

## STAKLO

**STAKLO**, amorfna tvar koja nastaje hlađenjem i skrućivanjem taline bez kristalizacije. Iako su s obzirom na svoj sastav poznata i druga stakla (npr. metalna, organska), u užem, svakodnevnom smislu pod stakлом se razumijeva samo proziran materijal koji nastaje u prvom redu od anorganskih silikatnih talina, pa se tako opisuje i u ovom članku.

Staklo je umjetni proizvod i ne nalazi se u prirodi. Poznato je od davnina, a i danas je zbog svojih izvanrednih i jedinstvenih svojstava nezamjenljiv materijal u svakodnevnom životu, tehničkoj praksi, industriji, građevinarstvu, znanosti i umjetnosti.

Ne postoje pouzdani podaci o tome kada je i gdje je pronađeno staklo. Iz starih se nalaza, međutim, može zaključiti da je staklo bilo odavna poznato (prije 5000 ili 6000 godina) i da se njegov pronalazak vjerojatno može pripisati starim narodima koji su nastavili plodnu području donjeg toka Nila te medurijeće Eufrata i Tigrisa. Staklo je iz toga doba bilo većinom mutno, neprozirno i obojeno, a služilo je samo za ukras i nakit. Rijetku su bile šupljе posudice koje su se izradivale namatanjem staklenih nitи na glinenu jezgru.

Uoči početka nove ere staklerska se vještina razvija u Rimu, a zatim se širi na zapad u rimske provincije. Zahvaljujući primjeni staklerske lule, koja je pronađena početkom I. st. proizvode se šupljii stakleni predmeti za svakodnevnu upotrebu, a iz toga doba potječu i prve staklene retorte za rad alkemičara.

Nakon seobe naroda i propasti Rimskog Carstva središte se staklerske proizvodnje premešta u Bizant, gdje se posebno njeguje izrada mozaika. Međutim, staklarski obrt u to doba nije bio na Zapadu potpuno zaboravljen. Početkom srednjeg vijeka staklo se proizvodilo na području današnje Češke i Njemačke, a zatim u Engleskoj i Francuskoj. U VII. st. pojavljuju se prvi stakleni prozori na nekim francuskim i engleskim crkvama.

Početkom XIII. st., kada moć Bizanta počinje slabiti, staklari napuštaju Carigrad, dotadašnje središte svog zanata, a njegovu ulogu postepeno preuzima Venecija. Otok Murano kraj Venecije ističe se velikom produkcijom i visokom umjetničkom razinom raznovrsnih staklerskih proizvoda, a vrhunac svog procvata doživljava oko 1500. godine.

Staklarski se obrt širi i u druge evropske zemlje. Oko 1300. stakleni se prozori počinju postavljati na engleske i njemačke bogataške domove. Potpuno prozirno i bezbojno staklo prvi je put proizvedeno u XVI. st. u češkim radionicama. U XVII. st. francuski staklari postaju poznati po usavršenoj tehnici lijevanja i brušenja velikih staklenih ploča za ogledala, a u Engleskoj je proizvedeno olovno staklo.

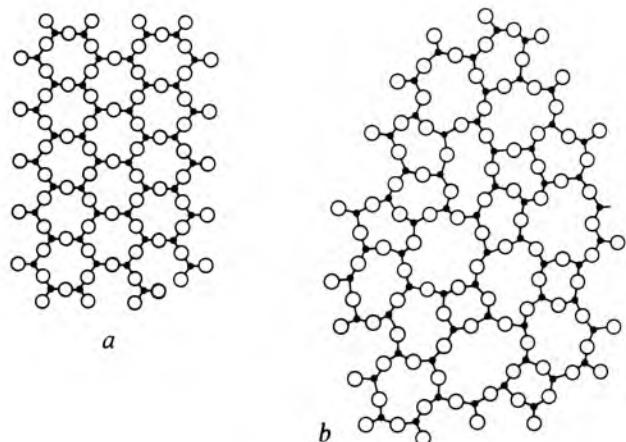
U XVIII. st. staklarski su proizvodi već u širokoj upotrebi, a na dalji je razvoj bitno utjecalo uvođenje postupka za umjetno dobivanje sode, jednog od osnovnih sirovinskih sastojaka u proizvodnji stakla. U drugoj polovici XIX. st. velik napredak proizvodnje omogućuje primjenu Siemensova regenerativnog sustava u loženju staklarskih peći. Poluautomatsko postrojenje za proizvodnju boca proradio je 1859. kontinuirane kadne peći 1867, a prvo prešano staklo proizvedeno je 1877. O. Schott osniva 1881. u Jeni laboratorij, a zatim i tvornicu, koja kasnije postiže svjetski ugled proizvodnjom najkvalitetnijeg optičkog stakla.

Intenzivan razvoj strojne proizvodnje i preradbe stakla započinje na prijelazu stoljeća. Godine 1903. u pokušnom je pogonu Owensov stroj za puhanje stakla. Jednako je važna i Fourcaultova konstrukcija stroja za izvlačenje ravnog stakla. Stroj je, nakon 10-godišnjeg usavršavanja, proradio oko 1916. god. Nakon prvoga svjetskog rata u zamahu je strojna preradba staklene taline, a 1925. u pogonu su citava usavršena industrijska postrojenja za masovnu proizvodnju ravnog stakla, staklenih cijevi i šupljih staklenih predmeta (boce, čaše, baloni za žarulje). Približno u isto doba, oko 1930, staklo se potvrđuje i kao važan građevni materijal.

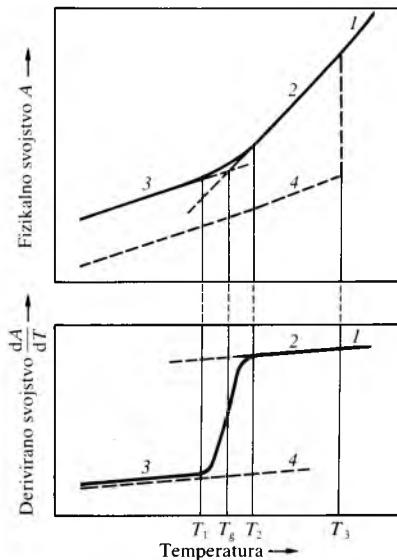
Staklo je u normalnim uvjetima u čvrstom agregatnom stanju (v. Čvrsto stanje, TE 3, str. 128). Za razliku od sredena (kristalizirana) čvrstog stanja, staklo je, s obzirom na prostorni raspored ravnotežnih položaja atoma, tipičan predstavnik nesređena (amorfna) čvrstog stanja. U amorfnim tvarima i kapljevinama sreden je samo tzv. bliski poredak, tj. opaža se sredenost atoma samo na malim međusobnim udaljenostima (reda veličine srednjih međatomnih razmaka). Međutim, položaj atoma na većim udaljenostima od nekog promatranoj atome (tzv. daleki poredak) u amorfnim je tvarima potpuno nedefiniran i može se razmatrati samo statistički. Po tome su amorfne tvari slične kapljevinama i bitno se razlikuju od kristalnih, gdje su atomi i u dalekom poretku potpuno sredeni (sl. 1).

Za razliku od ostalih amorfnih tvari koje mogu nastati izravno od kristala, te taloženjem iz otopina ili od svojih para, staklom se smatraju one amorfne čvrste tvari koje nastaju pothlađivanjem taline, odnosno kapljevine. One se, dakle, u normalnim uvjetima nalaze u *staklenom stanju*. Nastajanje staklenog stanja može se dobro uočiti praćenjem promjene specifičnog volumena (ili kojega drugog svojstva, npr. entalpije, rastezljivosti, indeksa loma) prilikom hlađenja bilo koje taline (sl. 2). S opadanjem temperature volumen se taline

smanjuje, da bi na temperaturi kristalizacije, odnosno na temperaturi koja odgovara talištu, talina prešla u kristalno stanje, koje je termodinamički stabilnije od amorfog. Ako taj prijelaz zbog nekog razloga nije moguć, npr. zbog prebrzog hlađenja, kristalizacija izostaje. Naime, s opadanjem temperature viskoznost taline raste, a na temperaturi kristalizacije atomi u talini moraju biti još dovoljno gibljivi da bi se mogli svrstati u kristalnu rešetku. Ako se, međutim, radi o takvoj talini koja na toj temperaturi već ima vrlo veliku viskoznost ili joj ona sa snižavanjem temperature naglo raste, trebat će mnogo vremena da se atomi taline svrstaju u kristalno stanje zbog njihove bitno smanjene pokretljivosti. Prema tome, uz stalno hlađenje takve se taline na temperaturi kristalizacije neće kristalizirati.



Sl. 1. Dvodimenijski prikaz strukture kristalnog stanja (a) i amorfнog stanja (b) silicij-dioksida ( $\text{SiO}_2$ )



Sl. 2. Ovisnost fizičkih svojstava o temperaturi prilikom skrućivanja taline. 1 talina, 2 pothlađena talina, 3 stakleno stanje, 4 kristalno stanje,  $T_1 \cdots T_2$  područje transformacije,  $T_g$  temperatura transformacije,  $T_3$  talište

Daljim hlađenjem nekristalizirane taline, koja se na temperaturama nižim od temperature kristalizacije naziva *pothlađenom*, njen se volumen i dalje mijenja linearno s temperaturom (sl. 2). Međutim, kada viskoznost postane tolika da veoma ograniči gibljivost atoma, svojstva se pothlađene taline počinju bitno mijenjati. Ona više nije potpuno tekuća, ali je još mekana i plastična pa se dobro oblikuje puhanjem, prešanjem, valjanjem i izvlačenjem. Skrućivanje, odnosno omekšavanje, nije promjena u sredenošti stanja, nego je posljedica kontinuirane promjene viskoznosti.

sti, pa se ne događa na nekoj određenoj temperaturi, nego u širem temperaturnom području (*područje transformacije*). Konačno, na nekoj još nižoj temperaturi gibljivost atoma postaje potpuno ograničena, pa se fiksira trenutno zatećena konfiguracija pothladene taline. Ona tada potpuno očvršće, prelazi u čvrstu fazu i postaje *stakлом*, kojemu se svojstva daljim hlađenjem opet mijenjaju linearno. Širina područja transformacije ovisi o sastavu taline i o brzini hlađenja, a obično iznosi 50...100 K. To je područje karakterizirano temperaturom transformacije,  $T_g$ , koja se nalazi na sjecištu prodižetaka linearnih dijelova krivulje.

Opisana je promjena, naravno, reverzibilna, tj. staklu se zagrijavanjem postupno smanjuje viskoznost, pa ono omekšava, postaje plastično, a zatim prelazi u talinu.

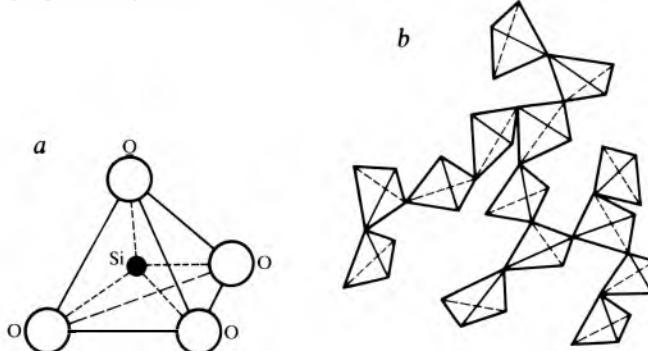
Za nastajanje stakla od neke taline mora se ispuniti nekoliko uvjeta, jer je očito da se staklo ne može proizvesti hlađenjem svake taline. Bitan je pritom odnos brzine stvaranja središta kristalizacije i brzine rasta kristala prema brzini hlađenja u temperaturnom području u kojemu bi kristalizacija mogla započeti. Da bi nastalo staklo, talinu u tom području treba hladiti toliko brzo da stvaranje središta i brzina rasta kristala za to vrijeme budu zanemarivo maleni. Oba su ta procesa difuzijski kontrolirana, pa zbog toga bitno ovise o viskoznosti. Viskoznost će, pak, biti to veća što je veća mogućnost struktornog umrežavanja, što, naravno, ovise o sastavu taline.

Staklo je kao nesređeno stanje termodinamički manje stabilno od kristalnog, sredenog stanja. Zato svako staklo može u određenim uvjetima, nakon dužeg ili kraćeg vremena, prijeći u kristalni oblik. Na sobnoj temperaturi staklo nije čak ni u stanju strukturne ravnoteže, koja je sama po sebi samo metastabilna s obzirom na kristalno stanje. Naime, pothladena se kapljevina (talina) nalazi s parnom fazom u termodinamičkoj ravnoteži karakteriziranoj konačnim fizikalnim svojstvima. U području transformacije za uspostavljanje nove ravnoteže nakon svake temperaturne promjene potrebno je neko konačno vrijeme (vrijeme relaksacije), koje se smanjivanjem temperature i povećanjem viskoznosti produžuje. Tako je, npr., za talinu viskoznosti  $10^{12}$  Pas vrijeme relaksacije reda veličine nekoliko minuta. Uspostavljanje ravnoteže sve više zaostaje za temperaturom, tj. na svakoj se temperaturi uspostavlja ravnoteža koja odgovara onoj ranijoj, višoj temperaturi, sve dok se u čvrstom staklu ta ravnoteža u konačnom vremenu više ne mogne uspostaviti. Zbog toga, svojstva stakla ovise, zapravo, o brzini ranijeg hlađenja, tj. o vremenu koje je talina imala na raspolažanju da postigne strukturu ravnotežu na onim temperaturama na kojima je brzina tog procesa bila još znatna.

**Kemijski sastav i struktura stakla.** Kako je to već u uvodu naglašeno, staklo je u užem smislu po svome kemijskom sastavu anorganske oksidne prirode. Ono se, dakle, sastoji od oksida elemenata koji su u obliku različitih spojeva, uglavnom karbonatnih i oksidnih, tvorili sirovinsku smjesu za taljenje. U čvrstom staklu ti su elementi u obliku iona povezani u nepravilnu (nekristaliziranu, amorfnu), prostorno umreženu strukturu. Predodžbu o takvoj građi stakla iznio je W. H. Zachariasen još 1933. godine. Prema toj su predodžbi za stvaranje stakla prikladni oksidi kojima je koordinacijski broj kationa malen (<6) i koji povezivanjem svojih atoma mogu tvoriti male poliedre kao osnovne strukturne jedinice. Osim toga, njihov anion ( $O^{2-}$ ) smije biti povezan s najviše 2 središnjim atoma poliedra tako da čini mostove među poliedrima; po dva poliedra ne mogu imati više od jednoga zajedničkog ugla, a najmanje 3 ugla svakog poliedra preko mosnih aniona moraju biti povezana sa susjednim poliedrima.

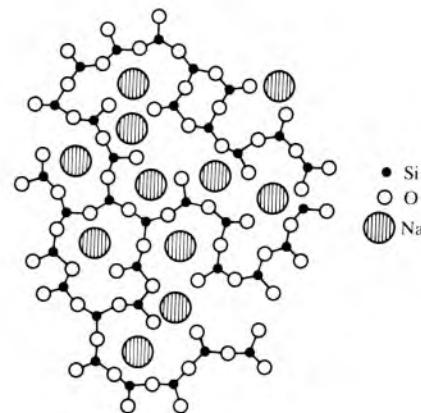
Ta pravila zadovoljavaju, u prvom redu, elementi silicij, bor, fosfor, germanij i arsen. Oni u staklu mogu činiti trodimenijsku strukturnu mrežu, pa se nazivaju *mrežotvorci*. Najvažniji je od njih svakako silicij. Iako su poznati i stakla bez silicija, skoro se sva industrijska i trgovачki važna stakla temelje na siliciju, odnosno na silicij-dioksidu i silikatima, a nazivaju se *silikatnim staklima*.

U  $SiO_2$ -staklu (kremenom ili kvarcnom staklu), dakle u staklu koje ne sadrži drugih sastojaka osim  $SiO_2$ , svaki je kisikov atom povezan sa 2 silicijevim atomima. To, prema formuli  $SiO_2$ , znači da je svaki silicijev atom okružen sa 4 kisikova atoma i da tako tvori  $SiO_4$ -tetraedar, koji je ujedno i temelj strukture kremena i silikatnih minerala (v. *Silicij*). Razlika je između njihove pravilne kristalne strukture i stakla, međutim, u dalekom poretku atoma, tj. u kutovima između međusobno povezanih  $SiO_4$ -tetraedara. To je povezivanje u staklu, kako je to već opisano u poglavljju o strukturi staklenog stanja, potpuno nepravilno i nesredeno (sl. 3).



Sl. 3. Osnovna struktura silikatnog stakla. a)  $SiO_4$ -tetraedar, b) medusobno povezivanje  $SiO_4$ -tetraedara

Tetraedri su povezani jakim kemijskim vezama, pa je  $SiO_2$ -staklo čvrsto, tvrdo i teško taljivo, te se na uobičajenim radnim temperaturama vrlo teško prerađuje. Njegova je viskoznost i na temperaturama višim od tališta tako velika da je istjerivanje mjehurića zraka iz taline praktički nemoguće. Zbog toga staklo sadrži i *modifikatore mreže*, a to su oksidi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. Alkalijski oksidi (u prvom redu oksidi natrija i kalija) treba da oslabe čvrstu tetraedarsku strukturu  $SiO_2$ -stakla i tako omoguće njegovu lakšu prerađbu. To se postiže tako da se dodatni kisikovi atomi iz tih oksida ugraduju mjestimično u strukturnu mrežu i kidaju veze  $Si-O-Si$ , a metalni se kationi smještaju u nastale slobodne prostore (sl. 4). Međutim, takvo je alkalijsko silikatno staklo (*vodenostaklo*) kemijski vrlo nestabilno, pa ga otapa čak i obična voda i vlaga iz zraka. Da bi se to spriječilo, stakla moraju sadržavati i druge modifikatore koji djeluju stabilizacijski. Takvi su modifikatori oksidi zemnoalkalijskih metala, prije svega kalcij-oksid,  $CaO$ , i magnezij-oksid,  $MgO$ , a ponekad i barij-oksid,  $BaO$ .



Sl. 4. Dvodimenzionski prikaz strukture natrij-silikatnog stakla

Konačno, pojedine vrste stakala mogu sadržavati i treću vrstu oksida. Njihovi se kationi ( $Al^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Be^{2+}$ ) u staklu nazivaju *intermediarnima*, a uloga im može biti vrlo različita. Osim što neki od njih mogu biti i mrežotvorci ili modifikatori mreže, oni općenito poboljšavaju mnoga prerabljena ili uporabna svojstva stakla.

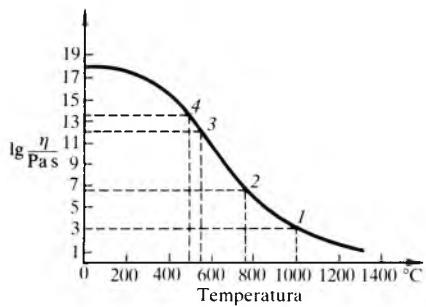
## STAKLO

Stakla se općenito klasificiraju i nazivaju prema svome kemijskom sastavu ili prema namjeni, a mnoge poznate vrste stakala nose i posebna trgovачka imena. Za silikatna se stakala kemijski naziv odnosi na onaj oksid koji je, osim silicij-dioksida kao osnovne komponente, u njima karakterističan ili najviše zastupljen. Tako su glavne vrste silikatnih stakala natrijsko-kalcijsko (natrijsko), kalcijsko-kalcijsko (kalcijsko), olovno, borosilikatno i alumosilikatno staklo. *Natrijsko-kalcijsko staklo* kao glavne okside sadrži  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  i  $\text{SiO}_2$  u približnom množinskom (molnom) omjeru 1:1:6, a u tom se omjeru nalaze oksidi  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  i  $\text{SiO}_2$  u *kalcijsko-kalcijskom staklu*. *Olovno staklo* nastaje zamjenom oksida  $\text{CaO}$  iz kalcijsko-kalcijskog stakla olovo(II)-oksidom,  $\text{PbO}$ . U *borosilikatnim* i *alumosilikatnim staklima* dio je  $\text{SiO}_2$  zamijenjen bor(III)-oksidom,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , ili aluminij(III)-oksidom,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dok je udjel ostalih oksida uglavnom mnogo manji.

**Svojstva stakla.** Fizikalna i kemijska svojstva stakala najviše ovise o njegovu kemijskom sastavu. Budući da kemijski sastav stakla rezultira iz vrste i količine upotrijebljenih sirovina, to će i svojstva stakla biti u izravnoj vezi sa sirovinama, oksidima. Egzaktno izračunavanje numeričkih vrijednosti pojedinih svojstava stakla iz njegova oksidnog sastava nije moguće. Međutim, vrijednosti nekih svojstava mogu se ipak približno izračunati na temelju aditivnosti svojstava pojedinih komponenata. To vrijedi za gustoću, specifični toplinski kapacitet, toplinsku provodnost, koeficijent toplinskog rastezanja, dielektričnu konstantu i indeks loma, dok se viskoznost, kemijska otpornost, električna provodnost i čvrstoća ne mogu na temelju sirovinskog sastava ni približno procijeniti.

**Viskoznost** je jedna od najvažnijih veličina čitave staklarke tehnike. Ona je vrlo bitna u svim procesima miješanja, bistrenja, lijevanja, prešanja, izvlačenja i puhanja, u daljoj prerađbi stakla, pri nastajanju kliza i kristalizaciji te u svim procesima stvaranja mikrostruktura.

Viskoznost stakla, odnosno staklene taline, kontinuirano raste s opadanjem temperature (sl. 5), a položaj krivulje koja u dijagramu pokazuje tu ovisnost uvjetovan je vrstom stakla. Zbog toga će pojedine vrste stakala imati istu vrijednost viskoznosti na različitim temperaturama. Ovisnost viskoznosti o kemijskom sastavu stakla svodi se, zapravo, na odlučujući utjecaj umreženosti strukture, pa je razumljivo da radi smanjenja viskoznosti, kako je to već opisano, staklo sadrži okside natrija i kalija kao modifikatore strukturne mreže.

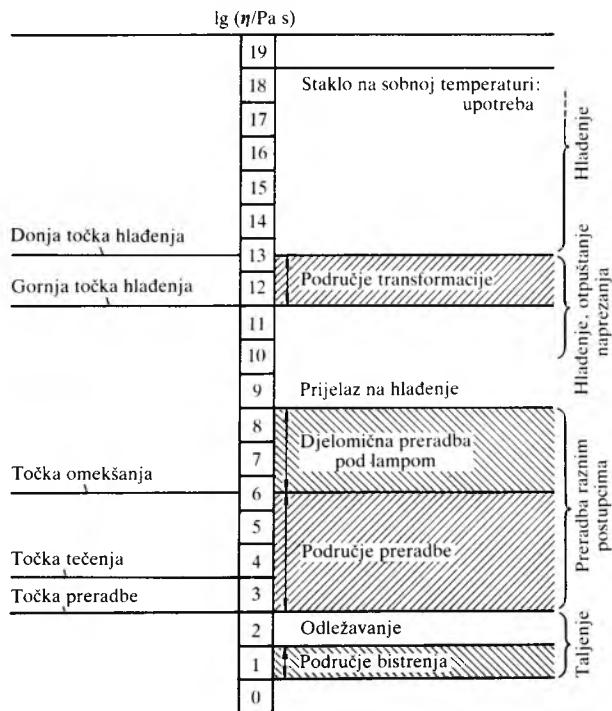


Sl. 5. Ovisnost viskoznosti stakla ( $\eta$ ) o temperaturi. 1 točka prerađbe, 2 točka omešanja, 3 gornja točka hlađenja, 4 donja točka hlađenja

Potpuno homogena staklena talina u kapljastom stanju pokazuje dinamičku viskoznost od najviše 10 Pas (sl. 6). U području viskoznosti  $10^3$  Pas do  $10^6$  Pas staklo je mekano i plastično, pa se u tom području prerađuje i oblikuje. Sljedeća se markantna točka nalazi pri viskoznosti  $10^{6.6}$  Pas. To je *točka omešanja*, a odgovara temperaturi na kojoj se staklo hlađenjem prestaje vidljivo deformirati zbog vlastite težine. Konačno, *područje transformacije*, u kojemu staklo hlađenjem potpuno očvrse i skrute se, omeđeno je *gornjom točkom hlađenja* (viskoznost  $10^{12}$  Pas) i *donjom točkom hlađenja* (viskoznost  $10^{13.5}$  Pas).

Gustoća većine tehničkih stakala iznosi  $\sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ . Međutim, gustoća stakla kao aditivno svojstvo izrazito ovisi o sastavu, i može se pomoću njega dosta točno izračunati, pa

zato za različita stakla može varirati u širokim granicama, od  $2\cdots6 \text{ g/cm}^3$ . Najlakša su borosilikatna stakla, a najteža ona s velikim udjelom oksida teških metala, osobito olovo-oksida. Gustoća stakla ovisi i o njegovoj toplinskoj prošlosti. Naglo ohlađeni uzorci stakla manje su gustoće od polagano hlađenih.



Sl. 6. Markantne (fiksne) točke viskoznosti ( $\eta$ ) stakla

**Mehanička svojstva.** Čvrstoća stakla ne ovisi o njegovu sastavu. Tlačna je čvrstoća relativno velika, ali je vlačna čvrstoća dosta malena ( $50\cdots140 \text{ N/mm}^2$ ) i izražito je ovisna o stanju površine stakla, tj. o stupnju njene oštećenosti. Tako je vlačna čvrstoća nekog uzorka stakla s grubo oštećenom površinom svega  $12\cdots25 \text{ N/mm}^2$ . Ako se površina plamenom popravi i polira, narast će vlačna čvrstoća i do  $100 \text{ N/mm}^2$ . Tanka, netom proizvedena staklena vlakna odlikuju se dosta velikom vlačnom čvrstoćom (do  $7\cdot10^3 \text{ N/mm}^2$ ). Međutim, kako se ni na uzorku savršene površine ne mogu izmjeriti teorijski očekivane vrijednosti čvrstoće, očito je da su uzrok tome oštećenja u unutrašnjosti stakla.

Prilikom mehaničkog opterećenja staklo ne omešava i plastično se ne deformira kao metali. Naprezanja nastala tlačnim ili vlačnim mehaničkim opterećenjem privremena su i potpuno nestaju nakon prestanka djelovanja opterećenja. Dopoštenu naprezanja u staklenim proizvodima ovise o obliku proizvoda, njihovoj namjeni i uvjetima izradbe. Općenito se traži da privremeno naprezanje ne bude veće od približno  $3.5 \text{ N/mm}^2$ , odnosno od  $1/4\cdots1/8$  vrijednosti vlačne čvrstoće.

Tvrdoća nekih industrijskih stakala dosta je velika, a općenito iznosi  $4.5\cdots7.5$  na Mohsovoj ljestvici.

Staklo je u čvrstom stanju elastično. Modul elastičnosti  $\text{SiO}_2$ -stakla iznosi  $70\cdot10^3 \text{ N/mm}^2$ , a mijenja se dodatkom ostalih komponenata. Posebno je visok modul elastičnosti alumosilikatnih stakala.

**Toplinska svojstva.** Specifični toplinski kapacitet stakla ovisi vrlo grubo o sastavu, i u temperaturnom području  $20\cdots100^\circ\text{C}$  relativno malo varira. Njegova je prosječna vrijednost za većinu tehničkih stakala  $\sim 0.8 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$  na sobnoj temperaturi, dok s povremenjem temperature raste. Toplinska provodnost stakla također ovisi o sastavu, a raste s porastom temperature. Na sobnoj je temperaturi toplinska provodnost većine stakala  $\sim 0.84 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Najveću toplinsku provodnost na toj temperaturi ima  $\text{SiO}_2$ -staklo ( $1.38 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), a najmanju olovno staklo ( $0.71 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

Od toplinskih je svojstava stakla svakako najvažnije njegovo toplinsko rastezanje, jer je poznavanje ponašanja stakla pri promjeni temperature bitno pri preradbi, za određivanje režima hlađenja, zataljivanje s drugim vrstama stakla i s drugim materijalima itd. Staklo se s porastom temperature rasteže linearno sve do područja transformacije. U tom području krivulja te ovisnosti mijenja smjer, a zatim se nastavlja linearan, ali strmiji uspon. Ekstrapolacijom tih dvaju pravaca do njihova sjecišta može se odrediti temperatura transformacije.

Slično kao i viskoznost, toplinsko je rastezanje funkcija umreženosti strukture. Razumljivo je da je rastezanje to manje što je umreženost veća. S tim je u vezi i utjecaj pojedinih kationa kao modifikatora strukturne mreže, pa se zato i toplinsko rastezanje može dosta točno izračunati na temelju poznavanja svojstava stakala. Za većinu stakala u temperaturnom intervalu  $20\cdots300^\circ\text{C}$  izmjereni su koeficijenti linearog toplinskog rastezanja između  $30 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  (kvalitetno laboratorijsko staklo) i  $90 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  (obično prozorsko staklo). Vrlo se malo rasteže  $\text{SiO}_2$ -staklo (koeficijent  $(5\cdots6) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ).

**Električna svojstva.** Za staklo je od električnih svojstava najvažnija električna provodnost, jer o tome ovisi mogućnost njegove upotrebe u elektrotehnici, a također i mogućnost taljenja novim postupcima, npr. otpornim zagrijavanjem.

Obična su stakla na sobnoj temperaturi i u suhoj atmosferi dobrji izolatori (električna provodnost  $10^{-11}\cdots10^{-19} \text{ S cm}^{-1}$ ). Međutim, s povećavanjem temperature električna provodnost brzo raste. Njena je ovisnost o sastavu stakala lako uočljiva, jer ovisi u prvom redu o vodljivosti kationa. Na sobnoj su temperaturi najpokretljiviji alkalijski kationi, posebno natrijevi, dok na višim temperaturama u provođenju struje sudjeluju i kationi većeg naboja.

Dielektrična konstanta također ovisi o sastavu stakala i povećava se s površnjem temperature. Njene su vrijednosti za obično prozorsko staklo  $6,5\cdots8$ , za  $\text{SiO}_2$ -staklo  $3,75$ , a za teška stakla s mnogo olovo-oksida oko  $15$  i više.

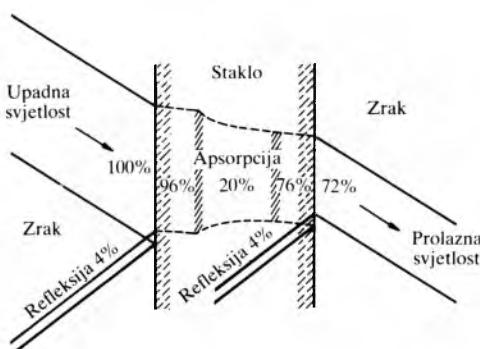
**Optička svojstva.** Predodžba o staklu kao materijalu vezana je u prvom redu s njegovom prozirnošću. Naime, obično i jednostavno silikatno staklo bez primjesa, staklo koje osim  $\text{SiO}_2$  sadrži samo neophodne okside alkalijskih i zemnoalkalijskih metala, vrlo slabo apsorbira elektromagnetsko zračenje u vidljivom dijelu spektra, pa u prolaznoj svjetlosti djeluje bezbojno. Međutim, ono je nepropusno za ultraljubičasto i infracrveno zračenje, a samo čisto  $\text{SiO}_2$ -staklo propušta ultraljubičaste zrake u nekim granicama.

Staklo se razlikuje od skoro svih ostalih materijala, sposobnošću da propušta zrake vidljive svjetlosti pa je to temelj njegove široke primjene i nezamjenljivosti u svakodnevnom životu i u najrazličitijim oblicima ljudske djelatnosti. Prozirnost stakla i promjena brzine putovanja svjetlosti pri prolazu kroz staklo uzrok su opažanju niza karakterističnih optičkih svojstava: propusnosti, refleksije, apsorpcije, loma, disperzije. Ta su svojstva u uskoj vezi sa sastavom stakala i neka se od njih mogu s priličnom točnošću izračunati na temelju poznavanja tog sastava.

Svjetlost se od stakla djelomično reflekira, djelomično se u njemu apsorbira, a preostali dio svjetlosti kroz staklo prolazi i izlazi (sl. 7). Svjetlost se apsorbira tako što eksclira elektrone u staklu, pa je to glavni razlog ovisnosti optičkih svojstava stakla o elektronskoj konfiguraciji, odnosno o vrsti njegovih sastojaka. Od svake površine nekog uzorka običnog natrijsko-kalcijskog stakla reflektira se približno  $4\%$  od ukupne količine upadne svjetlosti dok je apsorpcija u kvalitetnom, neobojenom optičkom staklu izvanredno malema. Obojenost stakla rezultat je prisutnosti primjesa koje propuštaju samo svjetlost određena spektralnog područja, a ostalu apsorbiraju (v. Boja, TE 2, str. 59).

Lom svjetlosti karakteristična je veličina mnogih za svjetlost propusnih medija i može se vrlo točno odrediti (v. Instrumentalne metode analitičke kemije, TE 6, str. 502). Indeks loma ovisi o valnoj duljini svjetlosti i o temperaturi. Za skoro sve vrste stakala indeks loma izmjerjen s monokromat-

skom svjetlošću spektralne linije helija (linija  $d$  valne duljine  $587,6 \text{ nm}$ ) nači će se u području  $1,46\cdots1,97$ . Samo za neka optička stakla mogu se za indeks loma ustanoviti vrijednosti veće od 2.



Sl. 7. Prolaz svjetlosti kroz neko staklo sa 20%-tnom apsorpcijom i 4%-tnom refleksijom

**Kemijska svojstva.** Kemijska postojanost vrlo je važno svojstvo stakla. Općenito je otpornost kvalitetnog stakla prema vodi, kiselinama i lužinama dobra, ali veoma ovisi o sastavu stakla i o djelujućem mediju te se bitno pogoršava s površnjem temperature. Površina neotpornog stakla izloženog dužem djelovanju kemičkih postaje mutna i prekriva se mnogobrojnim sitnim pukotinama. Čisto alkalijsko silikatno staklo (vodeno staklo) potpuno je neotporno i otapa se u vodi.

Djelovanje većine kiselina na silikatna stakla očituje se u izmjeni kationa iz stakla, prije svega alkalijskih, s vodikovim ionima. Strukturno umreženje ostaje pritom sačuvano, a na površini se stvara tanak sloj gela koji štiti staklo od daljeg razaranja. Silikatna su stakla neotporna jedino prema fluoridnoj (fluorovodičnoj) i koncentriranoj fosfatnoj kiselini, u kojima se otapaju razgradnjom svoje umrežene strukture.

Silikatna su stakla mnogo osjetljivija prema djelovanju lužina. Jake lužine napadaju i razgrađuju umreženu strukturu stakla kidanjem veza Si-O-Si i taj proces s vremenom stalno napreduje.

Djelovanje vode, uključujući i atmosferilije, kombinacija je djelovanja kiselina i lužina, samo je, naravno, slabije. Ionskom izmjenom s vodikovim ionima stvaraju se skupine Si-OH, a ostaju hidroksidi oslobođenih metala, pa se istodobno očituje i alkalijsko štetno djelovanje.

Zamjenom alkalijskih metala u staklu viševalentnim metalima bitno se poboljšava kemijska otpornost stakla. Zato su prema kemijskim utjecajima otpornija stakla s većim udjelom  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  i sl. Tako su, osim  $\text{SiO}_2$ -stakla, prema kiselinama vrlo otporna borosilikatna i alumosilikatna stakla, a prema lužinama su posebno postojana stakla koja sadrže cirkonij(IV)-oksid,  $\text{ZrO}_2$ .

**Sirovine za proizvodnju stakla.** Već prema proizvodnoj tehnologiji i željenim svojstvima budućeg staklenog proizvoda odabiru se potrebne sirovine za sirovinsku smjesu koja će taljenjem dati homogenu talinu. Sirovine za proizvodnju stakla svrstavaju se u *osnovne*, koje ulaze u konstituciju stakla i nosioci su mrežotvornih, modifikacijskih i intermedijarnih kationa, te *pomoćne sirovine* kao što su sredstva za bojenje, uklanjanje boje, bistrenje, homogeniziranje, zamulčivanje, pospešivanje taljenja i sl. Često neka sirovina ima i višestruku ulogu, a mnogo je i specifičnih, rijetko upotrebljavanih sirovina koje su nosioci nekih posebnih svojstava i služe samo u proizvodnji specijalnih vrsta stakala, u prvom redu optičkih, ali i takvih koja su, npr., posebno nepropusna za elektromagnetne valove malih valnih duljina, zatim stakala koja lako propuštaju ultraljubičaste zrake, apsorbiraju termičke neutrone i sl. Osim o tehničkim karakteristikama, izbor sirovina ovisi i o ekonomskim i ekološkim parametrima.

Sve osnovne sirovine za proizvodnju stakla, osim kremengrajskog pijeska, spojevi su potrebnih kationa i lako se prevode u okside. Popis svih osnovnih sirovina koje se u staklarskoj industriji upotrebljavaju za proizvodnju najrazličitijih vrsta

stakala prilično je velik. Međutim, u masovnoj se proizvodnji običnog stakla za najčešću primjenu ipak upotrebljava, kako je to djelomično opisano u poglavlju o kemijskom sastavu stakla, mnogo manji broj sirovina, u što treba ubrojiti i otpadno i rabljeno staklo.

*Silicij-dioksid*,  $\text{SiO}_2$ , glavni je sastojak silikatnih stakala jer tvori njihovu trodimenzijsku struktturnu mrežu. Maseni udjel silicij-dioksida u staklima iznosi obično 55...80%. S povećanjem njegova udjela povećava se i temperatura taljenja, preradbe i transformacije, te viskoznost, mehanička čvrstoća, kemijska otpornost i težnja prema kristalizaciji, a smanjuje se gustoća, toplinsko rastezanje i vodljivost, električna provodnost, indeks loma i apsorpcija ultraljubičastih zraka.

Kao glavni izvor silicij-dioksida služi kremeniji pjesak, a osim njega upotrebljava se još i kremeno brašno, kvarcit i gorski kristal (v. *Silicij*). *Kremeniji pjesak* je najvažnija sirovinija u proizvodnji stakla. Čistoća kremenog pjeska osobito je važna, jer o njegovu kemijskom sastavu ovise boja stakla. Najoštijim zahtjevima podliježe kremeniji pjesak za proizvodnju raznovrsnog bezbojnog stakla. Takav pjesak ne smije sadržavati primjese koje staklu daju boju, a to su oksidi željeza, kroma i titana. Već najmanje količine željezne minerala boje staklo zeleno ili smeđe, minerali kroma daju mu žućkastozelenu, a minerali titana žutu boju. U kvalitetnom kremenom pjesku maseni udio  $\text{SiO}_2$  mora biti veći od 98%, a udio  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ne smije biti veći od 0,05%. Tako, npr., visokokvalitetni kremeniji pjesak za optička stakla (tzv. ekstra klase) sadrži najmanje 99,8%  $\text{SiO}_2$ , a najviše 0,012%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,03%  $\text{TiO}_2$  i 0,0005%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Uz željezne okside najčešće je onečišćenje kremenog pjeska  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Osim kemijskog, važan je i granulometrijski sastav kremenog pjeska. Za stakla koja se tale u kadnim pećima potreban je nešto krupniji pjesak s veličinom zrna 0,2...0,6 mm, a za taljenje u lončanim pećima zrna su veličine 0,1...0,3 mm.

U Evropi ima kvalitetnog kremenog pjeska u Njemačkoj, Belgiji, Nizozemskoj i Francuskoj. I u Jugoslaviji je kremeniji pjesak dosta rasprostranjen, a iskorističuju se ležišta kod Novog Mesta, Pule, Lepoglave, Lipika, Valjeva, Rgotine te ležišta u Makedoniji.

*Bor(III)-oksid*,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , vrlo je važna komponenta stakla, osobito specijalnih stakala. Glavne borne sirovine, koje kao nosioci  $\text{B}_2\text{O}_3$  služe za pripremu smjese za taljenje stakla, jesu ortoboratna (ortoborna) kiselina,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , i boraks,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (v. *Bor*, TE 2, str. 114).

Bor(III)-oksid može u staklu znatno zamijeniti silicij-dioksid, jer atomi bora mogu također biti mrežotvorci, tj., kao i silicijevi atomi, mogu izgraditi osnovnu trodimenzijsku strukturu mrežu stakla. Dodatak bora poboljšava preradbenu i uporabnu svojstva stakla, pa je trokomponentni sustav  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  osnova nizu važnih tehničkih stakala. Već male količine  $\text{B}_2\text{O}_3$ , oko 1...2%, pospješuju taljenje stakla i smanjuju mu talište. Dodatak  $\text{B}_2\text{O}_3$  (do 8%) povećava otpornost stakla prema vodi, kiselinama i lužinama, a staklo sa 15%  $\text{B}_2\text{O}_3$  ima povećanu tvrdću, otpornost na udar i kidanje. Zanimljivo je da udio  $\text{B}_2\text{O}_3$  do 12% znatno poboljšava otpornost stakla na nagle temperaturne promjene zbog velikog smanjenja toplinskog rastezanja. Međutim, ako staklo sadrži više od 12%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , toplinsko mu se rastezanje opet povećava. Dodatkom  $\text{B}_2\text{O}_3$  poboljšavaju se i neka optička svojstva stakla. Tako se, npr., povećava sjaj i propusnost svjetlosti u dugovalnom spektralnom području, a smanjuje u kratkovalnom. Osim toga, smanjuje se površinska napetost, pa se može postići dobro bistrenje stakla.

*Fosfor(V)-oksid*,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , može, kao i  $\text{B}_2\text{O}_3$ , biti mrežotvoran oksid i u potpunosti zamjenjuje  $\text{SiO}_2$  u strukturnoj mreži stakla. Iako postoje čista, bezbojna fosfatna stakla bez  $\text{SiO}_2$ , koja se ističu velikom propusnošću elektromagnetskog zračenja u infracrvenom spektralnom području, ali slabom kemijskom otpornošću,  $\text{P}_2\text{O}_5$  se rijetko upotrebljava kao mrežotvorni oksid, a češće služi za zamicanje. Za proizvodnju mutnih (opakih) stakala najviše se upotrebljavaju kalcijevi i natrijevi fosfati ili fosfatna kiselina (v. *Fosfor*, TE 5, str. 507). Za

barijska stakla fosfor se može dodati u obliku  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ , a za stakla s dosta aluminija u obliku  $\text{AlPO}_4$ .

*Oksidi alkalijskih metala*, u prvom redu oksidi natrija i kalija, sastavnici su dio skoro svakog stakla, a njihovo je djelovanje kao modifikatora mreže već opisano u poglavlju o kemijskom sastavu stakla. Natrij-oksidi,  $\text{Na}_2\text{O}$ , djelotvorniji je u svojoj osnovnoj funkciji, u snižavanju viskoznosti i omogućavanju lakšeg taljenja i preradbe stakla. Međutim, kalij-oksidi,  $\text{K}_2\text{O}$ , ima drugih prednosti. Stakla s više  $\text{K}_2\text{O}$  otpornija su na temperaturne promjene, glade su površine, lakše se obezboje i mogu se ljepe obojiti, a i sjajnija su zbog većeg loma svjetlosti.

Kao sirovina za unošenje kalij-oksida u smjesu za taljenje stakla skoro jedino služi kalij-karbonat,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (v. *Kalij*, TE 6, str. 652). Natrij-oksidi unosi se u smjesu uglavnom kao soda, natrij-karbonat,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (v. *Natrij*, TE 9, str. 268), a rijedko kao natrij-sulfat,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , koji je nešto jeftiniji, ali ne daje potpuno bezbojno staklo, pa zahtijeva i dodatak reducensa.

Litij-oksidi,  $\text{Li}_2\text{O}$ , rjedi je sastojak stakla, koji povećava lom svjetlosti, tvrdću i otpornost prema kiselinama i lužinama, a smanjuje viskoznost i linearno toplinsko rastezanje. Sastavni je dio mnogih vrsta staklokeramike te stakala koja služe za prozore rendgenskih uređaja. U smjesu za taljenje unosi se obično kao litij-karbonat,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (v. *Litij*, TE 7, str. 528).

*Oksidi zemnoalkalijskih metala*, i to oksidi kalcija, magnezija i barija, strukturalni su modifikatori stakla. Uloga je kalcij-oksida,  $\text{CaO}$ , da u prvom redu pridonese otpornosti alkalijskih silikatnih stakala prema vodi, kiselinama i lužinama, i tako ih učini tehnički upotrebljivima. Za te svrhe maseni udio  $\text{CaO}$  u staklu treba biti 6...16%. Magnezij-oksidi,  $\text{MgO}$ , s masenim udjelom do 8%, također povećava kemijsku otpornost, posebno prema kiselinama.

Oksidi kalcija, magnezija i barija utječu i na druga svojstva stakla, pa se često dodaju zajedno u različitim međusobnim omjerima. Od tih oksida kalcij-oksidi najviše povećava vlačnu i čvrstoću na savijanje stakla, njegov modul elastičnosti i otpornost na temperaturne promjene. Magnezij-oksidi najviše među oksidima potiskuje tendenciju stakla prema kristalizaciji, povećava gustoću, a s masenim udjelom do 8% skraćuje trajanje bistrenja i smanjuje viskoznost na srednjim temperaturama, što omogućuje preradbu stakla i na nižim temperaturama bez opasnosti od kristalizacije. Zbog toga sva stakla koja se strojno preradjuju sadrže magnezij-oksidi.

Stakla s barij-oksidom,  $\text{BaO}$ , kemijski su nešto manje otporna, a ako sadrže više od 12%  $\text{BaO}$ , postaju krti i teže se tale. Međutim, u manjim količinama barij-oksidi smanjuje viskoznost i proširuje područje preradbe stakla, pa su ona prikladna za izradbu velikih predmeta prešanjem, npr. katodnih cijevi za televizore. Osim toga, barij-oksidi se upotrebljava za izradbu optičkih stakala jer veoma povećava lom svjetlosti, pa stakla postaju svjetlijia, sjajnija i mogu se lakše obezbojiti.

Glavne sirovine za unošenje opisanih oksida u staklenu talinu jesu njihovi karbonati. Barij-karbonat,  $\text{BaCO}_3$ , pripreavlja se kemijskim postupkom od mineraла barita (v. *Barij*, TE 1, str. 686), dok se kao izvor kalcij-karbonata,  $\text{CaCO}_3$ , i magnezij-karbonata,  $\text{MgCO}_3$ , nakon podešavanja granulometrijskog sastava, uzimaju prirodni karbonatni minerali i stijene: vapnenac, kreda i mramor (v. *Kalcij*, TE 6, str. 639), te dolomit (v. *Magnezij*, TE 7, str. 652).

*Aluminij-oksidi*,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kao sastojak stakla intermedijarni je oksid koji već s udjelom od 1% poboljšava većinu svojstava stakla u kojemu zamjenjuje oksid alkalijskog metala. S udjelom do 4% povećava udarnu, vlačnu i tlačnu čvrstoću te kemijsku otpornost, a smanjuje toplinsko rastezanje i težnju prema kristalizaciji. Staklima s mnogo kalcij-oksida povećava viskoznost i time temperaturu preradbe, ali i proširuje područje preradbe, što je važno za strojno oblikovanje stakla.

Sirovine kojima se aluminij-oksidi unosi u smjesu za taljenje stakla uglavnom su prirodni aluminijski minerali i stijene. Za bezbojna stakla to su glinenci i vrlo rijetko čisti

kaolin (v. *Silicij*), a za obojena stakla glinenačke magmatske stijene kao što su graniti, bazalti, fonoliti, andeziti i nefelin-sjeniti. Osim toga, u posljednje se vrijeme za te svrhe sve više upotrebljava i troska visokih peći, iz koje se prvo magnetski uklanja željezo. Samo u proizvodnji nekih specijalnih stakala, gdje je čistoća sirovina vrlo bitna, upotrebljavaju se tehnički proizvedeni aluminijevi spojevi: aluminij-hidroksid,  $\text{Al(OH)}_3$ , i glinica,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (v. *Aluminijevi spojevi*, TE 1, str. 220).

*Olovo(II)-oksid*,  $\text{PbO}$ , dodaje se u sirovinsku smjesu najčešće kao olovo(II)-ortoplumbat(IV),  $\text{Pb}_2\text{PbO}_4$ , poznat pod trgovачkim imenom minij i s formulom  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , a rjede se kao sirovina upotrebljava olovna gleđa,  $\text{PbO}$ , (v. *Olovo*, TE 9, str. 602). Zagrijavanjem se minij raspada na olovo(II)-oksid uz otpuštanje kisika koji potpomaže bistrenje taline.

Olovo(II)-oksid djeluje u staklu slično kao i oksidi alkalijskih metala, pa ih u nekim vrstama stakla može skoro potpuno zamijeniti. Stakla bogata olovom odlikuju se većom gustoćom. Dodatak olova smanjuje viskoznost staklene taline na visokim temperaturama, što proširuje područje preradbe i omogućuje proizvodnju većih i komplikiranijih staklenih predmeta prešanjem. Najvažnije je, međutim, što olovo(II)-oksid najviše od svih oksidnih komponenata stakla povećava lom svjetlosti, pa se takvi proizvodi upotrebljavaju kao vrlo kvalitetna stakla u optičke svrhe.

*Cink-oksid*,  $\text{ZnO}$ , dodaje se staklu u prvom redu radi poboljšavanja otpornosti prema temperaturnim promjenama. Stakla s masenim udjelom cink-oksida do 8% dobro se prešaju. Osim toga, cink-oksid poboljšava postojanost stakla prema vodi i kiselinama, ali smanjuje otpornost prema lužinama. Takva stakla također jače lome svjetlost, ali im je loša strana što su sklona kristalizaciji.

Kao sirovina s cinkom u staklarskoj se industriji upotrebljava tehnički proizveden čisti cink-oksid, cinkovo bjelilo (v. *Cink*, TE 2, str. 664).

*Sredstva za obezbojavanje*. Ako se u proizvodnji stakla pretežno upotrebljavaju prirodne, dakle ne sasvim čiste sirovine, što je uvjet za proizvodnju jeftinog stakla, stakleni će proizvodi često biti manje ili više obojeni. Boja stakla potjeće od različitih metalnih oksida koji se u staklo unose sa sirovinama ili dospijevaju u talinu u toku proizvodnog procesa trošenjem vatrostalnog materijala peći, dijelova aparatura, iz goriva i sl. Boja često potjeće od oksida nikla, vanadija, bakra, mangana i kroma, ali je u prvom redu uzrokovanja prisutnoću oksida željeza. Ioni željeza u dvovalentnom obliku ( $\text{Fe}^{2+}$ ) daju staklu zelenu boju, koja je desetak puta intenzivnija od smede boje trovalentnog iona ( $\text{Fe}^{3+}$ ).

Staklu se boja može dvojako ukloniti ili barem smanjiti njen intenzitet. Kemijskom se metodom dvovalentno željezo nastoji oksidirati u slabije obojeno, trovalentno, što se radi dodatkom oksidacijskih sredstava koja na visokim temperaturama otpuštaju kisik ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ). Metoda je prikladna za obezbojavanje stakla kojem je maseni udio  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nije veći od 0,05%. Još je djelotvornije dodati kemikalije (fluoridi, fosfati) koje prevode trovalentno željezo u bezbojne kompleksne ione ( $\text{FeF}_6^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)]^{6-}$ ), ali je potrošak potrebnih kemikalija vrlo velik, a stakla postaju neprozirnija.

Najčešće se kemijska metoda obezbojavanja mora kombinirati s fizikalnom. Staklu se tada dodaju tvari koje bi ga same mogle obojiti, ali bojom komplementarnom već postojećoj. Tako se obojenost stakla kompenzira optički. Kao sredstva za kompenzaciju boje upotrebljavaju se selen i njegove soli te oksidi mangana, kobalta, nikla, neodimija i praseodimija.

*Sredstva za bojenje*. Jednostavno i čisto alkalijsko silikatno staklo bez primjesa drugih metalnih iona prozirno je i bezbojno. Ono se u čitavoj svojoj staklenoj masi može učiniti obojenim dodavanjem različitih oksida u sirovinsku smjesu prije taljenja. Dodaju se u prvom redu oksidi teških metala, kojih kationi apsorbiraju svjetlost u nekom dijelu vidljivog spektralnog područja. Boja će, naravno, ovisiti o koncentraciji

kationa, a donekle i o utjecaju drugih iona u osnovnoj strukturi stakla.

Različite karakteristične boje postižu se dodatkom oksida sljedećih metala:

željezo:  $\text{FeO}$  – zeleno do plavozeleno,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – žutosmeđe do žuto;

mangan:  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  – ljubičasto (u alkalnoj sredini);

bakar:  $\text{CuO}$  – plavo uz zelenkast ton;

nikal:  $\text{NiO}$  – sivocrveno (natrijsko-kalcijkska stakla), plavocrveno (kalijsko-kalcijkska stakla), boja dima dodatkom smjese oksida ( $\text{NiO} + \text{CuO} + \text{CoO}$ );

kobalt:  $\text{CoO}$  – plavoljubičasto (kalijsko-kalcijkska stakla), crvenoljubičasto (natrijsko-kalcijkska stakla), ružičasto (boratna stakla), mijenjanjem omjera osnovnih sirovina postižu se različiti tonovi intenzivno plave boje;

krom:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – zeleno,  $\text{CrO}_3$  – žuto (u oksidacijskoj sredini);

lantanidi: različite boje, npr. žuta, zlatnožuta, narančasta (od  $\text{CeO}_2$ ), plavičastocrvena (od  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), žutozelena (od  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ). Svjetlosna apsorpcija lantanidnih oksida rezultira obojeniču koja se dosta razlikuje od one što se dobiva oksidima ostalih navedenih metala, a odlikuje se svjetlinom u velikom bistrinom, bez popratnog sivila ili dvobojnisti.

Naknadno razvijanje boje stvaranjem koloida također je važan postupak bojenja stakla. Naime, nakon taljenja sirovinske smjese, za vrijeme hlađenja i ponovnog, dodatnog zagrijavanja, mogu od već prije dodanih soli nekih metala nastati redukcijom koloidne čestice metala koje oboje staklo. Takvi su metali zlato i bakar (crvena boja nazvana rubinskom) te srebro (žuta i smeđa boja). Osim njih, žutu, narančastu i rubinsku crvenu boju stvaraju i kadmij-sulfid u smjesi sa selenom (kristali mješanci  $\text{CdS} + \text{CdSe}$ ), a samo žutu boju kadmij-sulfid u staklima s mnogo cink-oksida.

Poznata je i sulfidna smeđa i crvenosmeđa boja koja uz dodatak natrij-sulfata i reduksijskog sredstva (grafit, drveni ugljen, koks) nastaje u staklenoj talini redukcijom sumpora, stvaranjem polisulfida i njegova povezivanja s uvijek prisutnim željezom.

*Sredstva za zamučivanje*. Staklo se može učiniti mutnim (tzv. mlječno staklo) na više načina. Već je u opisu obezbojavanja stakla spomenuto da ono donekle gubi prozirnost dodatkom fluorida ili fosfata koji trovalentno željezo prevode u bezbojne kompleksne spojeve. Staklo će biti mutno i od čestica teško talijivih oksida ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) dodanih u sirovinsku smjesu. U prvom redu, mutnoća se može postići dodavanjem fluorida u obliku prirodnih spojeva (fluorit  $\text{CaF}_2$ , i kriolit  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) i kemikalija (natrij-silikofluorid). Te tvari zagrijavanjem i reakcijom s natrij-oksidom u talini stvaraju kristalične natrij-fluoride,  $\text{NaF}$ , koji uzrokuju mutnoću stakla.

*Stakleni krš* valja također ubrojiti u sirovine za proizvodnju stakla. Osim što se time gubici u pogonu zbog slomljene i otpadnog stakla svode na minimum, stakleni krš bitno olakšava taljenje sirovinske smjese, pa smanjuje potrošak topline za zagrijavanje peći. Zbog toga je maseni udio staklenog krša u smjesi za taljenje velik (20–30%, a u talini lako taljivog stakla i 60–70%). Tvornica stakla najlakše radi s vlastitim kršom poznatog porijekla i sastava, jer se samo stakla istog ili vrlo sličnog sastava lako zajedno tale i daju homogen proizvod. I strani stakleni krš, tj. upotrijebljeno i odbačeno staklo, nastoji se nakon temeljitog čišćenja i homogeniziranja ponovo uključiti u proizvodnju. To se zasad uspješno provodi samo u proizvodnji obojenog stakla za boce.

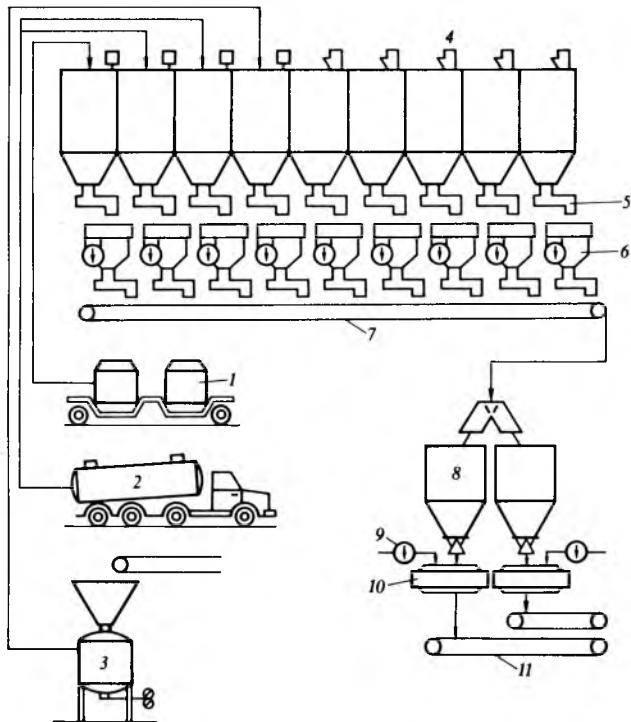
## PROIZVODNJA STAKLA

Čitav se proces proizvodnje stakla može razvrstati u nekoliko faza. Sve se faze, osim prve (priprema sirovinske smjese), zbiraju u pećima za taljenje. To su: taljenje sirovinske smjese, bistrenje taline, homogeniziranje taline i podešavanje temperature za preradbu staklene mase.

*Priprema smjese za taljenje*. Pod smjesom za taljenje stakla razumijeva se homogenizirana smjesa odvagnutih

osnovnih i pomoćnih sirovina potrebnih za proizvodnju stakla određenih svojstava. Maseni se udjeli osnovnih sirovina izračunavaju na temelju kemijske analize svake od sirovina i na temelju želenog oksidnog sastava stakla. Pritom treba uzeti u obzir mogući gubitak nekih komponenata sadržanih u sirovinama ( $B_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $As_2O_3$ ) kasnjim isparivanjem ili sublimiranjem pri taljenju.

Da bi se smjesa lakše homogenizirala, svaka se sirovina prema potrebi prvo čisti, obogaćuje, drobi, melje i klasira do potrebne čistoće i granulacije, a zatim se elevatorom ili pneumatski prenosi u silos. To može biti zajednički veliki silos s odvojenim čelijama za pojedine komponente, ili se manji silosi postavljaju jedan do drugoga za svaku sirovinu posebno (sl. 8). Prednost je postrojenja s nizom pojedinačnih silosa u tome što se potrebna količina sirovine odmjerava na posebnoj vagi postavljenoj ispod svakog silosa, čime se postiže veća točnost i brža priprava smjese. Odvagnute se sirovine ispuštaju na pokretnu traku za otpremu u miješalice. Prije miješanja smjesi se dodaju i pomoćna sredstva te stakleni krš, koji se ponekad može dodati i naknadno, izravno u peć za taljenje.



Sl. 8. Pogon za pripremu smjese za taljenje. 1 dovoz kremenog pijeska, 2 dovoz sode i vapnenca, 3 pneumatska dostava dolomita, 4 silosi za ostale osnovne i pomoćne sirovine, 5 dozirni uređaj, 6 uređaj za vaganje, 7 pokretna traka, 8 spremnik, 9 dodavanje vode, 10 miješalica, 11 otpremna traka

Miješanje i homogeniziranje sirovina u miješalici traje oko 5 minuta, a provodi se uz dodatak vode (3...5%) radi smanjenja gubitaka lakih sirovina prašenjem. Pripremljena homogena smjesa otprema se zatim do bunkera postavljenih iznad peći za taljenje. U suvremenim tvornicama stakla pogon za pripravu smjese potpuno je automatiziran, od prihvata sirovina do vaganja, homogeniziranja i otpreme na taljenje.

**Peći za taljenje stakla.** Za proizvodnju stakla potrebni su uređaji za taljenje u kojima se kontinuirano i dugotrajno mogu održavati temperature više od 1000 °C, a u nekim dijelovima i do 1600 °C.

Počev od najranije pripreve stakla pa do sredine XIX. st. drvo je bilo jedini izvor energije za taljenje stakla. Njime su se, u bolje konstruiranim pećima, mogle postići temperature 1250...1300 °C. Prednost drveta kao goriva bila je čistoća plamena, odnosno plamen bez primjesa koje bi štetno djelovale na staklenu talinu. Tek je u XIX. st. prvi put za zagrijavanje taline upotrijebljen ugljen, a od 1860. i genera-

torski plin dobiven rasplinjavanjem ugljena. Tek uvođenjem plinovitog goriva moglo su se postići temperature do 1600 °C.

Energetski su mnogo jača kapljivita goriva. Loženje uljem u proizvodnji stakla najprije je uvedeno u Engleskoj. Početkom XX. st. prvi put je za taljenje stakla upotrijebljena električna energija.

Iako su u upotrebi i električne peći manjeg kapaciteta, za taljenje se staklene mase najviše upotrebljavaju *plamene peći* (v. *Reakcijske peći*, TE 11, str. 488). U njima se staklena masa zagrijava toplinom dobivenom izgaranjem prirodнog plina ili loživog ulja, a manje izgaranjem gradskog ili ukapljenog plina (propan, butan). Toplina se na staklenu masu prenosi najviše zračenjem plamena gorućih plinova i ugrijanog svoda iznad kupelji. Željezo u smjesi za taljenje, koje uglavnom ne smeta ako se ne proizvodi bezbojno staklo, čak olakšava taljenje, jer povećava apsorpciju infracrvenog zračenja.

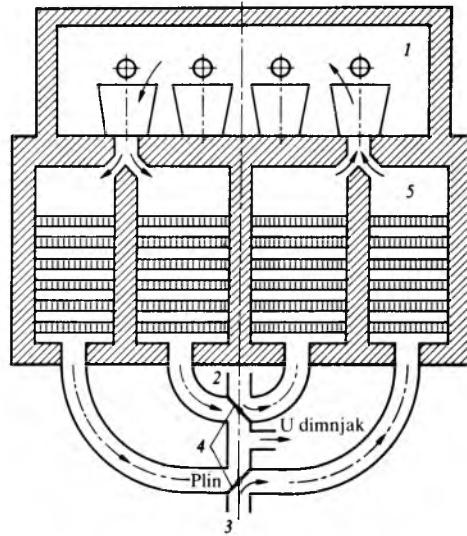
Peći za taljenje stakla grade se od vatrostalnog materijala: podovi lončanih peći od elektrotaljenih korundno-cirkonijskih blokova, bočni zidovi od šamotnih blokova, a svodovi od silika-opeka. U kadnim su pećima i podovi i bočni zidovi bazena od elektrotaljenih korundno-cirkonijskih blokova, a svodovi od silika-opeka. Blokovi se slažu bez veziva, ali tako tijesno da staklo, koje je u rastaljenom stanju vrlo agresivno, ne može ući među blokove. Svodovi se grade s vezivom od silika-mortala.

O vrsti, količini i primjeni stakla koje treba taliti ovisi kakva će se plamena peći upotrijebiti. Za taljenje relativno malih količina stakla kojemu i sastav treba često mijenjati, npr. za umjetničko oblikovanje stakla različitih boja, za proizvodnju specijalnih stakala, za široki assortiman emajlnih i obojenih stakala, a posebno za proizvodnju optičkih stakala, upotrebljavaju se lončane peći. Nasuprot tome, kadne se peći primjenjuju za kontinuirano taljenje u proizvodnji kojom se za duže vrijeme pripravlja uglavnom ista vrsta stakla, npr. ravno staklo ili staklo za boce.

U *lončanim pećima* staklo se tali u loncima izrađenim od vatrostalnog materijala. Peći mogu sadržavati 1 do 12 lonaca s promjerom 60...150 cm i visinom do 100 cm. Za proizvodnju optičkih stakala većinom se upotrebljavaju jednolončane peći.

Lonci se izrađuju od najkvalitetnije vatrostalne gline kojoj se dodaje i dosta šamotnog zrna da bi se spriječilo jako stezanje pri sušenju i pečenju. Lonci se oblikuju ručno ili lijevanjem, duže vremena se suše, prije upotrebe djelomično se ispeku pri crvenom žaru, a potpuno tek u pećima za staklo.

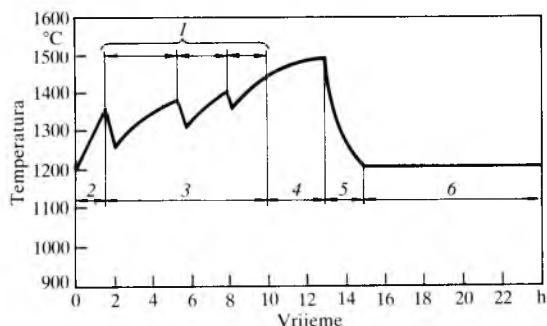
Da bi se lakše postigla tražena temperatura plamena, a i radi štednje energije, zrak za izgaranje goriva predgrijava se prije ulaska u peć. Iako se to može postići i rekuperatorom



Sl. 9. Regenerativna lončana peć. 1 ognjište s loncima, 2 ulaz zraka, 3 ulaz goriva, 4 pregrada za promjenu smjera strujanja, 5 komore sa sačem

(protustrujni dovod zraka neposredno uz odvod užarenih plinova izgaranja), peći za taljenje stakla rade uglavnom s regeneratorom, prema zamisli F. Siemensa primijenjenoj svojedobno prvi put u industriji čelika. Takva *regenerativna lončana peć* sastoji se od dva dijela (sl. 9). U gornjem je dijelu zatvoreno ognjište s loncima, a donji je dio peći toplinski regenerator s komorama s vatrostalnim opekama složenim u obliku rešetke, što se naziva sačem. Rad je u peći periodičan. Gorivo i zrak prolaze kroz komoru s opekama koje su u prethodnoj radnoj fazi bile zagrijane, pa se pritom i oni zagrijavaju prije paljenja i ulaska u ognjište. Istodobno se plinovi izgaranja vode kroz drugu komoru i svoju toplinu prenose na opeke u njoj. Nakon nekog vremena smjer se strujanja ulaznih i izlaznih plinova obrne, tako da ulazni plinovi uvijek struje preko vrućih opeka.

Lončane peći rade periodično. Smjesa za taljenje ubacuje se u lonce žlicom (lopatom) ili pomoću uređaja za hranjenje kroz radne otvore peći. Kako je smjesa voluminoznija od rastaljenog stakla, ubacuje se u peć u nekoliko obroka, nakon što se raniјa količina smjesa rastalila i razina taline spustila. Kad se ubaci zadnja količina smjesa, podiže se temperatura peći da bi se staklo izbistriло i homogeniziralo. Nakon nestanka mjeđuhrijeća iz stakla temperatura se u peći snizuje, djelomično se otkrivaju radni otvori na peći i staklo postepeno dovodi na radnu temperaturu preradbe. Na sl. 10 prikazan je tok temperature i trajanje pojedinih faza taljenja jednostavnog natrijsko-kalcijskog stakla u lončanoj peći.



Sl. 10. Promjena temperature tokom taljenja u lončanoj peći.  
1 trokratno ubacivanje smjese, 2 podizanje temperature, 3 grubo taljenje, 4 bistrenje, 5 odležavanje, 6 preradba taline

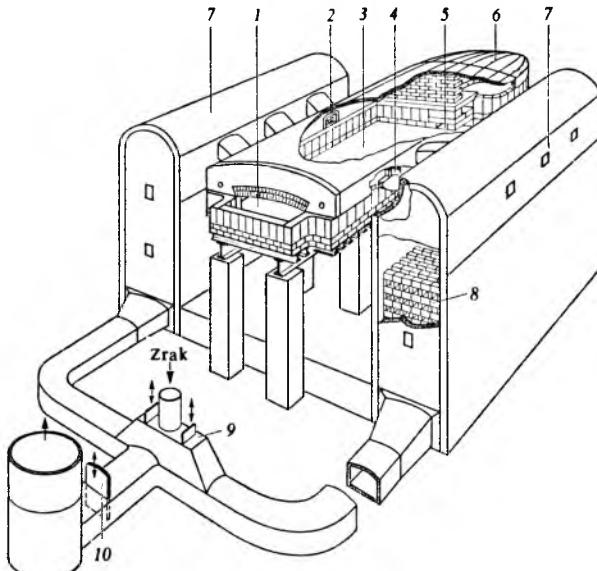
*Kadne peći* imaju za taljenje stakla kadu (bazen) od vatrostalnih keramičkih blokova. Pojedine faze procesa (taljenje, bistrenje, homogeniziranje, hlađenje, preradba), koje se u lončanoj peći zbivaju jedna za drugom na istom mjestu, odvijaju se u kadnoj peći istodobno, ali u različitim dijelovima peći. Kadne peći rade, dakle, kontinuirano; sirovinska se smjesa na jednom kraju ubacuje u peć u obliku tankog sloja ili pojedinačnih hrpa na površinu taline, a na drugom se kraju peći rastaljeno bistro staklo preradije u staklene proizvode.

Glavni je dio kadne peći velik, približno pravokutan bazen od vatrostalnih keramičkih blokova (sl. 11) dubine 0,6…1,5 m, duljine do 40 m, a širine do 10 m, koji je gotovo do ruba ispunjen staklenom talinom. Dio kade u koji se sirovina ubacuje, tali i bistri, naziva se prostorom za taljenje, a dio iz kojega se staklo vadi radi preradbe, radni je prostor. Omjer veličina prostora za taljenje i radnog prostora u pećima za šupljie staklene predmete iznosi 5…10, a u pećima za ravno staklo 1,5. Veliki radni prostor peći za ravno staklo služi za postupno odležavanje stakla, jer takvo staklo treba biti termički osobito homogeno.

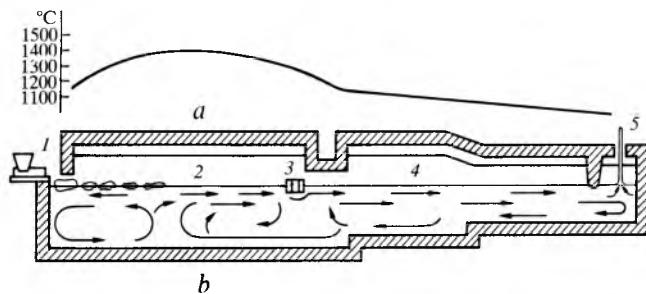
Staklena se masa u peć ubacuje kontinuirano posebnim hranilicama, postupno se tali i polako se kreće bazenom u smjeru radnog prostora. Kretanje taline nastaje zbog ubacivanja sirovina i vadenja taline za preradbu (uzdužno strujanje) te zbog različite temperature i gustoće taline u različitim dijelovima peći (konvekcijsko strujanje). Brzina strujanja površinskog sloja taline iznosi 15…30 m/h. Zbog visokih temperatura u zoni bistrenja nastaju konvekcijska strujanja u žarištu, koja sprečavaju prodror nedovoljno izbistrene taline

i ostatak nepotpuno rastaljene smjese prema radnom prostoru (toplinski zastor).

Temperature u prostoru za taljenje i u radnom prostoru nisu iste. Najviša je temperatura ( $\sim 1500^{\circ}\text{C}$ ) u sredini prostora za taljenje (zona bistrenja), a zatim postupno opada. Međutim, za preradbu taline u radnom prostoru potrebna je temperatura od približno  $1100\cdots 1200^{\circ}\text{C}$ . Da bi se potrebna temperaturna razlika lakše postigla, ta su dva prostora međusobno odvojena. U pećima za šuplje proizvode prostori su odvojeni hlađenom pregradom s propustom za prolaz taline (sl. 11). Peći za ravno staklo nemaju pregrade, nego su prostori odijeljeni suženjem i šamotnim plovkom na površini taline (sl. 12).



Sl. 11. Kadna peć s regenerativnim loženjem. 1 predvorje za ubacivanje smjese, 2 plamenici s raspršivačima, 3 prostor za taljenje, 4 hlađena pregrada, 5 propust, 6 radni prostor, 7 regeneratori, 8 sače regeneratora, 9 uređaj za promjenu smjera gorenja, 10 zasun dimnjaka



Sl. 12. Kadna peć za proizvodnju ravnog stakla. a) temperaturni tok, b) profil peći s prikazom strujanja taline; 1 ulaz sirovine, 2 prostor za taljenje, 3 šamotni plovak, 4 prostor za odležavanje, 5 izvlačenje taline za preradbu

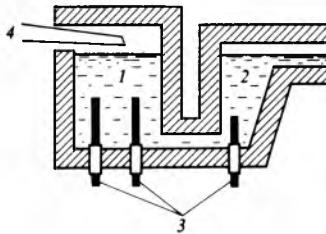
Regulacija rada peći, režim taljenja, kontrola temperature i tlaka, dovod goriva, brzina hranjenja, brzina vađenja taline itd. kontrolira se i obavlja potpuno automatski mjernim i regulacijskim uređajima.

Dnevni specifični kapacitet taljenja iznosi  $\sim 2 \text{ t/m}^2$  prostora za taljenje. Peći za proizvodnju ravnog stakla mnogo su veće, pa im je i kapacitet (400…800 t dnevno) veći od kapaciteta peći za proizvodnju šupljih staklenih predmeta (do 300 t dnevno). Kao i u lončanim pećima, i u kadnim se pećima provodi regenerativno loženje, tj. predgrijavanje zraka i goriva strujanjem preko opeka zagrijanih plinovima izgaranja. Kvalitetne kadne peći, koje rade praktično bez prestanka, traju danas 6…8 godina, a zatim se obnavljaju.

*Električne kadne peći* grade se većinom za taljenje manjih količina specijalnih stakala (do 4 t/dan), iako u posljednje vrijeme ima i većih električnih peći (kapaciteta i do 120 t/dan). U tim je pećima otpornik staklena talina i zagrijavanje je

ovisno o sastavu stakla. Na višim temperaturama staklo dobro vodi struju, pa je pri radu potrebna posebna zaštita.

Električne su peći za staklo obično dublje od plamenih kadnih peći, a elektrode su najčešće smještene okomito (sl. 13). Kao elektrode upotrebljavaju se platinske šipke ili molibdenske šipke i ploče, a za taljenje olovog stakla i blokovi kositar-oksida.



Sl. 13. Električna kadna peć. 1 prostor za taljenje, 2 prostor za odležavanje i preradbu, 3 elektrode, 4 uređaj za ubacivanje smjese sirovina

Loša je strana primjene električnih peći za taljenje stakla u tome što im je pogon skup zbog velikih troškova za utrošenu električnu energiju. Međutim, investicijski su troškovi manji i proizvedeno je staklo kvalitetnije. Osim toga, zagrijava se unutrašnjost taline, što smanjuje njeno isparivanje i gubitke topline i materijala te manje onečišćuje okoliš. Površina taline ostaje pritom relativno hladna i može biti čak i stalno pokrivena slojem još nerastaljene sirovine. Između tog pokrova i taline stvara se međusloj u kojem kondenziraju isparene komponente i započinje bistrenje, pa je tako olakšano vođenje i kontrola nad cijelokupnim procesom.

Da bi se izbjeglo stvaranje taloga na elektrodama zbog elektrolize, radi se s izmjeničnom strujom. Utrošak je električne energije po kilogramu proizvedenog stakla  $0,8\cdots 1,2 \text{ kWh}$ .

**Taljenje stakla.** Pretvorba sirovinske smjese u homogenu staklenu masu odvija se uz velik utrošak topline. To je najvažnija etapa u cijelokupnom tehnološkom procesu izrade staklenih proizvoda, a sastoji se od složenih fizikalnih promjena i kemijskih reakcija među komponentama sirovinske smjese. Te se promjene počinju dogadati već na temperaturi manjoj od  $100^\circ\text{C}$  izlaskom zraka uključenog u smjesi te stvaranjem i otpuštanjem vodene pare. Daljim porastom temperature do  $600^\circ\text{C}$  najprije reagiraju čvrste tvari i nastaju dvosoli, npr.  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ , koje s ostalim dijelovima smjese stvaraju lako taljive eutektike. Na višim se temperaturama komponente sirovinske smjese počinju taliti, a mnoge se od njih pri tome razgrađuju uz oslobođanje plinova. Tako raspadom nitrata nastaje kisik, od karbonata  $\text{CO}_2$ , a od sulfata  $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$ . Gubitkom plinova i prvom pojavi taline ostatak se čvrste mase skuplja, djelomično se sinterira i gubi na težini. Istodobno se neke komponente počinju otapati u već stvorenoj talini.

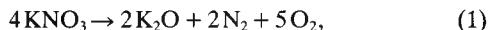
Produkti razgradnje spojeva većinom su oksidi. Oni počinju reagirati međusobno i sa silicij-dioksidom,  $\text{SiO}_2$ , koji se zagrijavanjem također mijenja i prelazi iz jedne kristalne modifikacije u drugu, što je povezano s promjenom gustoće. Rezultat je svih tih promjena i kemijskih reakcija stvaranje silikata (v. Silicij), mnogostrukost kojih je tolika da je razdvajanje pojedinih reakcijskih mehanizama gotovo nemoguće, jer reakcije nisu kvantitativne i jer ovise o mnogo različitim faktora.

Silikati nastaju relativno brzo, njihovo stvaranje za obična natrijsko-kalcijkska stakla završava već na temperaturama  $\sim 900^\circ\text{C}$ . Nastajanje stakla, koje nakon toga slijedi na temperaturama do  $1200^\circ\text{C}$ , zapravo je proces otapanja, pri čemu se zaostale komponente smjese, pretežno  $\text{SiO}_2$ , otapaju u već stvorenim primarnim talinama silikata, a i nastali silikati reagiraju međusobno i jedni se u drugima otapaju, stvarajući pritom prozirnu staklenu talinu. To otapanje traje dugo, gotovo deset puta duže od stvaranja silikata, jer su to uglavnom difuzijski procesi.

Nakon završetka taljenja staklena talina nije homogena jer sadrži mnogo fino raspršenih, sitnih mjeđurića zaostalih nakon taljenja, a i tzv. konce, tj. tanka i uska područja taline s gustoćom dosta različitom od gustoće ostatka talinske mase. Uklanjanje tih sitnih mjeđurića iz taline i izjednačavanje razlika u gustoći naziva se *bistrenjem*. To je važan proces u proizvodnji stakla, jer će neizbistrena talina dati nehomogeno i mutno staklo.

Bistrenje staklene taline počinje praktički s porastom temperature na više od  $1000^\circ\text{C}$ , jer su na nižim temperaturama zbog velike viskoznosti mogli izlaziti samo veliki mjeđuri plina. S porastom temperature do  $1400\cdots 1500^\circ\text{C}$  smanjuje se viskoznost taline i topljivost plinova u njoj, pa sitni mjeđurići lakše i brže izlaze. Bistrenje se pospješuje dodavanjem sredstava za bistrenje, koja kemijskom reakcijom ili termičkim raspadom naglo oslobođaju veliku količinu plinova u talini, a plinovi, probijajući se kroz talinu, povlače sa sobom i sitne mjeđuriće drugih zaostalih plinova, usput dobro miješaju talinu i čine je homogenom.

Kao sredstva za pospješivanje bistrenja najčešće se upotrebljavaju natrij-sulfat i arsen-trioksid, ali i neke druge soli (nitrati, fluoridi, kloridi) koje zagrijavanjem otpuštaju plinove. Tako se, npr., kalij-nitrat raspada već na  $500^\circ\text{C}$ :



a natrij-sulfat tek na temperaturi višoj od  $1200^\circ\text{C}$ :



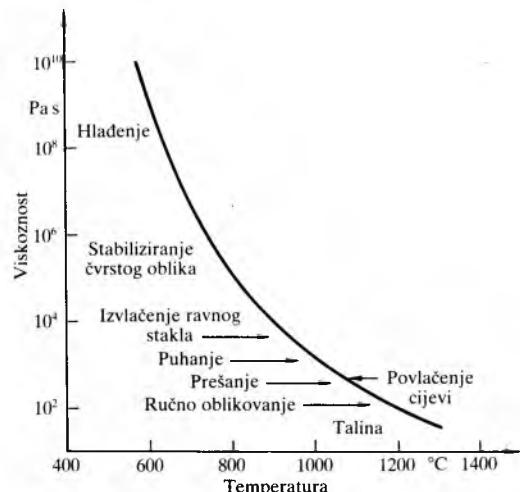
Zanimljivo je djelovanje arsen-trioksida,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , u prisutnosti nitrata. Taj se spoj na nižim temperaturama disproporcionalira u elementarni arsen i arsen-pentoksid,  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Elementarni se arsen kisikom iz raspadanog nitrata oksidira ponovno u trioksid, a pentoksid na temperaturi višoj od  $1300^\circ\text{C}$  prelazi u arsenat i raspada se u trioksid i kisik.

Osim kemijskim sredstvima, bistrenje staklene taline pospješuje se i njenim miješanjem, npr. platinskim miješalicama u proizvodnji optičkog stakla, ili upuhivanjem zraka ili vodene pare u talinu.

Nakon bistrenja slijedi *homogeniziranje* uz postupno snižavanje temperature taline do prerađene temperature, mnogo niže od temperature bistrenja, što je praćeno povećavanjem viskoznosti. U tom razdoblju odležavanja zaostali, vrlo fini mjeđurići plinova nestaju resorpcijom, otapanjem u talini zbog snižavanja temperature. Osim toga, difuzijom se polako smanjuju i nestaju razlike u gustoći, pa se talina ujednačuje u homogenu masu prikladnu za oblikovanje i preradbu.

#### Oblikovanje stakla

Skoro svi suvremeni postupci oblikovanja stakla razvili su se od davnih i jednostavnih načina preradbe, od puhanja lulom i izljevanja taline iz lonaca. Tome odgovara i vrlo



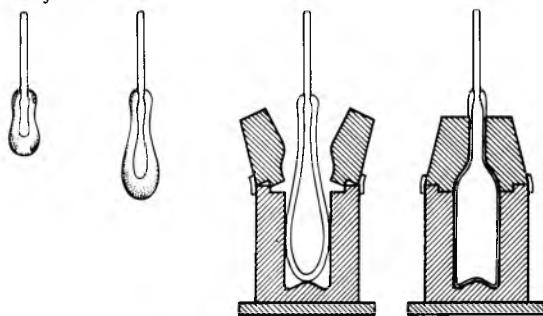
Sl. 14. Ovisnost oblikovanja stakla o viskoznosti i temperaturi

gruba i općenita podjela stakla na šuplje i ravno staklo. Danas se staklena roba i predmeti oblikuju ili iz taline puhanjem, prešanjem, izvlačenjem i lijevanjem, ili od već čvrstog stakla, cijevi, šipki i drugih poluproizvoda ponovnim zagrijavanjem u plamenu.

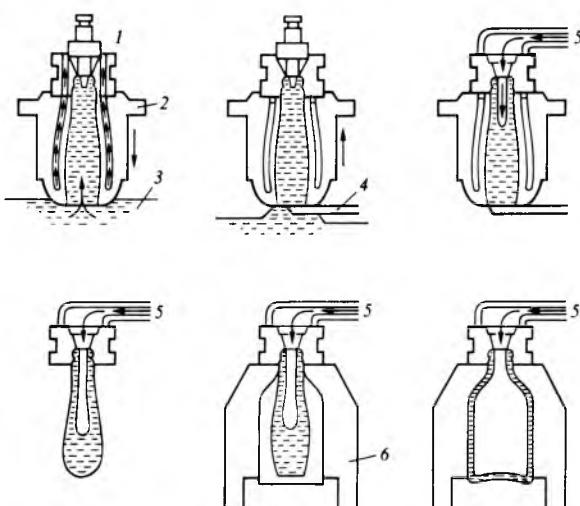
Za oblikovanje stakla treba viskoznost staklene mase biti u području od  $10^2\cdots 10^5$  Pas (sl. 14). Za prerađbu je prikladno da temperaturni interval, koji odgovara tom rasponu viskoznosti, bude što veći. S tim u vezi već od ranog doba ručne prerađbe potječe pojам tzv. dugog ili kratkog stakla, čime se karakterizira veličina tog temperaturnog intervala. Za većinu stakala taj interval iznosi  $\sim 400^\circ\text{C}$  ( $800\cdots 1200^\circ\text{C}$ ). Stakla s razlikom od  $500^\circ\text{C}$  smatraju se već izrazito dugim staklima, a ona s razlikom od samo  $250^\circ\text{C}$  vrlo su kratka.

**Proizvodnja šupljeg stakla.** Tehnika oblikovanja stakla *puhanjem* kroz staklarsku lulu bila je poznata već starim narodima, a zadržala se i do danas jer je jednostavna, a ujedno omogućuje izvanstandardnu izradbu raznovrsnih staklenih proizvoda, od običnih čaša do predmeta visokih estetskih i umjetničkih vrijednosti.

Staklarska je lula metalna cijev, duljine  $1\cdots 1,5$  m, s usnikom i drvenim hvatištem. Uranjanjem kraja lule u staklenu talinu nakupi se nešto stakla, razvalja se na metalnoj ploči i napuše u manji mjehur, nazvan kuglicom. Nakon što se kuglica potpuno skrutila, lula se uranja ponovno u rastaljeno staklo, nabire se nova količina stakla na kuglicu, a željeni se oblik predmeta dobiva puhanjem i spretnim okretanjem lule. Slobodno puhanje primjenjuje se za izradbu staklenih predmeta komplikirana oblika, a služi i za umjetničko oblikovanje stakla. Predmeti jednostavnog oblika (zdjele, boce, čaše) oblikuju se puhanjem u rasklopive kalupe (sl. 15). To mogu biti kalupi od tvrdog drveta koji se prije upotrebe, zbog visoke temperature staklene taline, namaču u vodi, zatim grafitni ili metalni kalupi s fino poliranom unutrašnjošću.

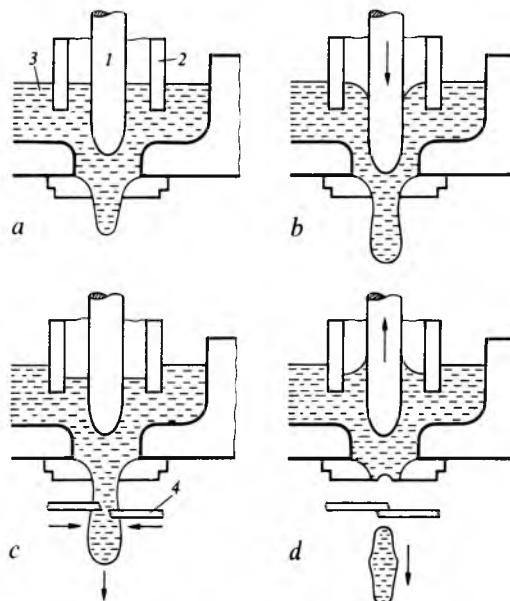


Sl. 15. Izradba staklenih boca puhanjem kroz lulu

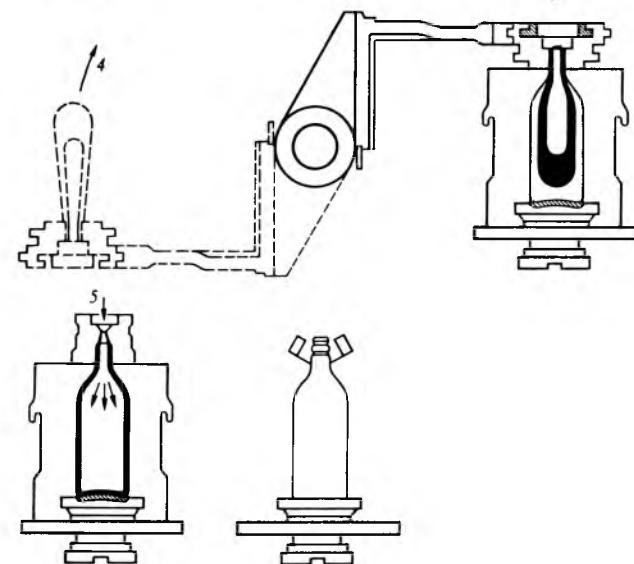
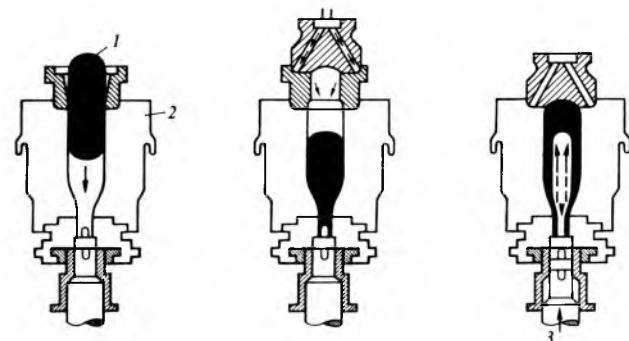


Sl. 16. Proizvodnja boca puhanjem u stroju s usisavanjem taline. 1 priključak na vakuum, 2 pretkalup, 3 talina, 4 nož, 5 puhanje komprimiranog zraka, 6 završni kalup

Puhanje ustima kroz staklarsku lulu vrlo je naporan posao u teškim radnim uvjetima, a zahtijeva i veliku vještina radnika. Za masovnu proizvodnju šupljih predmeta (čaše, boce, baloni za žarulje i sl.) upotrebljavaju se danas tehnički vrlo usavršeni i potpuno automatizirani *strojevi s puhanjem komprimiranog zraka*, kojima je preteča bio stroj što ga je 1899. konstruirao M. J. Owens u Engleskoj.



Sl. 17. Nastajanje kapi staklene taline u hranilici. a početak stvaranja kapi, b istiskivanje, c odrezivanje, d izvlačenje žiga nakon otpuštanja kapi; 1 žig, 2 cijev za vođenje žiga, 3 talina, 4 nož



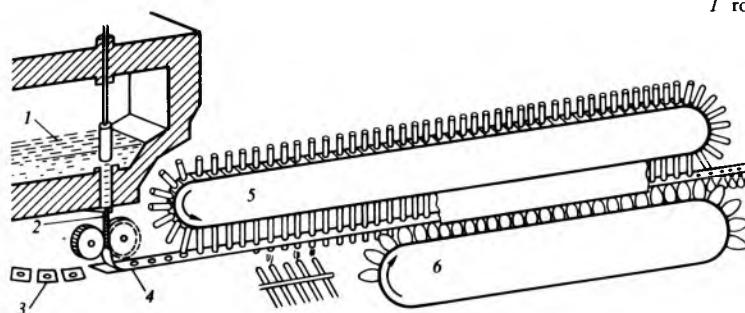
Sl. 18. Proizvodnja boca puhanjem u stroju hranjenom staklenim kapima. 1 staklena kap, 2 pretkalup, 3 puhanje komprimiranog zraka, 4 prebacivanje predoblika u završni kalup, 5 završno puhanje

## STAKLO

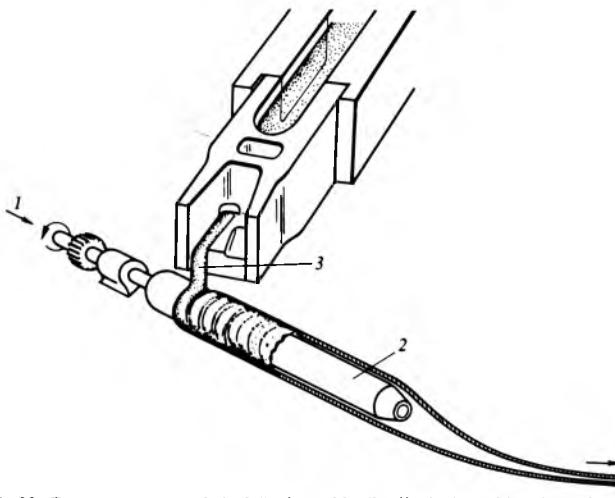
Za dobar rad takvih strojeva bitno je doziranje uvijek jednake količine staklene taline stalne temperature. Ranije su strojevi usisavali talinu vakuumom izravno s njene površine (sl. 16), što je zahtijevalo da stroj bude smješten neposredno uz kadnu peć. Danas se talina dozira u strojeve uglavnom pomoću posebne hranilice. Talina iz peći stiže kanalom u hranilicu, koja sinkrono s radom stroja istiskuje potrebnu količinu taline u obliku kapi (sl. 17). Kap prvo ulazi u pretkalup. U njemu prešanjem ili puhanjem komprimiranog zraka nastaje predoblik, koji se prebacuje u završni kalup i nakon zagrijavanja oblikuje puhanjem u konačni proizvod (sl. 18). Prema tome, takvi strojevi rade u dvije faze, pa se za proizvode širokoga grla upotrebljavaju strojevi koji rade postupkom prešanje-puhanje (stvaranje predoblika prešanjem, a konačnog oblika puhanjem), a za proizvode uskog grla strojevi koji rade postupkom puhanje-puhanje (stvaranje predoblika i konačnog oblika puhanjem). Prema rasporedu kalupa razlikuju se karuselni strojevi s više kalupa uz obod rotirajućeg stola, te sekcijski strojevi s pokretnim platformama kalupa u nizu. Proizvodni su kapaciteti takvih strojeva od 20...80 predmeta u minuti (npr. boca s masom do 1200 g).

*Tankostjeni šuplji proizvodi*, kao što su npr. baloni za žarulje, proizvode se na strojevima bez pretkalupa, u kojima se predmeti pušu sa staklene trake izravno u završni kalup. Za te je svrhe u SAD razvijen visokoproduktivni stroj koji proizvodi 50000...60000 balona na sat. Od kontinuirane struje rastaljenog stakla oblikuje se pomoću valjaka staklena traka, koja se kreće po beskonačnoj traci s perforiranim pločama. Sinkrono putuju i mlaznice za puhanje te kalupi, koji se postavljaju ispod perforacija, pa se kroz svaku od tih okruglih rupa ispušte baloni (sl. 19).

*Staklene cijevi* nekada su se izradivale ručno, puhanjem kroz lulu i stalnim izvlačenjem napuhanoga staklenog balona. Taj je postupak potpuno napušten, pa se danas staklene cijevi izvlače samo strojno.



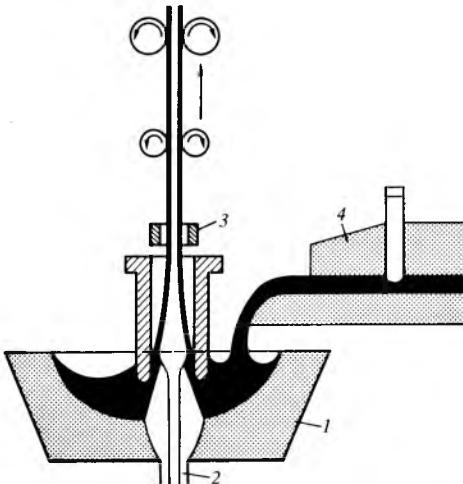
Sl. 19. Ribbonov stroj za proizvodnju balona za žarulje. 1 staklena talina, 2 istjecanje taline, 3 beskonačna traka s perforiranim pločama, 4 staklena traka, 5 traka s mlaznicama za puhanje, 6 traka s kalupima, 7 rotirajući nož, 8 karusel s balonima, 9 traka za transport balona na hlađenje



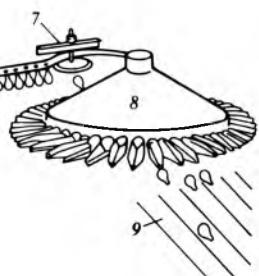
Sl. 20. Dannerov postupak izvlačenja staklenih cijevi. 1 upuhivanje zraka, 2 keramička lula, 3 izlaz staklene taline

Prema Dannerovu postupku (sl. 20) staklene se cijevi proizvode kontinuirano preko koso postavljene rotirajuće keramičke lule, kroz koju se stalno puše zrak i na koju se namata traka rastaljenog stakla. Ta se traka izvlači vodoravno i dosta velikom brzinom pomoću uređaja za izvlačenje, na kojemu se cijevi istodobno režu na potrebnu duljinu. Tako se mogu izvlačiti cijevi promjera do 5 cm. Postupak zahtijeva strogo održavanje stalne temperature na luli, konstantan tlak upuhivanog zraka, konstantan broj okretaja lule i brzinu izvlačenja cijevi. Postupak omogućuje i izvlačenje staklenih štapova ako se isključi dovod zraka u lulu.

Prema Schullerovu postupku (sl. 21) staklene se cijevi izvlače izravno iz taline preko stošca za izvlačenje, i to okomito iz rotirajuće zdjelice u koju kontinuirano utječe staklena talina. Kroz stožac se dovodi zrak pod tlakom, a



Sl. 21. Izvlačenje staklenih cijevi Schullerovim postupkom. 1 rotirajuća zdjelica, 2 sapnica za zrak, 3 prsten za hlađenje, 4 dovod taline

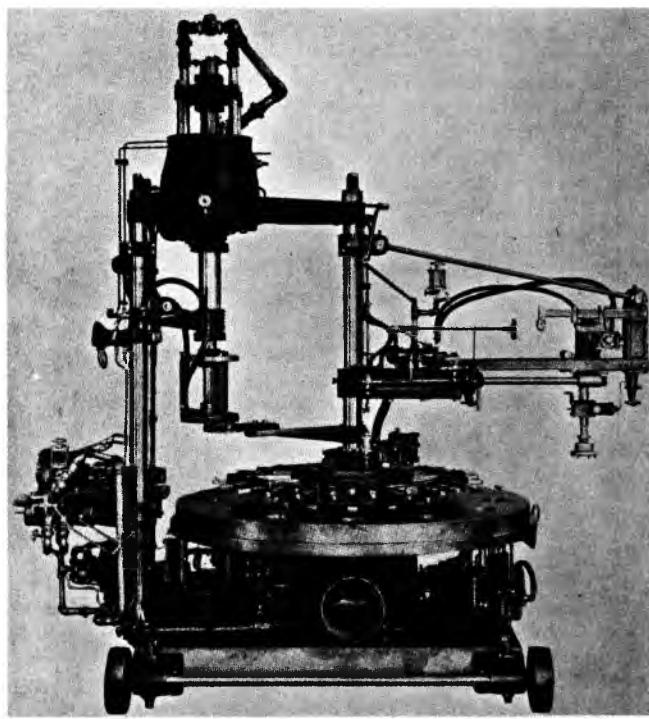


prsteni za hlađenje, smješteni iznad stošca, služe i za podešavanje promjera cijevi. I tim se postupkom mogu izvlačiti stakleni štapovi ako se radi bez upuhivanja zraka.

Postupak Vello, razvijen u Engleskoj, moderan je proces velikog kapaciteta. Oko okrugle sapnice za komprimirani zrak na dnu dovodnog oluka istječe staklena talina i svojom se težinom vertikalno izvlači. Još mekana staklena cijev mijenja zatim smjer i putuje horizontalno kroz hladionik do uređaja za rezanje. Taj postupak zahtijeva staklo najveće kemijske homogenosti i vrlo jednolične temperature, jer ovisi o viskoznosti stakla više od ostalih postupaka. Kapacitet je izvlačenja izvanredno velik (do 650 m/min) u usporedbi s drugim postupcima (20...60 m/min).

*Prešanjem staklene taline* proizvode se jednostavni i jeftini masivni predmeti debelih stijenki, ali i vrlo specijalni i visokovrijedni stakleni proizvodi, npr. čaše, šalice, plitice, vase, pepeljare, vatrostalno posuđe, a također i televizijski ekrani, optičke leće i prizme u takvoj kvaliteti da nije potrebna dugotrajna predobradba, već samo završna fina obradba poliranjem.

Strojno prešanje uvedeno je potkraj XIX. st. najprije kao poluautomatski postupak. Čeličnim se štapom ručno nabirala potrebna količina staklene taline, ulijevala u čelični kalup, ručno odrezivala i prešala sruštanjem žiga preko poluge. Iz tog su se postupka ubrzo razvile automatske preše s hranilicom za dobavu taline u obliku kapi, što je identično opskrbni talinom automatskih strojeva za puhanje stakla, te s kalupima od specijalnog čelika (staklarski liv) na pokretnom okruglom stolu (sl. 22). Proizvodni su kapaciteti takvih strojeva veliki, oko 1200 predmeta na sat.



Sl. 22. Automatski stroj za izradbu šupljih staklenih predmeta prešanjem

Prešanje veoma ovisi o viskoznosti stakla i zahtijeva održavanje prikladnih temperatura prešnog alata. Preniske temperature uzrok su nedovoljnog ispunjenja kalupa i finih pukotina nastalih dodirom vrućeg stakla s prehladnim alatom. Na previsokim temperaturama postoji opasnost lijepljenja stakla uz površinu alata. Gotovi se predmeti obično ponovo zagrijavaju da im površina postane sjajna i glatka. Utiskivanjem različitih reljefnih uzoraka dobiva se tzv. prešani kristal, koji se od pravog, brušenog kristala razlikuje po svojim tupim, zaobljenim rubovima. Plohe prešanog kristala nisu nikada potpuno ravne, nego su djelomično valovite.

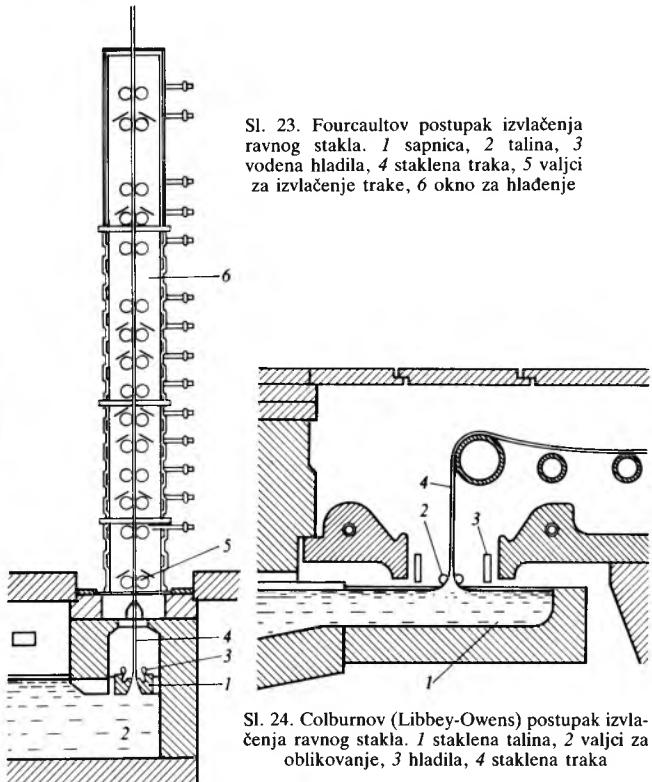
**Proizvodnja ravnog stakla.** Ravnvo se staklo do početka XX. st. proizvodilo puhanjem ili izvlačenjem širokog cilindra iz taline, njegovim rezanjem i izravnavanjem, ili se iz lonaca lijevalo na čelične stolove i valjanjem pretvaralo u ravnu staklenu ploču. Danas postoji više postupaka strojne proizvodnje ravnog stakla lijevanjem ili izvlačenjem izravno iz taline.

**Fourcaultov postupak** nazvan je prema istoimenom belgijskom pronalazaču (1925. god.). Staklena se traka iz kadne peći izvlači vertikalno kroz dugačku sapnicu od vatrostalnog materijala u obliku uskog razreza, koja pliva na rastaljenom staklu (sl. 23). Na početku rada sapnica se utisne u talinu toliko duboko da kroz njen otvor navre talinu koju prihvata okvir spušten odozgo kroz stroj. Izvlačenjem okvira uvis počinje se oblikovati staklena traka. Ona prolazi kroz niz od 16–18 pari azbestom obloženih čeličnih valjaka, koji se nalaze u oknu za hladjenje visokom 5–8 m. Neposredno nakon stvaranja traka se intenzivno hlađi na oba ruba i tako dobiva potrebnu mehaničku čvrstoću. Nakon napuštanja okna za hladjenje traka se automatski reže na željenu duljinu, a istodobno se režu i rubovi, jer su zadebljani.

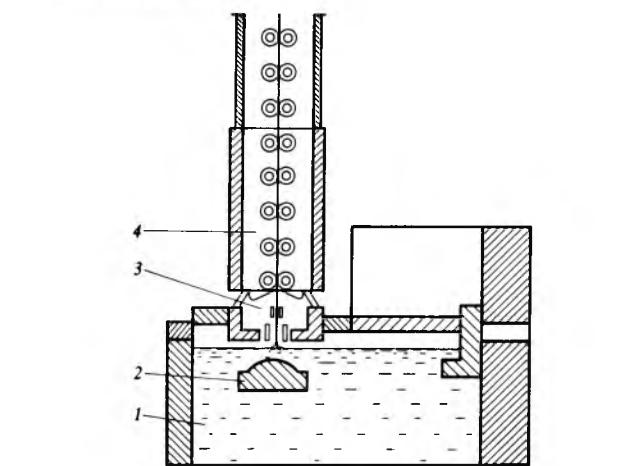
Fourcaultovim se strojem mogu proizvesti staklene trake s debljinom 1,5–7 mm. Kapacitet stroja za traku debljine

3 mm iznosi 60–90 m/h. Brzina izvlačenja bitno ovisi o viskoznosti stakla. Neposredno prije stvaranja trake viskoznost mora biti što veća, što zahtijeva relativno nisku temperaturu izvlačenja. Kako ta temperatura ovisi o gornjoj temperaturi kristalizacije stakla, najviše se radi sa sastavima stakla s niskom temperaturom kristalizacije. Takvo je npr. staklo sastava 72,5% SiO<sub>2</sub>, 1,8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4% CaO, 6% MgO i 15% Na<sub>2</sub>O, s temperaturom kristalizacije 890–960 °C. Hlađenje stakla na tako niske temperature ograničeno je u Fourcaultova postupku na dostupnu površinu razreza sapnice, kojoj je maksimalna širina do 3 m, ali najčešće iznosi 2 m. Kvaliteta Fourcaultova stakla ovisi o kemijskoj i termičkoj homogenosti stakla. Da bi se postigla što veća kemijska homogenost, potrebne su visoke temperature taljenja (1500–1550 °C).

**Colburnov postupak**, nazvan i postupak Libbey-Owens, razlikuje se od Fourcaultova po tome što se staklena traka izvlači sa slobodne površine rastaljenog stakla (sl. 24), dakle bez primjene sapnice za izvlačenje. I tu je odlučujuće hlađenje rubova trake, a obavlja se vodom hlađenim,



Sl. 23. Fourcaultov postupak izvlačenja ravnog stakla. 1 sapnica, 2 talina, 3 vodena hladila, 4 staklena traka, 5 valjci za izvlačenje trake, 6 okno za hladjenje



Sl. 24. Colburnov (Libbey-Owens) postupak izvlačenja ravnog stakla. 1 staklena talina, 2 valjci, 3 hladila, 4 staklena traka

Sl. 25. Izvlačenje ravnog stakla postupkom Pittsburgh. 1 staklena talina, 2 uronjeni blok, 3 komora s hladilima, 4 komora za izvlačenje staklene trake valjcima

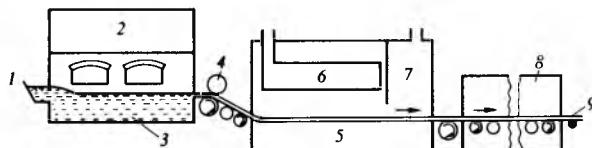
rotirajućim valjcima smještenim 3...5 cm iznad staklene taline. Dva hladila reduciraju temperaturu trake toliko da traka na visini 60...70 cm iznad razine taline može, preko vodom hladenog, poliranog čeličnog valjka promjeniti smjer putovanja u horizontalni.

Nedostatak je tog postupka komplikiranost komore za izvlačenje te potreba da se najmanje svakih 10 dana mijenja istrošeni valjak za promjenu smjera izvlačenja. Širina trake može iznositi 270...360 cm, debljina 1...30 mm, a kapacitet je izvlačenja oko 120 m/h za debljinu trake od 3 mm.

**Pittsburški postupak** karakteriziran je blokom od vatrostalnog materijala uronjenim nekoliko centimetara u staklenu talinu ispod mjesa izvlačenja trake (sl. 25). Širina je tog bloka 30...80 cm, a zadatku mu je da staklo pri izvlačenju održava relativno hladnim i da stabilizira strujanje taline. Početak izvlačenja trake pomaže vodom hlađeni valjci koji hlađe rubove, a dalje se staklena traka vertikalno izvlači strojem identičnim Fourcaultovu stroju.

Širina staklene trake može iznositi 220...320 cm, a kapacitet je izvlačenja stakla debljine 3 mm 70...110 m/h.

**Postupak float** (prema engl. *to float*, plutati) razvila je 1959. tvrtka Pilkington Brothers. Taj postupak premašuje sve ostale postupke proizvodnje ravnog stakla svojom kvalitetom i proizvodnim kapacitetom. Uredaji za pripremu sirovina omogućuju izradbu mješavine koja osigurava proizvodnju stakla izvanredno konstantnog sastava. Prostor za odležavanje stakla u peći jednake je veličine kao i prostor za taljenje, što omogućuje dobro termičko homogeniziranje stakla. Talina ohlađena na 1170 °C istječe iz kadne peći preko širokog izljeva između para valjaka (sl. 26) i rasprostire se po površini metalne kupke od rastaljenog kositra. Dubina je metalne kupke 30 cm, širina 3...4 m, a duljina i do 50 m. Kupka se zagrijava električnom strujom, i to tako da se u pojedinim dijelovima kupke mogu uspostaviti različite temperature. Te su temperature u području oblikovanja stakla takve da stvorena staklena traka za vrijeme svog hlađenja tokom 15-minutnog putovanja po površini rastaljenog kositra prima izvanredna svojstva: vrlo ravnomjeru debljinu i savršeno ravnu i glatku površinu dobivenu bez brušenja i poliranja.



Sl. 26. Postupak float. 1 ulaz sirovine, 2 kadna peć, 3 staklena talina, 4 valjci za izvlačenje, 5 rastaljeni kositar, 6 grijač, 7 komora s reduksijskom atmosferom, 8 peć za hlađenje, 9 proizvedena staklena traka

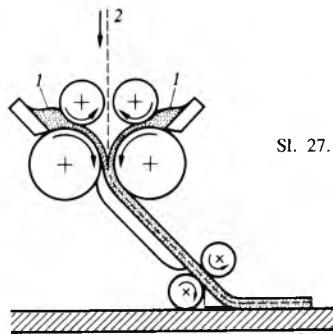
Pri temperaturi 1000...1030 °C, odnosno s viskoznošću  $10^3$  Pas, ravnotežna je debljina staklene taline na rastaljenom kositru ~6 mm. Talina se zatim hlađi na 700 °C i skrutne u traku koju prihvate valjci. Ako je potrebno da staklena traka bude tanja, ona se ponovno zagrijava u jednoj od sekacija iste peći i razvlači na željenu debljinu. Bitna je i atmosfera iznad staklene taline i metalne kupke. Ona mora biti neutralna ili slabo reduksijska (dušik sa 0,5% vodika) da bi se spriječila oksidacija kositra i debljina sloja taline održavala ravnomjernom, jer atmosfera iznad taline utječe na njenu površinsku napetost.

Brzina izvlačenja staklene trake izvanredno je velika, pa za staklo debljine 3 mm iznosi ~500 m/h. Širina trake može iznositi 1,8...4,1 m, a mogu se izvlačiti debljine od 2...19 mm.

**Valjanje stakla** razvilo se od lijevanja taline na ravnu površinu i izravnavanja valjkom. Kasnije se talina iz lonaca izlijevala među rotirajuće valjke. Danas je valjanje stakla, koje se naziva i lijevanjem, kontinuiran i automatski postupak za proizvodnju debelih staklenih ploča za ogledala i dijelove namještaja, za ostakljivanje izloga i sl.

Staklo se tali u kadnim pećima i preko posebnog se izljeva stalno lije među vodom hlađene valjke, koji ga oblikuju u

kontinuiranu traku određene širine i debljine. Ako je površina stakla reljefna, dobije se *ornamentno staklo*. Umetanjem još jednog para valjaka za transport žičanog pletiva i dijeljenjem dotoka taline može se proizvoditi *armiran staklo* (sl. 27). Oblikovana staklena traka prolazi zatim kroz hladionik. Najveća brzina izvlačenja trake iznosi do 6,5 m/min.



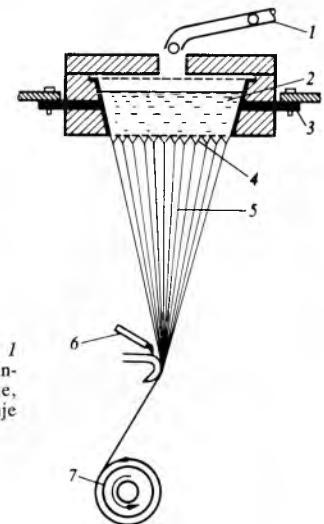
Sl. 27. Proizvodnja armiranog stakla. 1 staklena talina, 2 žičano plešivo

**Proizvodnja staklenih vlakana.** Tri su osnovna postupka za izradbu staklenih vlakana: izvlačenje, centrifugiranje i puhanje. Ti se postupci u različitim varijantama primjenjuju ili sami, ili kao kombinacija dva osnovna postupaka.

**Postupci izvlačenja** najstariji su među postupcima proizvodnje staklenih vlakana i najvažniji su za tekstilstvo, jer se njima mogu proizvoditi tzv. beskonačna filamentna vlakna. Izvlačiti se može taljenjem staklenih štapića, ili izravno iz staklene taline.

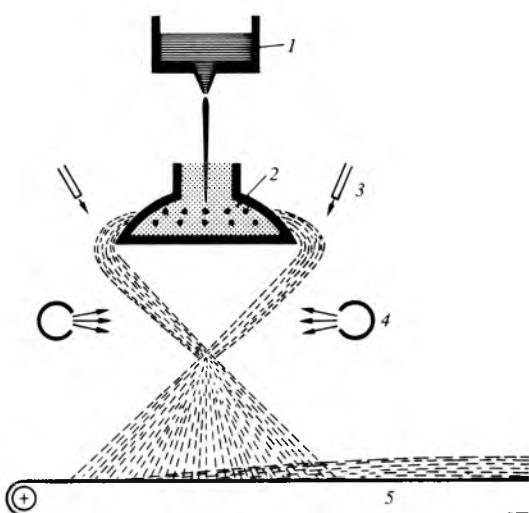
Kalibrirani stakleni štapići spuštaju se polagano kroz peć, pritom se tale i s njihova se donjeg kraja izvlače vlakna. To mogu biti gruba vlakna promjera 15...30 µm, ili tekstilna vlakna promjera 10...12 µm i staklena svila promjera 9 µm.

Izvlačenjem izravno iz taline dobiva se kontinuirana visokovrijedna staklena svila, pri čemu je promjer pojedinih niti 5...15 µm. Staklo se u obliku kuglica, štapića ili preko hranilice iz kadne peći dovodi u kadicu za izvlačenje (od platinske legure, zagrijavana električnom strujom). Na dnu se kadice nalazi nekoliko redova sapnica iz kojih se brzinom od približno 2000 m/min izvlače staklene niti. Primarni se niti iz pojedinih sapnica (i više od 200 niti po kadici) dodavanjem veziva skupljaju i namataju na kalemove (sl. 28).



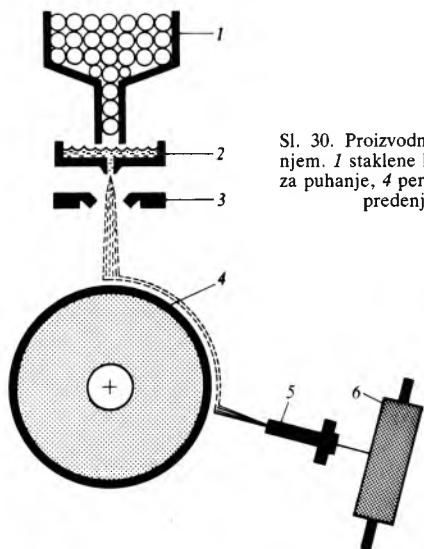
Sl. 28. Izvlačenje staklenih vlakana. 1 dovod staklenih kuglica, 2 talina u platinjskoj kadicu, 3 priključak električne struje, 4 sapnice, 5 staklena vlakna, 6 dodavanje veziva, 7 namotavanje

**Centrifugiranjem** se rastaljeno staklo s rotirajućih ploča ili iz bubnjeva razbacuje u obliku finih vlakana. Dobro je poznat kombinirani postupak Tel, u kojem rastaljeno staklo teče u rotirajuću centrifugu s perforiranim plaštom. Staklena vlakna koja izlaze iz sitnih perforacija zahvaća velikom brzinom struja izgarnih plinova, mijenjajući im smjer za 90° i razvlačeći ih dalje u fina vlakna (sl. 29). Postupak radi kontinuirano, a proizvode se kratka vlakna promjera 1...25 µm.



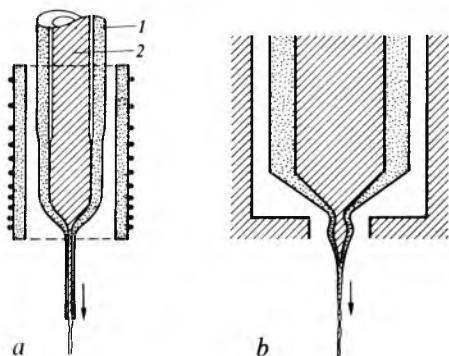
Sl. 29. Proizvodnja staklenih vlakana kombinacijom centrifugiranja i puhanja. 1 staklena talina, 2 centrifuga, 3 puhanje izgarnih plinova, 4 štrcanje veziva, 5 transportna traka

**Puhanje.** Jakom strujom plina ili pare puše se na mraz rastaljenog stakla koji teče iz oluka ili mlaznica (sl. 30). Tim se postupcima općenito dobivaju kratka vlakna duga 5...30 cm, a njihov promjer ovisi o brzini strujanja plinova ili pare i obično iznosi 6...10 µm.



Sl. 30. Proizvodnja staklenih vlakana puhanjem. 1 staklene kuglice, 2 talina, 3 mlaznice za puhanje, 4 perforirani bubenj, 5 uredaj za predene, 6 namotavanje

**Optička vlakna.** Dva su postupka proizvodnje takvih vlakana. Prema prvom se postupku stakleni štap zatajuje unutar cijevi od druge vrste stakla, pa se oba stakla zajedno tale u električnoj peći i izvlače u nit (sl. 31a).



Sl. 31. Proizvodnja optičkih vlakana. a izvlačenje iz cijevi s umetnutim štapom, b metoda dvostrukog lonca; 1 omotač, 2 jezgra

U drugom se postupku upotrebljava tzv. dvostruki lonac, u kojem se odvojeno tali staklo za omotač i staklo za jezgru. Prilikom istjecanja taline iz lonca, staklo omotača jednolično obavlja staklenu jezgru (sl. 31b). Mijenjanjem otvora lonaca mogu se izvlačiti niti različitih promjera jezgre i omotača.

#### Hlađenje stakla

Nakon oblikovanja jednim od postupaka preradbe, staklo se hlađi i prelazi iz žilavog i plastičnog u kruto stanje. Taj se prijelaz događa, kako je to već ranije opisano, u području transformacije, između gornje i donje točke hlađenja (sl. 6). Tom se prilikom staklo steže i postaje gušće, jer mu se međuatomni razmaci smanjuju sve dok se ne uspostavi stabilno, ravnotežno stanje koje odgovara novoj, nižoj temperaturi.

Trajanje tog procesa ovisi o pokretljivosti atoma, koja je funkcija viskoznosti, odnosno temperature. Hlađenjem stakla viskoznost postaje sve veća, a pokretljivost atoma sve manja, pa se povećava vrijeme potrebno za uspostavljanje stabilnog stanja. Ono se, dakle, može postići samo ako je hlađenje dovoljno polagano.

Ako se staklo brzo hlađi, neće se stezati ravnomjerno. Naime, u vanjskim će dijelovima stakla brzim hlađenjem pokretljivost atoma vrlo brzo opasti, pa će se fiksirati razmjerno rijeda struktura, koja odgovara ravnotežnoj strukturi na nekoj višoj temperaturi. Međutim, zbog male topilske vodljivosti stakla njegova se unutrašnjost neće tako brzo ohladiti, imat će više vremena za promjenu međuatomnih razmaka, pa će se više stegnuti i postati gušćom. To će u staklu uzrokovati nehomogenost strukture i pojavu mehaničkih naprezanja. To su trajna naprezanja jer ostaju i nakon što se staklo potpuno ohladi i poprimi jednaku temperaturu u cijeloj svojoj masi.

Kao posljedica trajnih naprezanja pogoršavaju se mehanička svojstva stakla, odnosno smanjuje se kvaliteta gotovih proizvoda, što se osobito ispoljuje u njihovim optičkim svojstvima, čvrstoći, gustoći i sposobnosti zadržavanja stalnih dimenzija. Zbog toga se prilikom proizvodnje stakla nastaje trajna naprezanja što više smanjiti ili potpuno izbjegći. To se postiže polaganim i kontroliranim hlađenjem u području transformacije, i to neposredno nakon oblikovanja proizvoda, ili, kasnije, naknadnim zagrijavanjem već ohladenog proizvoda i njegovim ponovnim, polaganim hlađenjem. Naime, na temperaturi koja odgovara gornjoj točki hlađenja staklo je još toliko plastično da se mehanička naprezanja, koja nastaju kao posljedica brzog hlađenja, mogu u kratkom vremenu, npr. u trajanju od nekoliko minuta, posve izgubiti. Međutim, na temperaturi donje točke hlađenja taj će proces trajati i više sati.

Polagano i kontrolirano hlađenje sastoji se od nekoliko faz. Nakon što je stakleni predmet hlađenjem ili zagrijavanjem doveden na temperaturu koja približno odgovara gornjoj točki hlađenja, održava se neko vrijeme na toj temperaturi s namjerom da se naprezanja što više smanje ili uklone. Nakon toga predmet se do donje točke hlađenja hlađi polagano i kontrolirano, dakle brzinom pri kojoj se neće pojaviti nova trajna naprezanja. Konačno, od donje točke hlađenja do obične, uporabne temperature predmet se hlađi brže. Tom se prilikom mogu pojavitivremena naprezanja, ali ona nakon završenog hlađenja potpuno nestaju.

Praktično se tehnička i sva ostala uporabna stakla hlađe u tunelnim pećima, putujući na beskonačnoj transportnoj traci od žičanog pletiva. Izuzetak su ravna stakla koja se izvlače okomito, a ulogu hladionika preuzimaju okna za izvlačenje. Temperature hlađenja ovise o vrsti stakla i o debљini stijenki proizvoda. Za prozorska i ambalažna stakla one su između 540 °C i 550 °C, za olovna kristalna stakla 465...475 °C, za borosilikatna stakla 520...530 °C, a za bezalkalna stakla 660...680 °C.

#### Površinska obradba stakla

Većinu staklenih proizvoda za domaćinstvo, čaše, zdjele i ukrasne predmete od kristalnog i olovnog kristalnog stakla

treba doraditi površinskom obradbom, kojoj je cilj povećati kvalitetu površine (površinsko brušenje, poliranje, zataljivanje rubova), ili može imati dekorativan karakter (duboko brušenje, graviranje, matiranje, nagrizanje, bojenje).

**Šuplji predmeti** oblikovani puhanjem često imaju oštре rubove, koji nastaju otkidanjem ili rezanjem suvišnih dijelova. Rubovi se izravnavaju brušenjem, a potpuno će se zaobliti i zagladiti zataljivanjem u plamenu, što se posebno mnogo primjenjuje u proizvodnji čaša. I velike, ravne staklene ploče za zrcala i izloge, dobivene lijevanjem i valjanjem, s obje su strane hrapave i neravne, pa se moraju izravnati brušenjem i poliranjem.

**Površinsko brušenje** provodi se brusnim sredstvom koje se pod pritiskom pomiče po staklenoj površini. Pri grubom brušenju, na horizontalnu rotirajuću površinu staklene ploče ili većeg predmeta, na koji je naneseno brusno sredstvo, pritišću teške metalne ploče koje rotiraju u suprotnom smjeru. Prijelazom na sve finija brusna sredstva mogu se konačno dobiti vrlo ravne površine. Kao brusilo najviše se upotrebljava korund ili elektrokorund, i to grublja granulacija za grubo brušenje, a finija za fino brušenje. Osim korunda, upotrebljava se i karborund (silicij-karbid) različitih granulacija.

**Poliranjem** se pripravljuju vrlo fine i glatke površine. Mehaničko je poliranje slično brušenju, a upotrebljavaju se mekša sredstva, većinom fini prahovi na osnovi cerij-oksida. Površina stakla polira se i plamenom (plameno poliranje), a olovna kristalna stakla uranjanjem u kupku fluoridne i sulfatne kiseline određenog medusobnog omjera i koncentracije (kemijsko poliranje).

**Duboko brušenje** primjenjuje se za ukrašavanje skupocjennih staklenih predmeta. Brusi se rotirajućim brusnim pločama različitih veličina (promjera 10...30 cm) načinjenim od korunda ili karborunda. Ornamentni se ukrasi prema predlošcima (šablonama) urezuju automatiziranim strojevima. Staklene su plohe nastale brušenjem hrapave i mutne, pa se naknadno uljepšavaju poliranjem.

**Graviranje** se od dubokog brušenja razlikuje po tome što su ukrasi plići i sitniji. Tako se na površinu staklenih predmeta nanose fine linije, crteži i natpisi, koji se radi većeg kontrasta ostavljaju mutnima. Gravira se malim rotirajućim pločama ili kotačićima, koji su većinom od bakra, uz upotrebu nekog brusnog praha pomiješanog s prikladnim uljem. Vrlo fina gravura nastaje paranjem površine dijamantnim nožićem.

**Matiranjem** se površina stakla čini fino hrapavom, pa zbog toga postaje neprozirna. Pokrivanjem dijelova površine šablonama ili lakom mogu se tako postići različiti dekorativni efekti. Matirati se može kemijski (nagrizanjem) ili mehanički, tj. štrcanjem mlaza kremenog pijeska.

**Nagrizanje.** Dobro je poznato da je staklo prema djelovanju fluornih spojeva, u prvom redu plinovitog fluorovodika, fluoridne kiseline i alkalijskih fluorida, vrlo neotporno, da se lako površinski ošteće ili čak otapa. Takvo se djelovanje temelji na kemijskoj reakciji fluora sa silicijem i alkalijskim elementima iz stakla. Pritom se struktura stakla razara, a stvaraju se fluoridi tih elemenata, od kojih je silicij-tetrafluorid,  $\text{SiF}_4$ , plinovit, pa se izdvaja i isparuje.

Već prema sastavu stakla i prema upotrijebljenom sredstvu za nagrizanje, dobivaju se na staklu različiti efekti: površinsko ili duboko nagrizanje, glatka i prozirna ili mutna i matirana površina. Plinoviti fluorovodik, HF, djeluje na staklo vrlo intenzivno i ostavlja matirane i mutne površine, pa se taj postupak primjenjuje za matiranje i za graduiranje termometara, mjernih posuda i sl. Za matiranje većih staklenih površina upotrebljavaju se koncentrirane otopine alkalijskih fluorida (najčešće kalij-fluorida), ili posebne paste s amonij-fluoridom. Prije nagrizanja moraju se dijelovi površine, koji trebaju ostat nematirani, prekriti lakom ili ljepljivom metalnom folijom.

Razrijedena fluoridna (fluorovodična) kiselina (u smjesi sa sulfatnom (sumpornom) kiselinom) otapa staklo polako i jednolično te ostavlja sjajne i vrlo glatke površine. Taj se postupak primjenjuje za fino (kemijsko) poliranje stakla, a

također i za njegovo ukrašavanje. Za tu se svrhu stakleni predmet prekrije voskom, prikladnim se alatom ili strojno ucrtaju željeni ukrasi i oznake, te se predmet ubroni u otopinu kiseline, pa će na mjestima s kojih je bio skinut zaštitni sloj ostati glatki udubljeni tragovi.

**Površinsko bojenje stakla.** Osim bojenja čitave mase stakla dodavanjem različitih oksida u sirovinsku smjesu prije taljenja, površina se staklenih predmeta može dekorirati nanošenjem prikladnih sredstava za bojenje. Najčešće su to tvari koje se sastoje od anorganskih pigmenata, (v. *Pigmenti*, TE 10, str. 278). Boja s toplinskim rastezanjem sličnim staklu miješa se najprije s terpentinskim uljem, a nastala se pasta nanosi kistom ili pištoljem za raspršivanje. Nakon toga stakleni se predmet toplinski obrađuje pečenjem boje u tunelnoj peći. Temperaturni se režim uskladjuje s vrstom stakla, pa je temperatura pečenja  $\sim 10\cdots 15^\circ\text{C}$  niža od točke omekšanja stakla.

### STAKLENI PROIZVODI

Svojstva stakla i budućih staklenih proizvoda mogu se već izborom različitih sirovina unaprijed odrediti i podesiti u širokom rasponu, pa je staklo tehnički materijal vrlo raznolike i svestrane primjene. Zbog toga se u tvornicama stakla proizvode mnoge vrste stakla, odnosno raznovrsni stakleni proizvodi. Staklo za masovnu upotrebu svrstava se u ravno i u šuplje staklo, dok se u posebne vrste stakla ubrajaju ona sa specijalnim svojstvima i uskom, specifičnom primjenom kao što su laboratorijsko, optičko, građevno, elektrotehničko, sigurnosno, kremeno, vodenog, pjenostaklo, staklena vuna, staklena vlakna, staklokeramika itd.

**Ravno staklo.** Pod ravnim se stakлом razumiju staklene ploče koje se u prvom redu upotrebljavaju za ostakljivanje, a proizvode se jednim od postupaka izvlačenja ili lijevanja. Kvalitetno ravno staklo mora biti potpuno ravno jednolike debljine, jer o tome ovisi pravilno propuštanje svjetlosnih zraka.

Obično ravno staklo po svom je sastavu natrijsko-kalcijsko staklo sa sljedećim udjelima pojedinih komponenata: 71...73%  $\text{SiO}_2$ , 13...16%  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ , 9,5...13,5%  $\text{CaO} + \text{MgO}$ , 0,5...2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Takav sastav stakla određuje i njegova općenita svojstva (tabl. 1). Svjetlosna propusnost ovisi o debljini stakla, pa ploča debljine 3 mm propušta 90...93% svjetlosti, odnosno vidljivog spektralnog područja elektromagnetskog zračenja, dok se oko 3,5...4% svjetlosti reflektira. Toplinska otpornost također ovisi o debljini ploče te o razlici temperaturu. Staklena ploča debljine 6 mm puknut će pri temperaturnoj razlici od 100 K.

Tablica 1  
SVOJSTVA RAVNOG STAKLA

Svojstvo	Vrijednost
Gustoća, $\text{g}/\text{cm}^3$	~2,5
Koefficijent linearnog toplinskog rastezanja, $\text{K}^{-1}$	$(8\cdots 10)\cdot 10^{-6}$
Toplinska provodnost, $\text{k J h}^{-1} \text{K}^{-1} \text{m}^{-1}$ ( $20^\circ\text{C}$ )	2,94...3,78
Vlačna čvrstoća, $\text{N}/\text{mm}^2$	30...90
Tlačna čvrstoća, $\text{N}/\text{mm}^2$	900
Modul elastičnosti, $\text{N}/\text{mm}^2$	7·10 <sup>3</sup>
Električna otpornost, $\Omega \text{cm}$ ( $20^\circ\text{C}$ )	10 <sup>11</sup>
Dielektrična konstanta	7
Indeks loma ( $n_D$ )	1,51...1,52

Ravno se staklo prema namjeni svrstava u više trgovackih proizvoda. **Prozorsko staklo** dolazi u promet u pločama debljine 2, 3 i 4 mm, a širina mu je najčešće 120 ili 180 cm. Najkvalitetnije staklo (I. kvaliteta) služi za ostakljivanje namještaja i polica, staklo II. i III. kvalitete za ostakljivanje stambenih i uredskih zgrada, a IV. kvalitete za prozore sklađišta, sporednih prostorija i sl.

**Staklo za izloge** je natrij-kalcij-magnezijsko staklo. Ravno staklo proizvodi se postupkom float, debljina mu je 5...8 mm i mora biti vrlo jednolika. Savijeno staklo dobiva se naknadnim zagrijavanjem i savijanjem ravnih ploča.

**Sigurnosno staklo** (trgovački nazivi: dupleks, tripleks) ugrađuje se kao zaštitno staklo u zaštitne naočale, plinske maske te prozore cestovnih i drugih vozila. Takvo je staklo *laminirano*, tj. sastoji se od dviju ili triju staklenih ploča slijepljih s međuslojem od savitljivog polimernog materijala. Ako sigurnosno staklo pukne, krhotine ne odskaču i ostaju zalijepljene uz međusloj.

**Armirano staklo** pojačano je žičanom mrežom, a obično se izrađuje u debljinama od 7...10 mm. Kao i laminirano staklo, armirane su staklene ploče otporne na udarce i ne rasprsnu se prilikom loma, pa se upotrebljavaju za ostakljivanje krovnih dijelova, za prozore i vrata radionica, tvorničkih radnih prostorija itd.

**Staklo za zrcala** ravno je staklo proizvedeno postupkom float. Zrcalni se sloj najčešće sastoji od metalnog srebra koje se na površini stakla izlučuje iz otopina (amonijačna otopina srebro-nitrita + otopina nekog reduksijskog sredstva) nakon kemijske reakcije sastojaka otopina.

**Šuplje staklo** za svakodnevnu upotrebu jest ambalažno staklo, stakleno posude, staklo za rasvjetna tijela i žarulje te staklene cijevi.

**Ambalažno staklo** obuhvaća najrazličitije vrste boca za piće (boce za vino, pivo, žestoka pića, sokove, bezalkoholna osjećavajuća pića, mineralnu vodu i sl.), staklenke za prehrambene proizvode, boce i spremnike za kemikalije, boćice za lijekove, kozmetičke proizvode itd. Ambalažno se staklo proizvodi u velikim količinama. Najčešće je to natrijsko-kalcijsko staklo, kemijski neutralno, prozirno ili obojeno, a izrađuje se strojnim puhanjem. Staklo za bezbojne boce sadrži 71...73% SiO<sub>2</sub>, 12,5...13% Na<sub>2</sub>O, 9...12% CaO, 0,1...3% MgO i 1,4...2,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dodatkom oksida željeza, mangana ili kroma staklo se oboji zeleno ili smeđe. Cilindrični ili sferični oblik daje boci veću otpornost prema unutrašnjem tlaku. Površina boce može se od mehaničkih oštećenja dodatno zaštiti posebnim postupkom nanošenja tankog sloja metalnog oksida.

**Staklene posude** također je masovna potrošna roba. To su u prvom redu mnogobrojne vrste čaša različitih veličina i oblika. Osim toga, u stakleno se posude ubrajaju i zdjele, tanjuri, servisi i ostali ugostiteljski stakleni pribor, koji može biti bezbojan, obojen, matiran, od mlječnog stakla i sl.

Slično je tome i staklo koje se upotrebljava za izradbu *sjenila rasvjetnih tijela*. To je najčešće natrijsko-kalcijsko mlječno i mutno staklo s dodatkom tvari koje mu daju potrebnu boju.

**Kristalno staklo** odlikuje se jakim lomom svjetlosti, što se još pojačava brušenjem, pa služi za izradbu ukrasnih i lukuznih predmeta (kristalnih čaša, vase, lustera). Poznat je češki kristal (kalijsko-kalcijsko staklo), olovni kristal (kalijsko-оловно staklo) te staklo pod nazivom štras (prema imenu pronalazača), koje sadrži veći udio olova, a zbog vrlo velikog loma svjetlosti upotrebljava se kao imitacija dragog kamenja (briljanata).

**Laboratorijsko staklo** mora biti vrlo otporno prema djelovanju kemikalija i prema naglim promjenama temperaturе, a osim toga je važno da bude čvrsto i male električne provodnosti. Takva svojstva imaju stakla koja sadrže manje oksida alkalijskih metala, a povećane udjele oksida bora i aluminija.

**Borosilikatno staklo** s dodatkom aluminij-oksida posebno je otporno prema kemikalijama, a dosta otporno prema temperaturnim promjenama, pa se u kemijskoj tehnici upotrebljava za izradbu laboratorijskog posuda (tikvice, čaše, mjerne posude, cijevi itd.). Najpoznatije vrste takvih borosilikatnih stakala (tabl. 2) jesu obično jensko staklo, jensko staklo Duran i američko staklo Pyrex, a slična je sastava i domaće staklo Boral. Stakla Duran i Pyrex odlikuju se malim koeficijentom linearoga toplinskog rastezanja ( $32 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ).

Za gradnju staklenih aparatura koje su posebno temperaturno opterećene (aparature za destilaciju i rektifikaciju, izmjenjivači topline) upotrebljava se *alumosilikatno staklo* kakvo je, npr. Supremax, jensko staklo bez alkalijskih oksida.

Prema lužinama je osobito otporno staklo s masenim udjelom cirkonij-dioksida (ZrO<sub>2</sub>) od 10...15%. Sva su silikatna stakla vrlo osjetljiva prema djelovanju fluoridne kiseline, pa za rad s tom kiselinom služi posude od alumofosfatnog stakla, koje sadrži vrlo mnogo fosfor-pentoksiда (maseni udio P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 75%), ~10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te različite udjele ZnO, PbO, BaO i drugih oksida, a ne sadrži SiO<sub>2</sub> ni B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tablica 2  
KEMIJSKI SASTAV NAJPOZNATIJIH VRSTA LABORATORIJSKOG STAKLA (maseni udio, %)

Oksid	Vrsta stakla			
	Jena G20	Duran	Pyrex	Supremax
SiO <sub>2</sub>	75	80	80	53
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	7	13	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	3	2	21
Na <sub>2</sub> O	6	5	4	—
K <sub>2</sub> O	—	—	1	—
CaO	1	—	—	5
MgO	—	1	—	10
BaO	3	4	—	1

**SiO<sub>2</sub>-staklo** naziva se i *kremenim (kvarcnim) stakлом*, a tehnički je veoma važno zbog svojih posebnih svojstava, u prvom redu zbog ekstremno malog toplinskog rastezanja, velike temperaturne otpornosti i propusnosti ultraljubičastog zračenja (v. *Silicij*). Zbog visokog je tališta proizvodnja i preradba SiO<sub>2</sub>-stakla skupa i složena, ali se jednostavnijim postupkom i na nižim temperaturama može proizvesti staklo sličnih svojstava. Za tu se svrhu smjesa od 65...86% SiO<sub>2</sub>, 4...5% Na<sub>2</sub>O i 10...30% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tali na 1550 °C, a zatim se toplinskom obrad bom na 600 °C staklo razdvaja u tri faze: natrij-boratu, bor-oksidnu i SiO<sub>2</sub>-fazu. Natrij-boratna i bor-oksidna faza uklanjaju se izluživanjem vrućim kiselinama, a zaostaje SiO<sub>2</sub>-faza kao porozna staklena struktura približnog sastava: 96% SiO<sub>2</sub>, 4% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Optičko staklo.** Staklo koje se upotrebljava za izradbu leća za naočale, fotografске aparate, mikroskope, dalekozore, teleskope i druge optičke instrumente i uređaje te optičke prizme, po nekim se svojim svojstvima bitno razlikuje od ostalih vrsta stakala. Ta se svojstva ogledaju u prvom redu u točno definiranom raspršenju (disperziji) i lomu svjetlosti koje prolazi kroz staklo. Osim toga, optičko staklo mora biti izvanredno kvalitetno, što znači fizikalno i kemijski skoro potpuno homogeno, prozirno i bezbojno te bez naprezanja i mjeđurića. Takvo je staklo od najčistijih sirovina, a u proizvodnom se procesu posebna pažnja posvećuje taljenju i bistenju te polaganom hlađenju, koje može trajati i tjednima. Optičko se staklo oblikuje brušenjem i poliranjem u leće i prizme različitih dimenzija i dioptrija.

Prema svojim optičkim svojstvima (v. *Instrumentalne metode analitičke kemije*, TE 6, str. 502) tradicionalno se razlikuje kalijsko *Krunsko staklo* od olovnog *flintnog stakla*, a već prema visokoj ili niskoj vrijednosti indeksa loma ( $n_D$ ) upotrebljavaju se i nazivi teško ( $n_D \approx 1,6 \dots 2$ ), odnosno lako ( $n_D \approx 1,45 \dots 1,6$ ) staklo (tabl. 3). Krunsko se staklo odlikuje općenito manjom disperzijom svjetlosti (Abbeov broj  $> 50$ ), a relativno većim indeksom loma, dok je disperzija flintnog stakla veća (Abbeov broj  $< 50$ ), a indeks loma manji.

Tablica 3  
PRIMJERI SASTAVA NEKIH UOBIČAJENIH OPTIČKIH STAKALA (maseni udio, %)

Oksid	Krunsko staklo			Flintno staklo		
	obično	baritno	teško	obično	lako	baritno
SiO <sub>2</sub>	72,0	49,5	32,7	47,1	63	41,7
Na <sub>2</sub> O	7,5	1,5	—	—	8	—
K <sub>2</sub> O	10,5	7,5	—	6,4	—	8,2
CaO	1,5	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	3,7	—	—	—
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,5	4,9	13,9	—	—	—
ZnO	—	12,5	3,8	—	—	5,2
BaO	—	21,5	45,9	—	—	11,5
PbO	—	2,6	—	46,5	29	33,4
						65,3

Konvergentna leća od krunskog stakla slijepljena s divergentnom lećom od flintnog stakla čini jednostavan akromat, kojim se osim kromatske aberacije dosta dobro korigira i sferna aberacija (v. *Fotografija*, TE 5, str. 540). Prikladnim i višestrukim sastavljanjem leća od stakala različitih svojstava grade se objektivi optičkih aparata i uređaja veoma važnih za suvremenu znanost i tehničku praksu.

Osim o čistoći sirovina i o postupku izradbe, optička svojstva stakla bitno ovise i o njegovim kemijskim svojstvima. Uz osnovne okside silicija, kalija i olova, suvremena optička stakla sadrže i različite druge okside koji omogućuju da se proizvedu stakla sa svakim odnosom po želji između loma i disperzije svjetlosti. Udio takvih dodatnih oksida može biti i vrlo velik, a neka takva stakla i ne sadrže silicij-dioksid. Tako se, npr., disperzija i lom svjetlosti smanjuju dodatkom bor-trioksida i zamjenom kisika fluorom, dok se lom svjetlosti bitno povećava ako staklo sadrži dodatke kao što su oksidi berilija, titana, cirkonija, niobija, antimona, bizmuta i nekih lantanida. Stakla koja sadrže navedene okside jesu *specijalna optička stakla*, jer se osim velikim indeksom loma ističu i nekim posebnim optičkim karakteristikama. Tako se staklo s oksidima cerija, antimona i titana odlikuje velikom apsorpcijom ultraljubičastog zračenja, fosfatna stakla apsorbiraju infracrveno zračenje, a staklo s kadmij-oksidom apsorbira termičke neutrone. Nesilikatno staklo s dodatkom oksida lakih elemenata, berilija (5%), bora (83%) i litija (12%), upotrebljava se za izradbu rendgenskih cijevi jer vrlo dobro propušta rendgensko zračenje (tzv. Lindemannovo staklo), dok kao zaštitno staklo u rendgenskim aparatima služi olovno staklo (45% PbO) s dodatkom barij-oksida (17% BaO). Za laserske uredaje služe stakla s manjim udjelima neodimija, terbija i erbija. Posebnu skupinu čine stakla za zaštitu od ionizantnog zračenja u kojima je glavni zaštitni sastojak olovo-oksid, stabiliziran manjim dodatkom cerij-oksida.

Bezbojna stakla za naočale izrađuju se većinom od vrlo kvalitetnog krunskog stakla, dok obojena stakla kao zaštita od prejake dnevne ili izravne sunčane svjetlosti mogu sadržavati obojene okside željeza, kobaleta, nikla, bakra ili mangana. Već prema udjelu tih oksida propusnost je takvih stakala smanjena za 15...60%. Posebno je zanimljivo *fotoosjetljivo (fototropno, fotokromno) staklo* kojemu se reverzibilno mijenja svjetlosna propusnost tokom izlaganja ultraljubičastom zračenju ili vidljivom zračenju kraćih valnih duljina. Tom prilikom takvo staklo postaje tamnije ili čak mijenja boju, a u kraćem vremenu po prestanku izlaganja izvoru elektromagnetskog zračenja staklo postaje svjetlijie, obezboji se i propusnost mu se vraća na prvobitnu vrijednost. Pojava se temelji na izlučivanju submikroskopskih, koloidnih čestica prikladnih tvari, npr. srebro-halogenida ili nekih metalnih oksida. Upotreboom fotoosjetljivog stakla može se stvoriti nepostojana crno-bijela ili obojena fotografска slika unutar staklene ploče.

**Kaljeno staklo**, poznato i kao *sigurnosno staklo*, proizvodi se od običnog stakla posebnom toplinskom obrad bom. Pri naglom hlađenju usijanog stakla površina mu se brzo steže, dok se meka unutrašnjost polako hlađi, pa među slojevima nastaju velika naprezanja zbog kojih staklo postaje vrlo tvrdo i čvrsto. Takvo staklo podnosi veća mehanička i toplinska opterećenja od nekaljenoga. Međutim, ne može se rezati ni mehanički obrađivati jer se i pri najmanjem površinskom oštećenju rasprsne u sitne komadiće.

**Gradevno staklo** služi kao konstrukcijski građevni materijal u obliku punih ili šupljikavih opeka, blokova i crepova. Po sastavu je to natrijsko-kalcijsko silikatno staklo, a prednost je stakla kao gradevnog materijala što je dekorativno, propušta svjetlost, otporno je prema kemikalijama (industrijske prostorije) i prema učestalom djelovanju vodene pare (kupaonice u bolnicama, zatvorena kupališta i sl.).

Šupljikavo staklo (pjenasto gradevno staklo, *pjenostaklo*) proizvodi se sinteriranjem staklenog praha od natrijsko-kalcijskog stakla s dodatkom tvari koje zagrijavanjem stvaraju plinove (karbonati, piroluzit, čada u kombinaciji s vodom). Sitni mjeđurići plina (promjera do 0,5 mm) ostaju tako

uklopljeni u unutrašnjosti stakla, pa je dobiveni proizvod odličan termoizolacijski materijal, a osim toga nepropustan za vodu i plinove, nije zapaljiv i lako se mehanički obrađuje i oblikuje. Gustoća mu je  $100\cdots400 \text{ kg/m}^3$ , toplinska provodnost  $0,05\cdots1 \text{ Js}^{-1}\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ , a tlačna čvrstoća  $0,5\cdots6 \text{ N/mm}^2$ . Zbog toga se upotrebljava za pokrivanje ravnih krovova i terasa, oblaganje vanjskih zidova i izradbu fasadnih elemenata, za izolaciju dimnjaka i klimatizacijskih uredaja, za gradnju industrijskih hladnjaca, a i u procesnoj tehnici za izolaciju cjevovoda i tankova.

**Staklena vlakna** ubrajaju se u važne industrijske proizvode s vrlo širokim područjem primjene (v. *Vlakna*). Čvršća su od ostalih vlakana biljnog ili životinjskog porijekla. Vrlo duga staklena vlakna primjenjuju se u tekstilnoj industriji, pomiješana s drugim vrstama vlakana, za proizvodnju tkanina i užeta (v. *Tekstil*). Kratka staklena vlakna služe za toplinsku i akustičku izolaciju (*staklena vuna, mineralna vuna*), u kombinaciji s duromerima upotrebljavaju se za izradbu ojačanih kompozitnih polimernih materijala (v. *Polimerni materijali, preradba*, TE 10, str. 637), te za izradbu industrijskih filtera za agresivne kemikalije.

Kao specijalni proizvod ističu se *optička vlakna* za provođenje svjetlosti kroz kable koji mogu biti svinuti ili postavljeni pod kutom (v. *Optičke telekomunikacije*, TE 9, str. 644). Takvi su kabeli kompoziti sastavljeni od staklenog vlakna (jezgre) promjera  $1\cdots3 \mu\text{m}$  i staklenog omotača debeline  $20\cdots50 \mu\text{m}$ . Ako je staklo jezgre optički gušće od stakla omotača, svjetlosne zrake koje putuju jezgrom totalno će se reflektirati na granici tih stakala i neće prijeći u omotač. Svjetlost će se stoga neznatno rasipati, a gubit će se samo apsorpcijom, pa staklo za jezgre optičkih vlakana mora biti vrlo čisto.

**Vodenostaklo** po svom je sastavu jednostavan alkalijski silikat topljiv u vodi (odatle i naziv), pa se i upotrebljava u obliku vodene otopine. Najveću primjenu ima natrij-silikat, u kojemu množinski (molni) omjer  $\text{SiO}_2$  prema  $\text{Na}_2\text{O}$  može varirati između  $1,6\cdots4$ . Vodenostaklo proizvodi taljenjem kremenog pijeska s alkalijskim karbonatom, pa se zatim talina ulijevanjem u hladnu vodu skrutne u granule koje se mokro melju u kugličnim mlinovima. Slijedi otapanje u autoklavima, filtriranje i uparivanje vodene otopine do potrebne koncentracije.

Vodenostaklo upotrebljava se za impregniranje drveta i tkanina, koje postaju neupaljivima i otpornima prema truljenju. Kao ljepilo služi u proizvodnji kartona i furnira. Njime se omekšava voda u kućanstvu, a zato se dodaje i u jeftinije vrste sapuna. U tekstilnoj industriji i bojadisarstvu vodenostaklo se staklo rabi kao močilo, kao sredstvo za fiksiranje i za apreturu, a u gradevinarstvu služi za pripravu različitih kitova s vapnom, kredom, azbestom itd.

**Staklokeramika** je vrsta materijala posebnih svojstava, koja se još u staklenom stanju oblikuje uobičajenim postupcima staklerske tehnologije, a zatim se naknadnom toplinskom obrad bom djeleomično prevodi u kristalno stanje. Proizvodni se postupak osniva na patentima H. Beckera oko 1913. godine, a prve proizvode od staklokeramike ponudila je na tržište 1957. u SAD tvrtka Corning Glass Work, na temelju osnovnih patenata S. D. Stookeya.

Staklokeramika se ne može proizvesti od bilo koje vrste stakla, već samo od one kojoj se temperaturna područja stvaranja klica za kristalizaciju i same kristalizacije (rast klica) bitno razlikuju i ne preklapaju. Samo ako je taj uvjet ispunjen, moći će se prvo stvoriti mnogo klica odjednom, a zatim će one na višoj temperaturi početi rasti i dati finozrnatu kristalnu strukturu posebnih svojstava. Ako se, međutim, ta temperaturna područja preklapaju, svaka netom stvorena klica odmah će rasti i stvorit će se gruboznata kristalna struktura, koja se ne ističe nekim tehnički važnim svojstvima. Osim toga, sirovinska smjesa za proizvodnju staklokeramike treba sadržavati manje količine dodataka za stvaranje klica kristalizacije. Ti se dodaci pri taljenju stakla otapaju i miješaju s ostalim sastojcima taline, ali se na višoj temperaturi ponovno izlučuju u vrlo finom razdjeljenju i djeluju kasnije

kao središta kristalizacije. O sastavu staklene taline, o temperaturi i trajanju toplinske obradbe ovisi i udio stvorene kristalne faze. Taj udio može biti 50...95%, dok ostala, nepromijenjena staklena faza djeluje kao vezivo za kristalnu fazu.

Prema uporabnim se svojstvima razlikuje nekoliko vrsta staklokeramike. Staklokeramički proizvod najveće postojanosti prema temperaturnim promjenama, dakle s minimalnim ili čak negativnim toplinskim rastezanjem, kristalni je alumosilikat tipa spodumena i eukriptita. Sadrži okside silicija, litija, magnezija i aluminija, a titan-oksid služi kao sredstvo za tvorbu klica kristalizacije. Ti se proizvodi ističu i visokom temperaturom mekšanja ( $1200\text{--}1350^{\circ}\text{C}$ ), te tvrdoćom jednako onoj kaljenih alatnih čelika. Upotrebljavaju se za izradbu posuda izloženoga velikim i naglim temperaturnim promjenama, za grijaje ploče štednjaka te u elektrotehnici i elektronici.

Strojnoobradiva staklokeramika sadrži fluor u sklopu flogopita ili biotita kao glavne kristalne faze. Osnovno je njenovo svojstvo što se može, kao i metali, mehanički obradivati tokarskim strojevima, glodalicama, brusilicama, bušilicama itd. Osim toga, kemijski i temperaturno je vrlo otporna i ima vrlo nisku električnu provodnost.

Veliku mehaničku otpornost i čvrstoću ima staklokeramika koja uz osnovne komponente, okside silicija, magnezija i aluminija, sadrži i nikal-oksid. Toplinskog obradbom stvara se kristalna faza niklenog spinela, koji zbog različitog toplinskog rastezanja od okolnog stakla povećava čvrstoću materijala.

U fotoosjetljivoj staklokeramici, koja osim osnovnih sastojaka, oksida silicija i litija, sadrži i čestice srebra, kristalizira litij-silikat u onim dijelovima koji su bili izloženi ultraljubičastom zračenju. Taj se silikat zatim uklanja otapanjem u razrijeđenoj fluoridnoj kiselini, pa se tako slika nekog predloška može ugraditi u strukturu staklokeramičkog materijala, što se primjenjuje u elektronici i tiskarstvu.

Staklokeramika s apatitom kao glavnom kristalnom fazom počinje se u posljednje vrijeme upotrebljavati kao zamjena za kosti u životu organizmu, npr. u stomatologiji, otologiji, pri prijelomu kralježničnih pršljena i ključnih kostiju. Za te je svrhe vrlo prikladna jer je koštano tkivo prihvata i lako s njom srasta, pa se zato naziva *bioaktivnom staklokeramikom*.

## PROIZVODNJA I POTROŠNJA STAKLA

Staklo se kao svakodnevna roba široke potrošnje proizvodi u golemim količinama. Ukupno se u svijetu dnevno proizvede oko 100 milijuna staklenih komada. Veći dio staklene taline preradije se u boce i druge šuplje staklene proizvode (70%), manji dio (26%) otpada na proizvode od ravnog stakla, a

Tablica 4  
SVJETSKA PROIZVODNJA STAKLA<sup>1</sup> U 1985. GODINI

Zemlja	Ravno staklo $10^3 \text{ m}^2$	Šuplje staklo		Proizvodnja po stanovniku <sup>2</sup> kg
		$10^3 \text{ tona}$	$10^6 \text{ komada}$	
SAD	374 676 <sup>2</sup>	10 066	39 286	42,1
SSSR	242 874			10,3
SR Njemačka	2 320	2 991	11 459	18,7
Francuska		2 785		21,5
Japan		2 251		
Velika Britanija			5 513	
Republika Koreja			1 189	
Poljska	63 593	696		
Rumunjska	61 994	387		
ČSSR	31 577			
Njemačka DR	22 798			
Meksiko	23 132			
Bugarska	23 459	657	4 982	
Mađarska	19 166	344	789	
<b>Ukupno:</b>	<b>965 126</b>	<b>26 582</b>	<b>69 036</b>	

<sup>1</sup> Tablica je sastavljena prema Statističkom godišnjaku Ujedinjenih naroda, u kojem su podaci nepotpuni i mnoge zemlje nisu uvrštene.

<sup>2</sup> Podatak za 1984. godinu

ostatak (4%) čine staklena vlakna. Udio šupljeg stakla u ukupnoj proizvodnji stakla i dalje raste. Najviše se šupljeg stakla proizvelo u SAD, slijede SR Njemačka, Francuska i SSSR, a najviše ravnog stakla u SAD i SSSR (tabl. 4). U novije se vrijeme proizvodnja stakla sve više razvija i u afričkim i azijskim zemljama.

Prije drugoga svjetskog rata u Jugoslaviji je godišnja proizvodnja ravnog i ambalažnog stakla iznosila  $\sim 4000 \text{ t}$ , a svih ostalih vrsta stakala  $\sim 3000 \text{ t}$ . Nakon rata proizvodnja se ubrzano razvijala (tabl. 5). Proizvodile su se uglavnom sve vrste ravnog i šupljeg stakla te mnogi proizvodi od specijalnih stakala (tabl. 6).

Tablica 5  
RAZVOJ PROIZVODNJE STAKLA U JUGOSLAVIJI

Proizvod	Godina			
	1955.	1965.	1975.	1989.
Ravno staklo, $10^3 \text{ m}^2$	4 583	6 873	21 223	16 931
Ambalažno staklo, $10^3 \text{ t}$		94	292	393
Ostalo šuplje staklo, $10^3 \text{ t}$	29	13	14	31

Tablica 6  
PROIZVODNJA STAKLA U JUGOSLAVIJI

Vrsta stakla	Jedinica	Proizvedene količine (1987. god.)	Broj proizvodaca (1986. god.)
Ravno	t	118 803	2
	$10^3 \text{ m}^2$	12 922	
Ravno ornamentno	t	27 839	2
	$10^3 \text{ m}^2$	2 847	
Ravno armirano	t	7 290	2
	$10^3 \text{ m}^2$	466	
Profilit	t	9 572	2
	$10^3 \text{ m}^2$	530	
Termoizolacijsko	t	6 385	2
	$10^3 \text{ m}^2$	286	
Ambalažno	t	343 863	5
Ampule i fiole	t	1 644	4
Laboratorijsko	t	466	2
Šuplje za široku potrošnju, ručna izrada	t	5 797	7
Šuplje za široku potrošnju, strojna izrada	t	19 681	5
Ostalo šuplje, rasvjetno	t	7 011	4
Brušeni proizvodi od kristalnog stakla, ručna izrada	t	2 540	6
Brušeni proizvodi od kristalnog stakla, strojna izrada	t	33 721	7
Ostalo kristalno i polukristalno	t	105	1
Obično brušeno	t	715	2
Sigurnosno, kaljeno	t	16 913	4
Sigurnosno, laminirano	t	4 350	2
Ostalo tehničko	t	6 337	3
Staklena vuna	t	12 424	3
Ogledala	$10^3 \text{ m}^2$	174 000	2
Ostali stakleni proizvodi	t	595	4

U okviru SFRJ od velikih su se proizvodaca sa širokim proizvodnim assortimanom isticali tvornice »Stražac» u Humu na Sutli (godišnji proizvodni kapacitet 225 000 t), Srpska fabrika stakla u Paraćinu (170 000 t), Industrija stakala u Pančevu (140 000 t), Fabrika stakla »Staklarnica« u Skopju (86 000 t), Industrija stakala »Dr Nikola Miljanović Ratar« u Lipiku (70 000 t), Fabrika porcelana i stakla u Zaječaru (35 000 t) i Steklarna »Sijaj« u Hrastniku (34 000 t). Manje su se tvornice bile specijalizirale za pojedine vrste stakla, pa je, npr., tvornica »Boris Kidrič« u Puli proizvodila laboratorijsko staklo Boral, Steklarna »Boris Kidrič« u Rogoškoj Slatini i tvornica stakla »Kristal« u Samoboru kristalno staklo, tvornica »Steklo« u Slovenskoj Bistrici i Fabrika stakla »9. oktobar« u Prokuplju rasvjetno staklo. Staklena vuna proizvodila su se u tvornici »Video Smilevski Bato« u Gostivarju i »Eteks« u Baljevcu na Ibru, a staklena vuna u Novom Mestu.

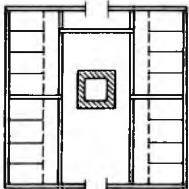
LIT.: P. Beyersdorfer, Glashüttenkunde. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1964. – R. Persson, Flat Glass Technology. Butterworth Co., London 1969. – W. Hinz, Silikate, Band I. Verlag für

Bauwesen, Berlin 1970. – K. Kühne, Werkstoff Glas. Akademie Verlag, Berlin 1976. – J. Lange, Rohstoffe der Glasindustrie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1980. – W. Trier, Glas, u djelu: K. Winnacker, L. Kühler, Chemische Technologie, Band 3, Anorganische Technologie II. Carl Hanser Verlag, München-Wien 1983. – D. Klein, W. Lloyd, History of Glass. Orbis Publishing Ltd., London 1984. – W. Vogel, Kemija stakla. Savez kemičara i tehničara Hrvatske, Zagreb, 1985.

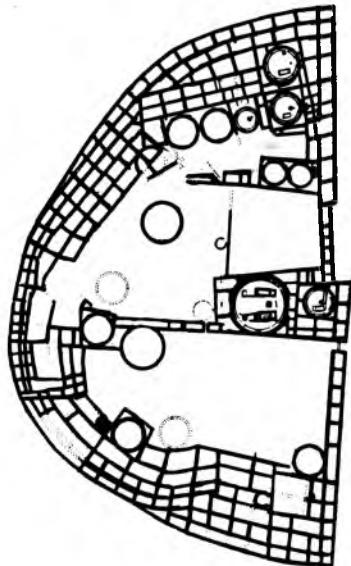
A. Arnaudovski R. Laslo

### STAMBENE ZGRADE, građevine za stanovanje ljudi prilagodene njihovim fiziološkim, biološkim, društvenim, ekonomskim i ostalim potrebama.

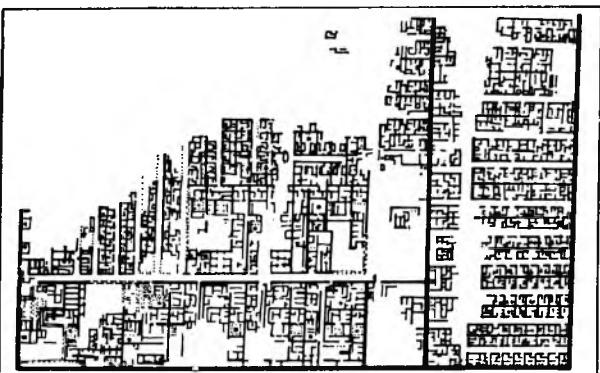
Gradnje stambenih zgrada seže u daleku prošlost. Stjecanjem temeljnih graditeljskih znanja priroda se skloništa postupno zamjenjuju stambenim kućama. Razvoj stambenih zgrada moguće je pratiti ne samo na materijalnim povijesnim dokazima nego i promatranjem načina stanovanja današnjih primitivnih sredina. Stambene su kuće u početku služile za zajedničko stanovanje više obitelji (sl. 1). Ponegdje su muškarci stanovali odijeljeno od žena. Npr. pleme Dajaci na Borneu gradilo je posebne kuće za žene i posebne za muškarce. Kuće za zajedničko stanovanje nisu se samo razlikovale svojom organizacijom, nego su imale drugu graditeljsku konцепциju i bile gradene od drugih materijala. Gradile su se kao prizemne (sl. 2), kaskadne, ali i kao vertikalne gradevine (sl. 3). Vertikalni tip gradnje preteča je današnjih višestambenih kuća. S pojavom klasnog društva stanovanje u zajedništvu pomalo se zamjenjuje individualnim stanovanjem u jednostambenim ili višestambenim kućama. Tako već u robovlasničkom društvu jača podjela ne samo među temeljnim društvenim slojevima (sl. 4) nego i unutar njih. Relativno vrlo rano vladajući se sloj izdvaja prema mjestu i načinu stanovanja, počinje gradnje kvalitetnih jednoobiteljskih kuća.



Sl. 1. Kuća keltskog klana u Irskoj; u sredini ognjište, a sa strane prostorije za spavanje



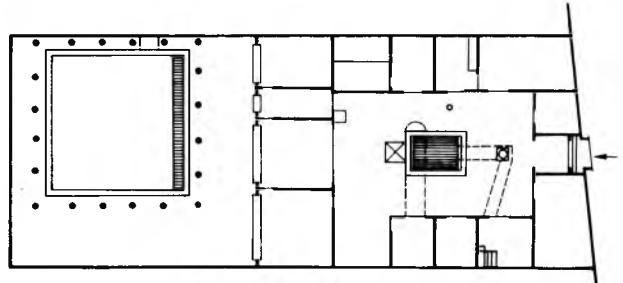
Sl. 2. Primjer stanovanja u zajedništvu (Pueblo Bonito, Chaco Canyon)



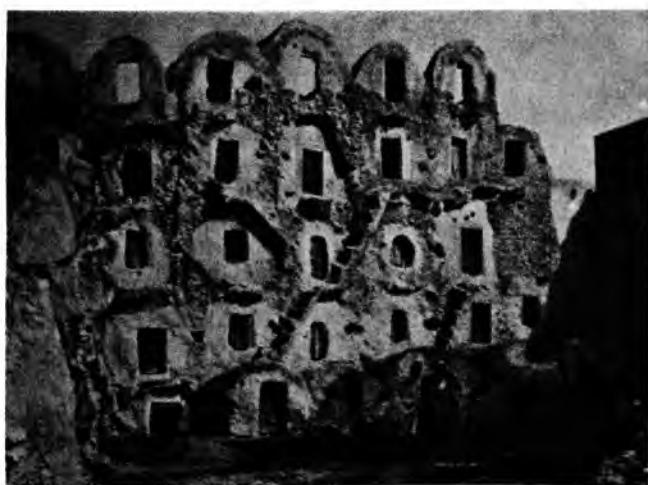
Sl. 4. Grad Kahun. Robovsko naselje (lijevi dio) odvojeno zidom od naselja vladajuće klase



Sl. 5. Bunja u Dalmaciji



Sl. 6. Rimska kuća



Sl. 3. Nastamba troglodita u El Medenine (Tunis)

Podijeljenost na jednostambenu i višestambenu kuću u početku se također podudara s klasnom podjelom društva, tek se kasnijim razvojem postepeno gubi klasno obilježje, iako i danas postoji u ublaženom obliku (npr. razlike u kvaliteti stambenih zgrada u zoni stanovanja). Prenapučenost, ako ne bude zaustavljena, vjerojatno će tražiti nov tip stambene kuće u kojoj će biti sjedinjene karakteristike obiteljske i višestambene kuće.

Stambena se kuća (kao pojam) prvi put pojavljuje u neolitiku. Prve su kuće gradene od ilovače nanesene na pleter ili kao brvnare u sjevernim područjima Evrope. Istodobno se uz Mediteran grade kuće od kamena. Tlocrtnu osnove u početku jednostavne. Najčešće kvadratne, rjeđe kružne ili ovalne. Poznate su bunje u Dalmaciji (sl. 5) i nuraghe u Sardiniji. Ponekad kvadratni tlocrt završava apsidalno. Relativno se brzo pojavljuju i složeniji tlocrti.

Za stambenu arhitekturu posebno je važan razvoj grčke i rimske kuće. Pravokutni grčki *megaron* (najstariji iz trećeg tisućljeća pr. n. e.) sastoјao se od glavne prostorije s ognjištem u sredini, a na jednoj se od užih strana nalazio predvorje s trijemom. U drugom tisućljeću pr. n. e. *megaron* se dodavanjem prostorija razvija u peristilnu kuću. Niz prostorija oko unutrašnjeg dvorišta ima redovito dva kata. Žene su smještene u gornjem katu. Ta je podjela imala dugu tradiciju i nju je poslijepot hrvatišta bizantska i islamska arhitektura. Rimска je kuća (sl. 6) slična grčkoj. Prostorije su okupljene oko atrija, a često se grade kuće koje su kombinacija atrija i peristilne kuće (Pompeji). Rim već pozná i