

Prof. Dr hab. Jan Wasylak

Katedra Technologii Szkła i Powłok Amorficznych
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Akademia Górniczo – Hutnicza w Krakowie

ROZWÓJ TECHNOLOGII SZKŁA A STRUKTURA NAUKI

Nie sądzę by można było realizować rozwój technologii szkła w Polsce bez poznania ogólnych prawidłowości dotyczących roli wieku dla społeczności uczonych i funkcjonowania życia naukowego i rozwoju technologicznego.

Jeżeli przyjmiemy, że społeczeństwo to to, co jego członkowie myślą i dokonują, wiek determinuje kształt i losy społeczeństwa w znacznym stopniu, jest on ważną zmianą niezależną. Wpływa on na ludzkie postępowanie intensywność, skuteczność, podejmowanie role oraz działanie i rozwój myśli twórczej. Klimat i atmosferę panującą w atmosferze dyktują akcenty kulturowe zdolność do twórczego samo przekształcania się przewycięzania trudności pokonywania barier i osiągnięcia celów.

Z socjologicznego punktu widzenia nauka jest to wszystko to, co robią, myślą i projektują uczeni i technolodzy a wiek decyduje o charakterze, kierunku, intensywności, efektywności działalności badawczej jak również o doborze ról wykonywanych przez uczonych i technologów.

Istotną cechą nauki jako całości może być ilościowa „starość czy młodość” lub patrząc bardziej dynamicznie jej „starzenie” lub „młodnienie” oraz jakościowe preferencje kulturowe skierowanie ku jednej lub drugiej kategorii wiekowej i oczekiwania na temat ról, jakie powierzane być powinno młodym i starym. Decydować to będzie w istotnym stopniu o realizacji zadań nauki przede wszystkim poznawczych, o jej zdolności mierzenia się z ważnymi problemami, osiągnięcia oryginalnych wyników, ogólnym dynamizmie i innowatorstwie.

Nauka oraz technologia zdominowana przez starszych kładzie nacisk na doświadczenie zasób wiedzy, wysługę lat, ortodoksie przekonań, tradycyjne sprawdzone metody. Osiąga wyniki mocno ugruntowane, ale za to mniej oryginalne.

Rekrutacja młodych jest utrudniona, kariera zwolniona, opóźniona samodzielność, a prowadzi to do mocniejszego starzenia się nauki i technologii. Z kolei atrybutami seniorów jest doświadczenie, intuicja, „skryzalizowany” zasób doświadczenia, zasób wiedzy, perfekcja warsztatowa, rozsądek dystans, obiektywizm.

Nauka oraz technologia zdominowana przez młodych kładzie akcent na oryginalność, innowacyjność, pomysłowość, świeżość spojrzenia, ale łatwo zapomina o tradycji, korzeniach, z których się wywodzi, nonszalancko traktuje poprzedników owych ”olbrzymów na ramionach, których stoi (Merton 1965 rok)”, a także łatwo kwestionuje i relatywizuje zastane standardy naukowości (Barber 1998). Z drugiej strony sprzyja otwartości rekrutacji, przyśpieszonemu awansowi, wczesnemu osiągnięciu samodzielnego statusu, co prowadzi do dalszego młodnienia nauki i rozwoju technologii.

Pierwszy i drugi proces, gdy przebiega w sposób skrajny i jednostronny może prowadzić do głębokiego kryzysu nauki i technologii. Dlatego też pragnę podkreślić, że w nauce i rozwoju technologii potrzebni są starzy i młodzi, a wartości, które wnoszą nie są sprzeczne, lecz komplementarne. Nauka i technologia staje się przedsięwzięciem wspólnym starszych i młodszych, wykorzystującym optymalnie to, co mają do zaoferowania i jedni i drudzy.

Na przestrzeni wieków zmieniała się technologia wytwarzania szkła oraz zwiększały się możliwości wykorzystania tego materiału w różnych dziedzinach życia społecznego. Szkło stało się materiałem użytecznym dla różnych gałęzi przemysłu, od wieków znajduje swoje szczególne miejsce w sztuce i zdobnictwie. Wytworzona na jego bazie szkło-ceramika jest podstawą najnowocześniejszych urządzeń i technologii.

Nie wiemy dotychczas, kto gdzie i kiedy wytworzył po raz pierwszy szkło. Ponieważ najstarsze wyroby szklane, pochodzące sprzed przeszło 5000 lat, znaleziono w Mezopotamii i Egipcie, wnioskujemy, że w tych właśnie ośrodkach najstarszej cywilizacji sztukę wytwarzania szkła znano już w czasach przedhistorycznych. Nie ulega wątpliwości, że szkło zostało wynalezione przypadkowo. Mogło się to stać podczas wytapiania brązu albo przy okazji glazurowania naczyń ceramicznych, czyli pokrywania ich szklivem.

Faktem jest, że w czasach historycznych, ale na długo jeszcze przed naszą erą, Asyryjczycy i Egipcjanie tak już opanowali umiejętność wytwarzania szkła, że poznane i stosowane przez nich sposoby przetrwały do czasów nowożytnych. Bowiem aż do obecnego wieku szklarstwo było rzemiosłem polegającym na doświadczeniu przekazywanym z pokolenia na pokolenie i na biegłości pracy ręcznej. Rozwój metod pracy postępował bardzo wolno.

Rozwój nauk technicznych, który towarzyszył w drugiej połowie XIX w. powstawaniu wielkiego przemysłu, dał podstawy do tworzenia technologii szklarskiej. Od początku zaś obecnego wieku następuje w szklarstwie gwałtowny rozwój mechanizacji, a ostatnio - automatyzacji. Technologia szkła stała się dyscypliną naukową, wypierającą tradycyjne sposoby wytwarzania szkła na rzecz naukowych metod pracy.

Historyczny rozwój technologii szkła

PRZED NASZĄ ERĄ:

- Około 4000 roku w Mezopotamii i Egipcie były już znane sposoby wytapiania szkła i wytwarzania wyrobów szklanych przez kształtowanie masy na rdzeniu glinianym.
- Około 1650 roku wytwarzanie wyrobów szklanych osiągnęło w Egipcie wysoki poziom. Nauczono się spajać szkła różnobarwne i zdobić tym sposobem wyroby szklane, kształtować za pomocą wyłaczania w formach, szlifować i rytować szkło.
- Około 30 roku wynaleziono sposób wydmuchiwania szkła za pomocą puszczeli. Rozpoczął się wyrób szkieł dmuchanych.

W NASZE ERZE:

- W I wieku wytwórczość szkła przeniosła się z Egiptu oraz Syrii do Rzymu, a następnie, wraz z rozszerzeniem wpływów Cesarstwa Rzymskiego, do Hiszpanii, Galii, Nadrenii i Brytanii.
- W VI ÷ VII wieku upadek Zachodniego Cesarstwa Rzymskiego spowodował zanik szklarstwa w Europie. Wytwórczość przeniosła się do Bizancjum i tu nastąpił rozkwit szklarstwa.
- W IX wieku powstał w Republice Weneckiej (na wyspie **Murano**) nowy ośrodek szklarstwa, którego rozwój wzmógł się w 1204 r. po upadku Bizancjum. Rozkwit szklarstwa trwał do XVII w.
- W 1090 roku niemiecki zakonnik **Teofil Presbyter** opisał w dziele pt. "**Schedula diversarum artium**" sposoby wytwarzania różnych szkieł.
- W 1330 roku zaczęto wyrabiać okrągłe szybki okienne roztaczane, oprawiane w ołowiane ramy. Tego rodzaju okna rozpowszechniły się w średniowieczu i stanowią swoisty rys ówczesnej architektury.
- W 1507 roku weneccjanin **Gallo** ulepszył sposób wyrobu luster szklanych. Wyrób luster rozwinął się w Wenecji, a następnie w Niemczech i Flandrii.
- W 1530 roku zakonnik Jerzy Agricola opisał w dziele pt. "**Dere metalica**" sposoby budowy pieców szklarskich i wytwarzania wyrobów szklanych.
- W 1600 roku zastosowano w Anglii wyrób szkła ołowiowego, które w X w. było już wyrabiane na ziemiach Polski i Rusi Kijowskiej.
- W 1612 roku Antonio Neri w dziele pt. "**L'Arte Vitraria**" opisał technikę wyrobu szkła.
- W 1635 roku w Anglii użyto po raz pierwszy do topienia masy szklanej węgla kamiennego zamiast drewna. Wynaleziono przy tym kryte donice chroniące topioną masę przed dymem z węgla.
- W 1670 roku **Schwanbardt z Norymbergii** wynalazł sposób wytrawiania szkła kwasem fluorowodorowym. Powstały szkła trawione i matowane.
- W 1679 roku Niemiec Jan Kunckiel wydał pracę pt. "**Ars vitraria experimentalis**", będącą zbiorem praktycznych wskazówek z technologii szkła.
- W 1680 roku **Kunckiel** wytopił czerwone szkło rubinowe, barwione złotem.

- W 1683 roku **Michał Müller** w Czechach wytopił po raz pierwszy szkło potasowo-wapienne, zwane "**kredowym**" albo "**czeskim kryształem**". Rozkwitające szklarstwo czeskie przejęło przodownictwo w świecie od upadającego szklarstwa weneckiego.
- W 1688 roku **Łukasz de Nehou** rozpoczął we Francji wyrób szkła płaskiego lanego i walcowanego.
- W 1750 roku **M. W. Łomonosow** podjął szereg prac badawczych nad syntezą szkieł barwnych. Były to pierwsze w szklarstwie prace doświadczalne prowadzone metodą naukową.
- W 1764 roku Rosjanin **K. G. Laksman** użył po raz pierwszy do produkcji szkła siarczanu sodowego (sulfatu) zamiast sody.
- W 1780 roku francuski chemik **J. Chaptal** wprowadził w skład szkła tlenek glinowy.
- W 1791 roku po raz pierwszy użyto w produkcji szkła sody sztucznej, produkowanej metodą Leblanca.
- W 1810 roku wynaleziono w Anglii kształtowanie szkła metodą wytłaczania urządzeniami mechanicznymi.
- W 1829 roku po raz pierwszy wprowadzono do szkła tlenek barowy.
- W 1832 roku Czech **Bedrzych Egermann** wynalazł sposób lazurowania szkła srebrem, a następnie miedzią.
- W 1846 roku **H. Bessemer** wynalazł sposób wytwarzania szkła płaskiego przez wylewanie między walce.
- W 1850 roku Fekentscher w. Zwickau skonstruował piec szklarski opalany gazem generatorowym z węgla brunatnego.
- W 1856 roku **Fryderyk Siemens** skonstruował regeneracyjny piec szklarski. Wynalazek ten zapoczątkował budowę nowych pieców, osiągających znacznie wyższą niż dotychczas temperaturę topienia masy szklanej.
- W 1868 roku **Siemens** zbudował pierwszą wannę zmianową. Wynalazek ten zrewolucjonizował technikę produkcji szkła.
- W 1873 roku wynaleziono pierwsze maszyny (półautomaty) do wydmuchiwania szkła z wytłaczanej bańki.
- W 1886 roku skonstruowano pierwszy półautomat do wydmuchiwania szkła.
- W 1891 roku po raz pierwszy zastosowano do barwienia szkła selen odkryty w 1817 r. przez Bercelesiusa.

- W 1899 roku **Michał Owens** skonstruował przyrząd do zasysania masy szklanej (**zasilacz ssący**).
- W 1903 roku **J. H. Lubers** wynalazł sposób ciągnięcia walców szklanych do wyrobu szkła okiennego i skonstruował urządzenie do ciągnięcia tych walców.
- W 1905 roku Belg **E. Fourcault** rozpoczął próby wytwarzania szkła płaskiego sposobem ciągnięcia masy szklanej z dyszy szamotowej.
- W 1905 roku **M. Owens** i **W. Bock** skonstruowali pierwszy automat do wydmuchiwania butelek.
- W 1912 roku **Kadow** zbudował i uruchomił automat do wydmuchiwania cienkościennych wyrobów szklanych, znany pod nazwą Westlake.
- W 1913 roku **Tucker** i **Reeves** zbudowali pierwszy zasilacz kroplowy.
- W 1914 roku **F. Danner** skonstruował i uruchomił maszynę do ciągnięcia rurek szklanych.
- W 1916 roku amerykański inżynier **Gregorius** wynalazł bezdyszowy sposób ciągnięcia szkła płaskiego, znany jako sposób Pittsburgh.
- W 1952 Sir Alastair Pilkington wynalazł technologię Float.

Potem już z roku na rok powstaje coraz więcej wynalazków. Ulepsza się urządzenia, narzędzia i metody pracy. Uczni wielu krajów badają właściwości szkła i opracowują coraz skuteczniejsze sposoby ich ulepszania. Dzięki tym zbiorowym wysiłkom wytwarza się coraz lepsze szkło. Równocześnie wyroby szklane stają się coraz tańsze, a zatem dostępne wszystkim ludziom, nie tylko możliwym i bogatym, jak to było przez kilkadziesiąt wieków.

Szklarstwo na ziemiach Polskich

Wytwarzanie szkła na ziemiach polskich ma tysiącletnią tradycję. Umiejętność ta mogła przedostać się na nasze tereny albo ze wschodu - z Bizancjum, przez Ruś Kijowską, albo z zachodu - z Nadrenii.

- W X wieku na ziemiach wchodzących w skład państwa polskiego istniała już huta szkła w Wolinie koło Szczecina. Stwierdzono też istnienie w XI, XII, XII

wieku hut szkła w Ostrówku k. Opola, Wrocławiu. Międzyrzeczu Wlkp., oraz dobrze rozwiniętej huty szkła w Kruszwicy nad jeziorem Gopłem, siedzibie pierwszych książąt polskich.

- W końcu XIII w. istniała huta szkła w Poznaniu, a na początku XIV w. huty na Dolnym Śląsku.
- W XV wieku przodującym ośrodkiem szklarstwa były huty położone w okolicy Krakowa.
- W XVI wieku istniało w Polsce około 30 hut szkła w woj. krakowskim i sandomierskim. Powstała również huta w okolicy Pabianic.
- W 1785 roku ukazała się pierwsza książka w języku polskim o technologii szkła pt. "Rozmowa o sztukach robienia szkła, palenia potasu..." Józefa Torzewskiego.
- W XVIII wieku istniało już wiele hut szkła rozmieszczonych w lesistych okolicach kraju. Szeroko zasłynęły w tych czasach huty Radziwiłłowskie w Urzeczcu i Nalibokach.

Wszystkie te dawne huty szkła zniknęły bez śladu w czasach rozbioru Polski. W okresie niewoli szklarstwo rozwinęło się stosunkowo dobrze tylko w zaborze rosyjskim. W drugiej połowie XIX w. w pobliżu zagłębia węglowego powstało wiele hut, w których do opalania pieców używano węgla kamiennego. Przed drugą wojną światową istniało w Polsce około 80 hut szkła, nie licząc hut na ziemiach utraconych (Dolny Śląsk).

W okresie tysiąclecia szklarstwa polskiego wykształciło się wielu biegłych w tej sztuce i cenionych powszechnie hutników-szklarzy. Jednak warunki polityczne i społeczne nie sprzyjały rozwojowi technologii i doskonaleniu metod produkcyjnych. Szklarstwo polskie było w przeważającej części rzemiosłem zacofanym. Przekształcenie szklarstwa w nowoczesny przemysł rozpoczęło się dopiero po wyzwoleniu kraju, tj. od roku 1945 r.

Obecnie polski przemysł szklarski rozwija się bardzo dynamicznie. Po wejściu do Polski wielu koncernów zagranicznych jak Pilkington, Saint – Gobain, Owens - Illinois i innych, jak i rozwój sektora prywatnego produkcji w szczególności szkła gospodarczego stosujemy do wytopu szkła wanny szklarskie o najlepszych rozwiązaniach konstrukcyjnych, z zastosowaniem mieszanego sposobu opalania jak

gazowo – elektryczne, wanny opalane gazem tlenowo – powietrznym, czy też elektryczne.

Stosujemy najnowsze metody wytwarzania szkła jak:

- metoda float – produkcja szkła płaskiego,
- metoda produkcji butelek cienkościennych tzw. press – blow,
- metoda produkcji szkła walcowanego,
- metody ręcznego formowania szkła i zdobienie sposobem hutniczym,
- metody rozwłókniania masy szklanej na włókna ciągłe i nieciągłe izolacyjne,
- metody wyciągania włókien światłowodowych,
- metody przetwarzania szkła: szyby zespolone, laminowane, hartowane, gięte, pokrywane powłokami, malowane, emaliowane.

Wraz z rozwojem technologii szkła rozwija się bardzo dynamicznie nauka o szkle.

W Katedrze Technologii Szkła i Powłok Amorficznych realizowane są następujące kierunki badań:

- Szkła specjalne na osnowie tlenków metali ciężkich z pierwiastkami ziem rzadkich,
- Nanomateriały oparte o szkloceramikę tlenkowo-fluorkową w matrycy glinowo-krzemianowej,
- Nanomateriały ze szkieł modelowych o mieszanej więźbie (SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 , Al_2O_3),
- Materiały szkliste krzemianowo-fosforanowe z dodatkiem modyfikatorów,
- Porowate szkła borokrzemianowe powstałe w wyniku separacji fazowej,
- Materiały szklanokrystaliczne otrzymane w procesie kierowanej krystalizacji z układów krzemianowo-litowo-borowo-cynkowo-magnezowych,
- Bioaktywne materiały szkliste i szklanokrystaliczne oraz szkła hybrydowe otrzymane metodą zol-żel,
- Powłoki szkliste absorpcyjne i emisyjne,

- Badania nad wykorzystaniem odpadów przemysłowych do wytwarzania szkielek i tworzyw szklanokrystalicznych
- Technologia wytwarzania szkła piankowego,
- Badania nad uszlachetnianiem powierzchni szkła,
- Badania nad przetworzeniem żużli wielkopieczowych jako substytut surowców szklarskich.

Katedra Technologii Szkła i Powłok Amorficznych świadczy usługi w zakresie następujących badań:

Analizy chemiczne szkielek przemysłowych i szkielek specjalnych obejmujące:

- analizę pierwiastków głównych w szklek gospodarczych oraz ołowiowo-barowych (SiO_2 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , PbO , BaO),
- analizę pierwiastków głównych w szklek gospodarczych oraz ołowiowo-barowych (SiO_2 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , PbO , BaO),
- analizę pierwiastków głównych w szklek technicznych i optycznych (SiO_2 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , B_2O_3 , P_2O_5),
- analizę pierwiastków akcesorycznych, występujących w małych stężeniach (TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO , Li_2O , SrO),
- analizę pierwiastków śladowych (Cd , Pb , Cu , Zn , Ni , Se , As , Ce , S i inne),
- analizę specyjną żelaza (Fe_2O_3 i FeO).

Analiza **głównych składników** prowadzona jest normowymi metodami klasycznymi:

- wagowymi (SiO_2),
- kompleksometrycznymi (CaO , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3),
-

oraz w przypadku oznaczenia tlenków metali alkalicznych metodami AAS, względnie ICP AES.

Bor oznaczany jest normową metodą potencjometryczną a fosfor metodą spektrofotometrii adsorpcyjnej.

Do oznaczania pierwiastków występujących w **małych i śladowych ilościach** wykorzystywanych jest szereg instrumentalnych metod analitycznych, takich jak:

- metoda ICP AES (między innymi do oznaczania Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Se, As, Mn, Cr, Li, Sr),
- metoda spektrofotometrii absorpcyjnej, metoda AAS i metody woltamperometryczne.
- małe ilości żelaza są równolegle oznaczane również metodami instrumentalnymi.
- badanie zakresu temperatur krystalizacji szkieł (metoda pieca gradientowego w zakresie temperatur 400-1500°C),
- pomiary współczynnika rozszerzalności cieplnej szkieł i materiałów ceramicznych,
- wyznaczanie temperatur transformacji i temperatur odprężania szkła,
- identyfikacja wad masy szklanej (wtrącenia, krystalizacja),
- badanie transmisji światła szkieł w zakresie: ultrafiolet, widzialna część widma, podczerwień,
- badania energetyczne szkieł,
- pomiar współczynnika załamania światła metodą refraktometryczną,
- pomiar gęstości szkła,
- pomiar mikrotwardości szkła,
- pomiar wytrzymałości szkła na zginanie,
- pomiar wytrzymałości szkła na uderzenie zginające (udarność),
- pomiar wytrzymałości szkła na ściskanie,
- obliczenia właściwości szkieł ze składu chemicznego na podstawie współczynników addytywności,
- pomiar odporności chemicznej szkła na działanie wody,
- modyfikacja powierzchni szkła - wymiana jonowa, nanoszenie warstw ochronnych hybrydowych krzemionkowych organiczno-nieorganicznych (krzemionka modyfikowana organicznie) metodą zol-żel,
- badanie powierzchni szkła - skład chemiczny, mikrostruktura.