

SKLO

technologie výroby



Chemie a metodiky konzervování předmětů vyrobených z anorganických mat

Masarykova univerzita

Mgr. Romana Kozáková



Obsah přednášky

- 1. Materiálová podstata skla.
- 2. Základy výroby skla.
- 3. Sklářské suroviny používané v minulosti a dnes.
- 4. Základní techniky tvarování skla.
- 5. Základní techniky zušlechťování skla.

Sklo je krásné a čím víc o něm víte, tím víc vás fascinuje



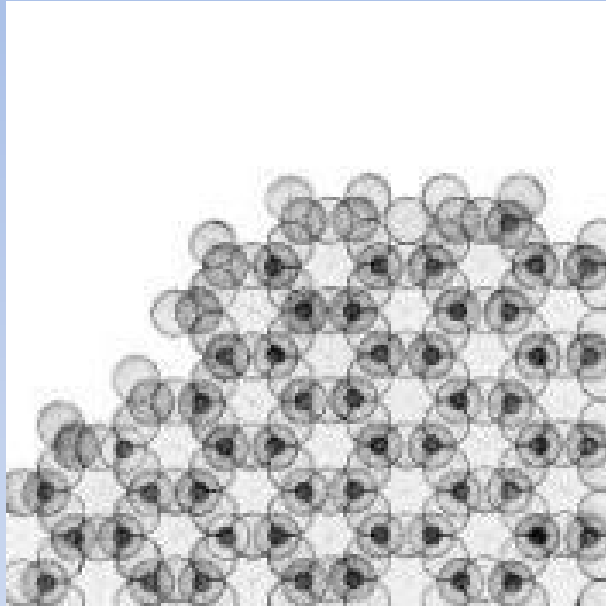
Co je to sklo

- Sklo je **amorfní látka**
- Postrádá pravidelné uspořádání atomů na větší vzdálenost
- Vzniká obvykle **ztuhnutím taveniny bez krystalizace**

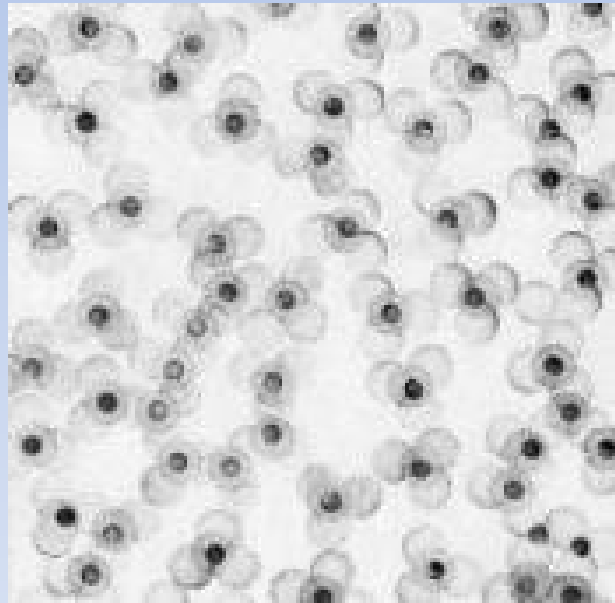
Pro představu je to tak tuhá kapalina, že už neteče a vypadá jako pevná látka



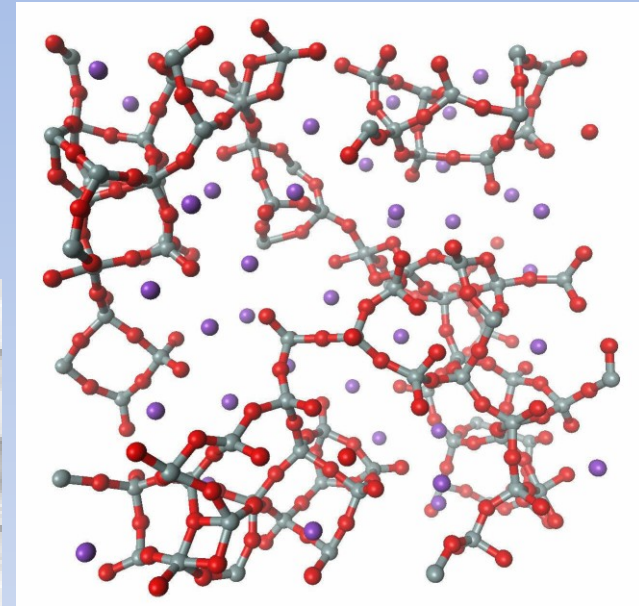
Amorfní struktura skla



Křemen SiO_2



SiO_2 sklo



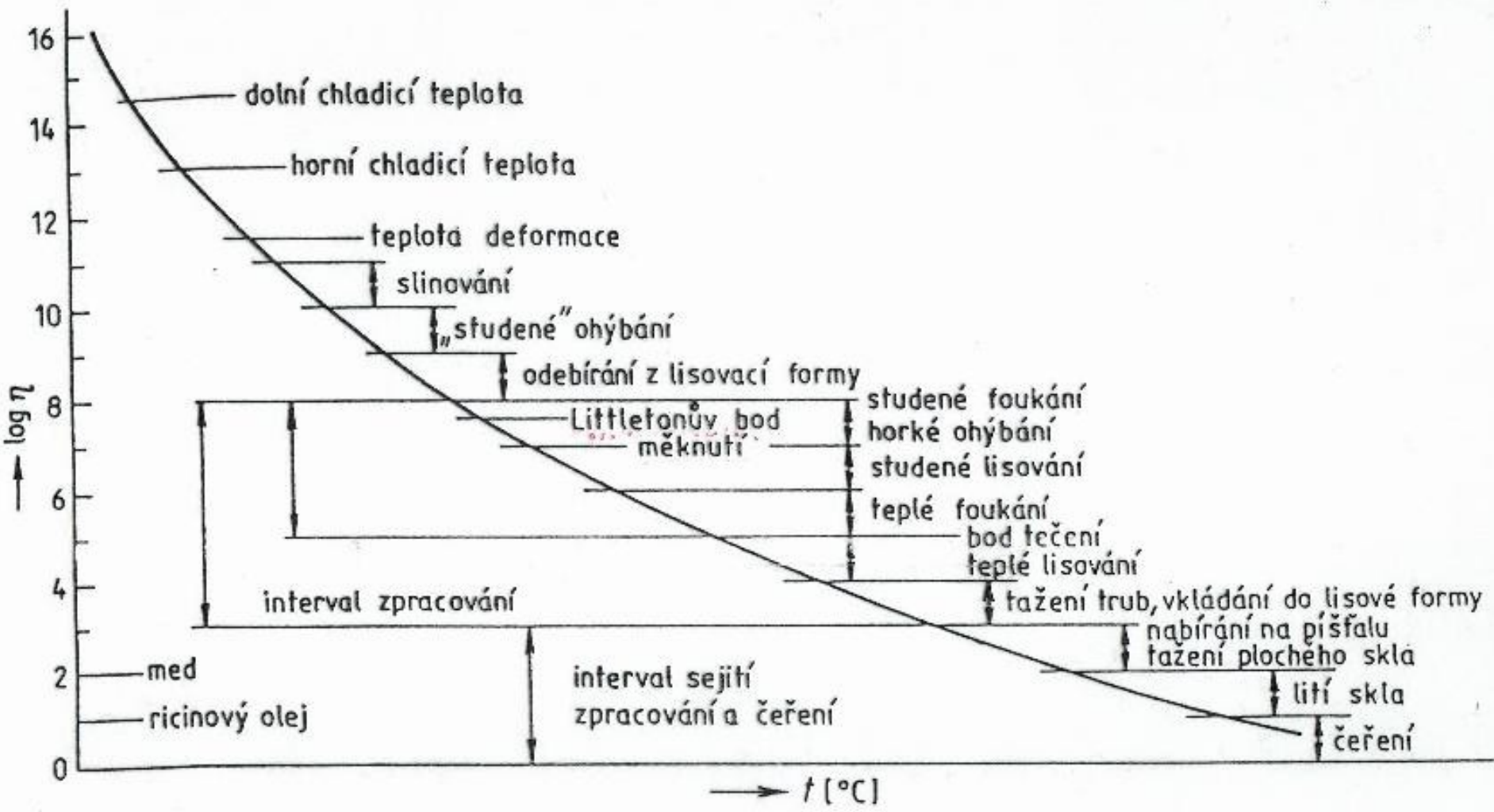
$\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ sklo



Výrobní postup

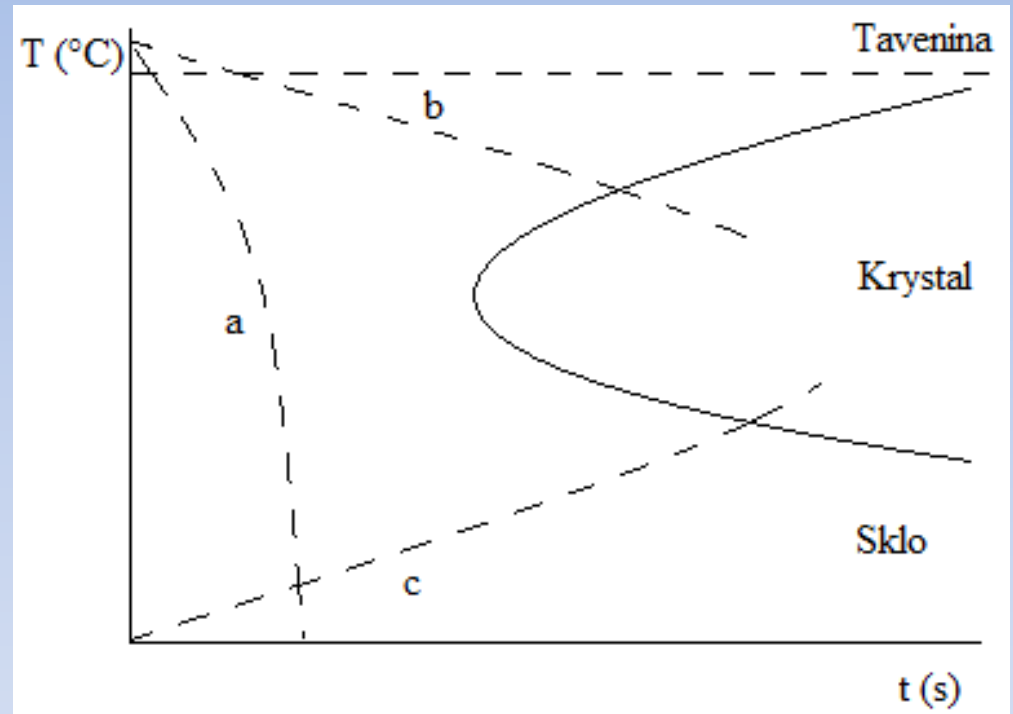
- **Receptura** (složení sklářského kmene)
- **Vážení či odměřování surovin, míchání**
- **Tavení** (20 – 1400 C)
- **Čeření a homogenizace** (dnes obvykle nad 1400 C)
- **Tvarování** (700 – 1000 C)
- **Chlazení** (550 - 20 C)
- **Zušlechtování skla**





Vznik skla z taveniny

- Dostatečně rychlé zchlazení
- Zabránění krystalizaci
- Skelná transformace



- při vzniku skla musí být křivka chladnutí taveniny (a) tak strmá, aby se vyhnula oblasti krystalické fáze

- krystalizaci odpovídá křivka (b)

- zpětné krystalizaci (odskelnění neboli devitrifikace) odpovídá křivka (c)

(k lokálnímu odskelnění může dojít i v hotovém skleněném výrobku, když chladnutí není dostatečně rovnoměrné v celém objemu nebo při opětovném pomalém zahřívání)



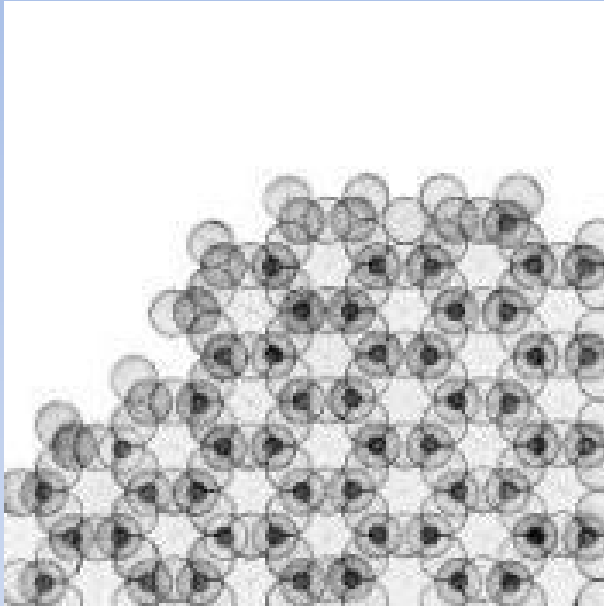
Funkce základních složek

- sklotvorný oxid - SiO_2
- sklotvorný oxid + tavivo - PbO
- taviva - Na_2O , K_2O
- stabilizátor - CaO

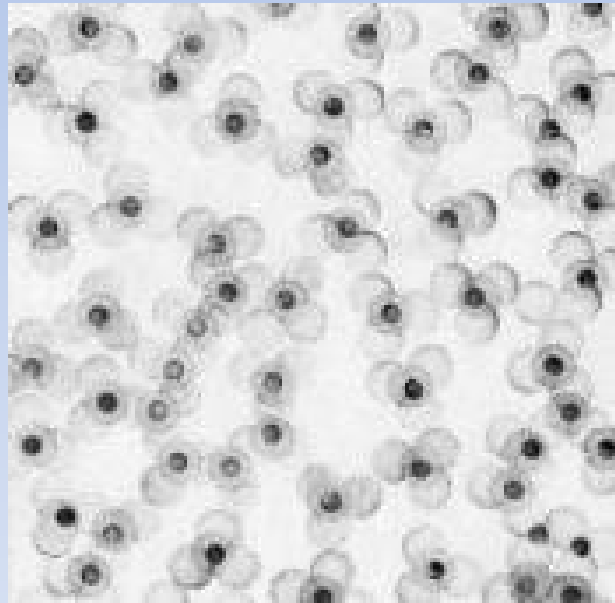
- barviva
- čeřiva
- další složky



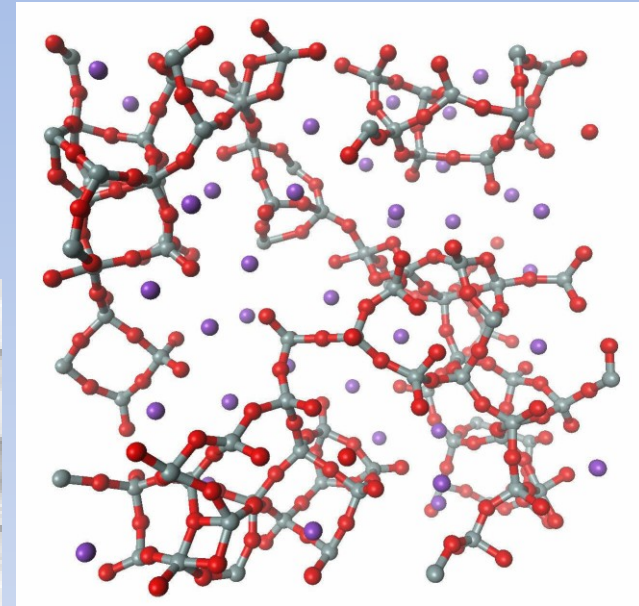
Amorfní struktura skla



Křemen SiO_2



SiO_2 sklo



$\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ sklo



Suroviny – SiO₂

- Písek
- Křemen (kusy, valouny)
- **Velká spotřeba**
- **Lokální zdroje**



Úprava křemene ve středoevropském prostředí



Stoupa k drcení surovin v 16. století. Agricola,^[13] 1556.
A – žlab stoupy
B – sloupy stoupy
C – příčník
D – beran
E – botka beranu
F – osa
G – zvedací čep
H – palec na hřídeli



1 Úprava křemene v 19. století.
Ženy rozbíjejí vypálené kusy křemene
a odstraňují železité, zbarvené žilky.





Lom sklářského písku Střeleč v Českém ráji
Pro představu velikosti - obdobné lomy se provozovaly v syrských těžebních
oblastech již před naším letopočtem



Suroviny – Na₂O

- **Popel halofilních rostlin** (rod *Salicornia*, *Laminaria* a další) – různé historické názvy kelp,

Výrobní lokality na mořském pobřeží (např. okolo Středozemního moře)

- **Minerální soda** (hornina **natron** =

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + příměsi NaHCO_3 , NaCl)

Těžební lokality na místě vyschlých slaných jezer – dnešní Egypt, Sýrie, USA

- Leblankova soda

- Solvayova soda





Natron



natron


Natron has been mined for a variety of uses for thousands of years. It has been used for thousands of years as a cleaning product for both the home and body. Blended with oil, it was an early form of soap. It softens water while removing oil and grease. Undiluted, natron was a cleanser for the teeth and an early mouthwash. The mineral was mixed into early antiseptics for wounds and minor cuts. Natron can be used to dry and preserve fish and meat. It was also an ancient household insecticide, used to make leather, & a bleach for clothing.



 hardness
1 - 1.5



-  group
carbonates
-  composition
sodium, carbon
-  crystal system
monoclinic
-  transparency
transparent, translucent
-  luster
vitreous
-  specific gravity
1.478

 **Color** - Colorless to white, greyish, yellowish.



Průmyslová soda

- Obrovská spotřeba pro různá průmyslová odvětví = jedna z prvních chemicky vyráběných surovin
- Od roku 1791 (továrna 1829) do cca 20. let se pro výrobu sody využíval **Le Blancův postup**

Na chlorid sodný se působí koncentrovanou kyselinou sírovou za vzniku síranu sodného a kyseliny chlorovodíkové. Síran sodný se poté smísí s uhličitanem vápenatým (vápencem) a uhlím a taví se v peci.

- Od r. 1861 dodnes se používá **Solvayův proces**

Postup spočívá v tvorbě poměrně málo rozpustného hydrogenuhličitanu sodného (NaHCO_3) reakcí hydrogenuhličitanu amonného a chloridu sodného ve vodném roztoku.

- Novější provozy používají **neutralizační proces**

Uhličitan sodný se vyrábí neutralizací hydroxidu sodného (získané elektrolyticky NaCl) pomocí CO_2 .

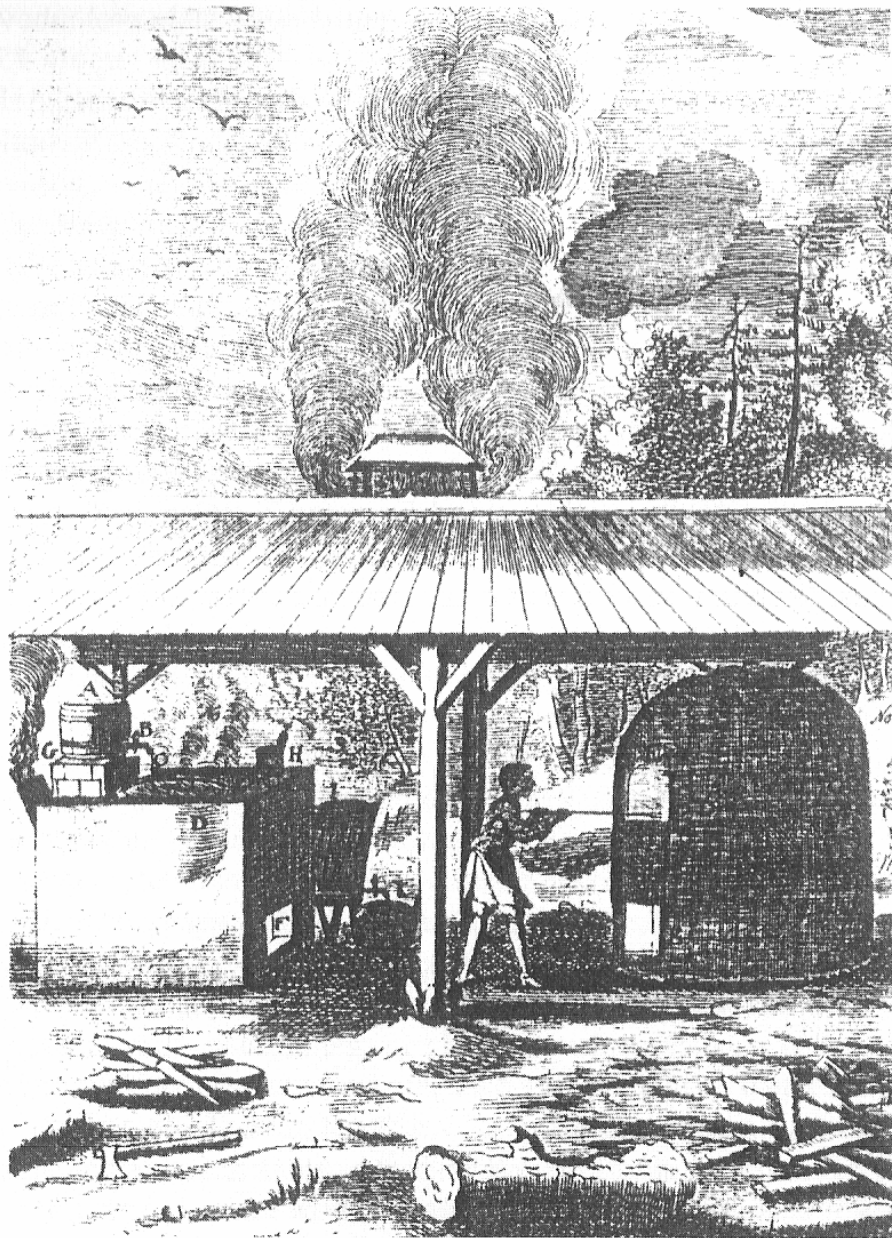
- V oblastech s ložisky **natronu/trony** se vyrábí soda z těchto minerálních látek.



Suroviny – K_2O

- **Popel dřevin** (nejčastěji buk a smrk)
- **Upravený popel dřevin** - mnoho historických názvů – salajka, flus, potaš, draslo
- Historická výroba = **draslářství**
- **Obrovská** spotřeba dřeva na výrobu = devastace lesů
- Dnes výroba absorpcí oxidu uhličitého v roztoku KOH





Pro představu:
Z 1000 kg dřeva se vyrobilo asi 1 až
1,3 kg salajky



4 Výroba salajky v 17. století dle Kunckela.^[65] Na levé straně je odpařovací kotel (D) v topeništi, nad ním zásobní nádrž na výluh (A). Za kotlem se nachází vyluhovací nádoba, výluh se přelévá nádobkou (H). Na pravé straně kalcinační pec, dělník míchá kalcinovaný materiál.



Suroviny – CaO

- **vápenec** (CaCO_3)
- CaCO_3 jako **součást popele rostlin**
- CaCO_3 jako **součást** některých sklářských **písků** – např. v Egyptě, tzv. mušlový písek s obsahem 8% CaO



Suroviny – PbO

- **Klejt** (PbO) - vzniklý pálením surového olova
- **Minium** (Pb₃O₄) - získané dalším žíháním PbO
- Velmi často v pravěkých opaktních barevných sklech
- Olovnatý křišťál



Dnešní sortiment



Křemenné sklo

- Křemenné sklo vzniká tavením čistého křišťálu, nebo žilného křemene ve vakuu při teplotě kolem 2000 °C.
- Nejčastěji se používá pro výrobu osvětlovacích výbojek a různých aparatur, průzorů do pecí.



Rozpustné (vodní sklo)

- Vodní sklo je obchodní název tavenin alkalických křemičitanů, bez obsahu stabilizátorů.
- Používalo se nebo se používá k impregnaci papírových tkanin, ke konzervaci vajec, jako plnivo do mýdel, k ochraně a sanaci přírodního kamene, ale zejména jako pojivo kyselinovzdorných tmelů, žáruvzdorných materiálů, nástřiků pro protipožární ochranu konstrukcí nebo geopolymérů.
- Rozpustné vodou



Sodnovápenaté sklo

- Vyrábí se tavením sklářského písku se sodou a vápencem. Používá se na výrobu plochého skla, lahví a sklenic a běžného stolního skla.



Draselnovápenaté sklo

- Vyrábí se tavením sklářského písku s potaší a vápencem. Je tvrdší, hůře tavitelné, lesklé a stálé. Jedná se o tzv. křišťálové sklo, „český křišťál“. Je vhodné pro výrobu chemického a stolního skla. Dále se používá pro výrobky umělecké a dekorační.
- Náhradou části potaše vzniká sklo sodnodraselnovápenaté, které je nejužívanější pro výrobu levného stolního skla.



Draselnoolovnaté sklo

- Tento typ skla se připravuje tavením sklářského písku s potaší a oxidy olova. Sklo je měkké, má vysoký lesk a index lomu. Jedná se o tzv. olovnatý křišťál, proslulý např. v Anglii. Obsahuje-li sklo 24% oxidu olovnatého je nazýváno olovnatý křišťál.
- Vybroušené a vyleštěné se používají pro broušené sklo, bižuterii a jako ověsy na lustry.
- Vyrábí se i skla s obsahem oxidu olovnatého 30%. Jedná se např. o tyčinky pro figurky, bižuterii, vinuté perle.
- Oxid olovnatý a oxid draselný jsou častou součástí skel optických.



Boritokřemičité sklo

- Boritokřemičitá skla obsahují oxid boritý. Skla vykazují vysokou odolnost vůči chemické korozi a vůči teplotním změnám. Jejich použití zahrnuje komponenty pro chemické procesy, laboratorní zařízení, farmaceutické obaly, svítidla, varné nádoby atd.. Dále se boritokřemičité sklo používá k výrobě skleněného vlákna jak spřadatelného nekonečného vlákna (technické textilie, výztuhy), tak izolačního vlákna.



Speciální skla

- Speciální skla zahrnují rozmanité, vysoce specializované hodnotné výrobky vyráběné v malém objemu, jejichž složení se výrazně mění podle požadovaných vlastností konečného výrobku.
- Některé aplikace jsou: optická skla, skla pro elektrotechnologii a elektrotechniku, obrazovky, výrobky z taveného křemene, sklokeramika a glazury.



Základní typy historických skel

- **Sodná:** $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$
- **Draselná:** $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$
- **Smíšená:** $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$
- **Olovnatá:** $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$



Chemické složení skla a jeho význam pro interpretaci historických skel

- Určují **vstupní suroviny**
- Suroviny se odvíjejí od zdrojových možností
- V minulosti pouze přírodní suroviny a upravené přírodní suroviny s typickými příměsemi
- Místní zdroje = určování provenience

- Dálkový obchod se surovinami není prokázán až do 19. století.
- Technologicky je složitější vozit suroviny než surové sklo k další tavně.



Příklad složení historických skel

Sklárna Moldava, Krušné hory (hmot.%)

Na ₂ O	0.06
K ₂ O	16.95
MgO	3.98
CaO	14.56
MnO	3.58
Al ₂ O ₃	1.50
Fe ₂ O ₃	0.41
SiO ₂	57.52
P ₂ O ₅	1.42

Receptura

Výluh	22
Popel-L	35
Písek	43
Suma	100



Interpretace

Složení typické pro oblast stř. Evropy, v období vrcholného středověku (cca 1400-1450). V porovnání s nálezovými okolnostmi a typologií se jedná se o výrobek domácích skláren.



Typická složení pro určité provenience a datace

Uvedená rámcová složení jsou vždy ta nejtypičtější pro danou oblast, pro bližší interpretaci skla je nutné vyhodnotit dostupné analogie a archeologické podklady – stratigrafii lokality, typologii skel, další nálezy atd.

- **Pravěk**

popelové sklo do cca 8. st. př. n. l.

- **Starověk – Přední východ** (vč. Černomoří)

Na popelové sklo

- **Starověk – Egypt**

Na natronové sklo

- **Antický svět** (Řecko, Řím a jeho provincie, vč. Evropských Keltů)

Na natronové sklo, velmi čisté



Typická složení pro určité provenience a datace

- **Středověk – Islámský svět** (vč. Španělska a Benátek – vliv Konstantinopole)

Na popelové sklo

- **Středověk – zaalpská Evropa**

K popelové sklo, vyšší podíl taviv

- **Novověk – Středomoří**

Různé dle oblasti, velký mix Na-K

- **Novověk – zaalpská Evropa**

K popelové sklo, nižší podíl taviv, užití salajky místo popela, později sklo křídové („český křišťál“)



Výroba

- Primární tavba x sekundární tavba
- Ruční
- Strojní



Primární tavba

- Ze sklářského kmene (směsi sypkých surovin) vzniká sklo
- Může se rovnou tvarovat nebo se distribuuje
- Velké provozy – v minulosti i dnes
- Obchod se surovým sklem doložen již ve starověku





Skleněné ingoty



Příklady archeologických nálezů tzv. **ingotů** – surového skla a kovů určených pro obchod a lokální zpracování

Nálezy z vraků obchodních lodí z naleziště Al-Amarna a Uluburun , 14. st. př. n. l.



Měděné



Sekundární tavba

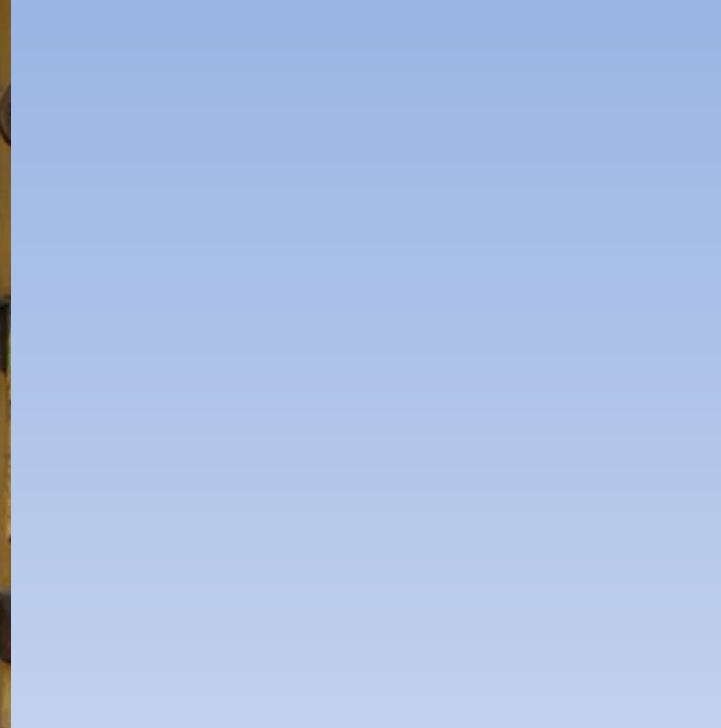
- Utavené sklo se znovu roztaví a vytvaruje se výrobek
- Recyklace
- Přísady
- Pravděpodobně nejrozšířenější v době antické civilizace



Obr. 2. Němčice nad Hanou (okr. Prostějov). Sklářská výrobní komponenta. Foto H. T. E. Čepeláková.

Fig. 2. Němčice nad Hanou (distr. Prostějov). The glass-working component.





Techniky tvarování - ruční

- Techniky historické
- Dodnes v malých provozech
- Běžné techniky:
 - Tvarování na jádro
 - Spékání – slinování – fusing
 - Lití
 - Foukání volné
 - Foukání do forem
 - Volné tvarování



Příklady ruční výroby

- Klasická hutní výroba:

Příklad autentického prostředí Předního východu (změna od vynálezu píšťaly žádná)

<https://youtu.be/hrvJ3vVml70>

Příklad výroby v Polsku (změny jsou viditelné, ale podstata výroby stejná)

<https://www.youtube.com/watch?v=Q3fIK14D3il>



Techniky tvarování - strojní

- Od poloviny 19. století
- **Velké provozy**
- Běžné techniky:
 - **lisování** (obalové a užitkové sklo)
 - **lisofoukání** (lahvové sklo)
 - **tažení** (ploché sklo, vlákna, tyče, trubice)
 - **lití** (ploché sklo, balotina)
 - **výroba bižuterních komponentů** (korálky, náhražky kamenů)



Příklady strojní výroby

- Ploché sklo plavením:

<https://www.youtube.com/watch?v=JMGkbrETU8M>

- Ploché sklo katedrální (pro srovnání):

<https://www.youtube.com/watch?v=S6hNFuaV7ro>

- Lisofovoucí způsob, bohužel bez komentáře:

<https://www.youtube.com/watch?v=A M8WBJMcM0>



Zušlechtování skla

- Techniky úpravy povrchu a zdobení po ukončení horkého procesu
- Běžné techniky:
 - Malování, zlacení, potisk
 - Zrcadla
 - Leptání, chemické leštění
 - Pískování
 - Broušení, rytí, leštění
 - Nanášení moderních tenkých vrstev (naprašování, napařování, sol-gel)



Příklady zušlechťování

- Zušlechťování plochého skla:
https://www.youtube.com/watch?v=UBrjRB_X0I8
- <https://www.youtube.com/watch?v=u03S1Nmslw4>
- Různé typy zušlechtění, dlouhé, ale dobré a české video:
- https://www.youtube.com/watch?v=gRmJelTh_r4



Literatura

Technologie:

- Hlaváč J. 1981: *Technologie silikátů*, SNTL Praha (klasická technologie, poměrně srozumitelné)
- Matoušek J. 1992: *Anorganické nekovové materiály. Skriptum VŠCHT* (v kostce vše – sklo, keramika, pojiva; velmi dobré)
- Tavení skla, Autorský kolektiv, vedený Ing. Antonínem Smrčkem CSc. (detaily tavby, velmi odborné, pro laika nečitelné)
- Petrášová H. a kol. 1984: *Technologie skla pro 3. ročník SPŠ sklářských*, SNTL Praha (základy pro střední školu, velmi názorné a dobré čtivo, doporučuji)
- Dvořák S. 1970: *Foukač dutého skla: technologie pro 1. až 3. ročník odborných učilišť a učňovských škol*. SNTL Praha. (základy pro střední školu, velmi názorné a dobré čtivo, doporučuji)
- Fanderlík I. 2009: *Barvení skla*. 3. zcela přeprac. a dopl. vyd., Glass centrum, Valašské Meziříčí. (detaily chem. složení a vliv na barevnost, velmi odborné, ale dá se číst)

Suroviny – chronologie – provenience:

- Historie sklářské výroby v českých zemích" díl I. , II/1 a II./2 (velmi souhrnné pro české prostředí, velmi dobré mít v knihovně, celé se číst nedá, ale dohledáte prakticky vše + rozsáhlý seznam literatury)
- Wedepohl, K. H. 2003: *Glas in Antike und Mittelalter. Geschichte eines Werkstoffs*. Stuttgart: E. Schweizerbartsche Verlagbuchhandlung.(velmi dobré, ale pouze němčina)
- Henderson (cokoliv od tohoto autora je smysluplné, mnoho článků na webu, soustředí se na oblast primárních skláren + jeho citace literatury (academia.edu, researchgate.com, sciencedirect.com))
- Venclová, Zlámalová-Cílová, Vaňurová/Břečková – české prostředí (cokoliv od těchto autorek je smysluplné)



Děkuji za pozornost

A zajed'te do některé z přístupných
skláren na exkurzi 😊

