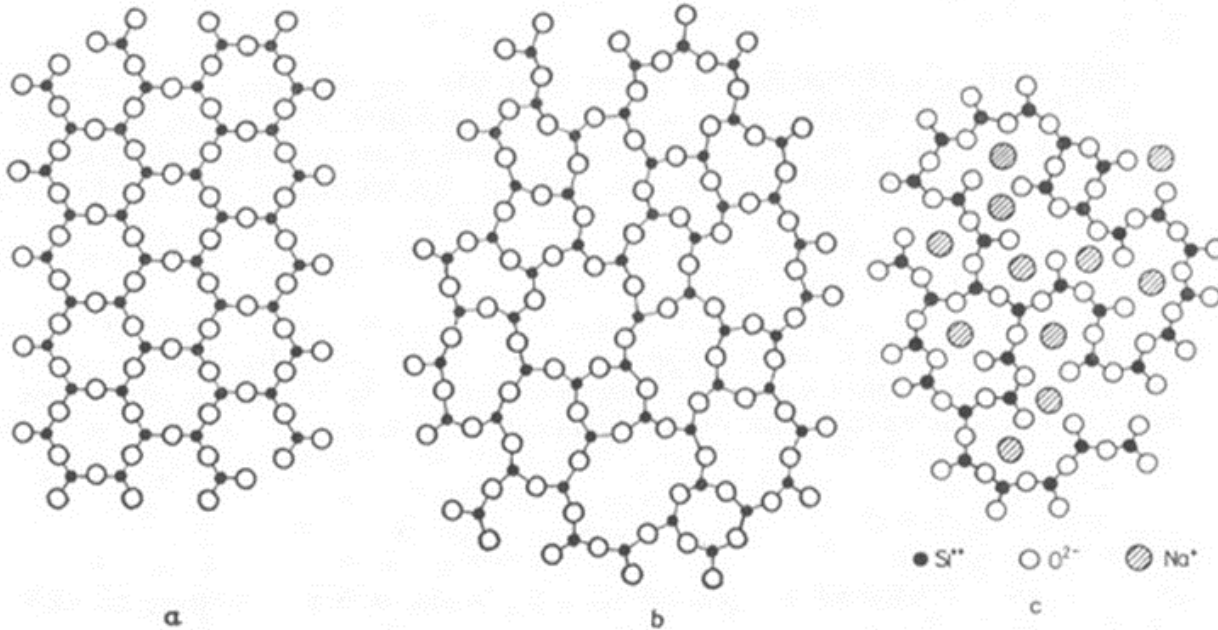


CJ014 – SKLÁŘSTVÍ (2/0)

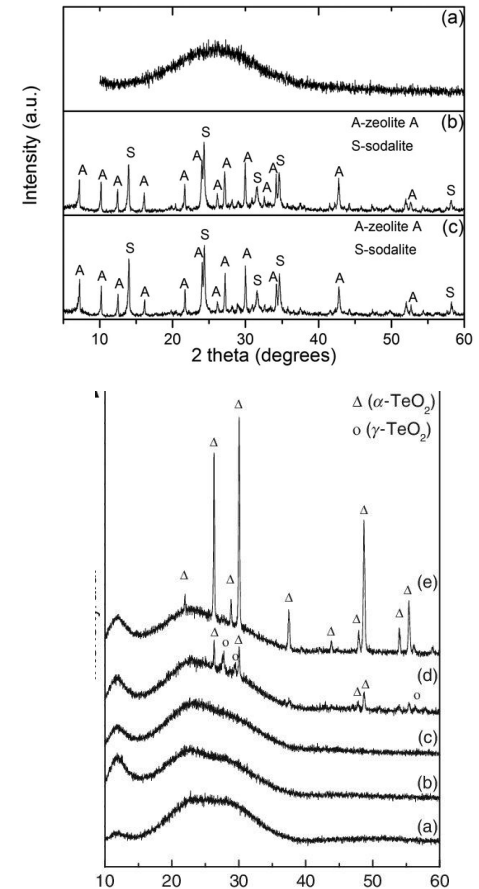
1. Definice skla, historie a vlastnosti. Hlavní druhy anorganických skel.
2. Suroviny pro výrobu skla.
3. Technologie tavení skla – ohřev kmene, reakce mezi hlavními surovinami, vysokoteplotní fázové a chemické rovnováhy, základní typy skloviny, struktury v tavicím se kmeni, čerění skel.
4. Sklářské pece – materiály pro jejich výstavbu, požadavky, typy pecí, přestup tepla.
5. Způsoby formování skel.
6. Speciální druhy skel – vodní sklo, pěnové sklo, bezpečnostní skla, tepelně izolační skla.
6. Sklokeramika.
7. Koroze skla.
8. Odborná exkurze - Sklářny Moravia, a.s. (Úsobrno)
9. Odborná exkurze - výroba vodního skla – Vodní sklo, a.s. (Brno).

1. Anorganická skla

- Nekrystalický (**amorfní**) materiál vzniklý tavením vhodných surovin a chlazením vzniklé skloviny **bez krystalizace** (**pouze nárůst viskozity**).
- Sklovina má nepravidelné uspořádání (x křemen)



a - struktura křemene, tj. krystalického SiO_2 ,
b - struktura skelného SiO_2 ,
c - struktura sodnokřemičitého skla.



1.1. Motivační video a historie

- Výroba skla (virtuální exkurze 😊),

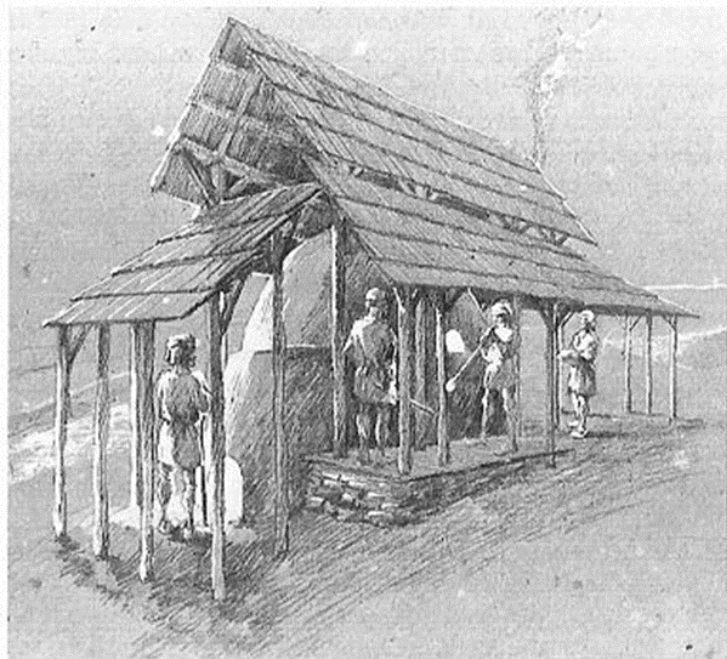
<https://www.youtube.com/watch?v=0Gg0h5fk-dw>

<https://www.youtube.com/watch?v=MmKH3eZAKzM>

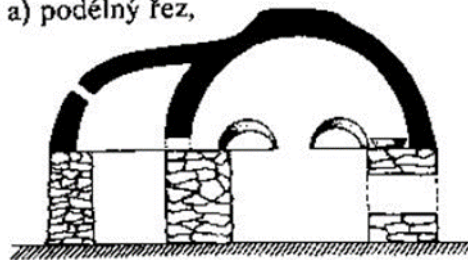
<https://www.youtube.com/watch?v=rNweeWeYuos>

<https://www.youtube.com/watch?v=8jYYoGzo8Ko>

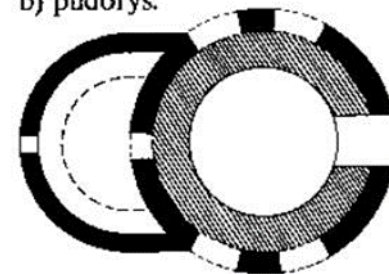
- Polovina 3. tis. př. n. l. – Mezopotámie (ozdoby, nečisté sodnovápenokřemičité sklo).
- Čechy – 2. tis. př. n. l., první písemná zmínka 1162, za Karla IV. již okenní skla, v 16. století cca 34 hutí.



a) podélný řez,

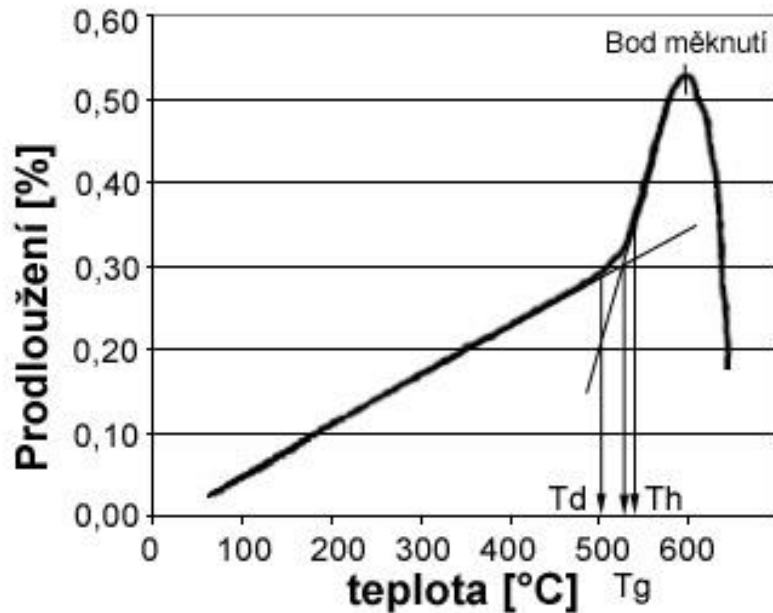


b) půdorys.



1.2. Termodynamika skelného stavu

- Plynulé zvyšování viskozity taveniny řízeným ochlazováním.
- Tavenina → skelný stav = **transformační teplota T_g** = teplota, při níž dynam. viskozita skloviny = asi $10^{13,3}$ Pa.s (mezi **T_d** a **T_h**).
- Zastaví se pohyb molekul a atomů (metastabilní stav podchlazené kapaliny → stav skelný)



Pozn. VISKOZITA SKLA

Tavenina skloviny: 1 – 10 Pa.s

Zpracování na pískále: 30 – 100 Pa.s

Zpracování na dmychadle: 10^4 – 10^9 Pa.s

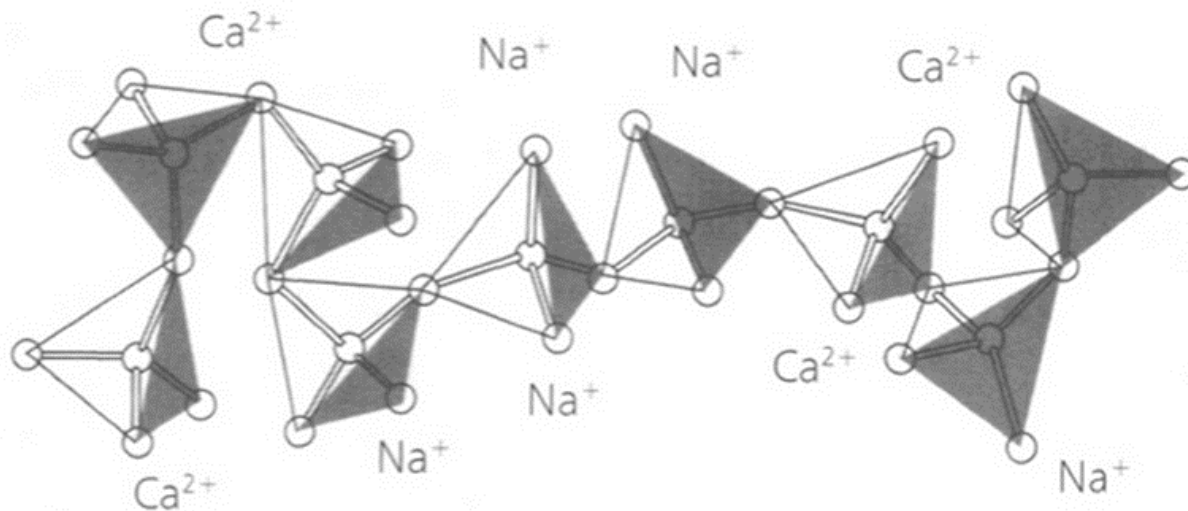
Při normální teplotě: 10^{17} – 10^{19} Pa.s

Pozn. T_h a T_d vybraných druhů skel [°C]

	bezbarvé OS	zelené OS	sodnodraselný křišťál	olovnatý křišťál	SIMAX
T_h - 10^{13} dPas:	505	539	500	453	524
T_d - $10^{14,5}$ dPas:	542	497	460	415	473

2. Druhy a vlastnosti skel

- Oxidická skla (křemičitá, boritokřemičitá,...)
- Speciální (fluoridová, fosforečná, ...)
- **Stavebnictví: systém $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ ($72 \text{ SiO}_2 - 12 \text{ CaO} - 14 \text{ Na}_2\text{O}$) - plochá a obalová skla)**

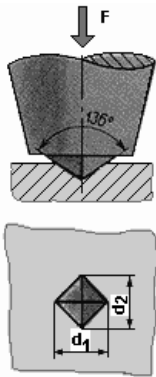


2.1. Vlastnosti skel – (1) **Hustota**

- Závisí na chemickém složení (**velmi úzký vztah!**), teplotě a tepelné historii.
- krystalické SiO_2 $3,84 \text{ g.cm}^{-3}$ x křemenné sklo $2,20$ - $2,22 \text{ g.cm}^{-3}$
- Křemičitá skla $2,2$ – $6,0 \text{ g.cm}^{-3}$ (hodně PbO).
- Skla plochá a obalová - cca. $2,5 \text{ g.cm}^{-3}$.
- S rostoucí teplotou hustota skel klesá.

2.1. Vlastnosti skel – (2) Tvrdost

- Podle chemického složení a zpracování (Mohs 5-7).
- Max. křemenné x min. olovnatá skla.
- S rostoucím podílem alkálií a teplotou klesá.
- Ochlazení a „zamrznutí“ při vyšší teplotě < pomalé ochlazování.

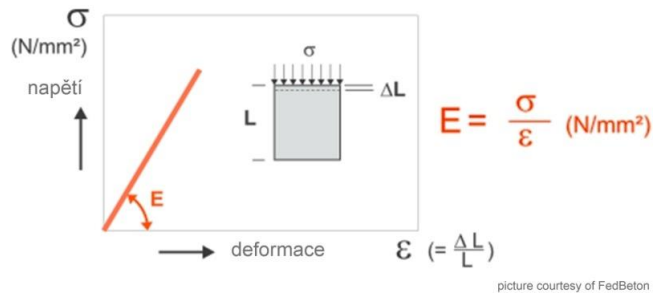


$$HV = 0,189 \cdot (F / d^2)$$

	Použité vzorky skla – chemické složení a mikrotvrdost (Vickers)			
	Typ A (Na-Ca)	Typ B (Na-Ca)	Typ C (Pb)	Typ D
HV100	118,66	128,75	29,66	82,40
SiO ₂	67,21	68,57	20,36	42,91
Na ₂ O	17,53	15,73	-	1,51
CaO	12,63	10,03	0,61	23,66
MgO	0,961	3,78	0,86	2,23
SO ₃	0,79	1,03	-	-
Al ₂ O ₃	0,55	0,41	3,82	1,54
K ₂ O	0,09	0,25	0,17	25,62
Fe ₂ O ₃	0,07	0,11	0,11	0,04
Cl	0,05	0,02	-	-
TiO ₂	0,04	0,02	0,02	0,04
As ₂ O ₃	0,03	0,02	0,05	-
P ₂ O ₅	0,01	0,01	0,31	0,92
PbO	-	-	72,78	1,21
CuO	-	-	0,57	-
ZnO	-	-	0,24	0,21

2.1. Vlastnosti skel – (3) Pevnost

- Podobná keramice.
- Pružná část → křehký lom.
- U běžných skel pevnost v tahu < 100 MPa (x vlákna i nad 3,5 GPa).
- Zvýšení – tepelné tvrzení (prudké ochlazení povrchu) nebo chemicky (iontová výměna Li⁺ nad T_d nebo K⁺ pod T_d).



Modul pružnosti E a Poissonova konstanta μ některých skel

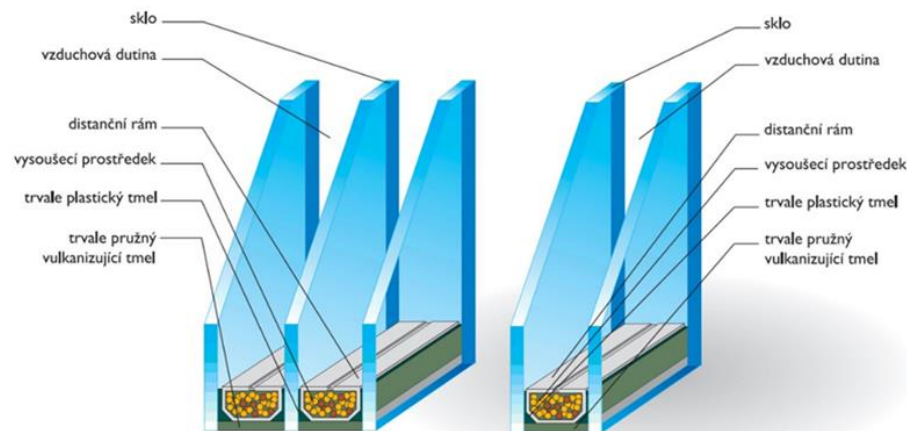
Sklo	E [GPa]	μ [-]
Křemenné	74,5	0,16
sodno-vápenaté (Fourcault)	74,0	0,22
borité (Simax)	64,0	0,20
hlinité (Eutal)	83,1	0,24
olovnaté (28 hmot.% PbO)	58,0	0,21

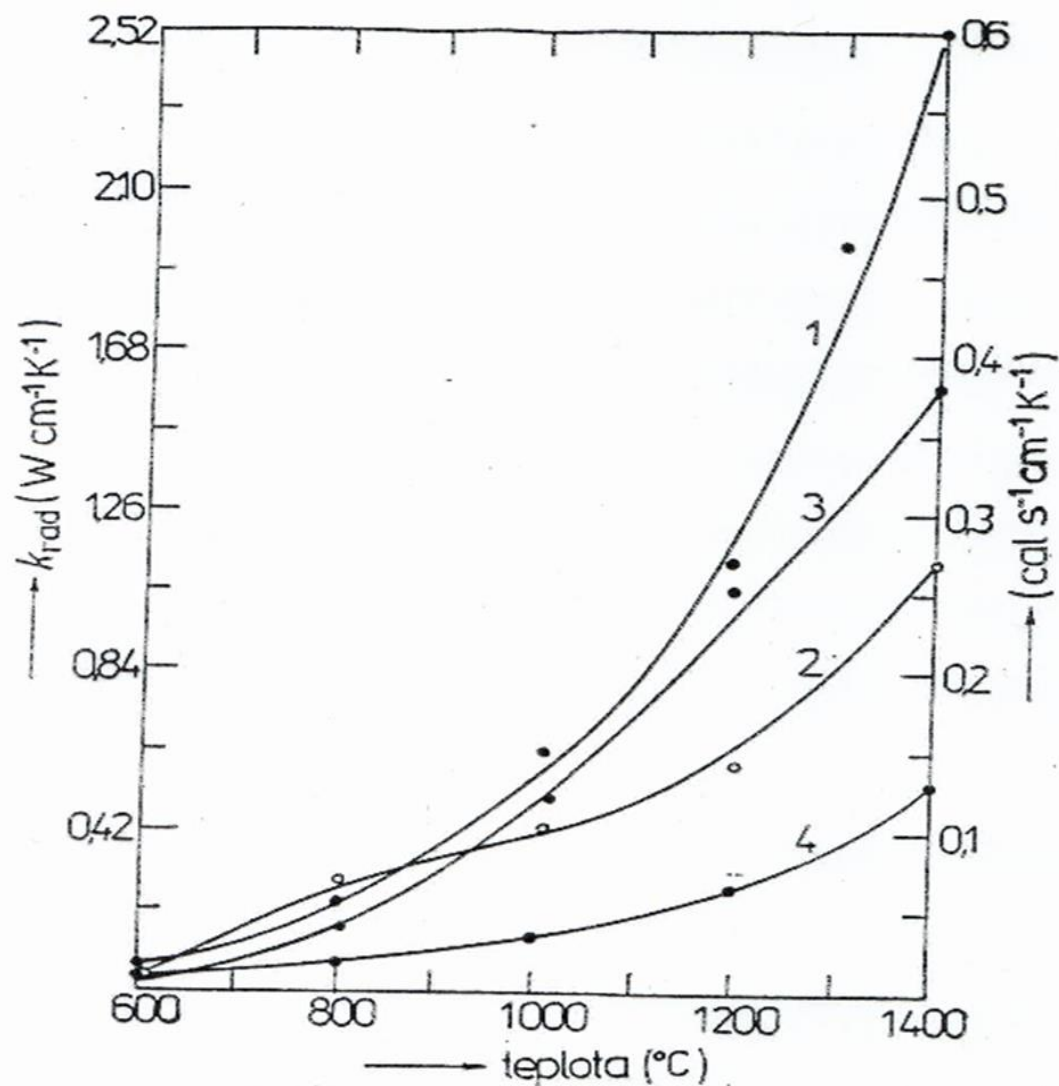
Fyzikální a mechanické vlastnosti skla.

vlastnost	jednotka	rozpětí hodnot
hustota	kg·m ⁻³	2200 - 6000
pevnost v tlaku	MPa	700 - 1200
pevnost v tahu	MPa	30 - 90
pevnost v ohybu	MPa	40 - 190
modul pružnosti	GPa	50 - 90
součinitel délkové teplotní roztažnosti	K ⁻¹	6·10 ⁻⁶ - 9·10 ⁻⁶
součinitel tepelné vodivosti	W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	0,6 - 0,9
měrná tepelná kapacita	J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	850 - 1000
Poissonův součinitel	-	0,14 - 0,32
tvrdost podle Mohse	-	6 - 7
index lomu	-	1,5 - 2,25

2.1. Vlastnosti skel – (4) Tepelně technické vlastnosti

- střední KTR pro určité teplotní rozmezí (např. 20-300 °C).
- sklo křemenné ($KTR_{20-300^{\circ}\text{C}} = 6,7 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) x KTR většiny průmyslově vyráběných křemičitých skel $30-100 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.
- **Nižší KTR** - skla boritokřemičitá (Simax) x **vyšší KTR** - skla s vysokým obsahem alkálií (plochá a obalová skla, užitková skla).
- Tepelná vodivost: křemenná $1,38 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, vícesložková kolem $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, pěnová kolem $0,04 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$





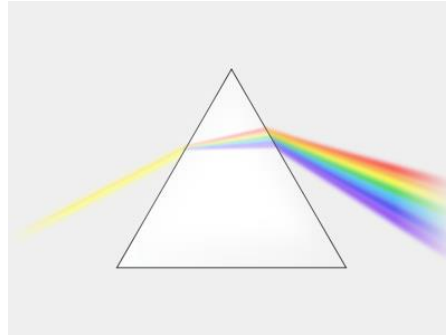
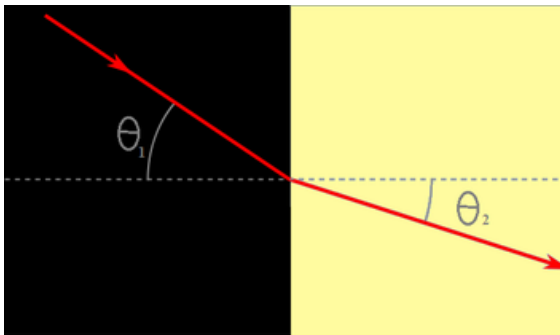
Obr. 97. Radiační vodivost
průmyslových skel:

- 1 — Fourcault,
 - 2 — plavené (float),
 - 3 — bílé lahvové,
 - 4 — sklo s 0,5 % Fe_2O_3
- (Blažek et al., 1976)

2.1. Vlastnosti skel – (5) Optické vlastnosti

- Index lomu n 1,5 – 1,9 (voda 1,3)
- Propustnost světla: křemičitá skla pouze vlnové délky 0,4 – 4 μm (UV propouští jen křemenná a fosfátová!).
- "koeficient disperze,,: rozdíl indexů lomů pro jednotlivé barvy spektra (čím je vyšší tato hodnota, tím vyšší „hra duhových barev na vybroušených hranách“).

Křišťálové sklo: koeficient disperze 86



Abbeho číslo:

$$v = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

n_D je index lomu pro žluté světlo
 n_F je index lomu pro modré světlo
 n_C je index lomu pro červené světlo

Čím je Abbeho číslo větší, tím menší je disperze

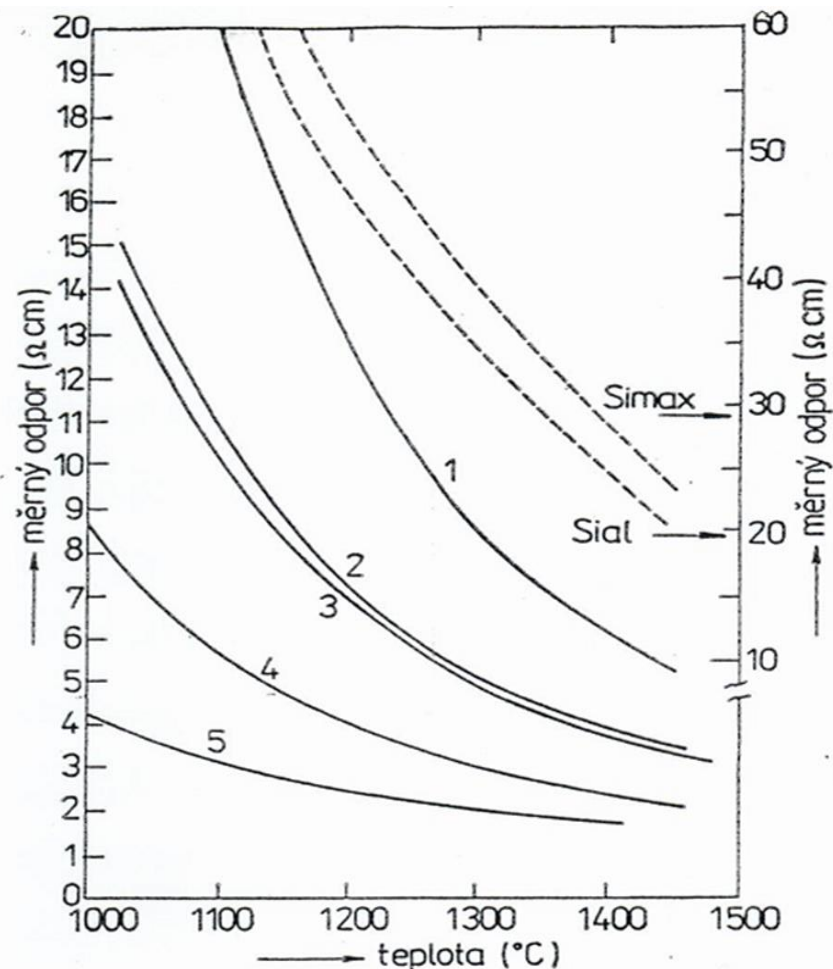
Materiál	n_d	V_d
fluoridové optické sklo	1,33	108
křemenné sklo	1,46	68
sklo Simax	1,47	65
běžné obalové sklo	1,51	60
sodnodraselný křišťál	1,52	55
olovnatý křišťál (24 %)	1,55	44
olovnatý křišťál (30 %)	1,56	41
vysoce olovnaté sklo (79 %)	1,72	30
akrylát	1,49	57
plast CR 39	1,50	58
polykarbonát	1,57	30
polystyren	1,59	31
chalkogenidové sklo (GeAsTe)	3,55	
diamant	2,42	

2.1. Vlastnosti skel – (6) Chemická odolnost

- Běžná skla lépe odolávají kyselému (iontová výměna: alkalické ionty \leftrightarrow H_3O^+) než zásaditému (rozklad povrchové vrstvy rozpouštěním sítě sklotvorného oxidu) prostředí (pH nad 12).
- Koroze (H_2O , CO_2 , SO_2 , NO_x) povrchu \rightarrow ztráta lesku.
- Roste se vzrůstem sklotvorného oxidu, klesá s obsahem alkálií (lépe Ca^{2+} , Mg^{2+}).
- **Kyselinovzdornost:** hlinitokřemičitá, boritokřemičitá, křemenná skla (x HF: bez SiO_2 – hlinitofosforečná) x boritá a fosforečná (nevytvářejí gel. vrstvu v kontaktu).
- **Alkalivzdornost:** křemičitá skla s vysokým obsahem ZrO_2 (využití u skleněných vláken do betonu !!!)

2.1. Vlastnosti skel – (7) Elektrické vlastnosti

- Dobrý izolant (závisí na teplotě).
- El. odpor závisí na obsahu alkálií – nejvyšší křemenné sklo a sklo s PbO a BaO.
- Vliv teploty: TK 100 (teplota, kdy měrný el. odpor činí $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$) – obvykle 200 – 55 °C.

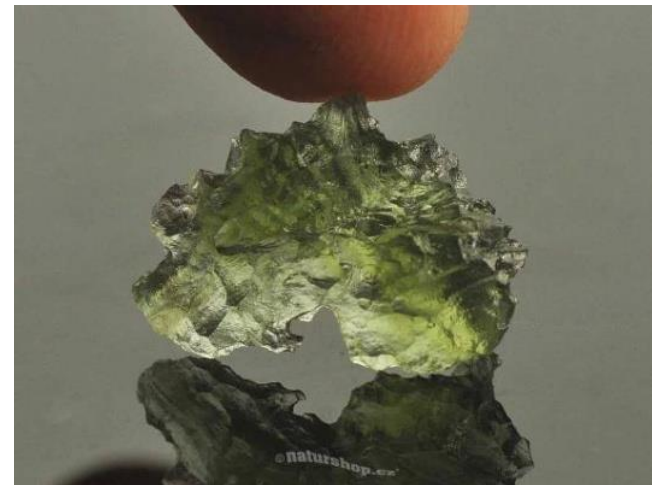


Obr. 100. Měrný odpor vybraných typů skel:

1 — sklo pro televizní baňky,
2 — tabulové sklo,
3 — bílé obalové sklo,
4 — sklo 75 SiO_2 —8 CaO —17 Na_2O ,
5 — binární sklo 76 SiO_2 —24 Na_2O (hmot. %); pro sklo Simax a Sial platí stupnice vpravo (Staněk et al., 1965)

2.2. Druhy skel – (1) přírodní

- Vznik **vulkanickou** činností (obsidián, pemza, perlit, smolek) nebo **tektity** (vltavíny)



2.2. Druhy skel – (2) křemenné sklo

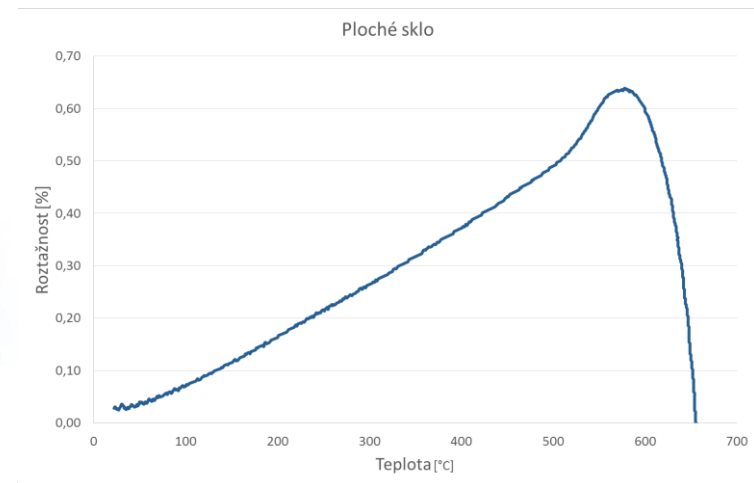
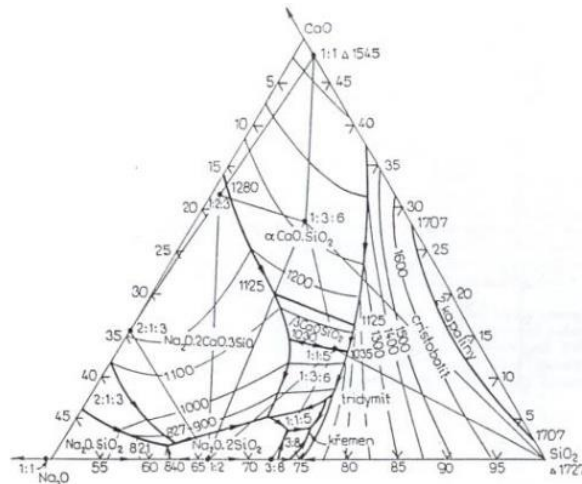
- tavení čistého SiO_2 ve vakuu – teplota kolem $2000\text{ }^\circ\text{C}$,
- vysoká teplota měknutí při zachování průhlednosti, nízký koeficient délkové teplotní roztažnosti,
- odolává vysokým teplotním šokům, vysoká propustnost krátkovlnného záření (zasahuje až do UV oblasti), vysoká el. izolační schopnost a nízký ztrátový koeficient, vysoká chemická odolnost vůči vodě, vodným roztokům a kyselinám...
- měřicí systémy dilatometrů, žárovky, laboratorní pomůcky, optická vlákna, polovodiče, skleníková okna.

Typ skla	Souč. délk. teplot. roztaž. $20 - 300\text{ }^\circ\text{C [K}^{-1}\text{]}$
Křemenné sklo	$0,6 \cdot 10^{-6}$
sodnovápenatokřemičité sklo	$8 - 9 \cdot 10^{-6}$
sodnodraselné a olovnaté křišťálové sklo	$9 - 9,6 \cdot 10^{-6}$



2.2. Druhy skel – (3) plochá a obalová

- ternární systém $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (tzv. sodnovápenatokremičité sklo)
- Čirá x zbarvená (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 event. MnO) – vliv podmínek výpalu (redukce)
- Vysoká pevnost (ohyb min. 60 MPa), chemická odolnost, vhodná snížená propustnost záření (Solární faktor „g“) a reflexe.



Typ skla	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
ploché sklo Float								
ČR	72,5	1,0	0,07	3,9	8,1	13,7	0,3	0,25
SRN	72,6	0,6	0,12	4,2	8,8	13,0	0,3	0,21
obalové bezbarvé								
ČSFR	72,1	1,6	0,07	3,9	7,8	13,4	0,6	0,23
SRN	71,4	2,0	0,05	2,4	10,0	12,5	0,9	0,19
obalové zelené								
ČR	72,1	1,6	0,37	3,9	7,8	13,4	0,6	0,24
SRN	71,4	2,0	0,37	2,4	10,0	12,5	0,9	0,05
obalové hnědé								
ČSFR	72,1	1,6	neuv.	3,9	7,8	13,4	0,6	0,02
SRN	72,4	2,0	0,34	2,4	10,0	12,5	0,9	0,02

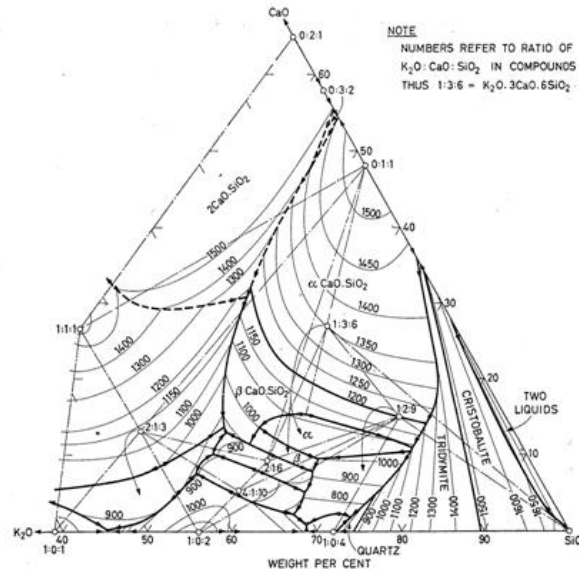
Pozn. Solární faktor „g“

- propustnost slunečního záření „g“ (solární faktor): čím vyšší propustnost, tím větší jsou solární zisky.

Orientace většiny oken na jih		var.1.1	var.1.2	var.1.3
plochy oken: S - 1 m ² J - 12 m ² V - 4 m ²		3 sklo	sol. zisk	4 sklo
U_g	[W/m ² K]	0,5	0,6	0,39
U_w	[W/m ² K]	0,629	0,694	0,556
g	[-]	0,5	0,62	0,31
Potřeba tepla na vytápění za rok	[MWh]	1,39	1,27	1,67
potřeba tepla:	[kWh/(m²a)]	14	13	17
porovnání s variantou 1	[%]	0,0%	8,2%	-20,5%
Orientace většiny oken na sever		var.2.1	var.2.2	var.2.3
plochy oken: S - 12 m ² J - 1m ² V - 4 m ²		3 sklo	sol. zisk	4 sklo
U_g	[W/m ² K]	0,5	0,6	0,39
U_w	[W/m ² K]	0,629	0,694	0,556
g	[-]	0,5	0,62	0,31
Potřeba tepla na vytápění za rok	[MWh]	2,02	1,99	2,13
potřeba tepla:	[kWh/(m²a)]	21	20	22
porovnání s variantou 1	[%]	0,0%	1,5%	-5,6%

2.2 Druhy skel – (4) křišťálová skla

- soustava K_2O - CaO - SiO_2 (tzv. český křišťál) nebo K_2O - PbO - SiO_2 (olovnatý, resp. anglický křišťál).
- Pravý křišťál: 24 – 32 % PbO .
- Estetické vlastnosti – **vysoký index lomu a disperze** (vysoký lesk na broušených hranách).



Křišťál	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	CaO	B ₂ O ₃	ZnO
olovnatý křišťál	59,0	2,0	12,0	25,0			1,5
sodnodraselný křišťál	75,0	6,1	11,4		6,7	0,4	

2.2 Druhy skel – (5) tepelně odolná skla

- vyšší obsah SiO_2 a B_2O_3 , nízký obsah alkálií (obvykle soustava $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$).
- SIMAX, Boro 3.3 („varná skla“): vyšší pevnost (v ohybu 84 MPa), **nízký KTR $33 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$** , nutná vyšší teplota tavení kmene (1600 °C)
- VYCOR: sklo soustavy $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ s vysokým sklonem k odmísení → temperace na 600 °C s fázovou separací Na_2O a B_2O_3 → skelet z SiO_2 → zpevnění slinutím při 1000 °C.

Sklo	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	ZnO
Simax	80,0	12,8	2,3	-	-	3,5	1,2	-
Pyrex	80,8	12,0	2,2	0,3	0,3	4,2	0,6	-
Vycor	94,0	5,0				0,5		
neutrální	70,2	7,0	7,5		1,8	9,5	1,0	
teploměřové	67,5	2,0	2,5		7,0	14,0		7,0
žárovkové	72,4		0,8	3,7	5,3	17,4		

2.2 Druhy skel – (6) skleněná vlákna

- taháním, odstředováním nebo rozfukováním roztavené skloviny.
- Tepelné a zvukové izolace, rozptýlená výztuž v betonech (**lubrifikace nebo systém $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$**),
- **E-skla**: soustava $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ (bezalkalické s nízkou teplotou tavení kolem $1550\text{ }^\circ\text{C}$).
- Optická vlákna – obvykle na bázi křemenného skla.

průměr vlákna	pevnost v tahu (MPa)
0,1 mm	290
4 μm	3400
1 μm	10000

2.2 Druhy skel – (7) fosforečná skla

- Nízká teplota tavení kmene, nízká teplota měknutí, vysoký KTR, nízká viskozita taveniny, odolnost proti HF, kompatibilita s živou tkání.
- Tetraedry PO_4
- Soustava $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ – propustnost UV záření