

# Poškození skla



# Obsah přednášky

- Odolnost skla.
- Příčiny poškození:
  - a) Mechanické.
  - b) Fyzikální.
  - c) Chemické.



# Mechanická poškození

**Mechanické** poškození je **nejčastější**

- Sklo je **křehké**
- Sklo má vždy určité **vnitřní pnutí**, dané jeho výrobou



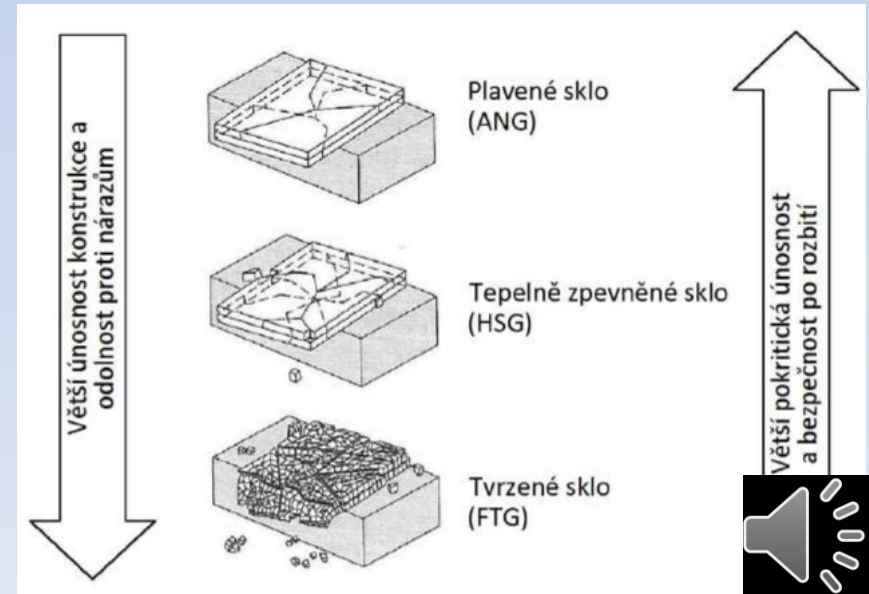
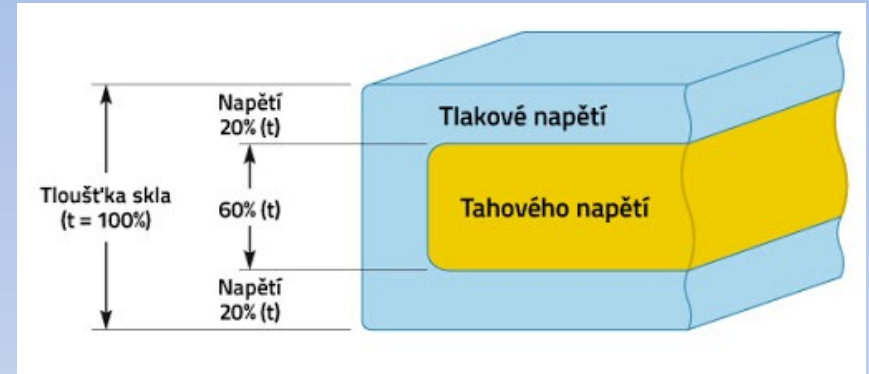
# Vnitřní pnutí

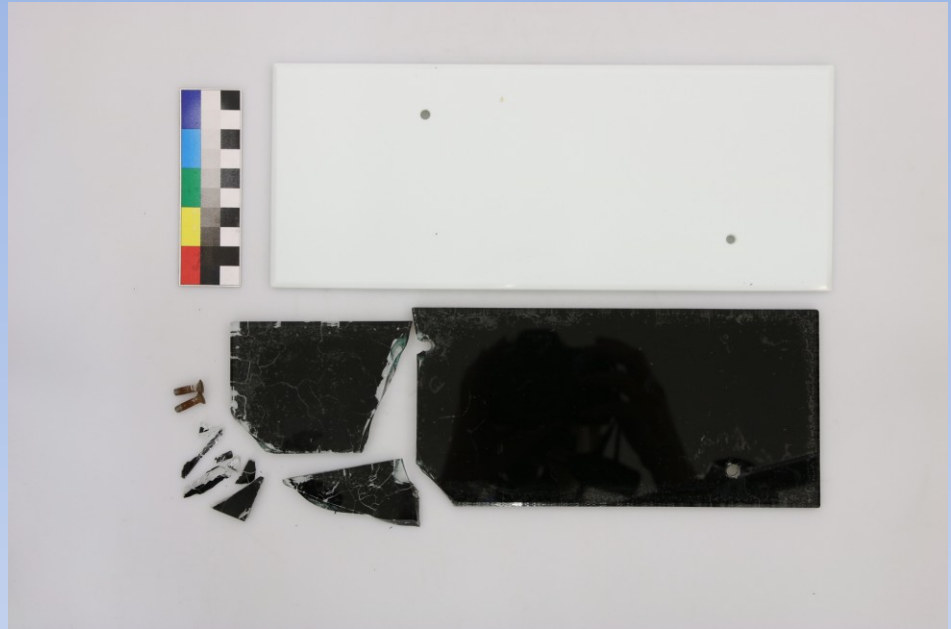
- **Trvalé** – nevychlazené případně chemicky nebo fyzikálně nehomogenní sklo (mezi horní a dolní chladicí teplotou nedojde k ideálnímu strukturnímu postavení molekul, hlavně u kombinace různých skel)
- **Přechodné** – v důsledku mechanického namáhání respektive tepelného gradientu (např. při nevhodné rychlosti chlazení popraská výrobek **během** chlazení)
- Řízeným chlazením se většina pnutí odstraní
- Při nevhodně zkombinovaných sklech či zatavených jiných materiálech nelze odstranit
- U chybně vychlazených kusů pnutí zůstává a i minimální vryp může způsobit praskliny



# Tvrzené sklo

- Využití vnitřního pnutí





# Odběr vzorků - výstraha

- Pozor na mechanické poškození při odebírání vzorků
- Především u intaktních předmětů
- **Před odštípnutím vzorku je nutné naškrábnout místo zamýšleného lomu nebo vzorek odbrousit**
- Používají se diamantové nástroje (řezáky na sklo, kleště pro mozaikáře, diamantové vrtáky a kotoučky do mikrobrosky)

U tvrzeného skla není možné odebrat vzorek



# Fyzikální poškození

- Změny barevnosti – tzv. **solarizace**
- Nejsou fatální, ale prakticky **nevratné**
- Bezbarvé sklo se účinkem UV barví do fialova až hněda

## Pro zájemce

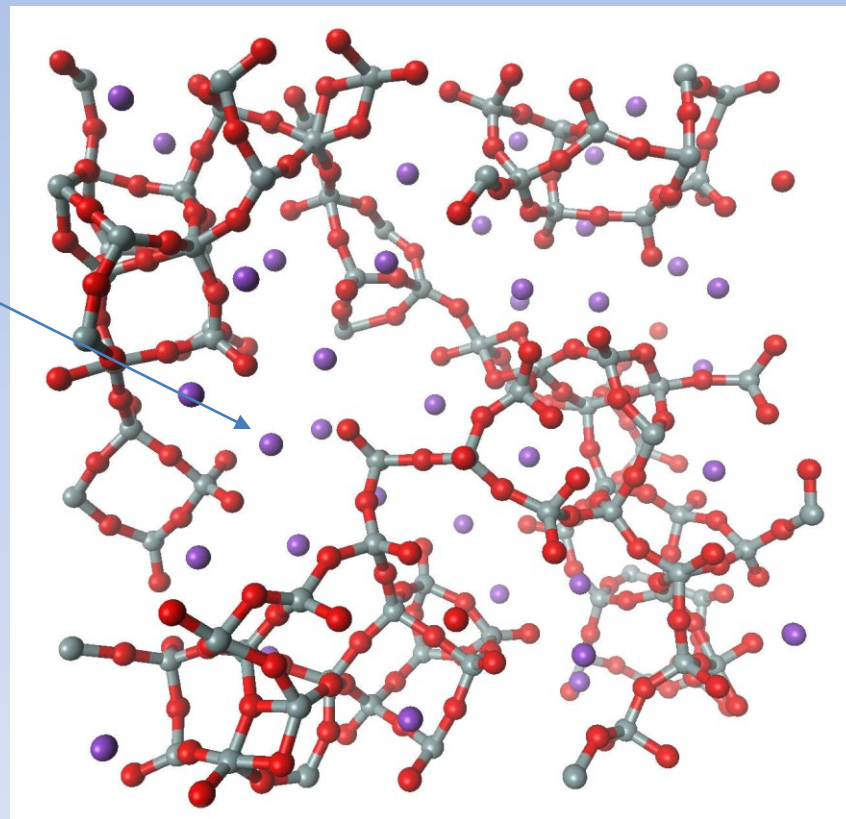
- příměs písku - oxidy železa ( $\text{Fe}^{2+}$ ) barví intenzivně zeleno - modro
- odbarvování skla pomocí  $\text{MnO}_2$  (barvicí forma  $\text{Mn}^{4+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  sv. oranžová) na výslednou sv. šedou
- **UV složka světla** způsobuje, že redox rovnováha se posunuje k  $\text{Mn}^{3+}$  (barvicí forma  $\text{Mn}^{3+}$  fialovo hnědá)
- vratná reakce pomocí zahřátí – u historického skla nepoužitelné
- Literatura: Fanderlík I.: Barvení skla, 2010



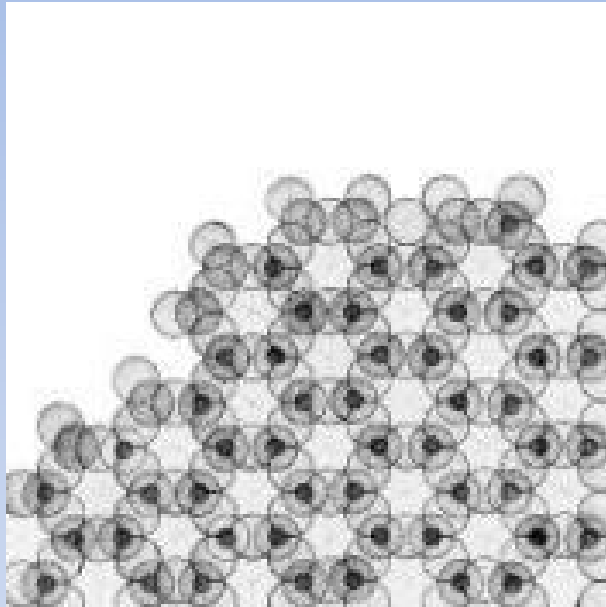


# Chemická odolnost skla

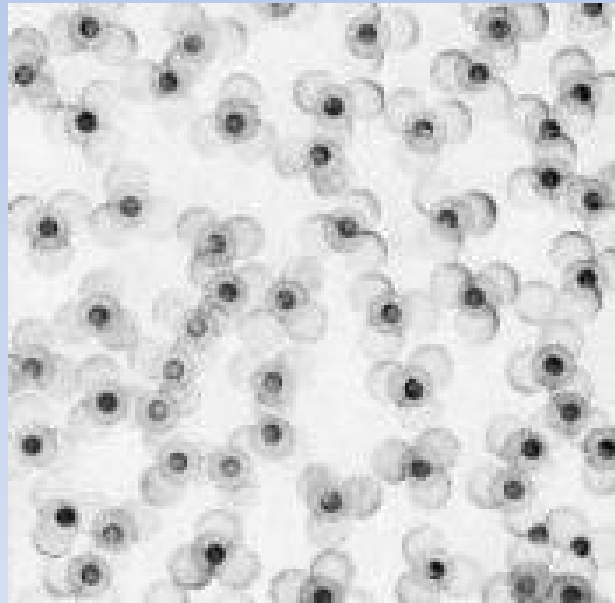
- = odolnost vůči **korozí** skla
- hlavní složka:  $\text{SiO}_2$
- $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ , jsou modifikátory, které mřížku skla „rozvolňují“
- jejich přidavkem **klesá teplota tavení**
- ale také **klesá chemická odolnost skla**



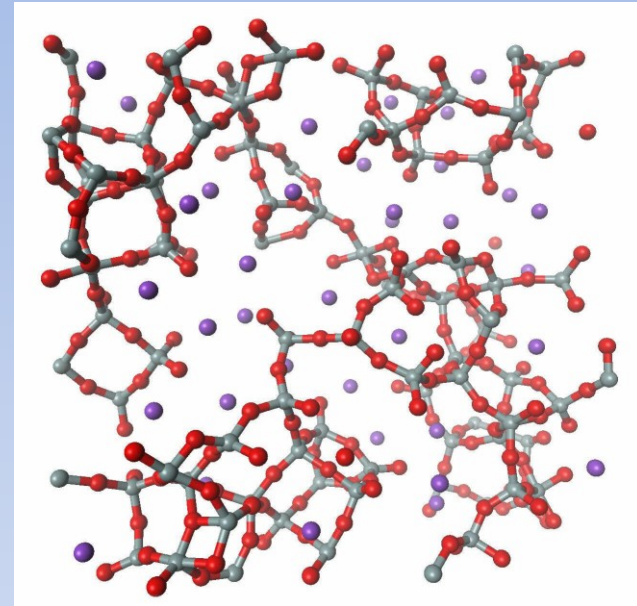
# Rozvolnění struktury



Křemen  $\text{SiO}_2$



$\text{SiO}_2$  sklo



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



# Faktory ovlivňující korozi skla

- Chemické složení skla
- Přítomnost  $H_2O$  (roztok i vzdušná vlhkost)
- Okolní podmínky (kolísání teploty, RH, pH, S/V- poměr plochy louženého materiálu k objemu loužícího média [ $cm^{-1}$ ])
- Postupné odstraňování vs. kumulování produktů koroze na povrchu
- Doba působení (t)



# Chemická odolnost skla

- **Čím je více taviv, tím je nižší teplota tavení skla, ale i tím méně je sklo odolné**
- Nejvíce odolné křemenné sklo, Simax, atd.
- Nejméně odolné sklářské barvy – malované, zlacené dekory
- Historická skla méně odolná než dnes



# Mechanismus koroze skla

**Selektivní** (inkongruentní) – louží se do roztoku rozdílnou rychlostí a na rozhraní vzniká látka odlišného chemického složení (loužení vícesložkových skel – alkálií do roztoku)

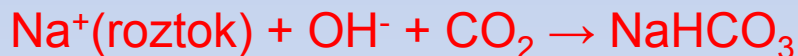
- Vylouhování alkálií výměnou  $\text{Na}^+$  za  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )



Alkálie na povrchu reagují s vodou za vzniku vysoce koncentrovaných louhů, které napadají skelnou síť:



Nebo reagují s plyny:



**Celkové** (kongruentní) – složky skla se louží do roztoku v poměru v jakém jsou v materiálu

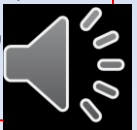
- Úplný rozklad povrchové vrstvy skla (rozpuštění)



V kyselém prostředí je tento děj relativně pomalý

Zpětná precipitace

- Vznik Křemičitanů, uhličitanů, síranů,



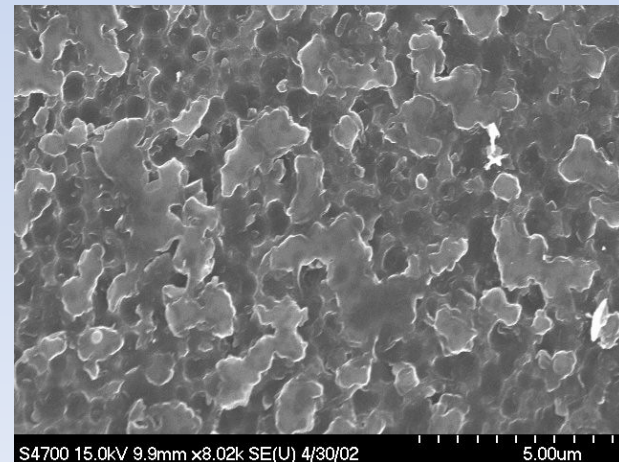
# pH roztoků a prostředí

- **Neutrální a kyselé** roztoky louhují z povrchu skla přednostně alkálie (korozní poškození není rozsáhlé pokud je oplach)
- !!! Kromě **HF**, ta sklo koroduje výjimečně rychle (v koncentrované kompletní rozpuštění během minuty)
- **Organické kyseliny** (mravenčí, citrónová, mléčná) působí na sklo velmi korozivně zejména v metabolitech plísní
- **Silně alkalické** roztoky ( $\text{pH} \geq 9$ ) rozpouštějí sklo jako celek poměrně rychle (např.  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , fosforečnany)

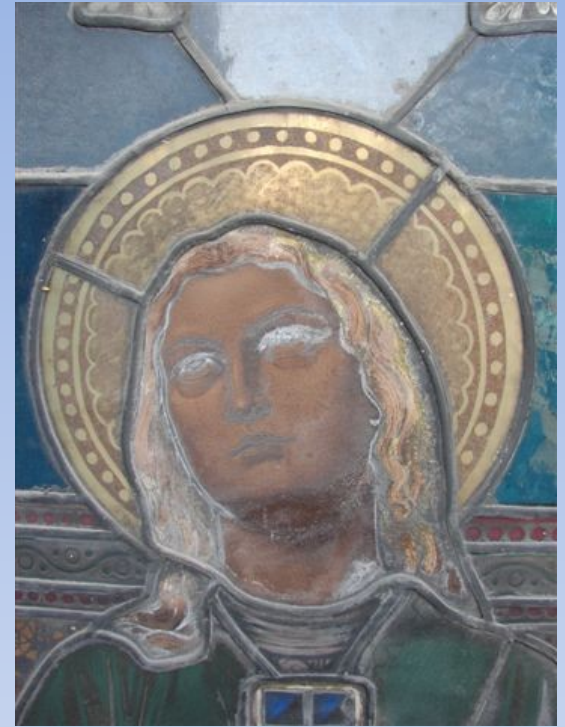


# Projevy koroze

- Povrch skla matní
- Významné vyloužení alkálií
- Vytvořená  $\text{SiO}_2$  gelová vrstvička na vzduchu dehydratuje, což se projevuje běláním

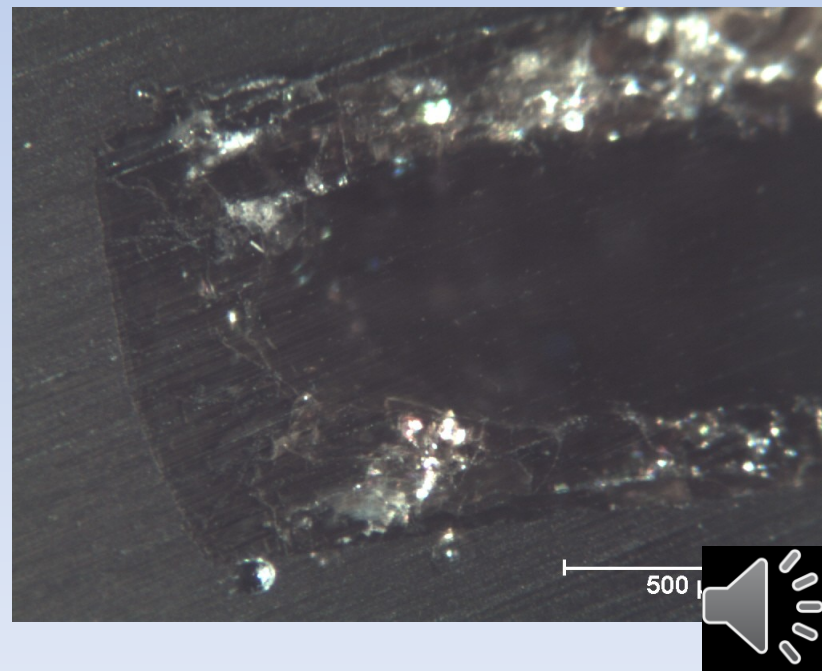
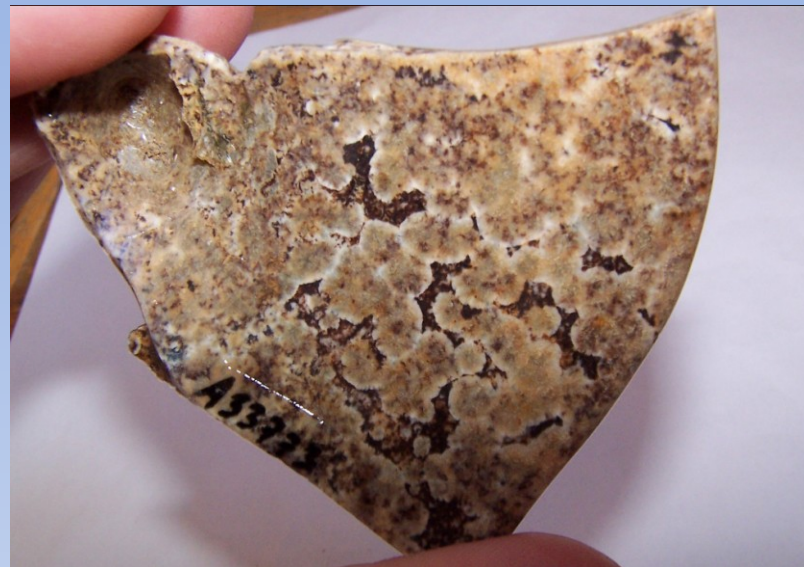


- Důlková koroze – převážně na archeologických okenních a vitrážových sklech, vznik prasklinek, od které se kruhovitě šíří (liší se chemickým složením - obsahují MnO a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)





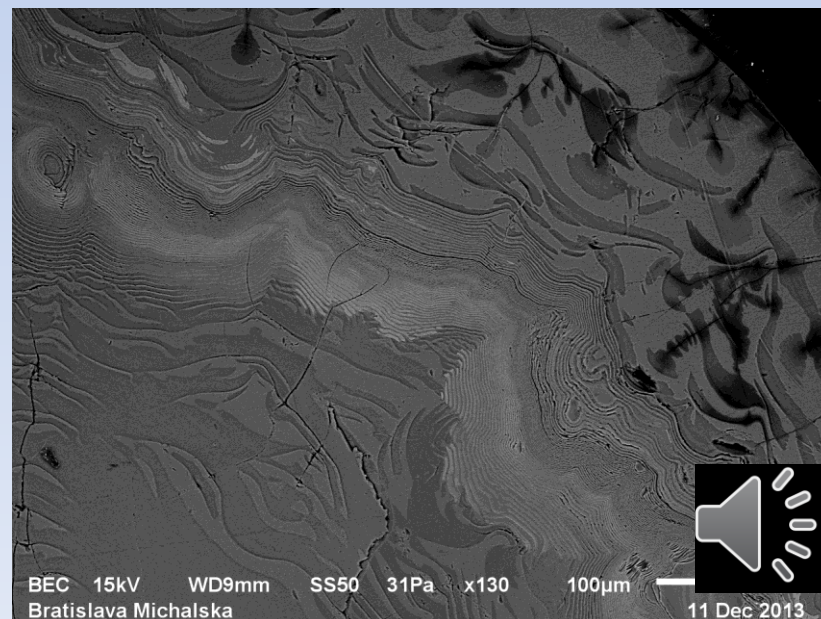
- Vytváření prasklinek které se stále rozšiřují a zanášejí částicemi prachu, zeminy, písku
- Prokorodování skla do hloubky bez zachovaného jádra původního složení
- Povrch zůstává zachován
- Archeologická, především středověká draselná skla



- Vrstvení skla do hloubky, postupná přeměna skla do jeho objemu

Odlupování jednotlivých vrstev, zachované jádro původního materiálu

Především renesanční draselná skla



# Okolní prostředí

- Rozdílné pH, RH, teplota, přítomnost anorganických iontů, organických látek, proudění vody, S/V (poměr skleněného povrchu k objemu média) vede k rozdílné míře korozního poškození i u jednoho skleněného předmětu



# Koroze skla biologickými činiteli

- **Metabolity mikroorganismů** i **exkrementy** působí silně korozivně
- Sklo samo o sobě obsahuje biologické prvky jako  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $P_2O_5$ , stopy Fe a Mn..)
- Významný je obsah **nečistot** z nálezového prostředí (u archeologie ze zeminy atd., dále prach, saze, pot z rukou)
- Živná půda pro mikroorganismy a plísně
- Spolupůsobí „vhodná“ relativní vlhkost, teplota, nerovnosti povrchu





# Jak degradaci minimalizovat

- Mechanickou – rozbití - **zabránit pádu, vibracím, jednostranným zdrojům tepla, chybnému odebírání vzorků**
- Biologickou - metabolity plísni produkující organické kyseliny - **nevystavovat vlhkému prostředí a teplotě příznivé pro život plísni, prachu a používat rukavice**
- Chemickou – korozi - **nevystavovat vodě, vlhkosti, výkyvům teploty (kondenzaci vody), exhalacím (obsah  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ), prachu....**
- Fyzikální - změna barvy, posun oxidačního stupně barvicí složky ( $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ ) – **nevystavovat UV složce světla**



Děkuji za pozornost

a více v Preventivní konzervaci

