

C9500 Užitá chemie

# Sklo

Mgr. Ing. Radka Kopecká, Ph.D.

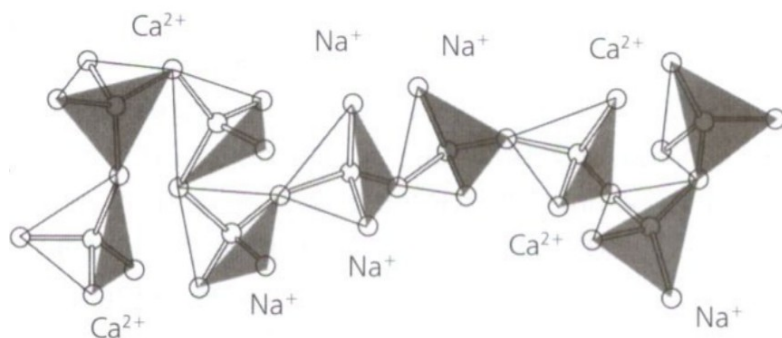
[175344@mail.muni.cz](mailto:175344@mail.muni.cz)

# Sklo - definice

Sklo je anorganický, amorfní (nekystalický) materiál, vyrobený tavením vhodných surovin a následným řízeným ochlazením vzniklé skloviny bez krystalizace. Skelný stav vzniká plynulým přechodem ze stavu kapalného do stavu pevného.

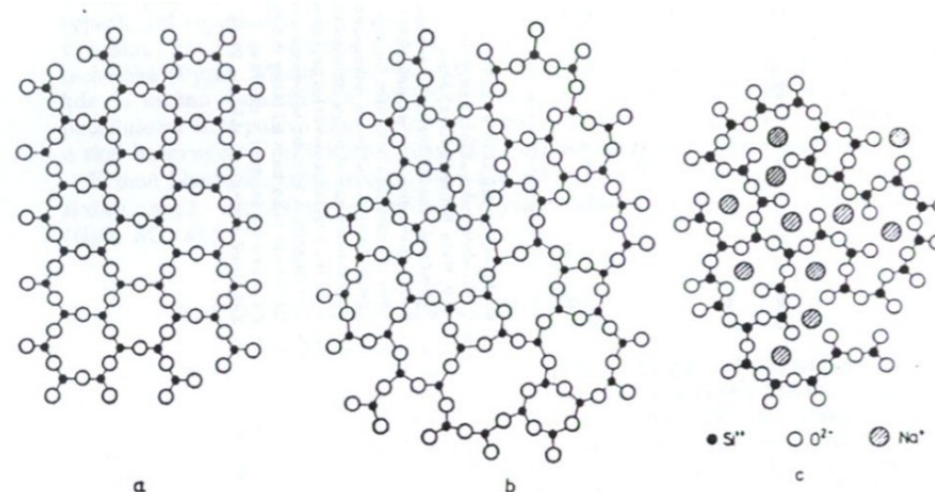


Sklo je „tuhým roztokem“ různých křemičitanů sodných, draselných, vápenatých, případně olovnatých nebo barnatých, které jsou doprovázeny dalšími sloučeninami, zejména oxidy kovů.



Tetraedrická struktura křemičitého sodnovápenatého skla

Podle surovin a přísad, které se přidávají do sklářského kmene, můžeme sklo rozdělit na anorganické, organické, chemické, technické nebo užitkové.



Plošné znázornění rozdílů mezi strukturou křemene, tj. krystalického  $\text{SiO}_2$  (a), skelného  $\text{SiO}_2$  (b) a sodnokřemičitého skla (c).

# Křemík

Křemík se v přírodě vyskytuje ve sloučeninách, nejčastěji jako oxid křemičitý  $\text{SiO}_2$  - tři různé krystalické modifikace – křemen, tridymit a cristobalit. Dále se oxid křemičitý vyskytuje hydratovaný (v podobě gelu) jako opál a v zemité podobě jako křemelina. Křemen se často vyskytuje ve velmi dobře vyvinutých krystalech. Odrůdy křemene: křišťál (čistý, bezbarvý), záhněda (tmavohnědá), marion (černý), citrín (žlutý), růženín (růžový), chryzopras (zelený), ametyst (většinou fialový).

- Křemen se vyskytuje jako příměs ve vyvřelinách (žula, porfyr, liparit) a v krystalických břidlicích (rula, slídovec) nebo jako pískovec a křemičité písky.
- Tridymit se v přírodě vyskytuje dosti často, ale většinou jen v malých množstvích.
- Cristobalit získal své jméno podle hory San Cristobal v Mexiku, v malých krystalcích uzavřených v lávě.
- Amorfnní  $\text{SiO}_2$  lze získat v podobě bílého prášku odvodněním křemičitých gelů vyloučených z vodného roztoku – v přírodě se vyskytuje jako křemelina - má vynikající schopnost pohlcovat kapaliny  $\text{SiO}_2$  – kompaktní xerogel (suchý gel) – opál.
- Chalcedon = zestárlý opál - je vodou chudší než opál, často bezvodý, má krystalickou strukturu. Odrůdy: achát, onyx, karneol, heliotrop, jaspis, pazourek.

Oxid křemičitý je chemicky odolná látka. Z kyselin ji rozpouští pouze kyselina fluorovodíková (HF) a vzniká fluorid křemičitý.  
 $\text{SiO}_2 + 4 \text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$   
Oxid křemičitý je ve vodě prakticky nerozpustný. Jako anhydrid kyseliny křemičité se snadno převádí tavením s alkalickými hydroxidy na křemičitan.  
 $\text{SiO}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
Stejně reaguje při tavení s uhličitany alkalických kovů.  
 $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$

Výroba skla a porcelánu.

# Sklo - historie

- Sklo bylo objeveno v polovině 3. tisíciletí př. n. l. v Mezopotámii.
- První písemná zmínka o skle na našem území pochází z roku 1162. První sklárny vznikaly ve druhé polovině 13. a v první polovině 14. století v příhraničních oblastech. Od poloviny 14. století nejstarší české sklárny tavily téměř čiré draselno-vápenaté sklo - malovaná kostelní okna, číše a poháry.
- Na přelomu 17. a 18. století zastínili čeští skláři kvalitou svých výrobků do té doby bezkonkurenční benátské sklo.
- Ve třicátých letech 19. století v ČR - první chemicky odolné sklo na světě.



## Fajáns

- skelná hmota (glazura) na povrchu jádra z jiného materiálu
- první předměty 5 tis. let př. Kr. – Mezopotámie, Egypt
  - jádro: steatit (mastek  $Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$ ), křemičitany, křemen
  - aplikace skelné polevy (skelná frit + voda)
  - ponoření jádra do roztoku solí či frity
  - obalením v glazovacím prášku
  - závěrečné vypálení
- drobné figurky, závěšky, korálky a nádoby
- po několik tisíc let i ve Středomoří a na evropském kontinentu



## Celoskleněné výrobky

- ojedinele 3.tis. př.Kr.
- počátek 2.tis. (kolem 1600) př.Kr.
  - severní Mezopotámie, Sýrie a Egypt
  - drobné předměty
- objevení skelných materiálů
  - při rozvoji měděné (Cu) a bronzové metalurgie (CuSn, CuSnPb)
    - Cu – první barvicí složka ( $Cu_2O$  nebo  $CuO$ )
  - při vypalování keramiky – hlína obsahovala  $SiO_2$  a  $Na_2O$
  - Plinius – obchodníci v písku u řeky Belus v dnešní Sýrii rozdělali oheň v ohništi z bloků přírodní sody (natronu)
- po roce 1500 př.Kr.
  - skleněné nádoby
  - sklo zpočátku opaktní
  - výroba fajáns pokračuje souběžně
  - Řecko, severní Itálie a alpské země

# Sklo - vlastnosti

- fyzikální: viskozita, povrchové napětí, hustota
- mechanické: pevnost v tahu a tlaku, pružnost, tvrdost
- tepelné: tepelná roztažnost, měrné teplo
- optické: index lomu, disperze, tepelná absorpce
- elektrické: špatný vodič tepla
- chemické: rozpustnost, odolnost vůči agresivním kyselinám



## Odměrné sklo

**„Na dolití“**

např. odměrná baňka

Obr. 1 Odměrná baňka



**„Na vylití“**

např. byreta, pipeta



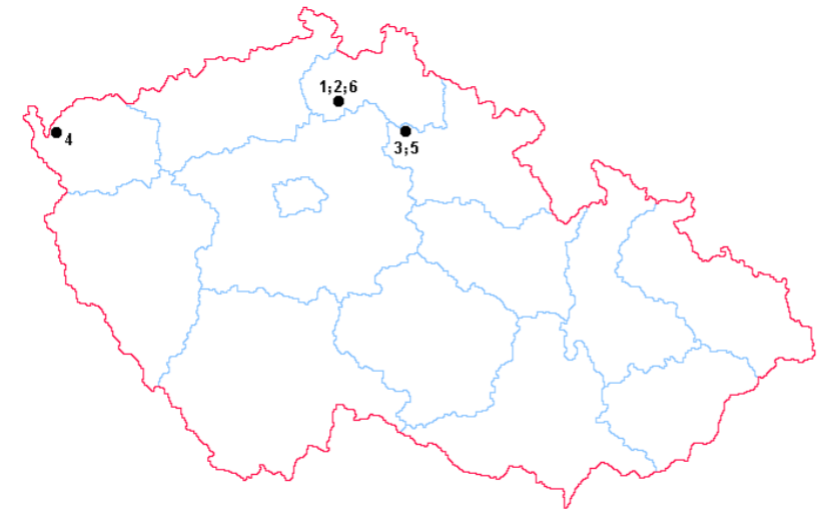
Obr. 2 Byreta

# Sklo - materiál

- sklářské (tavné) písky = zrnité horniny s obsahem  $\text{SiO}_2$  zpravidla (60 – 80%) + zrna jiných minerálů (živce, slídy, tzv. těžké minerály - granáty, zirkony, turmalíny, rutily, ilmenity, magnetity). Těžba povrchoвым způsobem v lomech.
  - granulometrie (zrnitostní skladba), kdy by se maximální podíl zrn měl pohybovat v rozpětí 0,1 – 0,6 mm
- pojivo = jílové minerály (např. kaolinit), karbonáty a oxohydroxidy železa
- nutno materiál upravovat drcením, praním (odstranění odplavitelných, jílovitých částic) a tříděním (docílení zrnitosti).

Největší a nejvýznamnější ložiska sklářských písků jsou v ČR v české křídové pánvi a v pánvi chebské.

Nejvýznamnějším ložiskem v ČR je Střeleč.



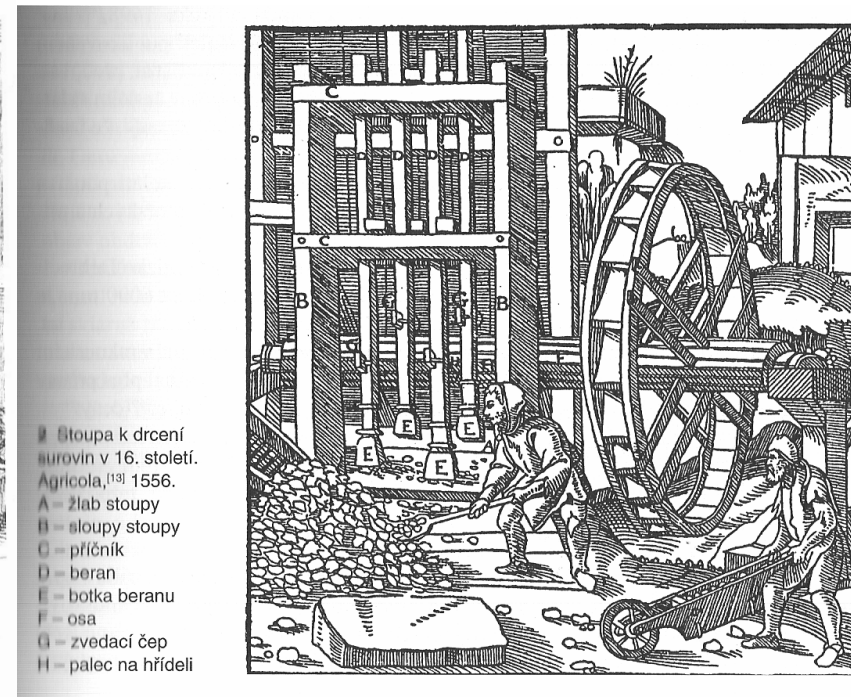
Geografická pozice ložisek sklářských písků v ČR  
1 – Provořín, 2 – Smí 2 – Veselí, 3 – Střeleč, 4 – Velký Luh, 5 – Mladějov v Čechách, 6 – Smí - Okřešice

## Drcený křemen – první zmínka 16. - 18 stol.

- kusový křemen: žilný křemen, oblázky z řek, sběr na polích
- omývání od hlíny
- pálení křemene v peci „kызovna“ – červený žár až 2 týdny
- vyhrabání do studené vody-> rozpraskání – křemel
- vysekávání nečistot a třídění podle barvy
- drcení ve stoupě a síťování
- 98-99% SiO<sub>2</sub>, pod 0,1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zrnitost pod 1 mm



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



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



## Sklářský písek → Sklářský kmen



7 Příprava sklářského kmene v 19. století. Kmenář míchá dávku kmene v neckách překopáváním. Jsou vidět váhy a síta na suroviny.

- písek** křemenný, rozemletý, propraný, vysušený
- soda** (uhličitan sodný Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, síran sodný Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O) usnadňuje tavbu, zpomaluje chladnutí skla („dlouhé sklo“), sklo je křehčí
- potaš** (uhličitan draselný K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) z popela nebo hydrátová potaš, dělá sklo jasnější, ohnivější (polokřišťálové a optické)
- fluor** (v kazivci a kryolitu) usnadňuje tavení, poškozují pánve, ekologicky závadný,
- kyselina boritá** H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> usnadňuje tavení, zlepšuje mechanické a optické vlastnosti skla,

- borax** (tetraboritan sodný Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) zlepšuje proces tavení a barvení a zvyšuje odolnost skla proti mechanickému poškození a chemickým látkám,
- vápenec** CaCO<sub>3</sub> a **dolomit** CaCO<sub>3</sub> · MgCO<sub>3</sub> zvyšují tuhost a křehkost, zlepšují zpracovatelnost taveniny, („dlouhé sklo“)
- olovo** (klejt PbO, suřík či minium Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) usnadňuje tavení, sklo je těžší, měkčí, s vysokým třpytem, jiskrou a vysokým indexem lomu světla, český křišťál 24% Pb,
- oxid barnatý** BaO, zvyšuje pružnost (cinkot sklenic), foukané sklo do 5%, televizní obrazovky kolem 12%, speciální optická skla až 30%.

**Běžný způsob třídění sklářských surovin je založený na jejich funkcích při výrobě skla a na chemickém složení**

1) Sklotvorné suroviny ( $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{P}_2\text{O}_5$ ):		
Uvedené oxidy se vnašejí do skloviny těmito surovinami: $\text{SiO}_2$	minerály: křemen, živec, nefelin	horniny: sklářský písek (křemenný písek), hrubě zrnitý kaolín, fonolit a další horniny
$\text{Al}_2\text{O}_3$	živec, nefelin, kryolit, hydroxidy hliníku	kaolín, fonolit, pegmatit, aplit a další horniny
$\text{B}_2\text{O}_3$	borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), kyselina boritá neboli sassolin	
$\text{P}_2\text{O}_5$	fosfáty, apatit, (jako kostní moučka)	
2) Stabilizátory ( $\text{CaO}$ , $\text{MgO}$ , $\text{PbO}$ , $\text{BaO}$ , $\text{ZnO}$ ):		
Uvedené oxidy se vnašejí do skloviny těmito surovinami: $\text{CaO}$	kalcit, dolomit, fluorit	vápenec, dolomit, fluorit
$\text{MgO}$	dolomit, magnezit, oxid hořečnatý	dolomit, magnezit
$\text{PbO}$	suřík ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ), glejt ( $\text{PbO}$ ), cerussit ( $\text{PbCO}_3$ )	
$\text{BaO}$	uhlíčitan barnatý, dusičnan barnatý	
$\text{ZnO}$	zinková běloba	
3) Taviva ( $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ ):		
Uvedené oxidy se vnašejí do skloviny těmito surovinami: $\text{Na}_2\text{O}$	soda, síran sodný, borax, dusičnan sodný, plagioklas, nefelin, kryolit,	fonolit, někdy i další horniny
$\text{K}_2\text{O}$	potaš ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), ledek ( $\text{KNO}_3$ ), draselný živec	fonolit a další horniny
$\text{Li}_2\text{O}$	chemické sloučeniny Li	
$\text{B}_2\text{O}_3$	srovnatelné suroviny ve skupině 1.	
4) Barvicí substance:		
dvojmocné železo, trojmocné železo, měď, kobalt, nikl, chrom, zlato a pod.		

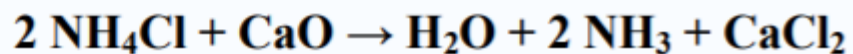
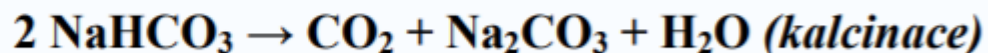
Soustava běžného skla =  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{K}_2\text{O}$

- Přidávány alkálie –  $\text{CaO}$ , ( $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{K}_2\text{O}$ ) ve formě vápence  $\text{CaCO}_3$ , sody  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , potaše  $\text{K}_2\text{CO}_3$
- $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$  = tavením kmene přechází uhlíčitan vápenatý na oxid vápenatý, jehož obsah upravuje rozpustnost a chemickou odolnost skla.
- Obsah alkálií ve sklářském kmene ovlivňuje zejména teplotu tavení vsázky.
- Přidávána čeřiva = látky odstraňující z roztavené skloviny bublinky a nečistoty a zároveň sklářský kmen homogenizovaly. Pomáhají k urychlení tavících procesů a napomáhají k odbarvování skloviny
- sírany (sodný, vápenatý, barnatý), dusičnany – ledky (draselný, vápenatý, barnatý)
- Barviva = nejčastěji elementární kovy nebo oxidy a soli kovů. mangan (ametystové zbarvení), kobalt (modré zbarvení), měď (tyrkysové, ale i tmavě červené zbarvení), zlato (rubínová barva), stříbro (žlutá až červená).
- Určitý podíl vsázky tvoří také drcené odpadní sklo (skleněné střepy) = úspora primárních surovin, zrychlení tavícího procesu, zlepšení počáteční homogenity skloviny.

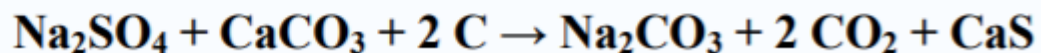
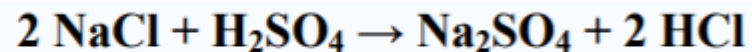


# Uhličitan sodný (soda)

Solvayův způsob

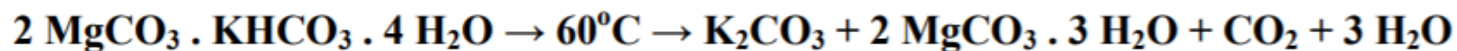
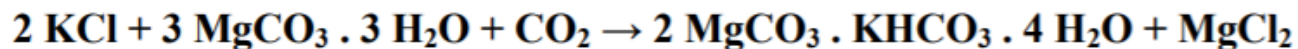


Leblancův způsob

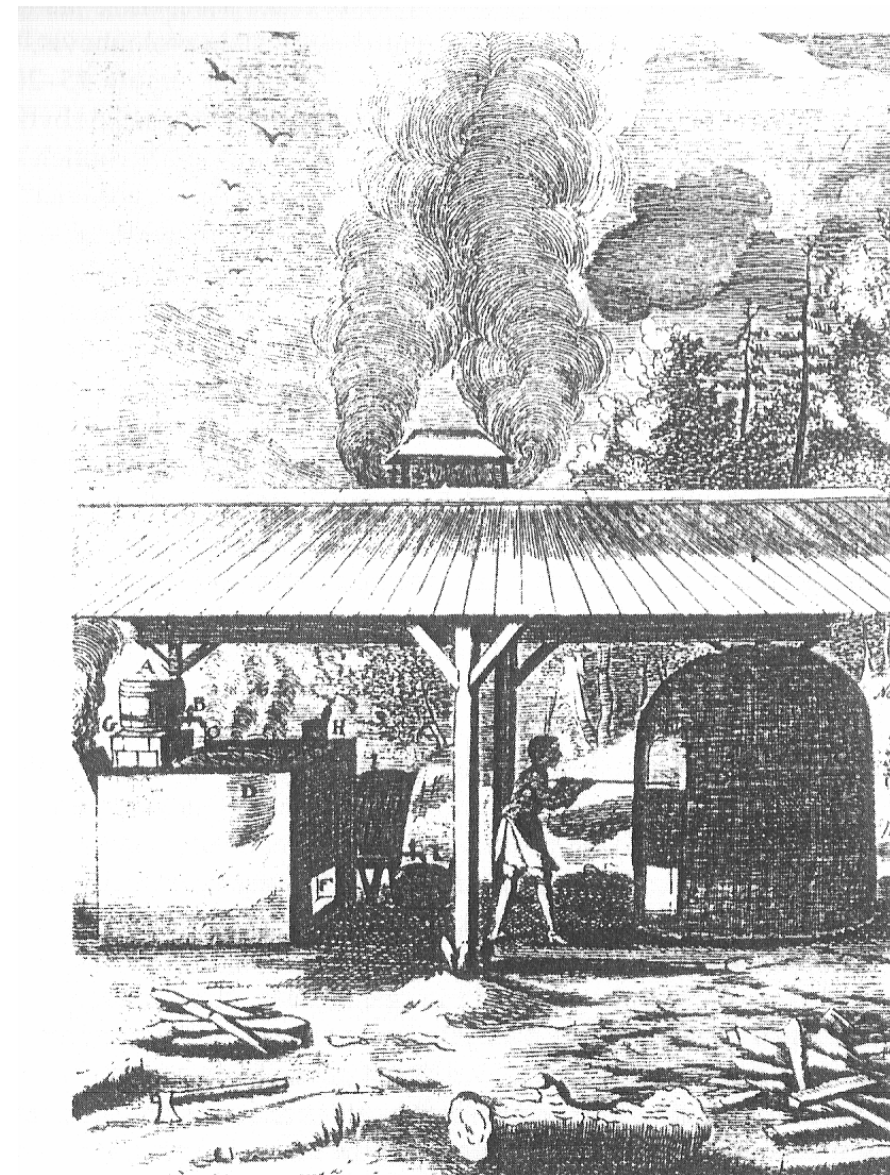
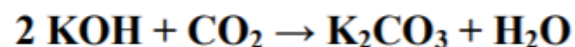


# Uhličitan draselný (Salajka)

stassfurtský způsob



karbonatace roztoku hydroxidu draselného:



4 Výroba salajky v 17. století dle Kuncela.<sup>[65]</sup> 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.

# Sklo - výroba

Proces výroby skla můžeme rozdělit do čtyř procesů:

- výroba vsázky
- tavení skla
- tvarování skla
- chlazení skla.

Surovina na výrobu skla se nazývá sklářský kmen, který je uveden do stádia taveniny

- Sklářský kmen obsahuje: – 70% sklotvorných oxidů – 20% tavidel – Stabilizátory – Odbarvovače – Barviva



## Vznik skla tavením

Sklo se taví ve třech obdobích, samotném roztavení hmoty, čeření a sejítí vyčeřeného skla. Při tavení sklářského kmene se kmen dokonale roztaví při teplotě 1450 až 1550 °C, boritokřemičité sklo až 1630 °C a křemenné sklo okolo 2000 °C, pomocí energetického agregátu. Po roztavení je sklo tuhé, nestejnorodé, neprůhledné a s bublinkami, které se odstraní zvýšením teploty a přidáním různých čeřidel. Dále se hmota čeří a tím se dál mísí, bublinky mizí a sklo je řidší a průhlednější. Po té je hmota velmi řídká, a tak se musí zchladit, aby se s ní dalo pracovat. Tento proces se jmenuje sejítí. Po dokonalém čeřítí a sejítí se teprve sklo může dál zpracovat buď ručně, nebo strojově.

- Soda povrchově reaguje s pískem již při 550 °C:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$
- Při 700 °C reakce pokračuje dál:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
- Podstatou chemických změn je rozklad a oxidace jednotlivých složek sklářského kmene na oxidy, které se s  $\text{SiO}_2$  slučují na křemičitany proměnlivého složení, např.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$  a dále  
$$m \text{ MeO} + n \text{ SiO}_2 \rightarrow m \text{ MeO} \cdot n \text{ SiO}_2$$

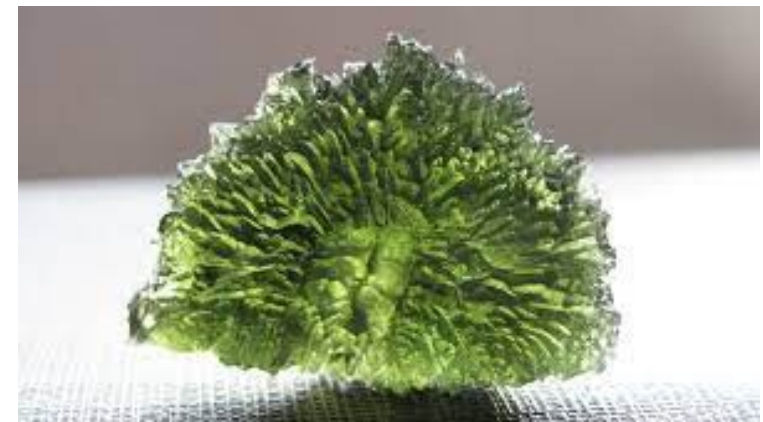
## Zpracování skloviny:

- dříve (lití, mačkání)
- později (foukání, tažení, lisování, válcování)

# Sklo - dělení

## Dle původu:

1. přírodní – skla, která vznikla přírodními procesy, nejčastěji vulkanickou činností v přírodě. Horniny ze skupiny vulkanických skel (obsidián, pemza, perlit a smolek), které vznikají rychlým ochlazením kyselé lávy na zemském povrchu. Tektity jsou skla, která vznikla v souvislosti s dopadem meteoritu na zemský povrch a roztavením původních sedimentárních hornin v místě dopadu. Podle místa geografického výskytu se tektity označují např. jako vltavíny, australity, indočínity (javanity, filipínity), irgizity. Vltavíny byly objeveny v r. 1787 jako první z tektitů a dostaly svůj název podle řeky Vltavy.
2. umělá – skla, vznikají buď tavením sklářského kmene a přísad a následným řízeným ochlazením bez krystalizace (označovaná také jako průmyslová skla) nebo jako vedlejší produkt spalování uhlí (vysokoteplotní popílký, uhelné tavné strusky)



## Dle chemismu průmyslových skel (tj. podle příslušnosti k základním soustavám):

- $\text{SiO}_2$  – křemenné sklo - tavení čistého křišťálu ve vakuu při teplotě kolem  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ , pro výrobu osvětlovacích výbojek a různých aparatur.
- $\text{Na}_2\text{O}$  ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ) -  $\text{SiO}_2$  – tzv. rozpustné (vodní) sklo Vodní sklo je obchodní název jak tavenin alkalických křemičitanů, tak jejich vodných roztoků. Vyrábí se dvoustupňovou syntézou.
- $\text{K}_2\text{O}$  –  $\text{CaO}$  -  $\text{SiO}_2$  a  $\text{K}_2\text{O}$  –  $\text{PbO}$  -  $\text{SiO}_2$  – křišťálová skla = kvalitní druh čirého bezbarvého skla s vysokým leskem vysokou světelnou propustností, pro výrobky umělecké, dekorační, užitkové. Pojem křišťálové sklo se omezuje pouze na olovnaté sklo s více než 24%  $\text{PbO}$
- $\text{Na}_2\text{O}$  –  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$  – tepelně odolná skla, např. tzv. jenské sklo (75%  $\text{SiO}_2$  a 8%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) nebo u nás sklo Simax (80%  $\text{SiO}_2$  a 12,8%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Z těchto typů skel se vyrábí laboratorní nádobí nebo varné nádobí pro domácnost.
- $\text{CaO}$  –  $\text{MgO}$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$  – nízkoalkalická skla, využití v chemickém a farmaceutickém průmyslu



## **Dle způsobu průmyslové výroby a použití:**

- ploché sklo tažené, válcované nebo vyráběné tzv. float procesem, stavebnictví pro zasklívání oken, dveří, zrcadlové sklo, bezpečnostní sklo
- tvarované sklo - sklobetonové konstrukce stěn, stropů nebo kleneb, kdy mohou staticky spolupůsobit spolu s betonovou výplní, např. tzv. luxfery
- foukané sklo se tvaruje pomocí sklářské píšťaly, zejména výroba uměleckého a dekorativního skla
- pěnové sklo je anorganický pórovitý materiál s tepelněizolačními vlastnostmi, který má, na rozdíl od ostatních tepelněizolačních materiálů, vysokou pevnost v tlaku
- skleněná vlákna - uplatnění ve stavebnictví jako tepelně a zvukově izolační materiál

# Sklo - zdobení

## ruční hutnické:

- přepichované sklo – na baňku z jednoho druhu skla se nabere sklo jiné (křišťálové)
- přejímané – vrstvy různobarevných skel
- obalované – částečně vyfouklý tvar se obalí v různobarevném skelném prachu, nataví a dále rozfukuje
- krakelové – částečně vyfouklá baňka se ponoří do vody, tím její povrch popraská, pak se přepíchne další vrstvou skla v peci a pracuje se s ní jako s obyčejným sklem
- nitkové,
- květové,  
apod.
- nálepy, tvarování kleštěmi apod.

## mechanické nebo chemické na studeném výrobku:

- broušení hladinářské

hrubé - litinový kotouč na svislé ose, brusičský písek s vodou

jemné – pískovcový kotouč, voda,

leštění – kotouč z topolového dřeva

broušení kuličské

hrubé – karborundový kotouč na vodorovné ose, profilovaný do různých úhlů, voda splachuje jemný brusný písek na kotouč

jemné – pískovcový kotouč stejných profilů

leštění – dřevěný, korkový nebo plstěný kotouč stejných profilů, kartáčový kotouč s jemným brusivem ve vodě

## Chemické - mechanické:

- Tepání
- Rytí a řezání
- Punktování
- Leptání
- Matování
- Pískování
- Ledování
- Malování
- Lazurování
- Malba na kov
- Stříbření

- lázeň ze stejných dílů 2 roztoků:

30 g dusičnanu stříbrného ve 300 g destilované vody s přidáním několika kapek čpavku, po rozpuštění ještě 30 g lihu 95% a doplnit destilovanou vodou na 340 g;  
20 g Seignetovy soli vařit ve 180 g destilované vody a přidat 1 g dusičnanu stříbrného ve 30 g vody, po 10 minutách varu odstavit a doplnit vodou na 340 g.



# Sklo - vady

## Neduhy a vady skla:

- Zkoušení skla, Odskelňování, Bubliny, Kamínky ve skle, Šlíry, Vrásnění, švy, přelisky, Nestejná síla stěny, Fleury, Dechové obrázky, Stárnutí, Slepnutí, Tečení

## Koroze skla:

- **je ovlivněna:** složením skla, složením okolního prostředí (roztoku) a jeho pH, teplotou, rychlostí proudění, dále poměrem povrchu skla k objemu roztoku
- probíhá: a) samotná povrchová reakce  
b) transport od povrchu skla
- děje: 1. rozpouštění křemičité sítě  
2. selektivní vyluhování částic skla:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  a interdifuze iontů ze skla  
3. zpětná srážení původních rozpuštěných komponentů nebo korozních produktů

## Jak ovlivnit chemickou odolnost skel:

- složením:  **$\text{SiO}_2$**  – zvyšuje chemickou odolnost  
 **$\text{Na}_2\text{O}$**  – snižuje chemickou odolnost  
 **$\text{CaO}$**  – vápenaté ionty jsou méně pohyblivé, tzn. pomalejší vyluhování, vytváření sekundárních ochranných vrstev na povrchu  
 **$\text{MgO}$**  – také menší pohyblivost iontů
- $\text{Al}_2\text{O}_3$**  – v zásaditém prostředí zvýší odolnost  
- v kyselém prostředí sníží odolnost
- vliv pH – minimální rychlost rozpouštění **pH= 4,5-7**
- vliv teploty – čím vyšší teplota, tím rychleji koroduje