

Klaasid

LOFY.02.018
Loeng 1
Jaak Kikas

Millest tuleb juttu?

1. Mis on klaas?
2. Klaasi ajaloost.
3. Klaas ja klaasid.
4. Klaasi(d)e omadused.
5. Kuidas klaase saadakse?
6. Milleks klaas(id) hea(d) on?
7. Pisut ka klaasiteadusest.

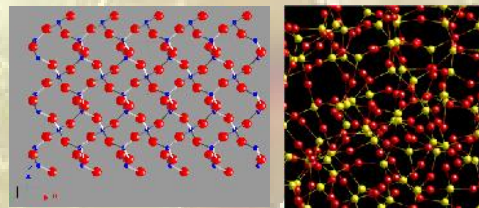
Mis on klaas?

Teaduslikus terminoloogias on **klaas** tänapäeval üldnimetus väga erineva keemilise koostisega **korrastamata molekulaarstruktuuriga** materjalidele, **vastandina kristallidele**. Sama keemilise koostisega aine võib esineda nii kristalli kui klaasina: näide – kvarts

Aga tavakeelne kristall on samuti klaas!
Kristallklaas – suure plüüsisalduse tõttu suure murdumisnäitajaga ja pehme (hõlpsalt graveeritav) klaas.

Klaasi (tavamõistes) krestomaatilised omadused – **haprus ja läbipaistvus** ei ole omased kaugeltki mitte kõikidele klaasidele (üldises tähenduses).

Kvarts – kristall ja klaas



DD

Looduslik kvartsklaas

Kvartsklaasi tekkeks on vajalik temperatuur ca. 1700° C (kristallilise kvartsi sulamistemperatuur) tekib maistes tingimustes looduslikult vaid vulkaanilise tegevuse (vulkaaniline klaas - **obsidiaan**), välgulöögi (**fulguriidid**) või meteoriidi langemise (**tektiidid**) tagajärjel.



Fulguriidid

D

Kvaliteettööriistu kiviajast



Obsidiaanist (vulkaaniline klaas, SiO_2) noad ja nooleotsad

Inimkond õppis klaasi kasutama enne kui valmistama!
On huvitav, et klaasi (obsidiaani) muistne kasutus tugines omadustel
– **habras, annab purunemisel tervete servadega kilde** –
mida klaasi tänapäevastes kasutustes tema puudusteks loetakse.

D

Salapäraseim kõikidest klaasidest ...



... Liibüa kõrbeklaas

Kõrge puhtusastmega (ca. 98%) looduslik kvartsklaas, leidub vaid piiratud (53 x 130 km) kõrbealal Lääne-Egiptuses. Leiukohta avastas Patrick A. Clayton 1932. Klaasi vanuseks hinnatakse 28 milj. aastat **ühel**. Levinuim tekkehüpootees – meteoriitne.



... Liibüa kõrbeklaasist skarabeus vaarao Tutanhmoni hauakambri

D

Kust kuuma saada?

Atsetüleenileek	–	3 100 °C
Päikese pind	–	5 500 °C
Elektrikaar	–	10 000 °C ja enam
Välgukanal	–	27 600 °C
Tuumaplahvatus	–	~10 000 000 °C
Päikese tuum	–	15 000 000 °C
NIF	–	50 000 000 °C
TOKAMAK	–	510 000 000 °C (1997)



Trinitiid

D

Klaasi sünd



Tegelikult ehk siiski pisut teisiti: ilmselt sai klaasisulatamine alguse keraamika glasuurimisest, varaseimad klaasileiud -Egiptusest pärit klaashelmed – arvatakse -olevat valmistatud umbes 2500 a. e. Kr.



3300 aasta vanused kiikkirjas "salainstruktsioonid" klaasi-valmistamiseks Mesopotaamiast

Sooda, potase ja lubjakivi lisandid alandavad kvartsiliva sulamistemperatuuri 1710 °C E 790 °C, tekkiv sulam on meile hästi tuntud klaas.

Tartu – Euroopa (antiik)klaasipealinn?



1987. aastal leiti Lossi tänava õppehoone aluse arheoloogilistel kaevamistel haruldane emailmaalingutega klaaspeeker. Selliseid 13. sajandi lõpu kuni 14. sajandi I poole maalingutega peekreid peetakse keskaja kõige haruldasemateks klaasnõudeks. Terviklikult on säilinud vaid mõned eksemplariid, enamasti tuntakse kaevamistelt saadud üksikkilde. Tartu on ühtlasi nende suurim leiukoht kogu maailmas, sest siit leiti vähemalt 12 peekri fragmente (8 anumat Lossi tänava kaevandist). Peekrite valmistamiskoht pole teada; varasema arvamus järgi maalliti neid Süürias ristsõdijate tellimusele, uuema hüpoteesina pakutakse Veneetsiat.

Ain Mäesalu <<http://www.history.ee>>

Veneetsia klaas Tartu Linnamuseumis



Fotod: Eero Heinloo

Eesti klaas: Meleski

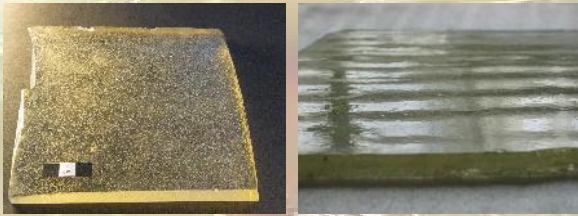


Kunagise hiilguse varemed ehk mis on järel Amelungide poolt 1792. a. asutatud klaasitööstusest.



Ville Drevingu Klaasimuseum

Meleski esimene klaas



D

Klaasid, klaasid, klaasid ...

Polümeerklaasid: ataktiline polüstürool
 kloriini lisandiga

Metallklaas – nidagi golfisõpradele!

Vulkaaniline klaas – obsidiaan (kvartsklaas)

oktaetüülpõrriini lisandiga (I. Renge)
 E aegruumiline holograafia

Sool-geel meetodil valmistatud orgaaniliste lisanditega kvartsklaas (I. Renge & J. Bitova)

Pooljuhtklaasid: halkogeniidklaasid

Ohututeks kildudeks purunev karastatud klaas (Baltiklaas, Tartu)

As₂S₃ (J. Tverjanovich, Peterburi Ülikool)

... ja veel molekulaarklaasid (nt. o-terfenüül),ioonklaasid jpt.

Anorgaanilised klaasid

Oksiidklaasid:

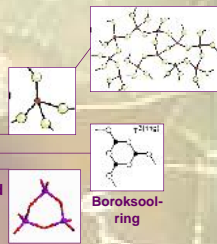
- silikaatklaasid (SiO₂)
- boraatklaasid (B₂O₃)
- fosfaatklaasid (P₂O₅)

Halogeniidklaasid: fluoriidklaasid

- Bef₂
- nt. FeF₃ - MnF₂ - PbF₂

Kalkogeniidklaasid

- S, Se, Te, S_x, Se_{1-x}
- As₂Se₃, P₂Se
- SiSe₂, GeS₂
- B₂S₃, In_xSe_{1-x}
- MoSe₃, WS₃, Ag₂S-GeS₂



Silikaatklaasid (koostis kaalu%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MgO	CaO	PbO	Na ₂ O	K ₂ O	
1	72,8	0,7		3,6	8,8		13,8		tahvelklaas
2	72,0	1,3		3,5	8,2		14,3		pudeliklaas
3	71,5	2,0		2,8	6,5		15,5	1,0	el.- pirnide kolvid
4	56,0					29,0	2,0	13,0	kristallklaas
5	80,8	2,2	12,0	0,3	0,3		4,2	0,6	kuumuskindel
6	67,5	2,5	21,7				3,2	4,2	sobitatud soojuspaisumine
7	75,5	2,6	16,0				3,7	1,7	sobitatud soojuspaisumine (W)

Miks klaas läbi paistab?



Optiline (läbipaistev) sodalitiikeraamika – see ei ole klaas!

D

Optiline klaas

Olulised on struktuurne homogeensus, sisepingete puudumine ja väike kromaatiline aberatsioon



Abbe arv $\epsilon_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$ – mida suurem see on, seda väiksem on kromaatiline aberatsioon
 D - 587.6nm, C - 486.1nm, F - 656.3nm

Kõrge Abbe arvuga (üle 95) patenteeritud fosfaat-fluoriidklaasid: "Tarbeklaas", Rein Leidtorp

D

Klaasi homogeensus

Christianseni filter

MURDUMISNÄITAJA

LAINEPÄIKKUS

T₁ < T₂ < T₃ < T₄

D

Mis klaasile värvuse annab?

Raud

Kroom

Koobalt

Vask

D

Uranüülklaas

Kahjas-kollaka värvuse annavad uranüülklaasile (i.k. vaselin glas) uraani sisaldavad uranüülioonid (UO₂)²⁺

Uranüülklaasi erkroheline luminesents ilmneb UV valgusega kiirtamisel

D

Uranüülklaas – kas ohtlik?

Uranüülklaasis sisalduva U-235 ja U-238 ning viimase tütaruümade lagunemise tõttu on klaas mõneti radioaktiivne, antud näidise korral on see tuvastatav vaid tundlike mõõteriistadega ja jääb foonikiirguse tasemele.

Spekter: K. & E. Realo, TÜFI

Rubiinklaas: antiikne nanotehnoloogia

Klaasile annavad punase värvuse kolloidse kulla osakesed. Efekti mikroskoopiliseks põhjuseks on nn. pinnaplasmonid - kulla juhtivuselektronide "gaasi" võnkumised osakeste pindkihis. Pinnaplasmonite sägedus sõltub tugevalt kullaosakeste suuruselt ja ilmneb kullakolloidide spektrites karakterse neeldumiribana piirkonnas 500 ... 600 nm. Rubiinklaasi osati valmistada juba antiikajal. Vahepeal tema valmistamise meetod unustati, leiutati aga uuesti 1679. a. Johann Kunckel von Löwensterni poolt, kes sulatas klaasimassi nn. Cassiuse purpurit (kullakolloid tina(IV)hüdrosiid geelis).

D

Korundklaas

Kuigi katseid klaasi valmistamiseks alumiiniumoksiidi baasil on tehtud juba ammu, õnnestus see alles üsna hiljuti (A Rosenflanz et al. 2004 Nature 430 761). Alumiisel fotol Al₂O₃-klaaside näidised: kaks vasakpoolset – puhtad, kolm parempoolset – erinevate haruldaste muldmetallidega legeeritud.

Kaalutu klaasisulatus




Elektrostaatiline levitaator ... ja temas sulatatud REA klaas

Kuidas klaasi saadakse?

- > Vedelike (sulamite) jahutamine
- > Sool-geel protsess (hüdrolüüs, kondensatsioon ja kuivatamine)
- > Polümerisatsioon
- > Lahusti aurustamine
- > Sadestus aurufaasist külmale pinnale
- > Rõhu mõjul amorfiseerumine
- > Kiirguse mõjul amorfiseerumine (ioonpommitus)

Metallklaas – midagi golfisõpradele


Metallklaas on kristalse struktuurita (amorfne) metallide (nt. Zr-Ti-Ni-Cu-Be - Liquidmetal®) sulam, mis saadakse kiirel jahutamisel. Sellises materjalis on energia-kaod pörkel väga väikesed.





D

Klaasi sündist: sool-geel protsess



Sool-geel meetodil valmistatud orgaaniliste lisanditega kvartsklaas.

$$\equiv \text{Si} - \text{OR} + \text{H} - \text{OH} \rightarrow \equiv \text{Si} - \text{OH} + \text{ROH}, \text{ R} = \text{CH}_3 \text{ või } \text{C}_2\text{H}_5$$

$$\equiv \text{Si} - \text{OH} + \text{HO} - \text{Si} \equiv \rightarrow \equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv + \text{H}_2\text{O}$$

$$\equiv \text{Si} - \text{OH} + \text{RO} - \text{Si} \equiv \rightarrow \equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv + \text{ROH}$$

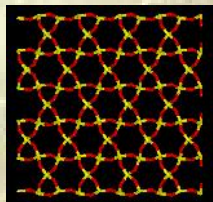
D

... aerogeel - kerge kui õhk ...

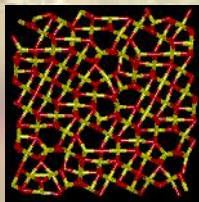
Aerogeel on ultrapoorne kvartsklaas, mille pooride läbimõõt on mõnest kuni mõnekümne nanomeetri. Nende tihedus võib olla vaid mõni tuhandik grammi / kuupsentimeetris, st. vaid mõned korrad suurem õhu tihedusest. Aerogeeli valmistamise esimesel etapil saadakse sültjas lähtematerjal, mis seejärel erimeetoditega kuivatatakse vältimaks pooride kokkuvarisemist.



Rõhu mõjul amorfiseerumine



Kristalne α -kvarts ...



... muutub rõhkudel üle 21,5 GPa (215 000 atm) amorfseks

See 1980te aastate lõpus avastatud nähtus oli seda üllatavam, et vedelikud rõhu kasvades reeglina kristalliseeruvad

D

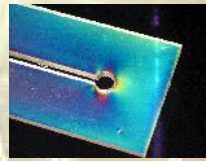
Merevaik: looduslik polümeerklaas



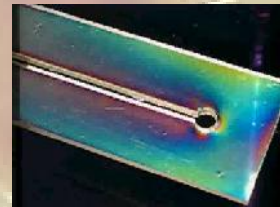
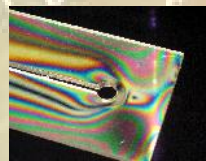
Merevaik on taimset päritolu amorfne polümeerse ehitusega orgaaniline mineraal. Tekkinud mitut liiki muistsete puude (Läänemere piirkonnas peamiselt helmemänni, Pinus succinifera) tardenud vaigust, üldiselt varieeruva koostisega, empiiriline keemiline valem $C_{10}H_{16}O$.

D

Sisepinged klaasides - fotoelastsus

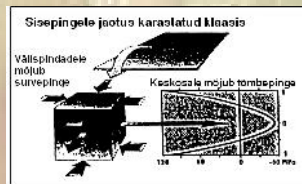


Fotoelastsus: mehhaaniliste pingete poolt indutseeritud optilise kaksikmurdamise abil saab polaroidide vahel visualiseerida mehhaaniliste pingete jaotust. Vasakul ülal - deformeerimata detail, all deformeeritud.



D

Sisepinged karastatud klaasis



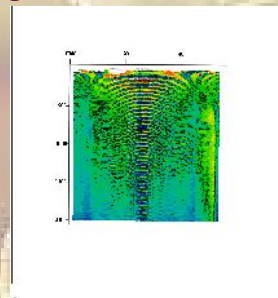
Karastuspingete ebahühtlus klaastahvlis

Sisepinged karastatud klaasis: hajunud valguse meetod



GlasStress Ltd.

kompaktna hajunud valguse polariskoop jääkpingete määramiseks karastatud klaasi tahvlites SCALP-02



Prints Ruperti tilgad



Sulaklaasi tilkade kiirel jahutamisel vees saadud karastatud klaasi piisad. Taluvad haamrilööki, purunevad aga väikesteks kildudeks "saba" äramurdmisel. 17. saj. Baieri klaasimeistrite leidusest vaimustus Baieri prints Rupert, kes tutvustas seda ka Inglise kuninga õukonnas.

Klaas, mis tunneb magnetvälja



Suure Verdet' faktoriga (-95.7 rad/T·m 632.8 nm) magneto-optiline klaas

Kas klaas voolab?



Brasillia teadlane Edgar Zanotto arvutab välja, et tuntuud müüt keskaegsete kirikuakende alt paksematest klaasidest kui klaasi voolamise tõestusest ei saa olla tõene – vaadeldava suurusega efektide tekkeks peaks aega kuluma märksa rohkem kui meie Universumi eluiga. Vana akn klaasi ebahühtlast paksust seletatakse tehnoloogiliste põhjustega.

Kui klaas puruneb ...



"Kolme R-i reegel": Radial, Reverse, Rectangular

D

Pinnakatted

Muudavad klaasi optilisi omadusi (interferentskatted), elektrijuhtivust (ITO), määrgamist, katalüütilisi omadusi (SGG Bioclean)



Vaakuuaurustatud alumiiniumkile klaasi pinnal

TÜ Füüsika Instituudis
 •vaakuuaurustus
 •laserablatsioon
 •aatomkihtsadestus

D

Valgus juhtmes

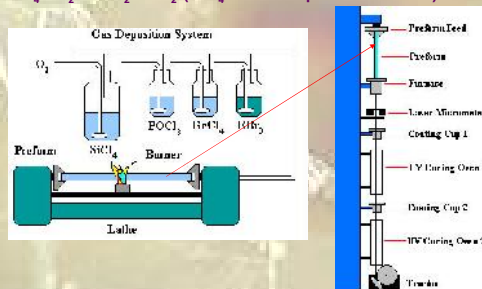


Üliiläbipaistvatest materjalidest optilised fiibrid on saanud tänase infomaailma magistraalteedeks (kaod 0,2 dB/km 1,5 - m juures).

D

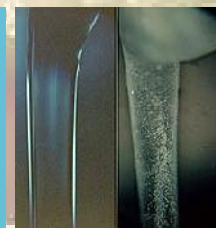
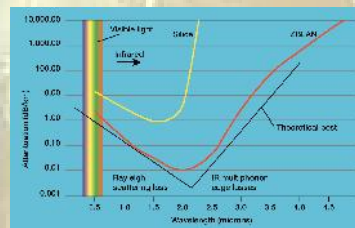
Kuidas valmib optiline fiiber?

Looduslikku kvartsliaiva on raske puhastada optiliste fiibrite jaoks vajaliku puhtusastmeni. Vajalik puhtuaste saavutatakse kvartsklaasi keemilisel sünteesil lähteainetest, mida on hõlpsam puhastada: $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2$ (SiCl_4 on toatemperatuuril vedelik)



Fiibrid kosmosest?

ZBLAN = fluoriidklaas Zr, Ba, La, Al, Na, fluoriidide baasil



Kaod kvarts- ja ZBLAN-fiibrites sõltuvalt lainepikkusest

"Madal-g" (vasakul) ja "normaal-g" ZBLAN-fiibrid

TV-kivi



Loodus jälle inimesest ette jõudnud –
fiibermineraal uleksiit (TV – kivi)
edastab kujutist samal viisil ...

... kui meditsiinis kasutav
fiiberendoskoop.

D

Gradientläätis



Murdumisnäitaja radiaalse gradiendiga tasaparalleelsete otspindadega
klaassilinder toimib suurendusklaasina, vajalikku gradienti saab tekitada nt
ioonvahetusega (vrld. klaasi keemiline karastamine).

D

Teleskoobid



Subaru IR teleskoobi
(Mauna Kea, Hawaii)
8,3 m reflektor
on valmistatud üliväikese
soojuspaismisega klaasist.
Tema valamiseks kulus
3 aastat, poleerimiseks veel 4



Gemini North
8 m peegelteleskoobi
(Mauna Kea, Hawaii)
peegli toorik
(Corning ULE
Ti-kvartsklaas)



... aga tulevase Herscheli
kosmoseteleskoobi
(3,5 m reflektor)
peegel on valmistatud
hoopis
ränikarbiidkeraamikast

Peegelteleskoopide jaoks on
oluline materjali töödeldavus ja
dimensionaalne stabiilsus.

D

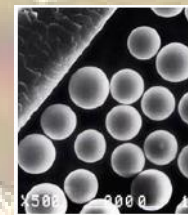
Klaaskuulid:

kaitsjad

... ja ravijad



Klaaskuulid teemärgistuseks



TheraSphere®
- ütrium 90
klaasmikrosfäärid
maksakasvajate
kiiritusraviks

D

Bioaktiivne klaas



AbMinCranio™ plaat
on valmistatud kaltsiumi-
ja fosfaadirrikast
bioaktiivsest klaasist
(SiO₂ 53.0%; Na₂O 23.0%;
CaO 20.0%; P₂O₅ 4.0%)



... on kasutatav koljumurdude
kirurgilises ravis, toetab
luukoe taasteket, imendub
aastatega

Tootja: Vivoxid Ltd, Turu, Soome

D

Klaas muudab värvi: fotokroomne klaas



Isetumenev prilliklaas enne ...

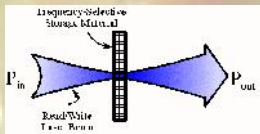
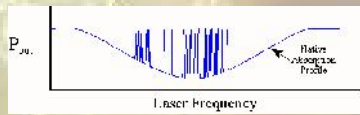


... ja pärast osalist valgustamist.

D

Spektraalsälgamine: mis ja milleks?

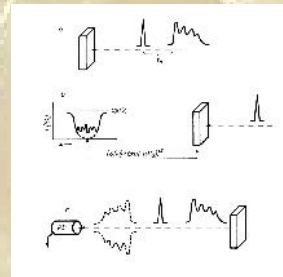
A.A.Gorokhovskii, R.K.Kaarli, L.A.Rebane, JETP Lett. 20(1974)216



Spektraalsälgatavad materjalid: polüstrürooklaas, millesse on viidud valgustundlike lisandeid.

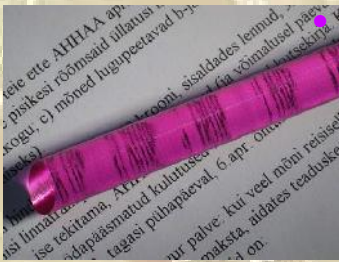
D

Aeg-ruumiline holograafia



P.Saari, R.Kaarli, A.Rebane, J. Opt. Soc. Am. B 3 (1986) 527

Esimene laser Eestis



1970. aastate algul Tartu Füüsika Instituudis tootatud rubiinlaseri aktivelement

D

Juhitav termotuumasüntees

Põhivariandid: plasma magnetvangistus (TOKAMAK, induktiivne kuumutus) laserkompressioon (National Ignition Facility, Livermore, USA)



Neodüümiga aktiveeritud fosfaatklaasist laservõimendid, kokku sisaldab NIF 3072 taolist klaastahvli mõõtmetega 80x45x4 cm ja kaaluga umbes 40 kg.

Aerogeelid on ...



... paarisentimeetrisel kihis hästi läbipaistavad ...



... ja väga head soojusisolaatorid.

Sooja vastu



USA kosmosesüstikute soojuskaitseplaadid, mille purunemine hukutas süstiklaev Columbia 1. veebruaril 2003. a. ...

... on valmistatud kokkupaagutatud kvartsklaasfiibrtest

D

"The deepest and most interesting unsolved problem in solid state theory is the theory of the nature of glass and the glass transition"
P. W. Anderson, Science 267 (1995) 1615.

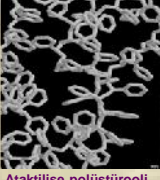
Klaaside füüsika: põhiprobleemid

- Vedelik- klaas üleminek
- Klaaside madaltemperatuurused omadused
- Klaaside struktuur-dünaamilised mudelid



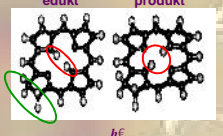
Rõhu mõju polümeerklaasile: objekt

Uuritud süsteem: polüstüroolklaas kloriini lisandiga (kile saadud madalamolekulaarse lahusti väljaauramisega)

CC1=CC=CC=C1C


Ataktiise polüstürooli ahelmolekul

Kloriini edukt produkt



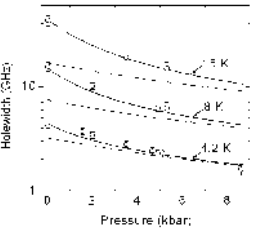
$h\epsilon$
E
0.635 nm
 ΔE
 $h\epsilon, kT$
0.585 nm

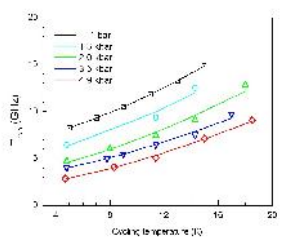
Rõhu mõju polümeerklaasile: tehnika



- Kolmeastmelise He-kompressori abil on **rohurakus** (objektikambri siseläbimõõt 12 mm) saavutatavad rõhud kuni 8 kbar.
- Rõhurakk on He-krüostaadis jahutatav temperatuurini 2 K.
- Spektraalsäikamiseks on kasutatav ühesageduslik skaneeritav ringlaser joonelaiusega 1 MHz.


Rõhu mõju polümeerklaasile: tulemused







Klaas kui mudel

Ja needki on klaasid: kolloidklaasid, spinnklaasid, vorteksklaasid, orbitaalklaasid, ...



"Klaas" on tänapäeval teaduses saanud üldmõisteks, tähistamaks kõiki struktuure, mida iseloomustab neid moodustavate elementide paigutus ja liikumine, mis on mingis mõttes analoogne aatomite-molekulide paigutusele "tõelistes" (struktuursetes) klaasides.

Dosmeetrilised plastid

Radioaktiivne kiirgus lõhub plasti struktuuri, taolised jäljed tehakse nähtavaks keemilise söövitamisega, nende tihedus mõõdab kiirguse doosi (või kiiritusaega, kui kiirguse intensiivsus on konstantne). Sama plasti (polüallüül-diglikool-karbonaadist polümeervaik, CR-39) kasutatakse laialdaselt prilliläätsede valmistamiseks.

