

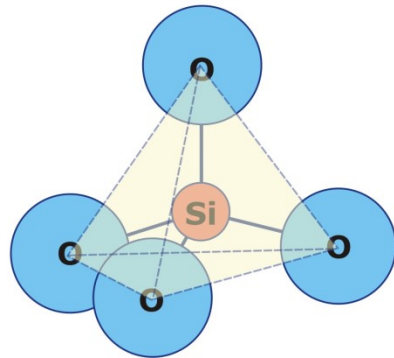
SKLO

CO JE SKLO?

- Anorganický amorfní materiál, vyrobený tavením vhodných surovin a následným řízeným ochlazením vzniklé skloviny bez krystalizace
- Tuhý roztok křemičitanů doprovázený dalšími sloučeninami, především oxidy kovů
- Skelný stav – vzniká plynulým přechodem z kapalné do tuhé fáze
- Ochlazováním se postupně zvyšuje viskozita až na tak vysokou hodnotu, kdy se materiál jeví jako pevná látka
- Vysoká viskozita (míra plastičnosti) zabrání při tuhnutí pohybu molekul a tím i krystalizaci Si^{4+} sloučenin
- Nejstarší uměle vyráběná hmota – sklo se nejprve vyrobí a až následně zpracovává
- Vlastnosti – vysoká propustnost světla ve VIS oblasti, tuhost a tvrdost, křehkost, homogenita, odolnost vůči povětrnostním i chemickým vlivům, relativně nízká měrná tepelná a elektrická vodivost, nepropustnost vůči vodě, vzduchu a jiným látkám, inertnost

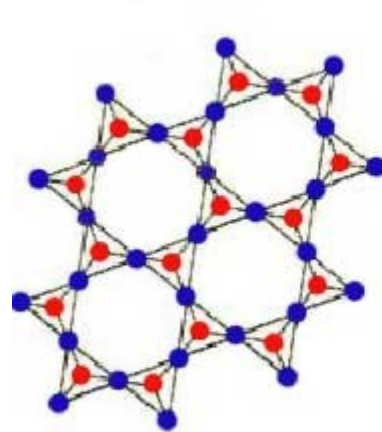
- Struktura skla postrádá pravidelné, symetrické a periodické uspořádání základních stavebních jednotek ačkoli původní surovina SiO_2 je symetrická, krystalická

Obr. 2.8.1 Schéma tetraedru $[\text{SiO}_4]^{4-}$



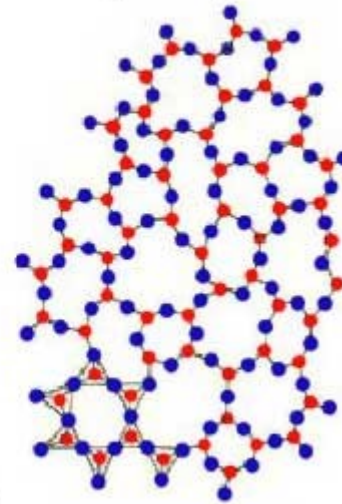
2 000 °C

Crystalline SiO_2
(Quartz)

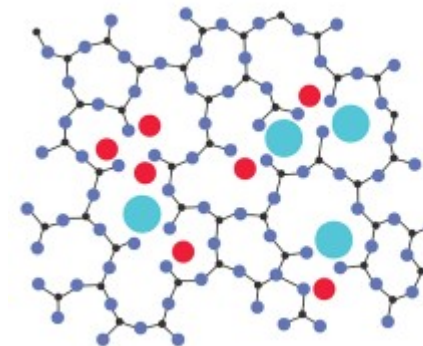


● Si ● O

Amorphous SiO_2
(Glass)



1 400 °C



● Calcium
● Sodium
● Oxygen
● Silicon

- Tetraedr $[\text{SiO}_4]^{4-}$
- Struktura křemene – krystalický SiO_2
- Skelný SiO_2
- Sodno-křemičité sklo

SKLÁŘSKÉ SUROVINY

SKLÁŘSKÝ KMEN

- Sklářský písek – křemenné písky s primárním obsahem (60-80 %) Si_2O , dále obsahují živce, slídy, těžké minerály (granát, zirkon, magnetit)
- Modifikátory (taviva) – CaO , Na_2O , K_2O – ve formě nerostu (vápenec) či chemických surovin (soda) – snižují teplotu tavení, klesá chemická odolnost skla
- (Drcené odpadní sklo – skleněné střepy – urychlují tavení, zlepšení počáteční homogenity skloviny) - **vsázka**

- Další složky skla

- Čeřiva – odstraňuje bubliny ze skloviny, např. Na_2SO_4 , urychlují tavení, odbarvují sklovinu
- Odbarviva – odstranění nežádoucího zabarvení – MnO_2 , Se, As_2O_3
- Barviva – obarvení skla, elementární kovy, oxidy a soli kovů

- Mn – ametystov
- Co – modrá
- Au – rubínově červená
- Ag – žlutá až oranžově červená
- U – zelená

Mn_2O_3 – červeno-fialová

Fe_2O_3 – světle žlutá

FeO – modro-zelená

CuO - modrozelená

- Složení sklářského kmene ovlivňuje vlastnosti skla



DRUHY SKEL

PŘÍRODNÍ SKLA

- Vznikla přírodními procesy, např. vulkanická (obsidián, pemza, perlit), tektity (vltavíny, australity,, filipínity),

https://is.muni.cz/el/sci/podzim2016/G7681/Prirodni_skla_2016_I.pdf

UMĚLÁ SKLA

- Tavením sklářského kmene a přísad bez krystalizace
 - Křemenné sklo – čistý SiO_2 bez přísad – tvrdé, chemicky i tepelně odolné (až 1500 °C), nízká teplotní roztažnost, propouští i UV; optika, vakuová technika
 - Sodno-vápenaté sklo – 72 % SiO_2 , 14% Na_2O , 10 % CaO , 2,5 % MgO , 0,6 % Al_2O_3 – odolné jen do 600 °C, vysoká teplotní roztažnost, propouští UVA; plochá, obalová i užitková skla
 - Borosilikátové sklo – 81 % SiO_2 , 12 B_2O_3 , 4,5 % Na_2O , 2 % Al_2O_3 – nízká teplotní roztažnost, odolné vůči teplotním šokům; varné a chemické sklo
 - Křišťálové sklo – tzv. český (draselno-vápennatý) a anglický (draselno-olovnatý) křišťál – čiré, bezbarvé, s vysokým leskem a světelnou propustností; optické čočky, broušené sklo a bižuterie

VÝROBA A ZPRACOVÁNÍ SKLA

- Příprava sklářského kmene/vsázky – požadované složení, homogenizace
- Tavení skla – v pecích, teploty 1400-1600 °C
 - Tavení
 - Čerění a homogenizace
 - Chlazení
- Tvarování – nesmí dojít ke krystalizaci
 - Foukání – vyfukování do formy, z nejstarších postupů
 - Tažení – skleněná vlákna
 - Válcování – plochá skla
 - Lití – plochá skla
 - Lisování – nahrazuje foukání
- Chlazení – chladicí pece, řízené chlazení, 700-400 °C
- Povrchové úpravy – broušení, leštění, pískování, leptání,...

HISTORIE

- Objev výroby skla – doba bronzová (3 000 př. n. l.) – korálky, drobné předměty
- 1 500 př.n.l. – skleněné nádoby
- 3. stol. – první tabulové sklo
- 10. stol – vitráže
- 16. stol – větší skleněné tabule



SKLÁŘSTVÍ V ČESKÝCH ZEMÍCH

- Nejstarší nálezy v českých zemích – 1800-1500 př.n.l. – 5-6 mm velké modrozelené až zelené korálky – import z východní Evropy
- Pol. 13. stol. – doklady nejstarších skláren – Krušné, Jizerské, Lužické Hory, Krkonoše, Šumava
- V průběhu 16. stol. doloženo více jak 100 skláren



- „Lesní“ sklo, český křišťál, hyalitové sklo, kostěnkové (mléčné) sklo

TYPY POŠKOZENÍ SKLA

MECHANICKÉ POŠKOZENÍ

- Rozbití, poškrábání
- Neopatrná manipulace, nevhodné podmínky uložení

DEVITRIFIKACE = ODSKELNĚNÍ

- Změna struktury skla
- Vznikají nukleační centra a ve skle se tvoří krystalická fáze, která se rozšiřuje
- Krystalická fáze vzniká při chlazení, většinou výrobní chyba
- Lze dospět k úplné rekrystalizaci



KOROZE SKLA (hydrolytická koroze)

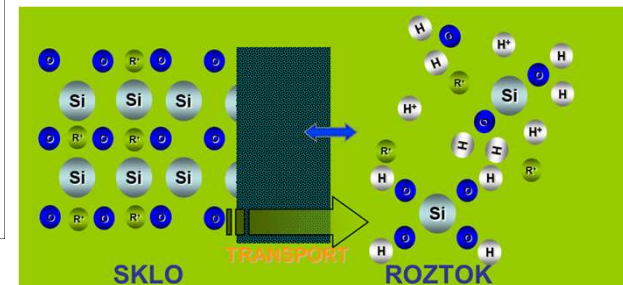
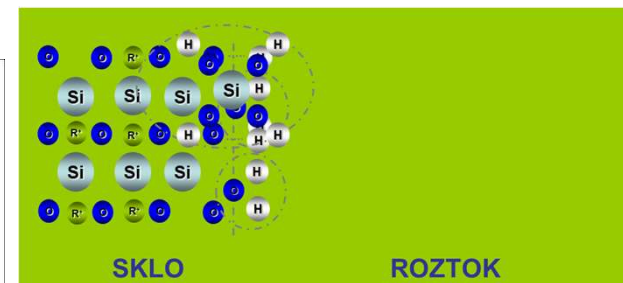
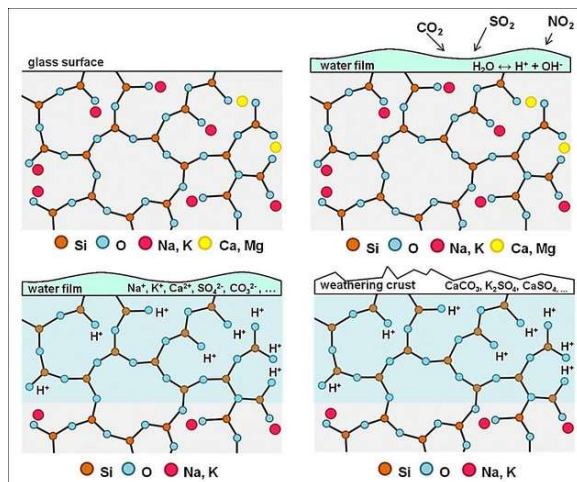
- vlivem vodných roztoků a par dochází k nevratnému poškození povrchu či objemu skla,
- projevuje se ztrátou transparentnosti – nejprve vzniká bělavá vrstva, následně šupinky
- Zvyšuje se hygroskopicita a navyšuje se rychlost degradace
- Koroze skla může probíhat ve vzdušném i půdním (archeologickém) prostředí

- Dochází k:

- Vyluhování alkálií z povrchu skla a výměna za H^+ ionty
- Rozpouštění sítě SiO_2
- Precipitace korozních produktů na povrchu

- Vznikají

- Korozní vrstvy jako součást
- Nerozpustné korozní vrstvy
- Železité skvrny
- Kombinace

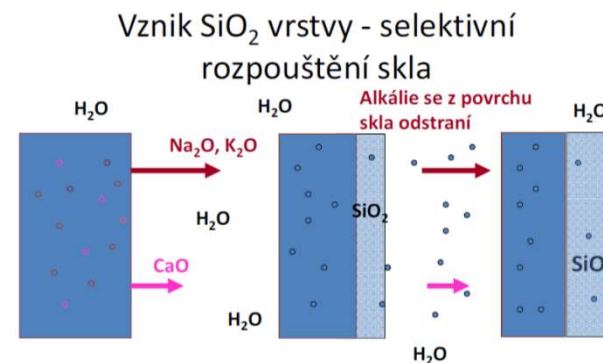


Koroze skla probíhá v několika stupních

1. Stupeň – difuze alkálií na povrch – rozpustné alkalické soli odstranitelné vodou
2. Stupeň – matnění povrchu – trvalé poškození, nelze odstranit vodou, při vhodném uložení je vrstva stabilní – neodstraňuje se!!
3. Stupeň – iridiscence – vrstvička SiO_2 gelu – neodstraňuje se
4. Stupeň – odlupování vrstev – neodstraňuje se, případná fixace (Paraloid B72)
5. Stupeň – úplné prokorodování – vznik vrstev rozdílného složení – nezbytná konzervace

a) Korozní vrstvy jako součást skelného materiálu

- vrstva gelu SiO_2 vznikající difuzí alkálií ze skla do okolí, součást materiálu
- Alkalické složky se pomalu vymývají z povrchu – nemohou dále ovlivňovat povrch
- Postupně se mění chemické složení povrchu(až objemu)
- Vrstvy mohou zvyšovat chemickou odolnost skla a působit ochranně (v závislosti na chemickém složení skla)
- Projevuje se iridiscencí a matněním
- Korozní SiO_2 vrstvy jsou nerozpustné v H_2O i anorg. Kyselinách
- Nikdy se neodstraňují a nerozpouští – odstraněním se povrch stává členitý a náchylný k další korozi
- Iridiscentní vrstva
 - vrstva SiO_2 s proměnlivým obsahem vody ($\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$), rozdílná tloušťka v desítkách nm
 - Gel snadno vodu přijímá i se vysušuje → změna objemu vrstvy → praskání a odlupování vrstvy



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



b) Korozní vrstvy vzniklé precipitací

- K precipitaci dochází reakcí alkalických složek vyloužených ven ze skla a složek z okolí
- Obecně soli alkalických kovů (Na, K), či alkalických zemin (Ca) – vznikají uhličitany, dusičnany, sírany, chloridy, fosforečnany
- Na povrchu skla vzniká neprůhledná vrstva (bílá, šedá, žlutá až černá)
- Alkalické složky nejsou z povrchu odplavovány – koncentrují se na povrchu až dojde k přesycení a následnému srážení
- Vrstva vzniká jak v archeologickém tak vzdušném prostředí (vitráže)
- Pod vznikající krustou (solí) je zvýšený obsah SiO_2

Nerozpustné soli

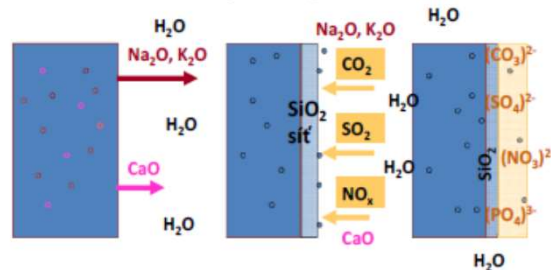
- Např. hydroxyapatit – vzniká v hrobovém prostředí kde je zvýšený obsah Ca^+ a P^+ iontů

Rozpustné soli

- Ve vodě rozpustné alkalické soli – nezbytné odstranění, aby nedošlo ke zpětné korozi
- Dealkalizovaný povrch má lepší chemickou odolnost díky vrstvě SiO_2



Tvorba korozních krust alkalické povahy

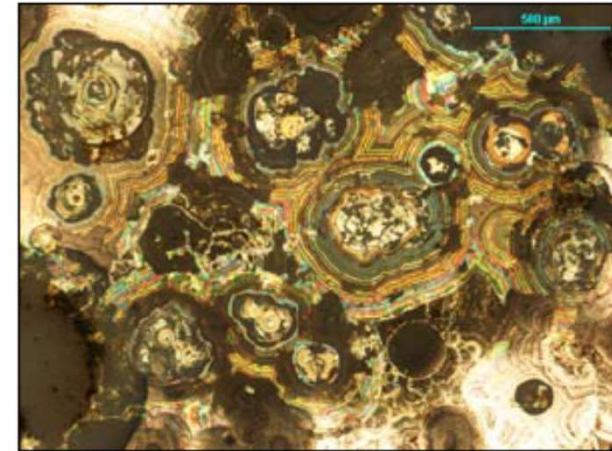


Směrem od povrchu se tvoří ve vodě rozpustné a nerozpustné sloučeniny



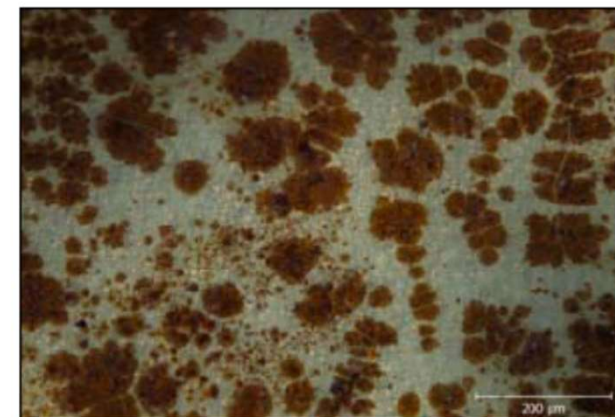
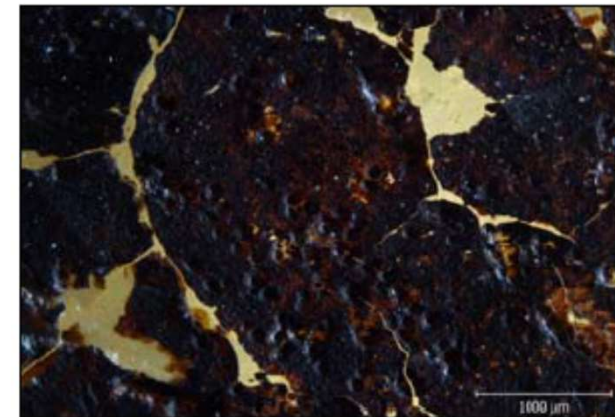
c) Důlková koroze

- U méně chemicky odolných draselných skel
- Vzniká difuzí zásad a vzniku sraženin v lokalizovaném místě
- Korozní vrstva se neodstraňuje



d) Železité skvrny

- Druhotné znečištění, vázané chemicky a mechanicky,
- Ionty železa fixují na korozní vrstvu SiO_2
- Vrstvu nelze mechanicky odstranit, odstranila by se i s gelovou vrstvou SiO_2
- Časté ve spárách a lomech, kopírují vzniklou vrstvu SiO_2 a nezasahují do hloubky
- Vzniklá hnědo-červená vrstva je velmi tenká (povlak)
- Ionty železa lze částečně vyluhovat
- Odstranění není nutné – nedochází k dalšímu chemickému poškození



DALŠÍ POŠKOZENÍ SKLA

Vady skla

- Vznik bublin – ztenčení skla, zhoršení mechanické i teplotní odolnosti
- Kamínky – bílá neroztavená zrnka písku nebo hlinité kamínky (skelné čočky)
- Šlíry – skelné nestejnorodosti
- Praskání – vlivem různě silné stěny, tvorba sítě prasklinek v chladném prostředí, v teplé vodě praská
- Tečení – tabulová skla
- Slepnutí – postupná ztráta lesku abrazí, u sodného skla vznikají uhličitany, draselné sklo odolnější



FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ POŠKOZENÍ SKLA

CHEMICKÉ SLOŽENÍ SKLA

- Odolnost skla souvisí s jeho chemickým složením a zpracováním
- Čím vyšší obsah SiO_2 , tím vyšší chemická odolnost
- Např. draselná skla korodují rychleji

TEPLOTA

- Vysoké teploty mohou způsobit měknutí a ztékání (vitráže)

RELATIVNÍ VLHKOST a VODA

- Samotná voda není problém pro nepoškozené sklo
- Vznik drobných prasklinek (krakel – crizzling) – při $\text{RH} < 40 \%$
- Vznik maličkých kapiček až „mokvavé“ vrstvy zásad na povrchu (olejovitý, kluzký vzhled) – při $\text{RH} > 55 \%$
- Předměty kde se vyskytují krakely nebo „mokvání“ povrchu by neměly přijít do přímého kontaktu s vodou

CHEMICKÉ SLOŽENÍ A TYP KOROZIVNÍHO PROSTŘEDÍ

pH prostředí

- KYSELINY -HF – extrémně rychlá koroze skla (leptání)
- ALKALICKÉ ROZTOKY S $\text{pH } 8 <$ – poměrně rychle rozpouští sklo, např. NaOH, NaHCO_3 , fosforečnany,...
- ALKALICKÉ SOLI ORGANICKÝCH KYSELIN – korodují sklo, např. mravenčnany, citráty, mléčnany

Vzdušné prostředí

- VÝKYVY TEPLOT A RH - kondenzování vody na povrchu
- POVĚTRNOSTNÍ PODMÍNKY - vlhkost (déšť), teplota (mráz, slunce), polutanty (SO_2 , NO_x , CO_2), abraze prachem, exkrementy

Archeologické prostředí (půda, voda)

- Organické a anorganické zbytky
- Odpadní jímky, hrobové nálezy – Ca^{2+} , $(\text{PO}_4)^{3-}$ a tvorba hydroxyapatitu, solné krusty

ZÁŘENÍ

- UV – vliv na barevnost
- VIS – může způsobit blednutí barevných skel a vrstev
- IR – samo o sobě není nebezpečné, ale může zvyšovat teplotu
- Sluneční záření – kombinace UV, VIS a IR

VANDALISMUS

- Zvýšení předpokladu mechanického poškození

FYZIKÁLNÍ VLIVY

- Vibrace, tlak, abraze,...

ŽIVÉ ORGANISMY

- Mikroorganismy, hmyz, ptáci, hlodavci – jsou spíše inhibitory

DALŠÍ FAKTORY

- Poměr povrch skla : objem korozního roztoku
- Rychlost obměny korozního média
- Doba působení

SANAČNÍ KONZERVACE

PRŮZKUM

Materiálový průzkum – chemické složení

- určení použitých surovin, určení lokality, vztah na chemickou odolnost skla, čistotu surovin kvalitu výroby včetně tavící teploty
- Ze znalosti chemického složení a historických surovin daného období lze určit přibližnou podobu sklářského kmene a posoudit náročnost a ekonomickou nákladnost výroby – z ceny materiálu lze odvodit společenský význam
- Prvkové složení (XRF, SEM/EDX) – z poměru $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ a $\text{K}_2\text{O}:\text{CaO}$ lze určit základní typ skla i jeho odolnost k poškození
 - čím víc alkalických kovů, tím nižší odolnost – alkalické kovy zlepšují adsorpci vodní páry na povrchu čímž vytváří podmínky vhodné k uvolnění alkálií ze skla a dochází k následnému narušení struktury a rozpadu
 - Na_2O – sklo středoevropského původu, Na_2CO_3 – středomořský původ
- Z prvkového složení lze určit i přidané látky, např. barvicí přísady

Určení typu a stupně poškození

- Základní průzkum – vizuálně s pomocí binokulární lupy nebo stereomikroskopu – struktura povrchu, míra narušení, prasklinky, vrstva nečistot,
- Morfologická stádia koroze – SEM (povrch, příčný řez)
- Chemické složení degradované vrstvy – SEM/EDX, PIXE – ze složení lze získat informace o degradačních procesech
- Mineralogické složení krust – RTG difrakce – informace o krystalických fázích, určení míry škodlivosti krusty
- Mikrobiologické napadení (řasy, plísně, bakterie) – organické produkty způsobují chemickou degradaci – mikroskopie, stěry
- Obecně rozdělení dle stupně poškození na:
 - Bez poškození či mírně zkorodovaný povrch
 - Silná koroze
 - Bez vlastního skleněného jádra

Průzkum povrchových úprav a dekorů

- Binokulární lupa a stereomikroskopie – základní orientace
- Analýza organických látek – pojiva, podklady zlacení,... - FTIR mikroskopie
- Analýza anorganických složek – zlacení, pigmenty – XRF, SEM/EDX, Ramanova mikroskopie

Průzkum předchozích konzervačních zásahů

- Povrchové nátěry a lepidla
- Většinou stačí zkouška rozpustnosti
- Přítomnost laku – fluorescence v UV
- Konkrétní specifikace – FTIR

ČIŠTĚNÍ

- Nikdy ne silou
- V závislosti na stupni poškození a charakteru nečistot
 - Nepoškozené sklo – lze jemně omýt přímo, čištění ultrazvukem
 - Poškozené sklo s korozními vrstvami – nelze ponořit, pouze ovlhčovat a stírat
- Nečistoty mechanicky vázané na skle – organické, anorganické
 - Pokud možno odstranit – odkrytí původního střepe
 - Hrubé nečistoty – vlhké nečistoty odstranit co nejdříve (než zaschnou), zaschlé nejprve zvlhčit a pak odstranit
 - Organické nečistoty (kosti, rostliny,...) – dokumentovat, odběr vzorků
 - Barevné povlaky – organickými rozpouštědly (ethanol, ethanol + diethylether, aceton)
 - Čištění ultrazvukem – riziko odstranění nesoudržných vrstev – ne zkorodované!
 - Čištění laserem (Nd:YAG) – (+) nechemické, malá plocha, nastavitelnost, rozlišení nečistota/podklad, (-) zahřátí skla, u značně zkorodovaných – riziko odstranění nesoudržných vrstev, roztříštění
- Korozní vrstvy
 - SiO₂ vrstvy – neodstraňujeme, nekonzervujeme, uložení ve stabilním prostředí; jsou nerozpustné ve vodě i anorg. kyselinách; nikdy nerozpouštět v alkáliích (K₃PO₄, NaOH, KOH, NaHCO₃ apod.) – vysoce zásadité prostředí rozpouští sklo
 - Precipitované vrstvy – ve vodě rozpustné alkalické soli je nezbytné odstranit co nejdříve – dalkalizace; ve vodě nerozpustné vrstvy – odstranit např. 10% HCl a dokonale omýt vodou

ZPEVNĚNÍ

- Použité prostředky mnohdy měknou a zachytávají nečistoty,
- Většina působením UV záření síťuje, stává se ireversibilní a žlutne
- Např. Paraloid B72, Veropal D 709
- Dočasné zpevnění – cyklododekan

LEPENÍ

- Lepení je poměrně náročné
- Lepidla musí být bezbarvá, nesmí se zabarvovat (tepelným i světelným stárnutím)
- Vztít v potaz:
 - koeficient teplotní roztažnosti,
 - index lomu světla lepidla (lepený šev je vidět) – je-li rozdíl menší než 0,04 – lepený šev téměř nepozorovatelný
- Akryláty (Veropal D 709, Paraloid B72)
- Epoxidové pryskyřice (Hxtal NYL-1) – nejmenší rozdíl v koeficientu teplotní roztažnosti,
- Kyanoakrylátová lepidla
- Historické lepidlo – šťáva z česneku

DOPLŇOVÁNÍ A RETUŠE

- Současným trendem je nedoplňovat – montáž na konstrukci nebo vytvarované plexisklo (PMMA)



PREVENTIVNÍ KONZERVACE

- RH 40-60 %, +/- 5 % za 24 h
- Teplota 15-25 °C, +/- 4 °C za 24h
- Osvětlení do 300 lx (pro stabilní předměty), nesmí zahřívat
- Uložení v uzavíratelných skříních/vitrínách – chránit před prachem
- Manipulace nejlépe v gumových rukavicích
- Balení do papíru a do bublinkové fólie
- Ploché sklo nepokládat přímo na skleněnou podložku
- Transport – krabice podobných rozměrů, obalené a vycpané (PE pěna, bublinková fólie)
- Nepoužívat dřevěný mobiliář



- <https://www.sciencefriday.com/videos/stained-glass-conservation-2/>
- <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/sklo.html>
- http://www.glass.cz/hist_main.htm
- <https://nautarch.tamu.edu/CRL/conservationmanual/File5.htm>
- <https://www.cmog.org/collection/conservation>
- <https://www.cmog.org/video/live-conservation-lab>
- <http://www.vam.ac.uk/content/journals/conservation-journal/issue-42/continued-studies-in-the-deterioration-of-glass/>
- <https://manual.museum.wa.gov.au/conservation-and-care-collections-2017/glass/deterioration>
- <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/care-objects/ceramics-glass.html>
- https://en.wikipedia.org/wiki/Glass_disease
- https://en.wikipedia.org/wiki/Conservation_and_restoration_of_glass_objects

SMALT

- Skelné vrstvy na kovech (glazury na keramice)
 - ochrana kovů
 - estetická funkce
- Hlavně Fe – ocelové plechy, litina (nízký obsah C ve formě volného cementitu Fe_3C)

Kritéria smaltování

- Podobný koeficient tepelné roztažnosti kovu a skla
- Adheze (fyzikální, chemická)
- Smáčení kovu smaltovací suspenzí

Postup smaltování

- Výroba frity (směs kyselých a zásaditých sklotvorných oxidů)
 - tavení skla (1000-1400°C) v plynových pecích
 - rychlé chlazení → granulace
- úpravy kovového materiálu
 - Odmaštění nebo vyžihání (750 °C)
 - Odstranění oxidů Fe z povrchu
- příprava smaltovacích suspenzí a samotné smaltování
 - Mletí
 - Přídavek dalších složek
 - Nanášení – ponoření, nástřik, nanesení suché práškové frity na přehřátý povrch
- Sušení a výpal (780-900 °C)



PŘÍČINY POŠKOZENÍ SMALTU

- Krása barevného smaltu a jeho odolnost vůči chemickému působení a pevnost jsou dány **spojením smaltu s kovem**
- **Křehkost** smaltu je příčinou jeho poškození při úderech a ohybech kovového podkladu předmětu



- **Narušení** samotného základu smaltu, tedy **skla**, jako důsledek vyluhování nebo rekrystalizace (koroze, devitrifikace,...)
- V průběhu procesu vzájemného působení (je velmi pomalé) povrchu smaltu s látkami, které jsou přítomny ve vzduchu (voda, CO_2), dochází k postupnému uvolňování kyseliny křemičité a tvorbě uhličitánů a hydroxidů kovů tento jev pozorujeme zvláště tehdy, byla-li vsázka zhotovena odchylně od optimálního poměru mezi kyselými a zásaditými oxidy, resp. byl změněn režim tavby a žíhání