do hmoty
 - Drobné kruhové prasklinky postupující do středu fragmentu (důlková koroze)
 - Sklo prokorodované hluboko do objemu
 - Druhotné zbarvení povrchu vlivem nečistot z půdy

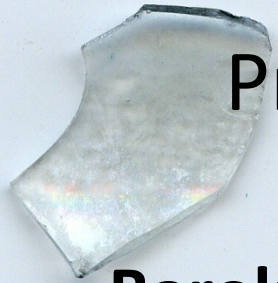


Renesanční sklo (16. – 17. století)

- Tvorba vrstev
 - Iridiscence povrchu skla
 - Odlupování vrstev
 - Matný povrch

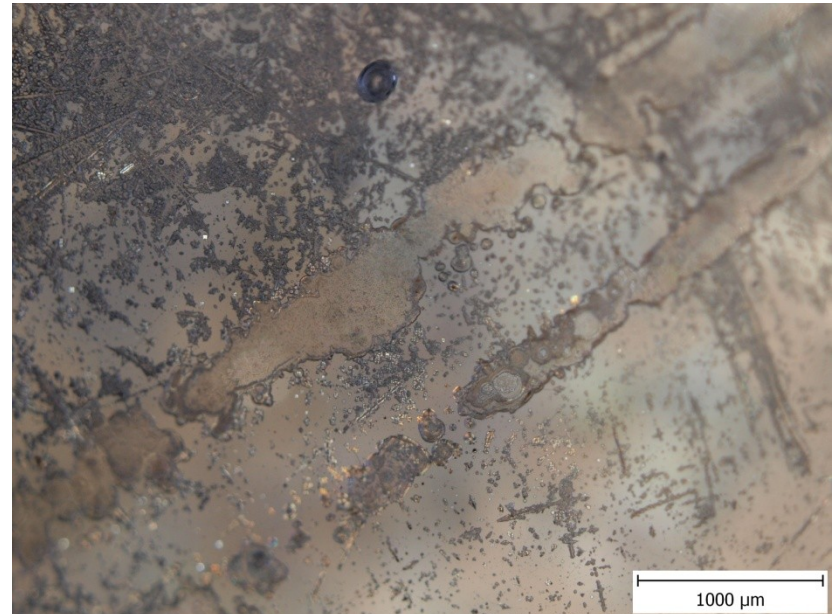
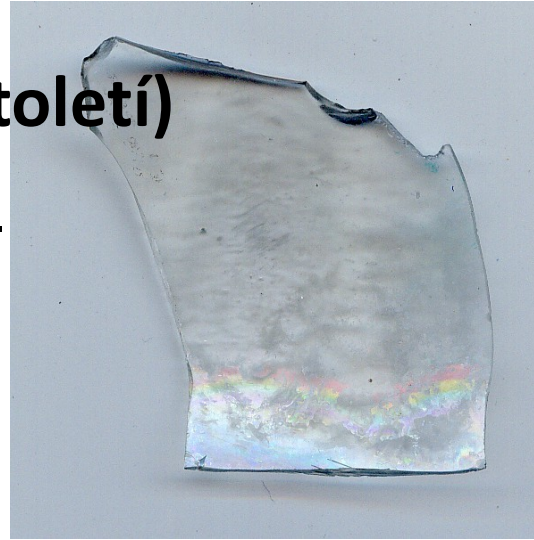


Projevy koroze na „křídovém“ skle z Chrudimi



Barokní sklo (17. – 18. století)

- Matnění skla a iridiscence
- Evidentní jsou nesouvislé matnější plochy
- Lehká iridiscence
- Železité usazeniny





Korozní vrstvy a produkty

Chemické reakce materiálu skla s okolím

- A. Vrstvy jako **součást skelného materiálu**
(vrstva SiO_2) vzniklá difuzí alkálií z povrchu skla
- B. Vrstvy **nepatřící k původnímu materiálu**
(korozní produkty vzniklé vysrážením složek skla s okolními složkami – např. hydroxyapatit – původně obsažený v kostech)



Korozní produkty

A. Vznik SiO_2 gelové vrstvy
difúzí alkálií – původní
materiál skla



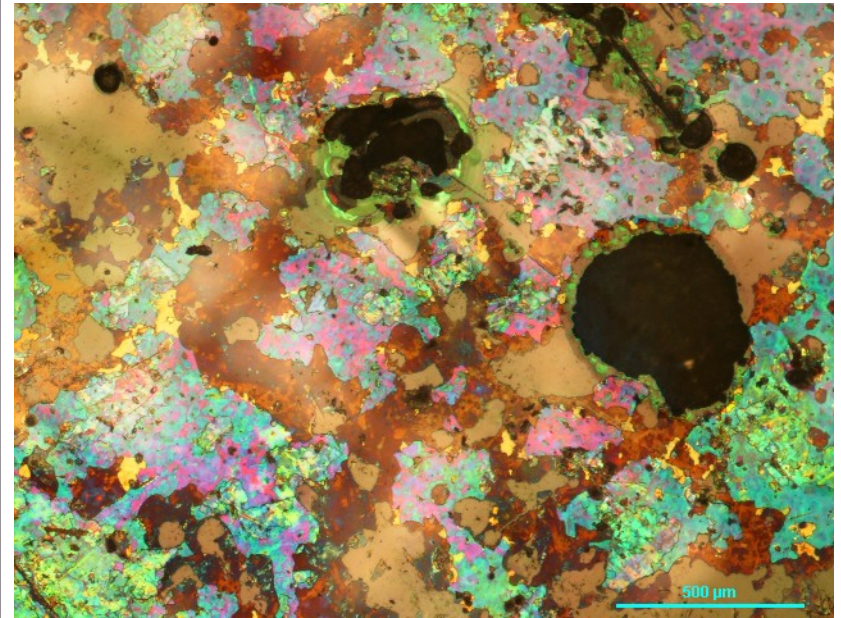
B. Vznik alkalických solí na
povrchu skla (difúze alkálií
a reakce se složkami okolí –
precipitace)





A. Iridiscence SiO_2 (gelové vrstvy)

neodstraňujeme



Vrstvy jsou velmi tenké a
vážou vodu z okolí



A. Trvalé zmatnění (SiO_2 bohatá vrstva)

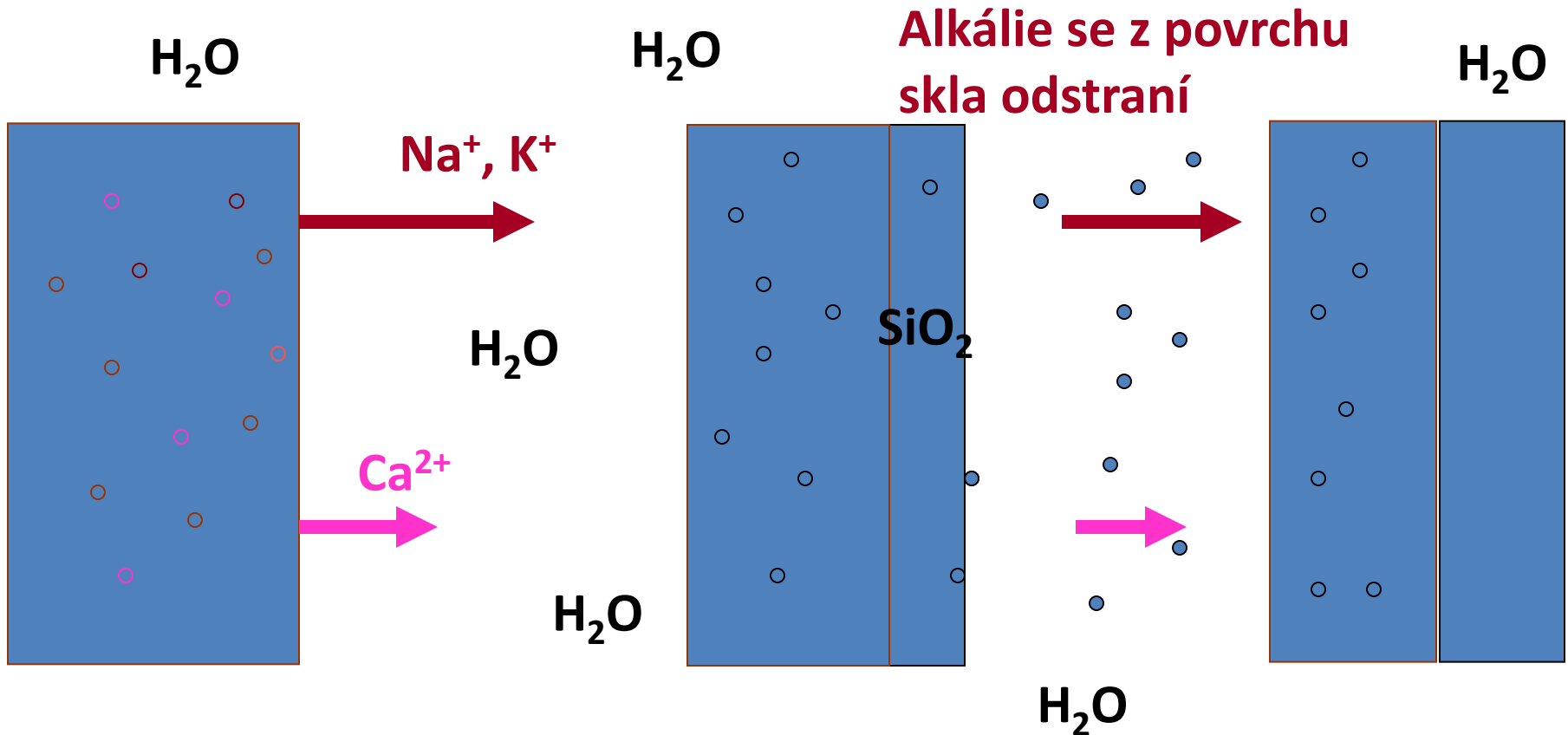


**Vrstva $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$
a dalších
nerozpustných
křemičitanů**

neodstraňujeme



A. Vznik SiO_2 vrstvy - selektivní rozpouštění skla



Povrch skla ochuzený o alkálíe (vyšší obsah SiO_2) může být pro sklo ochrannou vrstvou (brání další korozi)

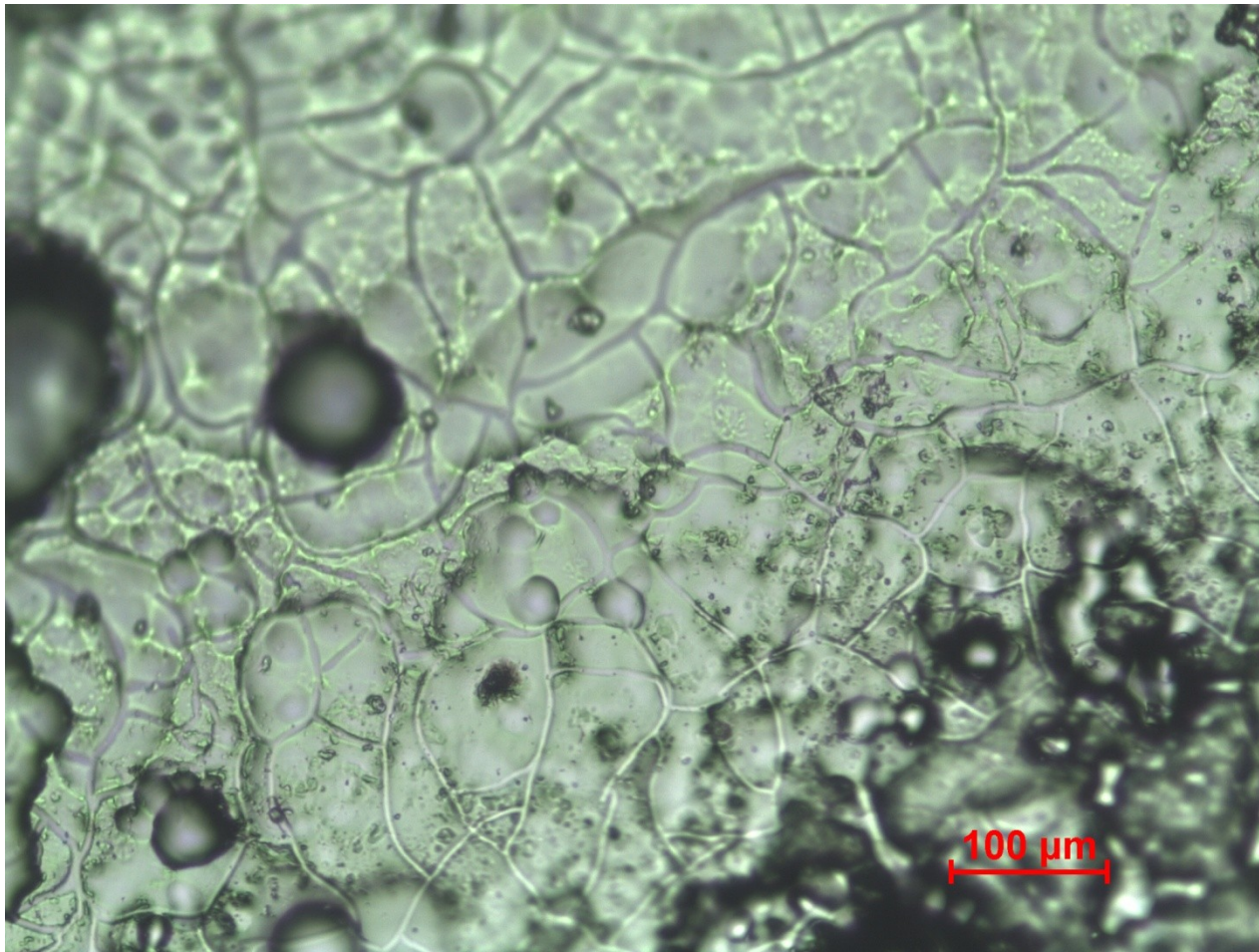


A. Korozní SiO_2 vrstvy

- Jsou ve vodě i anorganických kyselinách nerozpustné
- Nikdy nerozpouštíme v alkalických solích kyseliny fosforečné (např. K_3PO_4) nebo hydroxidech NaOH , KOH) a nevyužíváme ani tzv. soda efekt (NaHCO_3) – vysoce zásadité prostředí sklo rozpouští (již pH kolem 8)
- Vrstvu neodstraňujeme, po odstranění je povrch skla velmi členitý a je ideálním místem pro další korozi



A. Povrch skla po „čištění“ K_3PO_4





A. Odstraňování korozních vrstev původního materiálu (SiO_2)

- **Není dovoleno v žádném případě** - ani pro účely výstav!!
- Korozní vrstva má ochrannou funkci
- Korozní vrstva má nerovnoměrnou sílu
- Odstraněním této zkorodované vrstvy z povrchu se :
 - odstraní originální materiál skla těsně pod korozní vrstvou
 - vystaví čerstvý povrch skla dalšímu koroznímu působení vnějších podmínek
 - zničí integritu objektu
 - odstraní dekorační detaily nebo stopy po hutném dekorování



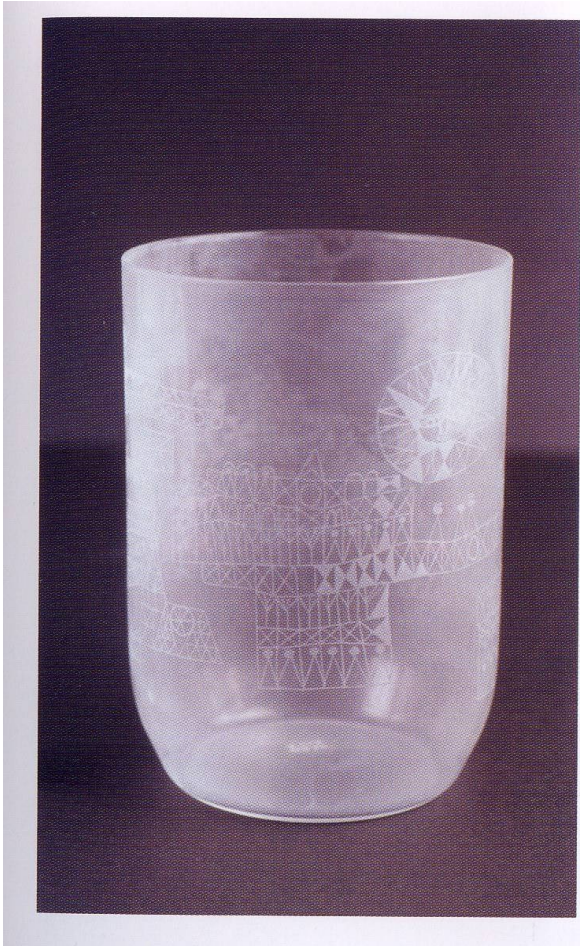
B. Korozní vrstva precipitovaná

- bílé, šedavé až nažloutlé barvy (sloučeniny Fe červené, červenohnědé až černé)
- vzniká srážením složek skla a složek z okolí
- vznik uhličitánů (NaHCO_3 , CaCO_3)
- dusičnanů (Na_2NO_3)
- síranů (Na_2SO_4), chloridů (NaCl)
- fosforečnanů (hydroxyapatit – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)
- **vznikají vrstvy ve vodě rozpustné a nerozpustné**





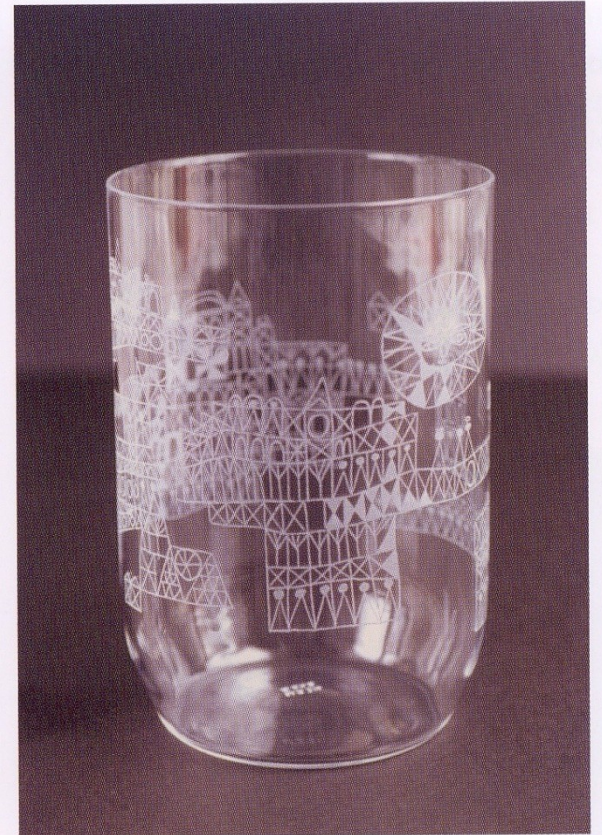
B. Difúze alkálií na povrch skla a vznik rozpustných solí



Před mytím

Vrstva
rozpustných
alkalických solí
(NaHCO_3 ...) –
někdy až
mazlavého NaOH

Umyjeme vodou



Po umytí

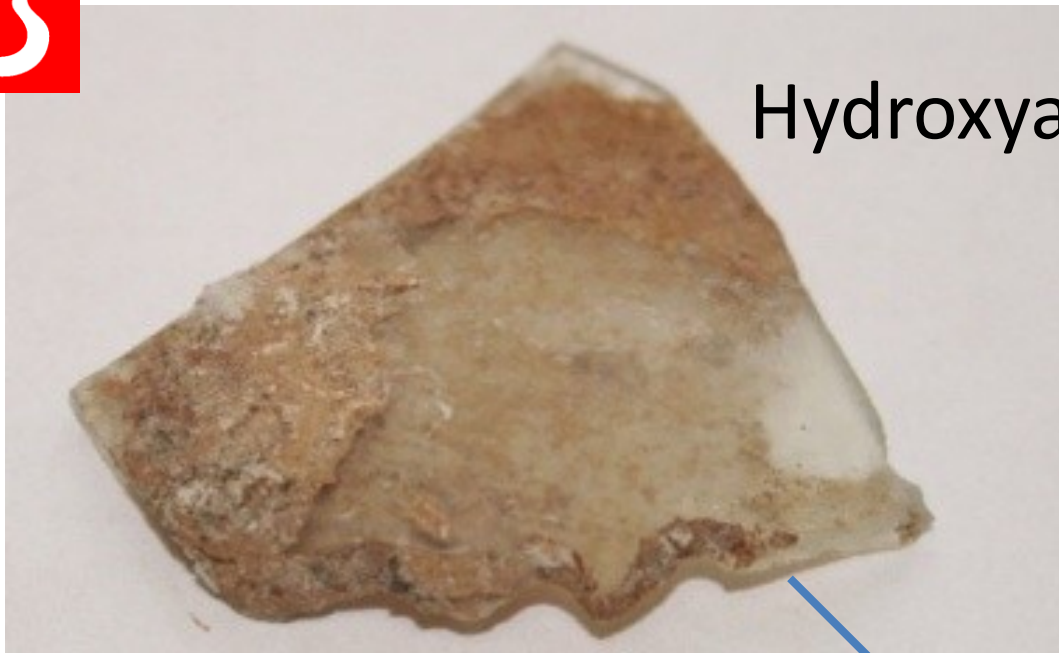
Foto: Koob S.P., 2006



B. Vznik **nerozpustných solí** – precipitovaná vrstva hydroxyapatitu



Potvrzeno RTG difrakcí



Hydroxyapatit

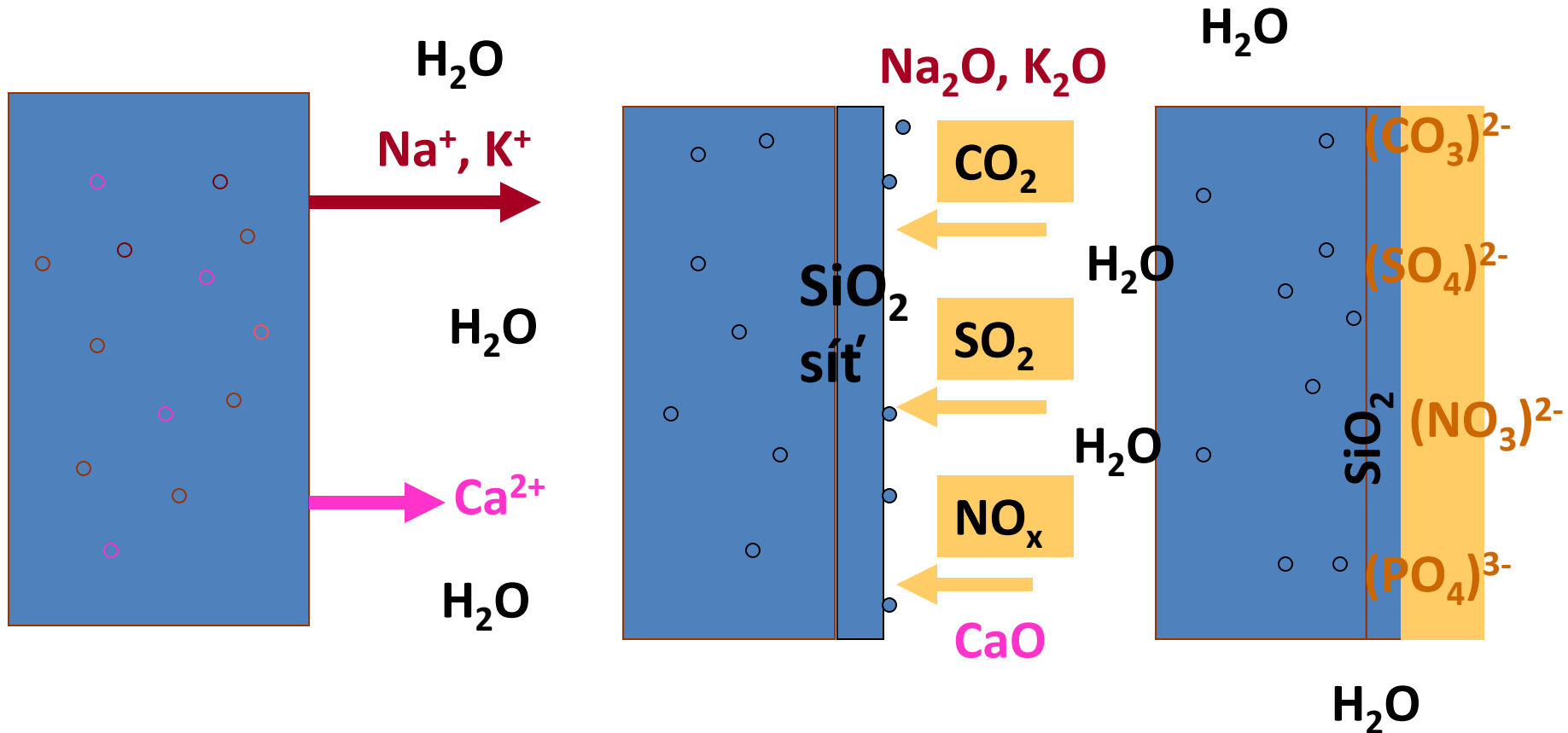
10% roztok HCl

Precipitované vrstvy
nerozpustné ve vodě
odstraňujeme –
zředěným roztokem HCl





Tvorba korozních krust alkalické povahy



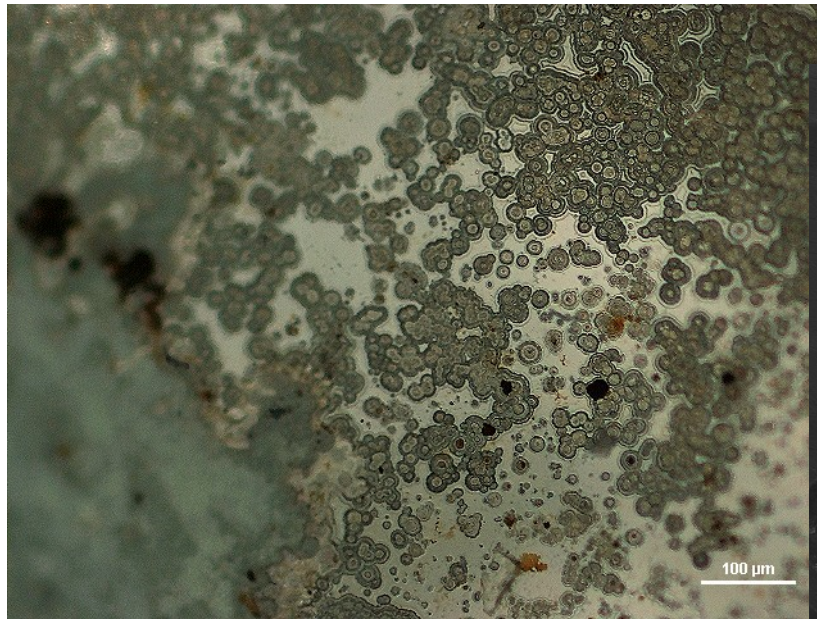
Směrem od povrchu se tvoří ve vodě rozpustné a nerozpustné sloučeniny



Korozní vrstva precipitovaná

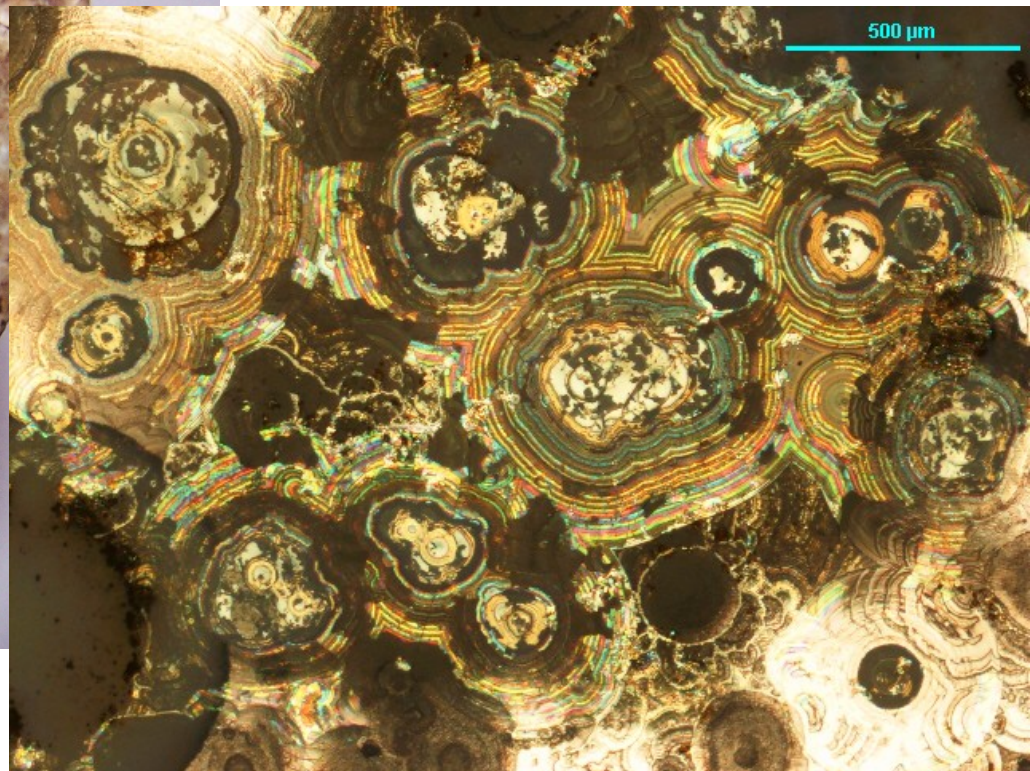
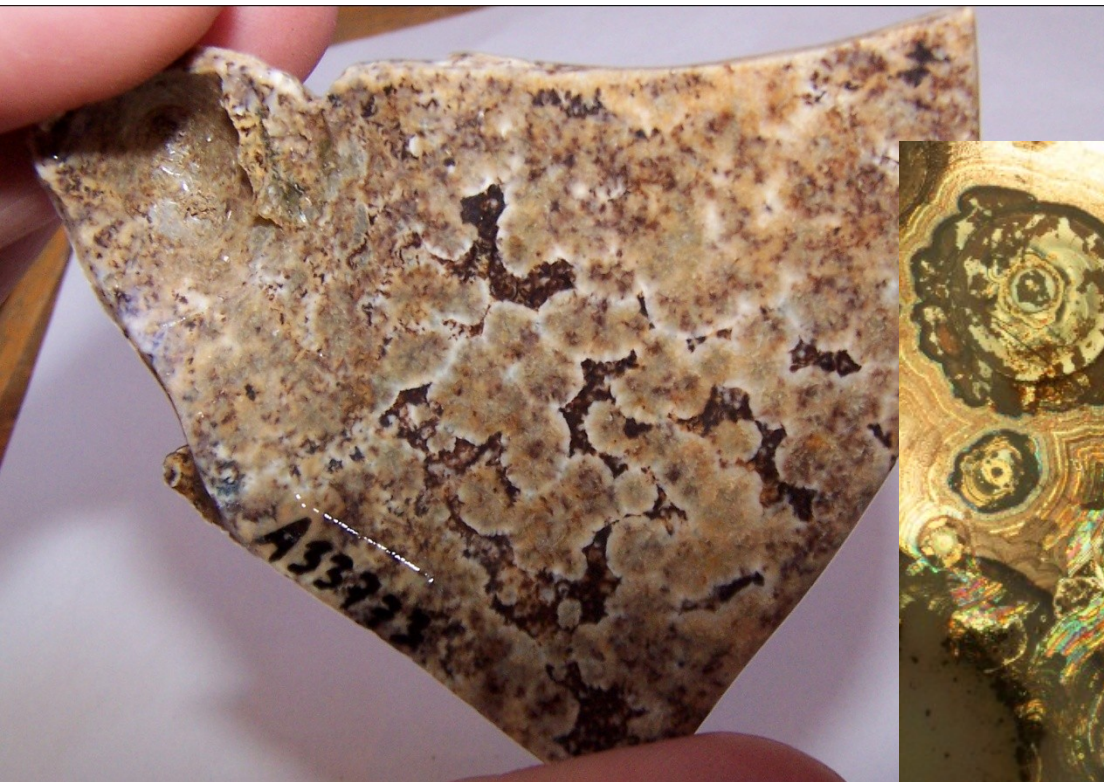
- Odstraní se, vzniklé soli mají většinou **zásaditý** charakter
- Rozpustné soli typu Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , atd. - rozpustíme ve vodě
- Soli nerozpustné ve vodě (CaCO_3 , hydroxyapatit) rozpouští se v slabých roztocích anorganických kyselin (např. HCl), poté důkladně omyjeme vodou (dest.)

Kombinovaná vrstva: Důlková koroze (A-B)



Sklo má členitý povrch, korozní vrstva je nerovnoměrně silná, tvoří se kruhovitě, směrem do skla kuželovité důlky

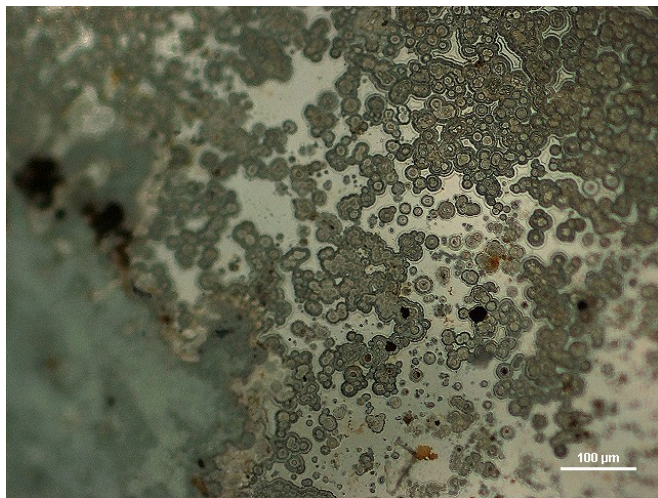
Důlková koroze (A+B)



vznik SiO_2 gelu a rozpustných nebo nerozpustných precipitátů

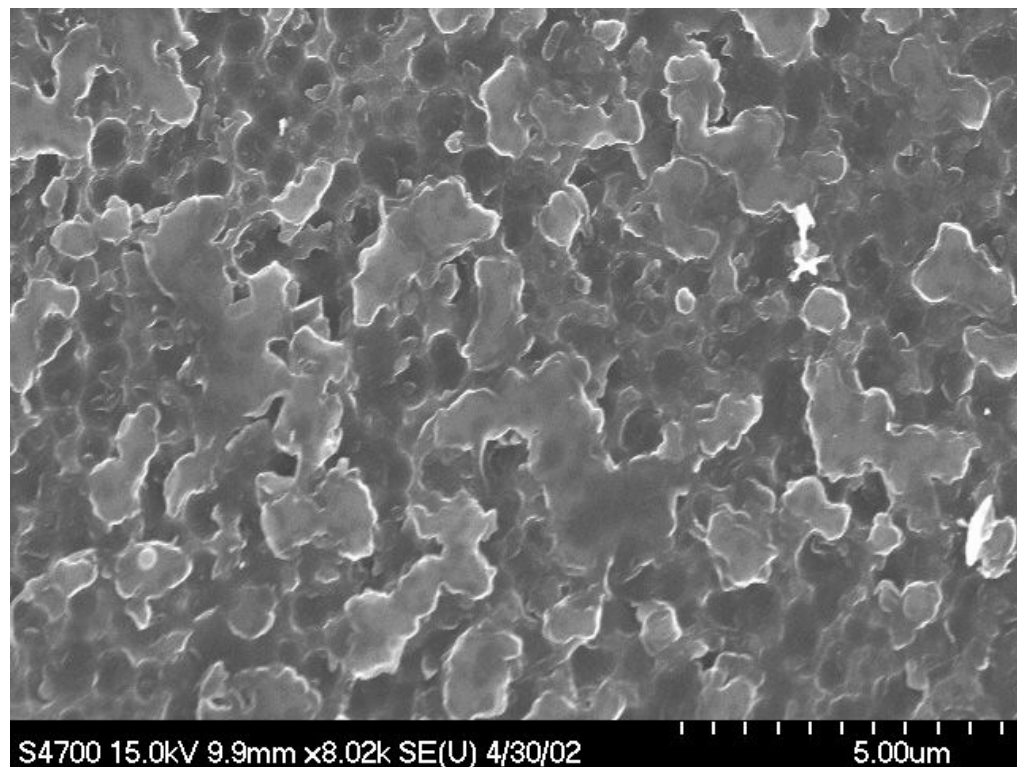
Důlková koroze (A+B)

- Většinou u draselných skel
- Kombinace difuze alkálií a vzniku precipitátu přednostně v lokalizovaném místě
- Skla postižená důlkovou korozí vzniklé vrstvy nezbavujeme a nedoporučuji ani konzervaci pryskyřicemi (sklo je zpravidla porézní a podpoří se další korozní proces)





Koroze skla v myčce nádobí

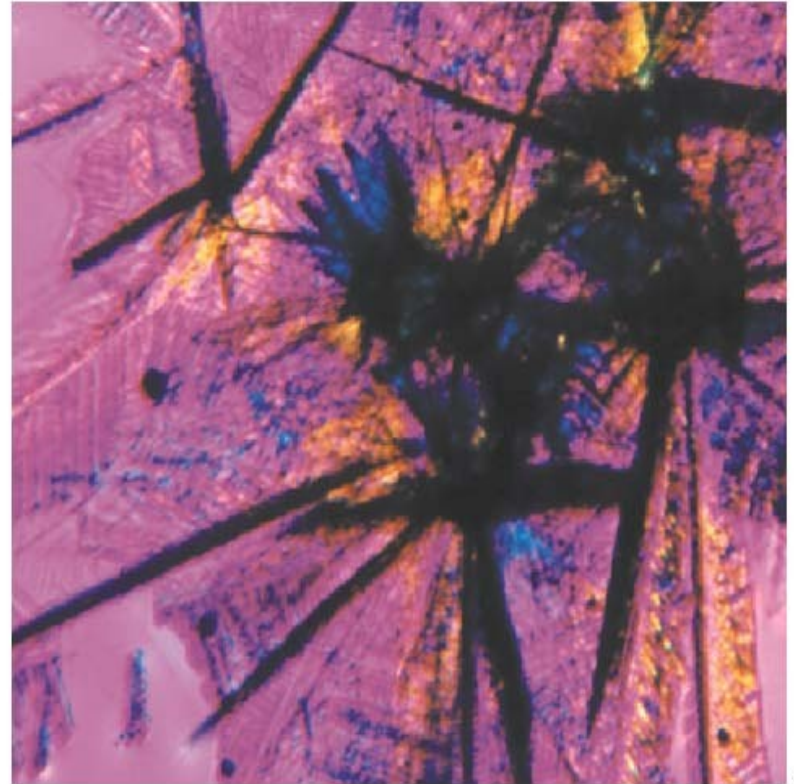


Poškození skla v myčce (foto: V. Petrušková, Rona, Lednické Rovne)



Odskelnění - devitrifikace

- odskelnění – změna struktury skla v důsledku vzniku nukleačních center a tvorby krystalické fáze **ve skle**
- krystalické fáze vznikají **při chlazení skla**



STONES

odskelnění není totéž co koroze skla