

UNIVERZITET U BEOGRADU

TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Sonja V. Smiljanić

**KRISTALIZACIONE KARAKTERISTIKE I  
SINTERABILNOST PRAHOVA  
LANTAN-STRONCIJUM-BORATNIH  
STAKALA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2017.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Sonja V. Smiljanić

CRYSTALLIZATION AND SINTERABILITY  
OF LANTHANUM-STRONTIUM-BORATE  
GLASS POWDERS

Doctoral dissertation

Belgrade, 2017.

Mentor:

Dr Snežana Grujić, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr Rada Petrović, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Jelena Miladinović, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Srđan Matijašević, naučni saradnik

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina

Datum odbrane doktorske disertacije:

## *Zahvalnica*

*Koristim ovu priliku da izrazim veliku zahvalnost mentoru, prof. dr Snežani Grujić, pre svega na ukazanom poverenju, pomoći i posvećenosti tokom izrade disertacije.*

*Zahvaljujem se prof. dr Radi Petrović i prof. dr Jeleni Miladinović na korisnim sugestijama i diskusijama koje su disertaciju učinile boljom.*

*Takođe, želim da se zahvalim dr Srđanu Matijaševiću, naučnom saradniku, na savetima i smernicama.*

*Eksperimentalni deo ove disertacije urađen je na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu i u Centru za neorganske tehnologije, Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, tako da želim da se zahvalim svim kolegama koji su mi pomogli tokom rada. Posebno kolegini i prijatelju dr Anđeliki Bjelajac se zahvaljujem na svakodnevnoj podršci i pomoći.*

*Prof. dr Jeleni Rogan sa TMF se zahvaljujem na DSC analizama, dr Jovici Stojanoviću sa ITNMS se zahvaljujem na XRD analizama.*

*Prof. dr Aleksandru Karamanovu, sa Instituta za Fizičku Hemiju, Bugarska Akademija Nauka (Institute of Physical Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences) se zahvaljujem na kooperativnosti tokom rada i svim dragocenim sugestijama.*

*Na kraju, veliko hvala porodici na strpljenju, podršci, osloncu i razumevanju. Suprugu Milutinu i sinu Matiji se posebno zahvaljujem na motivaciji, inspiraciji i "vetru u leđa".*

*Za mog tatu...*

## IZVOD

Predmet ove doktorske disertacije je ispitivanje kristalizacionog ponašanja i sinterabilnosti boratnih stakala iz sistema  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-B}_2\text{O}_3$ , o čemu postoji ograničen broj podataka u literaturi.

Preliminarna ispitivanja su obuhvatala dobijanje 4 različita sastava ovog sistema, tako što se sadržaj lantana povećavao na račun stroncijuma, dok je sadržaj bora bio konstantan:  $5,7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 22,9\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$ ;  $9,5\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 19,1\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$ ;  $14,3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 14,3\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$  i  $19,1\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9,5\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$ . Ispitivana su fizička i strukturna svojstva kao i kristalizacione karakteristike i sinterabilnost. Kristalizaciono ponašanje stakala praćeno je diferencijalnom termijskom analizom (DTA), rendgenskom difrakcijom praha (XRD), transmisionim i skenirajućim elektronskim mikroskopima (TEM i SEM), dok je sinterabilnost prahova praćena primenom termomikroskopa (TM) i DTA. Rendgenskom difrakcijom praha identifikovane su faze nastale tokom toplotne obrade, odnosno nakon kristalizacije, dok je mehanizam kristalizacije, kao i mikrostruktura stakla nakon toplotne obrade ispitivana SEM-om.

Rezultati početnih ispitivanja ukazali su da staklo  $14,3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 14,3\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$  pokazuje niz specifičnosti u pogledu kristalizacionih karakteristika, kao i sinterabilnosti. Na osnovu rezultata XRD, TEM i SEM analize utvrđen je površinski mehanizam rasta kristalne faze koja je istog sastava kao i staklo (polimorfna kristalizacija). Za ovu fazu u literaturi ne postoje podaci, tako da su na osnovu TEM i XRD analize dobijeni podaci za jediničnu ćeliju.

U cilju dobijanja što boljih rezultata sinterovanja pripremljen je prah stakla izuzetno malih veličina čestica. Proces sinterovanja, odnosno, sinter-kristalizacije praćen je korišćenjem DTA, TM i optičkog dilatometra. Ispitivan je uticaj temperature sinterovanja, kao i brzine zagrevanja do izabrane temperature sinterovanja na efikasnost sinterovanja. Step denzifikacije, uzoraka je određen merenjem poroznosti nakon toplotne obrade. Za identifikaciju faza koje su nastale u sinterovanim uzorcima korišćena je XRD tehnika. Sinterovani uzorci su analizirani skenirajućim elektronskim mikroskopom, primenom

detektora sekundarnih elektrona, SE, i povratno rasejanih elektrona, BSE, da bi se stekao uvid u poroznost i u mikrostrukturu nastale staklo-keramike.

Ključne reči: boratna stakla, kristalizacija, sinterovanje, sinter-kristalizacija, staklo-keramika.

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

UDK broj: 666.1.038

## ABSTRACT

The subject of this doctoral thesis is the study of the crystallization behavior and the sinterability of the borate glasses system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ . In literature there are limited data from the crystallization characteristics and sinterability of these glasses. Preliminary goal of this study was to investigate 4 different composition of the system, in which the content lanthanum of was increased at the expense of the strontium, while the boron content remained unchanged:  $5,7\text{La}_2\text{O}_3\cdot 22,9\text{SrO}\cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$ ;  $9,5\text{La}_2\text{O}_3\cdot 19,1\text{SrO}\cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$ ;  $14,3\text{La}_2\text{O}_3\cdot 14,3\text{SrO}\cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$  and  $19,1\text{La}_2\text{O}_3\cdot 9,5\text{SrO}\cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$ . Physical and the structural properties as well as the crystallization characteristics and sinterability of glasses were investigated. Crystallization behavior was studied by the differentially thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), transmission and scanning electron microscopy (TEM and SEM), while the sinterability by the hot stage microscopy (HSM) and DTA. For the identification of the crystalline phases after thermal treatment (after the crystallization) XRD was used. Mechanism of the crystallization and the resulting phase microstructure were observed by SEM. The results of the preliminary investigations revealed that the glass  $14,3\text{La}_2\text{O}_3\cdot 14,3\text{SrO}\cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$  shows the specific crystallization and sinterability characteristics. Based on XRD, TEM and SEM results the surface crystallization mechanism was detected, where the obtained crystalline phase was of the same composition as the initial glass (polymorphic crystallization). In the literature there are no data for this crystalline phase, so XRD and TEM were used for the determination of the unit cell parameters.

In order to obtain the best possible sintering results, the glass powder of extremely small particles (nanoparticles) was prepared. The sintering process was followed by the DTA, HSM and the contactless optical dilatometer. The effects of the sintering temperature, as well as the heating rate up to sintering temperatures, on the sintering efficiency were investigated. The quality of sintering, densification of the samples, was evaluated by the measuring the porosity of samples after the thermal treatment. XRD was used to determine the composition of the phase resulting from sintering. The sintered samples were analysed

by SEM, equipped with secondary electron (SE) and backscattered electron detectors (BSE), to gain insight in the porosity and the microstructure of the obtained glass-ceramic.

Keywords: borate glass, crystallization, sintering, sinter-crystallization, glass-ceramics.

Scientific Field: Technological engineering

Field of Academic Expertise: Chemical engineering

UDC number: 666.1.038



## Sadržaj

<b>UVOD</b>	<b>1</b>
<b>TEORIJSKI DEO</b>	<b>3</b>
<b>1. STAKLASTO STANJE</b>	<b>3</b>
<b>2. USLOVI OBRAZOVANJA STAKLA</b>	<b>6</b>
<b>2.1. Strukturne teorije formiranja stakla</b>	<b>6</b>
<b>2.2. Kinetička teorija formiranja stakla</b>	<b>7</b>
2.2.1. Nukleacija	8
2.2.1.1. Homogena nukleacija	9
2.2.1.2. Heterogena nukleacija	15
2.2.2. Rast kristala u staklu	17
2.2.3. Dijagram temperatura-vreme-transformacija	20
<b>3. KRISTALIZACIJA STAKLA</b>	<b>22</b>
<b>3.1. Eksperimentalno ispitivanje kristalizacionog ponašanja stakla</b>	<b>25</b>
3.1.1. Izotemska kristalizacija stakla	26
3.1.2. Neizotemska kristalizacija stakla	27
3.1.2.1. Neizotermiski modeli za određivanje kinetičkih parametara kristalizacije stakla	28
3.1.2.2. Neizotermisko određivanje oblasti nukleacije stakla i temperature maksimalne brzine nukleacije	31
3.1.2.3. Neizotermisko određivanje mehanizma kristalizacije stakala	34
<b>4. SINTEROVANJE PRAHA STAKLA</b>	<b>35</b>
<b>4.1. Viskozno sinterovanje</b>	<b>35</b>
4.1.1. Frenkelov (Frenkel) model	36
4.1.2. Mekenzijev (Mackenzie) i Šatlwortov (Shuttleworth) model	38
4.1.3. Šererov (Scherer) cilindrični model	39
4.1.4. Model klastera	41
4.1.4.1. Izotermisko sinterovanje i kristalizacija	42
4.1.4.2. Neizotermisko sinterovanje sa kristalizacijom	42
<b>5. BORATNA STAKLA</b>	<b>43</b>
<b>5.1. Struktura boratnih stakala</b>	<b>43</b>
<b>5.2. Alkalno-boratna stakla</b>	<b>44</b>
<b>5.3. Primena boratnih stakala</b>	<b>46</b>
<b>5.3. Kristalizacija boratnih stakla</b>	<b>48</b>
<b>5.4. Sinterabilnost boratnih stakala</b>	<b>49</b>

<b>EKSPERIMENTALNI DEO</b>	<b>52</b>
<b>6. IZBOR SASTAVA STAKALA ZA ISPITIVANJE I PLAN VOĐENJA EKSPERIMENATA</b>	<b>52</b>
6.1. Eksperimenti dobijanja stakala izabranih sastava	53
6.2. Karakterizacija stakala	55
6.2.1. Strukturne karakteristike stakala	55
6.2.2. Kristalizacione karakteristike stakala	56
6.2.3. Ispitivanje sinterabilnosti prahova stakla	58
6.3. Kristalizacione karakteristike $14,3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 14,3\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$ stakla	58
6.3.1. Kristalizacija $14,3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 14,3\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$ stakla pri neizotermnim uslovima	58
6.3.2. Kristalizacija $14,3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 14,3\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$ stakla pri izotermnim uslovima	60
6.4. Sinterabilnost praha stakla $14,3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 14,3\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$	62
6.4.1. Sinterovanje praha stakla $14,3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 14,3\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$	62
6.4.2. XRD i SEM analiza sinterovanih uzoraka	64
<b>OBRADA REZULTATA I DISKUSIJA</b>	<b>65</b>
7.1. Rezultati ispitivanja karakterizacije stakala	65
7.1.1. Struktura stakala	65
7.1.2. Kristalizacione karakteristike stakala	68
7.1.3. Analiza rezultata ispitivanja sinterabilnosti prahova stakla	75
7.1.3.1. Uporedna DTA i TM analiza	79
7.2. Rezultati ispitivanja neizotemske kristalizacije stakla $14,3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 14,3\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$	82
7.3. Rezultati ispitivanja izotemske kristalizacije stakla $14,3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 14,3\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$	88
<b>7.4. REZULTATI ISPITIVANJA SINTERABILNOSTI</b>	<b>96</b>
7.4.1. Rezultati ispitivanja sinterovanja stakla $14,3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 14,3\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$	96
7.4.2. XRD i SEM analiza rezultata sinterovanih uzoraka	105
<b>ZAKLJUČAK</b>	<b>119</b>
<b>LITERATURA</b>	<b>122</b>
<b>SPISAK PRIMENJENIH SIMBOLA</b>	<b>134</b>
<b>BIOGRAFIJA AUTORA</b>	<b>138</b>

## Uvod

Boratna stakla su predmet brojnih savremenih istraživanja, jer nalaze široku primenu u oblastima optike i elektronike. Alkalno (zemnoalkalno) - boratna stakla su naročito interesantna zbog pojave „boratne anomalije“, tj. neočekivane promene svojstava pri uvođenju alkalnog-oksida.

Za dobijanje stakla bez greške, ili dobijanje staklo-keramičkog materijala specifičnih svojstava, neophodno je poznavanje kristalizacionih karakteristika stakla, što podrazumeva poznavanje mehanizma kristalizacije, temperaturske oblasti nukleacije i rasta kristala. Poznavanje ovih karakteristika omogućava dobijanje stakla bez greške, odnosno dobijanje staklo-keramičkog materijala kontrolisanom kristalizacijom.

Staklo-keramika je delimično iskristalisani materijal dobijen kontrolisanom kristalizacijom stakla. Dobijanje kvalitetnog osnovnog stakla je važan korak u dobijanju staklo-keramičkog materijala. Izbor sastava polaznog stakla zasniva se na poznavanju kristalizacionog ponašanja stakla i izboru odgovarajućeg nukleatora. Dobijeno staklo se toplotno obrađuje pri uslovima koji su izabrani na osnovu poznavanja kristalizacionih karakteristika stakla. Tokom toplotne obrade dolazi do nastanka kristalne faze koja uslovljava poboljšane toplotne, hemijske, optičke, električne ili mehaničke osobine u odnosu na polazno staklo. Pri kristalizaciji stakla dolazi do izdvajanja određenih faza i nastajanja specifičnih mikrostruktura koje uslovljavaju željena svojstva. Izdvajanje određenih faza, njihov fazni sastav i mikrostruktura, prema tome, ne zavise samo od izabranog sastava stakla, već i od uslova toplotne obrade. Jedna od značajnih prednosti staklo-keramike je upravo u mogućnosti formiranja različitih mikrostruktura u zavisnosti od toplotne obrade i sastava stakla.

Drugi način dobijanja staklo-keramike je sinterovanje praha stakla. S obzirom da se pri zagrevanju praha stakla, najčešće, procesi densifikacije i kristalizacije odvijaju u istom temperaturskom intervalu ovaj način sinterovanja se naziva sinter-kristalizacija. Pri sinterovanju praha stakla moguće je dobiti dobro sinterovan ili porozan staklasti materijal ili dobro sinterovani ili porozni staklo-keramički materijal (u slučaju kada tokom toplotne obrade dolazi do značajne kristalizacije). Tokom sinter-kristalizacije nije potrebno dodavati nukleator, s obzirom da površine čestica stakla predstavljaju centre nukleacije. Proces sinterovanja praha stakla se primenjuje upravo kada staklo površinski kristališe ili kad se

javlja potreba za pravljenjem kompleksnih oblika staklo-keramičkih materijala. Međutim, ukoliko je površinska nukleacije brza doći će do rasta kristala pre potpunog sinterovanja. Zbog toga je u cilju dobijanja dobro sinterovanog stakla-keramičkog proizvoda važno poznavanje kristalizacionih karakteristika i sinterabilnosti prahova stakla.

Predmet ovog istraživanja je sinteza stakala sistema  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-B}_2\text{O}_3$  i ispitivanje uticaja sadržaja lantana i stroncijuma na procese kristalizacije i sinterabilnost stakala.

Lantan-boratna staklo-keramika se primenjuje u optoelektronici, kao nelinearni optički materijali, laseri, a dodatak lantanida zemnoalkalno-boratnim staklima povećava optičku i hemijsku otpornost. Lantan-alkalno-boratna stakla pokazuju veću postojanost i veću temperaturu transformacije, te se primenjuju i kao hermetički materijali.

Cilj ovog rada je određivanje uticaja sadržaja lantana i stroncijuma na kristalizacione karakteristike i sinterabilnost prahova lantan-stroncijum-boratnih stakala. Na osnovu rezultata izvedena su detaljna ispitivanja: mehanizma kristalizacije, brzine rasta kristala i njene temperaturske zavisnosti, kao i procesa sinter-kristalizacije stakla najboljih karakteristika. Ukupni rezultati su omogućili određivanje uticaja toplotne obrade na mikrostrukturu staklo-keramike dobijene kontrolisanom kristalizacijom i uticaja uslova sinterovanja na mikrostrukturu staklo-keramike dobijene sinter-kristalizacijom.

## Teorijski deo

### 1. Staklasto stanje

Proizvodnja stakla poznata je hiljadama godina, još su pećinski ljudi koristili prirodno vulkansko staklo za izradu oruđa i oružja. U starom Egiptu staklo je smatrano dragocnim materijalom. Proizvodnja stakla se razvijala sa napretkom tehnologije i potrebama čoveka za novim materijalima. Najvažnija primena stakla prikazana je u tabeli 1.

Tabela 1. Najvažnija primena stakla [1]

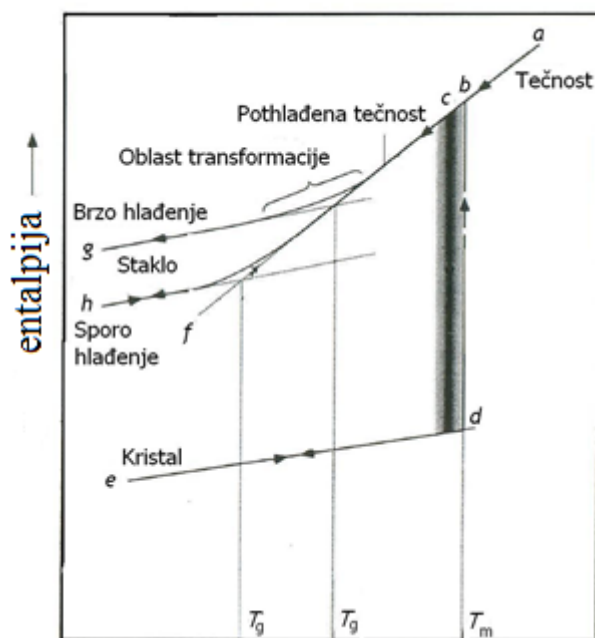
Staklo	Primena
Natrijum-kalcijum-silikatna	Staklarska industrija, staklena ambalaža
Borosilikatna	Laboratorijsko staklo, farmacija
Alumosilikatna	Vlakna za ojačanje
Olovno-silikatna	Kristal staklo, zaštitni paneli
Silikatna	Optička vlakna
Halkogenidna	IC optika
Staklokeramika	Uređaji za kuvanje, optika
Biostakla	Medicina, poljoprivreda

Šelbi (Shelby) je definisao staklo kao amorfnu čvrstu supstancu neuređene strukture atoma na većim rastojanjima, čije je glavno svojstvo oblast transformacije. Prema ovoj definiciji, staklo je svaki materijal, neorganski, organski, metal, koji ne poseduje uređenost, koji je karakterisan oblašću transformacije i dobijen ma kojom tehnikom [2].

Nastajanje stakla je posledica očvršćavanja rastopa bez kristalizacije, međutim postoje i drugi načini za nastanak staklastog stanja kao što su: kondenzacija para, prevođenje kristala

u amorfno stanje primenom mehaničkih postupaka, dehidracija i sinterovanje gelova itd [2].

Oblast transformacije stakla najlakše se može objasniti pomoću dijagrama na kojem je prikazana zavisnost entalpije ili specifične zapremine od temperature. Zavisnost entalpije stakla od temperature prikazana je na slici 1.



Slika 1. Zavisnost specifične zapremine od temperature za staklo i kristal [3].

Prilikom hlađenja rastopa koji se nalazi na temperaturi iznad temperature topljenja ( $T_m$ ), entalpija se postepeno smanjuje duž linije abc. Hlađenjem rastopa, raspored atoma u rastopu se postepeno menja, i specifičan je za datu temperaturu. Na temperaturi topljenja, može doći do formiranja periodičnog rasporeda atoma na dugim rastojanjima i prelaska materije u kristalno stanje (tačka b). U tom slučaju će doći do naglog smanjenja entalpije do vrednosti karakteristične za dati kristal (linija bde). Daljim hlađenjem kristala dolazi do smanjenja entalpije u zavisnosti od njegovog toplotnog kapaciteta.

Ako hlađenjem tečnosti ispod temperature topljenja kristala ne dođe do kristalizacije, dobije se pothlađena tečnost (linija bcf). Struktura tečnosti se dalje menja kako se snižava temperatura, menja se entalpija, ali ne naglo. Hlađenjem rastopa viskoznost raste. U jednom trenutku viskoznost je izuzetno velika tako da atomi više ne mogu da se preraspoređuju u

tom vremenskom intervalu. Struktura počinje da zaostaje za onom koja bi trebala da bude da je bilo dovoljno vremena da se postigne ravnoteža. Entalpija odstupa od ravnotežne linije, postepeno opada nagib krive, dok na kraju viskoznost ne postane velika tako da se struktura tečnosti ne menja i ne zavisi od temperature, slika 1. Daljim hlađenjem dolazi do očvršćavanja, pri čemu se entalpija menja po liniji g (brzo hlađenje), odnosno po liniji h (sporo hlađenje).

Temperaturna oblast koja se nalazi između entalpije za tečnost i očvrslu tečnosti se naziva oblast transformacije, a ovako očvrsla tečnost je staklo.

S obzirom da je temperatura na kojoj se entalpija „odvaja” od ravnotežne krive kontrolisana viskoznošću tečnosti, odnosno kinetičkim faktorima, sporim hlađenjem, entalpija ravnotežne krive će imati niže vrednosti. Oblast transformacije stakla će se pomeriti ka nižim temperaturama, formiranje stakla će se desiti na nižim temperaturama. Dobijeno staklo će imati nižu entalpiju nego staklo dobijeno bržim hlađenjem. Transformacija stakla se dešava u temperaturnom intervalu, ali se za lakše praćenje definiše fiktivna temperatura, odnosno temperatura transformacije,  $T_g$ . Fiktivna temperatura se nalazi u preseku ekstrapolisanih linija za staklo i pothlađenu tečnost dobijenih pri hlađenju rastopa, slika 1. Aproksimira se kao temperatura na kojoj superpothlađena tečnost prelazi u čvrsto stanje hlađenjem, odnosno kad zagrevanjem čvrsto stanje prelazi u viskoznoelastičnu tečnost. Temperatura transformacije pruža informacije potrebne za karakterizaciju termičke istorije stakla, odnosno svojstava stakla koja su uslovljena promenom brzine hlađenja.

Prema teorijskim razmatranjima uslova koji su potrebni za formiranje stakla, izvršena je podela teorija obrazovanja stakla, na dva osnovna modela: strukturni i kinetički model.

## 2. Uslovi obrazovanja stakla

### 2.1. Strukturne teorije formiranja stakla

Jedna od najranijih i najjednostavnijih teorija o formiranju stakla je bazirana na zapažanjima Goldšmita (Goldschmit), da se oksidi koji obrazuju staklo opšte formule  $R_nO_m$  najlakše formiraju kada je odnos poluprečnika katjona,  $R$  i anjona kiseonika između 0,2 i 0,4. S obzirom da odnosi poluprečnika u ovom opsegu dovode do toga da je katjon okružen sa 4 jona kiseonika u obliku tetraedra, njegova pretpostavka je da samo rastopi koje sadrže tetraedarski koordinisane katjone formiraju stakla tokom hlađenja. Navedena pretpostavka je bila empirijska i nije pružala objašnjenje zašto tetraedarska konfiguracija favorizuje staklasto očvršćavanje [2].

Nekoliko godina kasnije Zaharijansen (Zachariassen) je dopunio ovu teoriju. Postulati na kojima se bazira njegova teorija su sledeći: atom kiseonika se ne povezuje sa više od 2 katjona, broj atoma kiseonika koji okružuju katjon je 3 ili 4, odnosno zastupljene su trigonalna i tetraedarska koordinacija, kiseonični poliedri se povezuju samo preko rogljeva, nikako preko strana ili ivica i na taj način se postiže maksimalna udaljenost katjona. Najmanje tri ugla u svakom kiseoničnom poliedru moraju biti povezana, čime se obezbeđuje trodimenzionalnost. Zaharijansen je, prema ulozi u strukturi stakla, sve katjone podelio u 3 grupe: prva grupa su katjoni koji grade mrežu, koordinacioni broj (KB) 3 ili 4 ( $Si^{4+}$ ,  $B^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $P^{3+}$ ), druga grupa su katjoni koji modifikuju mrežu,  $KB \geq 6$  ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) i treća grupa su katjoni koji mogu biti i graditelji i modifikatori, intermedijarni,  $KB$  je 4 ili 6 ( $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Nb^{2+}$ ), u zavisnosti od sastava stakla [2].

Veliki broj drugih teorija o formiranju stakla se zasniva na prirodi veze u materijalu. Smekal (Smekal) je predložio teoriju da staklo nastaje iz rastopa u kome su veze između kovalentnog i jonskog karaktera [2]. Materijali sa jonskim vezama ne formiraju umreženu strukturu, sa druge strane kovalentna jedinjenja imaju definisane uglove, koji sprečavaju formiranje neperiodične mreže. Na osnovu ove teorije supstance koje formiraju staklo su neorganske supstance koje imaju delimično jonske i delimično kovalentne veze, i organske



ili neorganske supstance koje grade lance sa kovalentnim vezama između lanaca, ili Van der Waalsovim (Van der Waals) vezama između lanaca .

Stenwort (Stanworth) je klasifikovao okside u tri grupe prema elektronegativnosti katjona. Katjoni koji sa kiseonikom grade vezu tako da je udeo jonskog karaktera blizu 50 % su graditelji, tj. prva grupa. Katjoni sa manjom elektronegativnošću (druga grupa), koji sa kiseonikom grade više jonske veze, ne formiraju staklo, ali delimično mogu da zamene katjone prve grupe, i to su intermedijari. Katjoni veoma male elektronegativnosti, koji sa kiseonikom grade jonske veze (treća grupa) su modifikatori mreže, ne grade staklo, samo ga modifikuju [2].

San (Sun) je predložio model formiranja stakla na osnovu jačine veze. Zaključio je da jake veze u rastopima sprečavaju reorganizaciju strukture u rastopima u kristalnu strukturu tokom hlađenja rastopa, i da na taj način dolazi do formiranja stakla [4]. U ovom slučaju jačina veze je definisana kao energija potrebna da dođe do disocijacije oksida na atome u gasovitom stanju. Jačina veze je određena deljenjem energije disocijacije sa brojem katjon-anjon veza u koordinacionoj jedinici. Ovakvi kriterijumi daju rezultate slične Stenvortovoj teoriji.

Rousan (Rawson) je dopunio Sanovu teoriju i na osnovu njegove teorije zaključuje se da, supstanca sa velikom jačinom veze i niskom temperaturom topljenja, je mnogo bolji graditelj stakla, nego jedinjenja sa istom jačinom veze, ali višom temperaturom topljenja [2].

## 2.2. Kinetička teorija formiranja stakla

Prema kinetičkoj teoriji, formiranje stakla nije posledica svojstava samog rastopa, već uslova hlađenja rastopa. Na osnovu ovog modela svaki materijal, koji se ohladi dovoljno brzo, tako da ne dolazi do periodične reorganizacije atoma u stakuri, tj. kristalizacije, je staklo. Neki rastopi staklasto očvršćavaju pri hlađenju na vazduhu, pri brzinama hlađenja od 1 do 10 °Cmin<sup>-1</sup>, dok se neki moraju hladiti velikim brzinama, 100 °Cmin<sup>-1</sup>, da bi

staklasto očvršli. Brzina hlađenja mora biti tolika da su procesi strukturnog sređivanja onemogućeni, odnosno zavisi od brzine nukleacije i rasta kristala.

Kristalizacija zahteva prisustvo nukleusa (nukleacija) na kojima će kristali rasti (rast kristala). Nukleacija može biti homogena, pri čemu se nukleus spontano formira u rastopu, ili heterogena. Ukoliko nema nukleusa, ne može se desiti rast kristala i formiraće se staklo. Iako su neki nukleusi prisutni, ali nije došlo do rasta, materijal se smatra staklom. Za proces kristalizacije važno je odrediti kinetičke parametre, brzinu nukleacije i brzinu rasta kristala. Određivanje kritične brzine hlađenja, brzine pri kojoj rastop očvršćava bez pojave kristalizacije, moguće je ukoliko su poznate zavisnosti brzine nukleacije  $I = I(t, T)$  i zavisnosti brzine rasta kristala  $u = u(t, T)$  od temperature ( $T$ ) i vremena ( $t$ ). Minimalni udeo kristalne faze,  $\chi_c = V_c/V$  ( $V_c$  - zapremina stakla koja je kristalisala,  $V$  - ukupna zapremina stakla), koji se može detektovati metodom rendgenske difrakcije jednak je  $10^{-6}$  [5]. U praksi se smatra da je neki materijal staklo ukoliko rendgenskom difrakcionom analizom nije detektovano prisustvo kristalne faze. Prema kinetičkoj teoriji obrazovanja stakla važno je odrediti kritičnu brzinu hlađenja rastopa, odnosno onu brzinu hlađenja rastopa pri kojoj je udeo kristalne faze u rastopu manji od  $10^{-6}$  [5].

Poznavanje temperaturske zavisnosti brzine nukleacije i brzine rasta kristala je značajno i sa aspekta stabilnosti stakla. Sposobnost staklastog očvršćavanja se definiše kao otpornost ka kristalizaciji tokom hlađenja, a stabilnost stakla se definiše kao otpornost stakla prema kristalizaciji tokom zagrevanja. Sposobnost staklastog očvršćavanja je svojstvo stakla koje definiše uslove procesa proizvodnje, a stabilnost stakla određuje njegovu primenu bilo kao stakla ili za dobijanje staklo-keramičkih materijala.

### 2.2.1. Nukleacija

Nukleacija je početna faza kristalizacije stakla i složen je proces. U početnoj fazi nukleacije, kao posledica kretanja i vibracija atoma, javlja se pojava određenog stepena uređenosti atoma, odnosno dolazi do nastanka klica. Klice dalje mogu da rastu i da formiraju stabilne sisteme, odnosno nukleuse [6].

Rast nukleusa u daljem toku kristalizacije zavisi od pokretljivosti atoma u rastopu stakla. Nukleacija može biti homogena i heterogena i može se javiti u zapremini uzorka ili na njegovoj površini.

Kod homogene nukleacije sastav formiranih nukleusa odgovara sastavu kristalne faze koja raste tokom kristalizacije. Homogena nukleacija se javlja pri većim pothlađenjima i po celoj zapremini uzorka, jer je verovatnoća nastanka ista [3].

U slučaju heterogene nukleacije proces je katalizovan prisustvom stranih klica, a nukleusi, odnosno kristali koji rastu na njima, mogu biti različitog sastava.

#### 2.2.1.1. Homogena nukleacija

Prema klasičnoj teoriji nukleacije (KTN) klice koje nastaju su sfere istog sastava kao matična faza. Granica koja se formira između faza je oštra [7].

Slobodna energija sistema se menja usled nastanka nove faze. Pojava nove faze tj. fazne granice dovodi do porasta energije koja zavisi od površinskog napona na granici, dok sa druge strane nastanak nove kristalne faze dovodi do smanjenja slobodne energije. Ukupna promena slobodne energije,  $\Delta G_s$ , pri nastanku sferne klice poluprečnika  $r$ , može se prikazati jednačinom [3]:

$$\Delta G_s = 4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma + \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \Delta G_v \quad (1)$$

gde je:

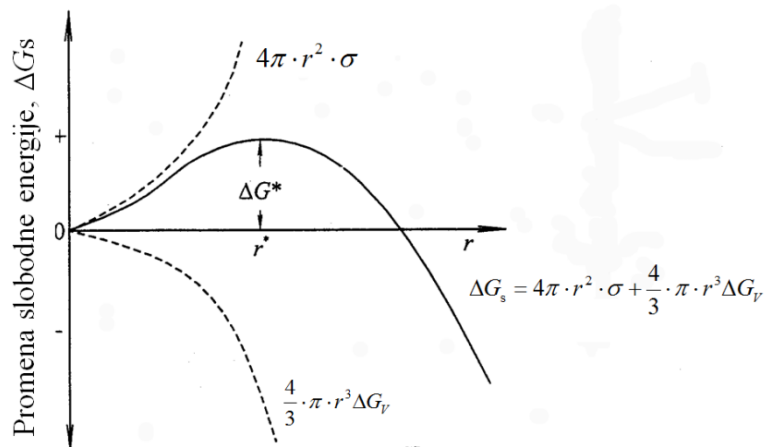
$4\pi r^2$  - površina formirane granice;

$\sigma$  - površinski napon;

$\frac{4}{3} \pi r^3$  - zapremina nastale sferne faze poluprečnika  $r$ ;

$\Delta G_v$  - promena slobodne energije po jedinici zapremine nastale faze u procesu fazne transformacije.

Na slici 2 prikazana je promena slobodne energije  $\Delta G_s$  u funkciji veličine poluprečnika klice  $r$ .



Slika 2. Promena slobodne energija u procesu homogene nukleacije u funkciji poluprečnika klice [8].

Na početku procesa poluprečnik klice je mali, a doprinos površinske energije veliki, pa je i ukupna slobodna energija pozitivna. Male klice su nestabilne i nestaju. Pri većim vrednostima poluprečnika dominantan je doprinos energije kristalizacije, a ukupna slobodna energija transformacije je negativna. Slobodna energija dostiže maksimalnu vrednost kad je poluprečnik klice jednak poluprečniku  $r^*$ , odnosno kritičnom poluprečniku. Klice poluprečnika  $r \geq r^*$  nazivaju se kritični i superkritični nukleusi [9]. Maksimalna slobodna energija predstavlja termodinamičku barijeru za nastajanje nove faze, odnosno rad nukleacije i označava se  $\Delta G^*$  [3]. Kritični poluprečnik se određuje iz uslova da je prvi izvod rada obrazovanja po poluprečniku jednak nuli [3]:

$$\frac{dG_s}{dr} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \Delta G_v + 8 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma = 0 \text{ kada je } r=r^* \quad (2)$$

Sledi da je

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (3)$$

a maksimalna promena slobodne energije, rad nukleacije za  $r=r^*$ :

$$\Delta G^* = \frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma^3}{3 \cdot (\Delta G_v)^2} \quad (4)$$

Odnosno kako je  $\Delta G_v = \Delta G / V_m$ , ( $V_m$  - molarna zapremina kristalne faze;  $\Delta G$  - slobodna energija kristalizacije).

:

$$\Delta G^* = \frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma^3 \cdot V_m^2}{3 \cdot (\Delta G)^2} \quad (5)$$

Slobodna energija kristalizacije je data izrazom [3]:

$$\Delta G = \frac{\Delta H_m}{T_m} \cdot (T_m - T) - \int_T^{T_m} \Delta C_p dT + T \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (6)$$

$\Delta H_m$  je entalpija topljenja kristala,  $T_m$  temperatura topljenja kristala,  $\Delta C_p$  razlika toplotnih kapaciteta rastopa i kristalne faze koja se formira pri  $p = \text{const}$ .

Ukoliko je  $\Delta C_p = 0$  jednačina je:

$$\Delta G = \frac{\Delta H_m}{T_m} \cdot (T_m - T) \quad (7)$$

Dok je u slučaju  $\Delta C_p = \text{const}$ .

$$\Delta G = \frac{\Delta H_m}{T_m} \cdot (T_m - T) - \Delta C_p \cdot \left\{ (T_m - T) + T \cdot \ln \frac{T_m}{T} \right\} \quad (8)$$

Brzina nukleacije,  $I$ , prema klasičnoj teoriji nukleacije je rezultat sledećih procesa: formiranja ravnotežne koncentracije kritičnih nukleusa  $n^*$  i brzine atomskog preuređivanja  $v$ , odnosno broja uspešnih skokova [3]:

$$I = n^* \cdot v \quad (9)$$

gde je ravnotežna koncentracija kritičnih nukelusa:

$$n^* = n_v \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k \cdot T}\right) \quad (10)$$

dok je:

$n_v$  - broj mesta homogene nukleacije po jedinici zapremine;

$\Delta G^*$ - termodinamička barijera nukleacije;

$k$  - Bolcmanova konstanta;

$T$ -temperatura.

Brzina atomskog preuređivanja određuje se iz sledeće jednačine:

$$v = v_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_D}{k \cdot T}\right) \quad (11)$$

pri čemu je:

$$v_0 = \frac{k \cdot T}{h} \quad (12)$$

gde je:

$v_0$ -frekvencija vibracije atoma;

$h$ -Plankova konstanta;

$\Delta G_D$ -kinetička barijera nukleacije.

Pored toga što je potrebno da atom savlada termodinamičku barijeru nukleacije da bi došlo do preuređivanja sturkture atoma i raskidanja veza, neophodno je da dođe i do difuzije atoma do granice. Koeficijent difuzije se određuje iz izraza [3]:

$$D = \lambda^2 \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k \cdot T}\right) \quad (13)$$

gde je  $\lambda$ - rastojanje pri skoku atoma, približno jednako prečniku molekula.

Koeficijent difuzije je u vezi sa viskoznošću preko Štoks-Ajnštajnovе (Stokes-Einstein) jednačine [10]:

$$D = \frac{k \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot \lambda} \quad (14)$$

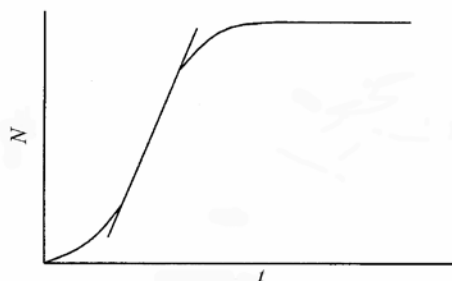
Izjednačavanjem jednačina (13) i (14) dobija se:

$$\exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k \cdot T}\right) = \frac{h}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot \lambda^3} \quad (15)$$

Zamenom jednačina (13) i (15) u (12), dobija se da je brzina homogene nukleacije u stacionarnom stanju:

$$I = \frac{n_V \cdot k \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \lambda^3 \cdot \eta} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k \cdot T}\right) = A_k \cdot \frac{T}{\eta} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k \cdot T}\right) \quad (16)$$

Na slici 3 je prikazana zavisnost broja stvorenih nukleusa po jedinici zapremine od vremena nukleacije, na nekoj temperaturi. Jednačina za brzinu nukleacije se odnosi na linearni deo krive, označen pravom na slici, pri stacionarnim uslovima.



Slika 3. Broj nukleusa  $N$  po jedinici zapremine u funkciji vremena  $t$  za  $T = \text{const}$  [11].

Sa slike 3 se može zaključiti da je potrebno da prođe neko određeno vreme, tzv. indukciono vreme, pre nego što se uspostavi stacionarno stanje. U početku je brzina nukleacije mala ili jednaka nuli. Nakon toga dolazi do porasta broja stvorenih nukleusa, brzina nukleacije ne zavisi više od vremena i može se odrediti iz nagiba linearnog dela krive.

Viskoznost pothlađene tečnosti u oblasti nukleacije je velika, dok je brzina difuzije mala, tako da je potrebno dosta vremena da dođe do postizanja stacionarnih uslova. U blizini temperature transformacije stakla  $T_g$ , gde su vrednosti viskoznosti izrazito velike, naročito

su male brzine difuzije, pa i nestacionarna nukleacija može biti značajno izražena [12-15]. Brzina nukleacije u nestacionarnim uslovima se definiše:

$$I' = I \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad (17)$$

gde je:  $\tau$  –prelazno (vreme potrebno za uspostavljanje stacionarne brzine nukleacije, a  $t$  – vreme.

Prelazno vreme i nestacionaran brzina nukleacije mogu se odrediti iz sledećih jednačina [15, 16]:

$$\tau = \frac{16 \cdot h}{\pi} \cdot \frac{\sigma}{\Delta G_V^2 \cdot \lambda^4} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_D}{k \cdot T}\right) \quad (18)$$

$$I(t) = I_0 \left[ 1 + 2 \sum_1^{\infty} (-1)^{m_n} \cdot \exp\left(-m_n^2 \cdot \frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (19)$$

gde je  $m_n$  - dimenzija nukleusa.

Na slici 4 je prikazana zavisnost broja nukleusa  $N$  od vremena  $t$  za nestacionarne uslove nukleacije, gde krive a, b i c odgovaraju različitim temperaturama,  $T$ , nukleacije stakla [14]. Označena su tri karakteristična vremena: vreme  $t_0$  odgovara vremenu za koje uzorak stakla može da se zagreva bez pojave nukleusa,  $t_{ind}$  predstavlja vreme indukcije, dato je kao presek tangente krive i vremenske ose, a  $t_{st}$  označava vreme posle koga brzina nukleacije postaje konstanta. Indukciono vreme se određuje eksparimentalno, a za prelazno vreme  $\tau$ , važi relacija:

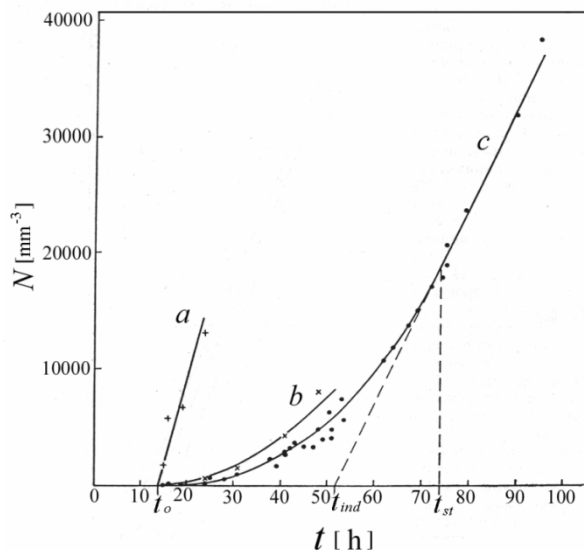
$$t_{ind} = \frac{\pi^2}{6} \cdot \tau \quad (20)$$

važi za vreme  $t \gg t_{ind}$ .

Ukupan broj nukleusa se određuje iz izraza:

$$N = I_0 \left( t - \frac{\pi^2}{6} \cdot \tau \right) \quad (21)$$





Slika 4. Odnos  $N$ - $t$  pri nestacionarnim i stacionarnim uslovima nukleacije; prava  $a$  odgovara nukleaciji, uzorka bez pojave indukcionog perioda, kriva  $b$  odgovara slučaju sa kraćim indukcionim periodom, dok kriva  $c$  predstavlja slučaj sa dužim indukcionim periodom [14].

Dugo prelazno vreme,  $\tau$ , često predstavlja limitirajući faktor pri eksperimentalnim ispitivanjima homogene nukleacije. U temperaturskoj oblasti gde je nukleacija značajno izražena ova vremena ne smeju niti duga. Isto tako i brzina rasta kristala u određenom temperaturskom intervalu mora biti dovoljna da omogući rast nukleusa do dimenzija koje se mogu detektovati. Stacionarna brzina homogene nukleacije mora biti dovoljno velika ( $> 10^3 \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ) da bi se u datom vremenu formirao dovoljan broj nukleusa.

#### 2.2.1.2. Heterogena nukleacija

Do heterogene nukleacije u rastopu dolazi usled prisustva stranih čestica zbog čega je površinska energija na granici kristalne faze i početne faze niža. Brzina heterogene nukleacije se računa iz jednačine [17]:

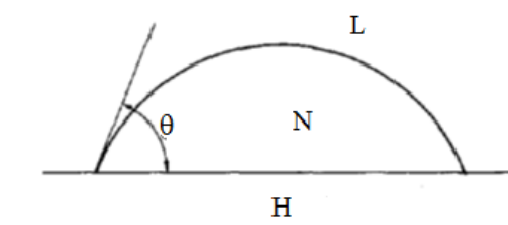
$$I(\text{he}) = A_{c(\text{he})} \cdot \exp \left[ - \frac{\Delta G_{s(\text{he})}^* \cdot f(\theta)}{k \cdot T} \right] \quad (22)$$

gde je:  $A_{c(\text{he})}$  - konstanta;

$\Delta G_{s(\text{he})}^*$  - promena slobodne energije pri heterogenoj nukleaciji;

$\theta$  - kontaktni ugao između faza.

Šematski prikaz kontaktnog ugla  $\theta$  između faza u staklastom sistemu prikazan je na slici 5.



Slika 5. Šematski prikaz kontaktnog ugla između faza u staklastom sistemu: H - heterogena faza, N - nukleus; L - tečna faza [18].

Ako nukleus koji se formira na heterogenoj klici ima oblik sferoidne kape, član  $f(\theta)$  se može prikazati jednačinom, [18]:

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta) \cdot (1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (23)$$

pri čemu je:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{NH}} - \sigma_{\text{HL}}}{\sigma_{\text{NL}}} \quad (24)$$

gde je:

$\sigma_{\text{NH}}$ - površinska energija granice heterogena faza-nukleus,

$\sigma_{\text{HL}}$ - površinska energija granice heterogena faza-tečna faza i

$\sigma_{\text{NL}}$ - površinska energija granice nukleus-tečna faza.

Prisustvo heterogenih centara nukleacije utiče i na smanjenje prelaznog vremena  $t(\text{he})$  u odnosu na homogenu, koje je funkcija kontaktnog ugla, favorizujući nukleaciju. Pokazano

je da na brzinu nukleacije više utiče veličina kontaktnog ugla nego koncentracija centara heterogene nukleacije.

### 2.2.2. Rast kristala u staklu

Druga faza kristalizacije je rast kristala. Brzina rasta kristala može biti kontrolisana toplotim efektom procesa kristalizacije, reakcijama na granici faza ili brzinom difuzije do granične površine. U slučaju polimorfne kristalizacije, kada su početni sastav stakla i faza nastalog kristala istog sastava, brzina rasta kristala je kontrolisana reakcijama na graničnoj površini. Kada su nastala kristalna faza i staklo različitog sastava, brzina rasta je najčešće određena difuzijom.

Brzina rasta kristala pri velikom pothlađenju, na temperaturi ispod temperature topljenja, može se prikazati sledeći izrazom [3]:

$$u = f \cdot \lambda \cdot v \left[ \exp\left(-\frac{\Delta G'_D}{k \cdot T}\right) \right] \quad (25)$$

gde je:

$f$  - udeo mesta pogodnih za rast kristala;

$v$  - faktor učestalosti za transport atoma na granici kristal/rastop;

$\lambda$  - rastojanje transporta atoma kroz granicu kristal/rastop (približno odgovara prečniku atoma);

$\Delta G'_D$  - slobodna energija aktivacije za transport atoma kroz granicu kristal/rastop (kinetička barijera za rast kristala).

Proces rasta kristala opisuju tri modela rasta kristala: *normalni rast*, *rast zavojnom dislokacijom* i *rast površinskom nukleacijom*. U slučaju kada je  $f = 1$  mehanizam odgovara modelu *normalnog rasta*. Posmatrano na atomskom nivou, granica kristal-rastop nije

„glatka” pri normalnom rastu. Na takvoj površini mora postojati veliki broj aktivnih položaja pogodnih za atomsko pregrupisanje [19].

Za površinu koja je „glatka” na atomskom nivou predložena su dva standardna modela za opis procesa rasta kristala: a) model obrazovanja i rasta dvodimenzionalnih nukleusa na graničnoj površini; b) model rasta zavojnom dislokacijom. Za rast *zavojnom dislokacijom* koji se odvija na mestima preseka dislokacija i granične površine, faktor  $f$  iz jednačine (25) je funkcija pothlađenja (linearno raste sa pothlađenjem) i može se izraziti u obliku [20]:

$$f = \frac{\lambda \cdot \Delta H_m \cdot \Delta T}{4 \cdot \pi \cdot \sigma \cdot V_m \cdot T_m} \quad (26)$$

gde je:  $\Delta T = T_m - T$ ;

odnosno aproksimira se kao [20]:

$$f \approx \frac{\Delta T}{2\pi \cdot T_m} = \frac{1 - T_r}{2\pi} \quad (27)$$

gde je:  $T_m$  – temperatura topljenja;  $T_r = T/T_m$  – redukovana temperatura.

Rast kristala je moguć na bilo kojoj temperaturi nižoj od  $T_m$  ako ima prisutnih nukleusa. Kristali koji rastu ne moraju da imaju isti sastav kao i nukleusi iz kojih su nastali i to je slučaj heterogene nukleacije na površini. Kada je viskoznost mala, brzina rasta je velika, i zavisi od termodinamičkih parametara. Kako temperatura opada, viskoznost naglo raste i zaustavlja se rast kristala.

Za rast kristala mehanizmom površinske nukleacije (rast dvodimenzionalnih nukleusa na graničnoj površini), brzina se može izraziti u obliku [5]:

$$u = D_c \exp\left[-\frac{c}{T \cdot \Delta T}\right] \quad (28)$$

gde su  $D_c$  i  $c$  konstante.

Na osnovu ovog modela, brzina rasta kristala menja se eksponencijalno sa pothlađenjem, tako da se za male vrednosti pothlađenja može zanemariti.

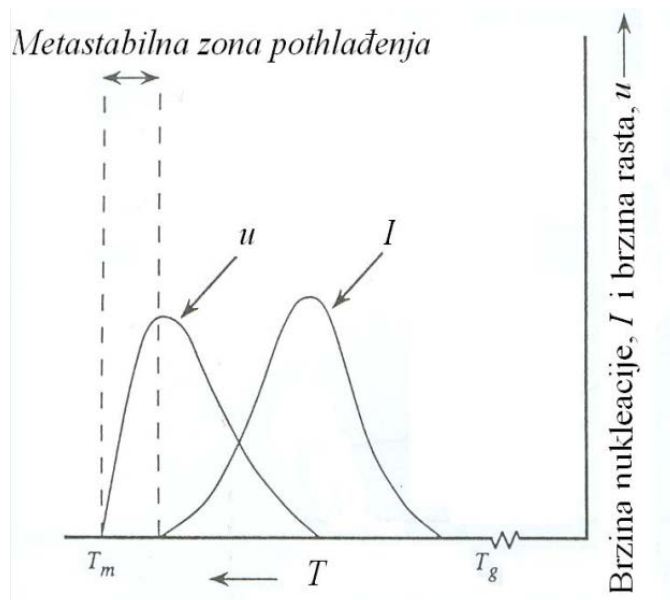
Prema Džeksonu (Jackson) osnovna veličina koja definiše morfologiju granične površine je entropija topljenja  $\Delta S_m$ . U procesima kada je promena entropija velika, ako je  $\Delta S_m > 4R$  (gde je  $R$  univerzalna gasna konstanta), rast kristala se odvija na „glatkoj” granici. Ako je entropija topljenja  $\Delta S_m < 2R$ , smatra se da promena nije velika i granica nije „glatka” na atomskom nivou [9]. Za većinu staklastih sistema karakteristična je velika promena entropije pri kristalizaciji, a samim tim i morfologija granične površine koja je „glatka” na atomskom nivou.

Temperaturska zavisnost brzine rasta kristala,  $u$  i brzine nukleacije,  $I$ , su prikazane na slici 6.

Na temperaturama višim od  $T_m$  nema uslova za stvaranje nukleusa. Snižavanjem  $T \leq T_m$  vrednost termodinamičke barijere za nukleaciju omogućava nastanak nukleusa. Ukoliko je temperatura blizu  $T_m$  slobodna energija kristalizacije,  $\Delta G_V$  je mala, zbog male vrednosti pothlađenja. Kritična vrednost prečnika nukleusa je u ovom slučaju toliko velika (što se može videti iz jednačine 3) da je njegov nastanak nemoguć. Daljim snižavanjem temperature, raste  $\Delta G_V$ , a vrednost kritičnog poluprečnika se smanjuje. Kada poluprečnik nukleusa postane dovoljno mali, verovatnoća nastanka nukleusa postaje velika uslovljavajući stvaranje značajne količine nukleusa. S obzirom da se mora ostvariti pothlađenje da bi došlo do značajne nukleacije, na slici 6 se uočava metastabilna zona pothlađenja. Snižavanjem temperature, vrednost slobodne energije kristalizacije postaje sve veća, a brzina nukleacije raste sve dok to viskoznost rastopa omogućava. U ovoj oblasti temperatura brzinu nukleacije određuje vrednost termodinamičke barijere za nukleaciju, uticaj povećanja kinetičke barijere i brzine nukleacije će početi da opada. Uticaj povećanja kinetičke barijere sa sniženjem temperature u jednom trenutku biće veći od uticaja smanjenja termodinamičke barijere i brzina nukleacije će početi da opada. Postojanje različite temperaturske zavisnosti termodinamičke i kinetičke barijere uslovljava pojavu maksimuma na temperaturskoj zavisnosti brzine nukleacije [2].

Za temperature veće od  $T_m$  slobodna energija kristalizacije ima pozitivnu vrednost, te je brzina rasta negativna što je realno, jer se na  $T > T_m$  kristali rastvaraju. Kada je  $T = T_m$  brzina rasta je jednaka nuli. Uočljivo je da za razliku od brzine nukleacije, za brzinu rasta kristala ne postoji metastabilna zona pothlađenja. Daljim snižavanjem temperature brzina raste sve dok viskoznost ne dostigne vrednosti pri kojima su procesi difuzije do granice otežani.

Zbog toga se i na krivoj za rast kristala javlja maksimum. Razdvojenost maskimuma na krivima za brzinu nukleacije i rast kristala nekog rastopa govori o sposobnosti njegovog staklastog očvršćavanja. Položaj ovih krivih takođe određuje proces dobijanja staklo-keramičkog materijala. Ukoliko je posmatranom procesu cilj da se proizvede najveći broj malih kristala, potrebno je nukleaciju izvesti na temperaturi kojoj odgovara maksimalna brzina nukleacije [3].



Slika 6. Brzina nukleacije i rasta kristala u zavisnosti od temperature [3].

### 2.2.3. Dijagram temperatura-vreme-transformacija

Modeli za nukleaciju i rast kristala pri hlađenju nekog rastopa ove procese tretiraju odvojeno. Praktičan pristup mogućnosti staklastog očvršćavanja nekog rastopa zahteva istovremeno razmatranje oba procesa i konstrukciju tzv. temperatura-vreme-transformacija dijagrama ( $T-T-T$ ). Za konstrukciju ovog dijagrama koriste se vrednosti brzine nukleacije i rasta kristala na različitim temperaturama za izračunavanje potrebnih vremena toplotne obrade za nastanak kristalne faze određenog zapreminskog udela.

Kinetiku procesa fazne transformacije nekog sistema preko zapreminskog udela formirane kristalne faze,  $\chi_c(t)$ , i brzine nukleacije i rasta kristala opisuje jednačina Kolmogorov (Kolmogorov) - Džonson (Johnson) - Mel (Mehl) - Avrami (Avrami)-KJMA [21]:

$$\chi_c = 1 - \exp\left\{-g \int_0^t I(t') \left[ \int_i^t u(t'') dt'' \right]^m dt'\right\} \quad (29)$$

gde je:

$g$  - geometrijski faktor koji zavisi od oblika rastućih kristala,

$m$  - označava dimenzionalnost rasta kristala,

$I = I(t')$  i  $u = u(t'')$  - vremenske zavisnosti brzine nukleacije i brzine rasta kristala,

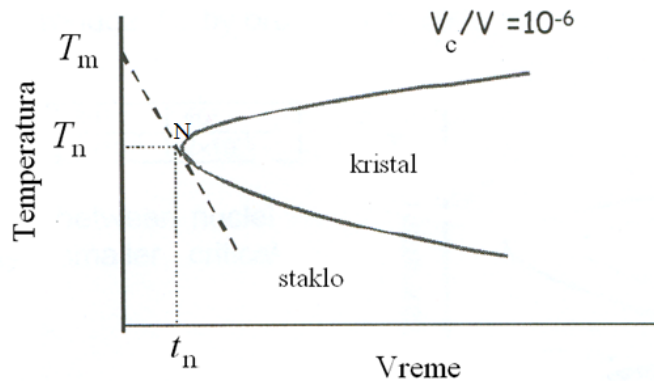
$t'$  i  $t''$  - vreme nukleacije, odnosno, vreme rasta kristala

U slučaju sferne morfologije rasta, pri izotermkim uslovima i za konstantne vrednosti  $I$  i  $u$ , jednačina (29) se svodi na oblik:

$$\chi_c = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3} Iu^3 t^4\right] \quad (30)$$

Korišćenjem vrednosti udela kristalne faze kao i vrednosti brzine nukleacije i brzine rasta na različitim temperaturama mogu se izračunati vremena za različite temperature toplotne obrade pri kojima nastaje pretpostavljeni udeo kristalne faze. Zavisnost temperature toplotne obrade od vremena daje  $T$ - $T$ - $T$  krivu, slika 7, za pretpostavljeni udeo kristalne faze ( $V_c/V=10^{-6}$ ).

Na  $T$ - $T$ - $T$  krivoj se uočava karakteristična tačka N kojoj odgovara temperatura  $T_n$ , i najkraće vreme toplotne obrade,  $t_n$  [22]. Pri hlađenju od  $T_m$  dolazi do staklastog očvršćavanja (tj. ne dolazi do kristalizacije) sve dok je brzina hlađenja veća od kritične brzine hlađenja.



Slika 7.  $T$ - $T$ - $T$  kriva rastopa koji staklasto očvršćava [2].

Kritična brzina hlađenja određuje iz relacije [23]:

$$R_c = \left( \frac{dT}{dt} \right)_c = \frac{T_m - T_n}{t_n} \quad (31)$$

gde je:

$T_m$  - temperatura topljenja,

$T_n$  i  $t_n$  - minimalna temperatura i minimalno vreme toplotne obrade pri kojima

ne dolazi do kristalizacije.

Kritična brzina hlađenja je, dakle, najmanja brzina pri kojoj sistem ne kristališe tokom hlađenja. Što je manja brzina hlađenja nekog rastopa bez pojave nukleacije to je veća njegova tendencija da formira staklo.

### 3. Kristalizacija stakla

Poznavanje procesa kristalizacije je od izuzetnog značaja kako za dobijanje stakla tako i za dobijanje staklo-keramičkih materijala. Prema kinetičkom modelu formiranja stakla, staklo nastaje pri brzinama hlađenja koje su veće od kritične brzine hlađenja, kada je onemogućena kristalizacija. U slučajevima kada je potrebno dobiti ultračisto staklo, kao u slučaju proizvodnje staklenih vlakana na primer, kristalizacija se mora sprečiti. U slučaju



kad se proizvodi staklo-keramika konkretne namene, potrebno je pravilno voditi proces toplotne obrade u cilju kontrolisane nukleacije i brzine rasta kristala [24].

Taman (Tamann) je postavio osnove teorije procesa kristalizacije još 1925. godine. Sam proces kristalizacije može biti iniciran na površini (površinska kristalizacija) i/ili u masi stakla (zapreminska kristalizacija). Površinska kristalizacija može teći nekontrolisano i odvesti do neželjenih promena osobina stakla.

Proces kristalizacije se može proučavati pri izotermkim i neizotermkim uslovima. Za ispitivanje i određivanje procesa kristalizacije pri izotermkim i neizotermkim uslovima se koriste dve teorije: klasična teorija nukleacije i teorija KJMA. Prva pruža mogućnost određivanja brzine nukleacije i brzine rasta kristala, a druga omogućava određivanje zapreminskog udela kristalne faze nastale tokom toplotne obrade na određenoj temperaturi u toku određenog vremena.

Jednačina KJMA (29) je izvedena uz sledeće pretpostavke:

a) verovatnoća nastanka nukleusa je ista po celoj zapremini; brzina nukleacije,  $I$ , ne zavisi od vremena (stacionarna nukleacija);

b) brzinu rasta,  $u$ , određuju reakcije na granici faza.

Ova jednačina može imati različite oblike za različite granične uslove tako da definiše zapreminski udeo kristalne faze nastale u toku datog vremena na određenoj temperaturi i u slučaju homogene i u slučaju heterogene nukleacije. Za izotermku kristalizaciju brzina sa brzinama nukleacije i rasta kristala nezavisnim od vremena, integraljenjem jednačine (29) dobija se:

$$\chi_c = 1 - \exp(-g' \cdot I \cdot u^m \cdot t^n) \quad (32)$$

gde su:  $g'$  - novi faktor oblika rastućih kristala;

$n$  - Avramijev parametar;

$m$  - konstanta u slučaju konstantnog broja nukleusa  $m = n$ , a pri konstantnoj brzini nukleaciji  $m = n-1$

Jednačina (32) se može predstaviti u sledećem obliku:

$$\chi_c(t) = 1 - \exp[-(k_0 t)^n] \quad (33)$$

gde se  $k_0$  definiše kao ukupna efektivna brzina procesa koja je saglasno jednačini (5) proporcionalna proizvodu  $I \cdot u^m$ .

Dvostrukim logaritmovanjem jedne (33) dobija se:

$$\ln[-\ln(1 - \chi_c)] = \ln k_0 + n \cdot \ln t \quad (33a)$$

Jednačina (33a) se obično koristi kao dokaz primenjivosti KJMA –jednačine za dati slučaj. Ukoliko postoji linearna zavisnost  $\ln[-\ln(1 - \chi_c)]$  od  $\ln t$  onda se iz nagiba određuje Avramijev paramater  $n$ .

Temperaturska zavisnost konstante  $k_0$  može se prikazati jednačinom Arenijusovog (Arrhenian) tipa:

$$k_0 = k_0 \exp\left(-\frac{E_C}{RT}\right) \quad (34)$$

gde je  $E_C$  energija aktivacije ukupnog procesa kristalizacije.

Jednačina (34) važi samo u slučaju da su i temperaturske zavisnosti  $I$  i  $u$  Arenijusovog tipa. Vrednosti parametara  $n$  za različite uslove nukleacije i rasta kristala su date u tabeli 2 [7] (u slučaju konstantnog broja nukleusa  $m = n$ ; a pri konstantnoj brzini nukleaciji  $m = n - 1$ ).

Tabela 2. Vrednosti  $n$  za različite uslove nukleacije i rasta kristala [7].

	Rast kontrolisan granicom faza	Rast kontrolisan difuzijom
Konstantan broj nukleusa		
3 - dimenzioni rast	3	3/2
2 - dimenzioni rast	2	2/2
1 - dimenzioni rast	1	1/2
Konstantna brzina nukleacije		
3 - dimenzioni rast	4	5/2
2 - dimenzioni rast	3	3/2
1 - dimenzioni rast	2	1/2
Površinska nukleacija	1	1/2

Uprkos dugogodišnjim ispitivanjima procesa nukleacije i rasta kristala i dalje postoje brojni nerešeni problemi. Ispitivanja su usmerena ka određivanju brzine nukleacije i rasta kristala eksperimentalno i upoređivanju dobijenih vrednosti sa teorijskim vrednostima koje predviđa klasična teorija nukleacije. Nukleacija u staklu se može javiti u zapremini uzorka ili na njegovoj površini. Većina stakala pokazuje tendenciju ka površinskoj kristalizaciji pri malim pothlađenjima sa značajnim brzinama rasta, što ima za posledicu kompletnu kristalizaciju već pri malim pothlađenjima. Zbog toga se u ovim, brojnim, sistemima i ne konstatuje homogena nukleacija. Homogena nukleacija se javlja pri većim pothlađenjima [7]. Zanoto (Zanotto) je pokazao da je homogena nukleacija utvrđena kod onih sastava koji imaju malu vrednost redukovane temperature transformacije  $T_g/T_m$  koja se kreće u opsegu 0,54 do 0,59, a da su vrednosti temperature maksimalne brzine nukleacije jednake ili nešto više od  $T_g$ . Pokazano je da se heterogena nukleacija javlja kod sistema kod kojih je temperatura maksimalne nukleacije niža od  $T_g$  [7]. U takvim sistemima je indukciono vreme toliko dugo da onemogućava pojavu homogene nukleacije.

Nekoliko uslova mora biti ispunjeno da bi homogena nukleacija mogla da se uoči dostupnim mikroskopskim tehnikama i to su: a) brzina rasta mora biti dovoljno velika (u određenoj temperaturskoj oblasti) tako da nukleusi rastu do veličina kada se mogu detektovati; b) stacionarna brzina nukleacije mora biti dovoljno velika (veća od  $10^3 \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) da bi nastao dovoljan broj nukleusa u toku razumljivog vremena, a indukciono vreme ne sme biti predugačko u oblasti značajne nukleacije.

### 3.1. Eksperimentalno ispitivanje kristalizacionog ponašanja stakla

Proces kristalizacije stakla je očigledno složen proces koji zahteva različite eksperimentalne metode ispitivanja. Eksperimenti se mogu izvoditi u izotermkim i neizotermkim uslovima. Ispitivanja kristalizacionog ponašanja treba da uključe određivanje: mehanizma nukleacije, kinetike procesa nukleacije i rasta kristala, sastava kristalne faze i mikrostrukture nastale staklo-keramike.

### 3.1.1. Izotemska kristalizacija stakla

U zavisnosti od vrednosti brzine rasta, brzine nukleacije i stepena njihovog istovremenog odigravanja u određenoj temperaturskoj oblasti, za sastave u kojima dolazi do zapreminske kristalizacije, u praksi se za njihovo određivanje koristi dvostepena ili jednostepena toplotna obrada.

Pri dvostepenom režimu toplotne obrade staklo se zagreva do niže temperature, odnosno temperature nukleacije,  $T_n$ , da bi se obrazovali nukleusi, a zatim se zagreva velikom brzinom do temperature rasta,  $T_G$ , na kojoj se drži određeno vreme u toku kog nukleusi porastu do veličine koje se mogu uočiti mikroskopom [7]. Sa snimka se određuje broj čestica koji se deli sa površinom na kojoj se nalaze, a zatim sa prečnikom čestice (najveći ili srednji prečnik prisutnih čestica). Ova metoda se primenjuje kada se krive nukleacije i rasta kristala zanemarljivo preklapaju. U tom slučaju, na temperaturi nukleacije,  $T_n$ , je brzina nukleacije (tj. stvoreni nukleusi u jedinici zapremine po jedinici vremena) velika, dok je brzina rasta mala [7]. Na temperaturi rasta je situacija oburnuta, tj. mala brzina nukleacije, a velika brzina rasta (tako da obrada na ovoj temperaturi ne utiče na broj stvorenih nukleusa na  $T_n$ ). Ovaj postupak se ponavlja sa različitim vremenima toplotne obrade na temperaturi nukleacije, a vreme i temperatura rasta se ne menjaju. Iz nagiba linearnog dela zavisnosti broja čestica od vremena toplotne obrade na  $T_n$  se određuje stacionarna brzina nukleacije, slika 7. Ceo postupak se ponavlja za različite temperature nukleacije i na taj način se određuje temperaturska zavisnost brzine nukleacije. Određivanje brzine rasta je isto, samo su u ovom slučaju temperatura nukleacije i vreme nukleacije isti, a određuje se promena veličine čestice sa promenom temperature rasta i vremena obrade na temperaturi rasta da bi se dobile brzine rasta na različitim temperaturama. Ceo postupak je dugotrajan sa brojnim merenjima. Nedostatak ove metode ogleda se u dobijanju manjih vrednosti za brzinu nukleacije od stvarnih što je posledica rastvaranja, tj. nestanka nekih nukleusa tokom zagrevanja na temperaturi  $T_G$ .

Jednostepena toplotna obrada se koristi kada je brzina rasta značajna na temperaturi nukleacije. Na temperaturi nukleacije čestice porastu dovoljno da se mogu detektovati

mikroskopom. Zbog toga se brzine nukleacije i rasta mogu odrediti na istoj temperaturi. Iz zavisnosti broja nukleusa od vremena toplotne obrade na  $T_n$  se određuje brzina nukleacije na  $T_n$ . Ponavljanjem postupka na različitim temperaturama dobija se temperaturna zavisnost brzine nukleacije. Broj kristala, odnosno, brzina nukleacije i ovom slučaju može biti manja od stvarne, jer su pojedine čestice toliko male da se ne mogu uočiti.

Za određivanje brzine rasta  $u_{\text{exp}}$  kristala treba da se odredi promena jedne od karakterističnih dimenzija kristala ( $l_{\text{max}}$ ), pri različitim temperaturama rasta  $T_G$ , a u funkciji vremena rasta  $t_G$ . U slučaju površinske kristalizacije meri se promena širine kristalizacionog fronta koji obrazuju kristali koji rastu od površine ka centru stakla. Iz pravolinijske zavisnosti  $l_{\text{max}}-t_G$ , određuje se  $u$  iz nagiba prave  $\Delta l_{\text{max}}/\Delta t_G$ . Zavisnosti brzine nukleacije i brzine rasta kristala od temperature su karakterističnog oblika "zvona", slika 6 [14, 25-30].

### 3.1.2. Neizotemska kristalizacija stakla

Određivanje kinetičkih parametara ukupnog procesa kristalizacije; temperaturna oblasti nukleacije i rasta kristala, mehanizma kristalizacije izotermnim metodama zahteva dugotrajna ispitivanja nasuprot neizotermnim metodama koje omogućavaju brže i lakše dobijanje ovih podataka.

Najveći broj neizotermnih metoda zasniva se na primeni diferencijalno termijske analize (DTA) i diferencijalno skenirajuće kalorimetrije (DSC) za ispitivanje neizotemske kristalizacione kinetike [31], odnosno određivanje energija aktivacije procesa rasta kristala i mehanizam kristalizacije.

U uskoj temperaturnoj oblasti, kao što su kristalizacioni pikovi u DTA i DSC merenjima veličine brzine nukleacije i brzine rasta se mogu napisati jednačinama:

$$I = I_0 \cdot \exp(-E_N / RT) \quad (35)$$

$$u = u_0 \cdot \exp(E_G / RT) \quad (36)$$

gde su:

$E_N$  - energija aktivacije nukleacije;

$E_G$  - energija aktivacije rasta.

Kombinovanjem jednačina (33), (34), (35) i (36) se dobija energija aktivacije ukupnog procesa kristalizacije,  $E_c$ :

$$E_c \approx \frac{E_N + m \cdot E_G}{n} \quad (37)$$

U slučaju kada je brzina nukleacije zanemarljiva u temperaturskoj oblasti ispitivanja onda je  $E \approx E_G$ . Jednačine (33-37) su osnov za skoro sve metode koje se koriste za analizu procesa kristalizacije pri DTA i DSC eksperimentima. Međutim, jednačina (33) primenjiva je samo za izotemske eksperimente, jer se dobija integracijom jednačine (29).

Istraživanja Marote (Marotta) [32] i Reja (Ray) [33] su pokazala da se DTA može koristiti za određivanje temperaturske oblasti nukleacije i temperature maksimalne brzine nukleacije.

Danas se DTA/DSC intenzivno koriste pri proučavanju kristalizacije stakla za:

- određivanje kinetičkih parametara procesa kristalizacije (energije aktivacije i Avramijevog parametra);
- određivanje temperaturske oblasti nukleacije i maksimalne brzine nukleacije (kao i kvantitativno određivanje brzine nukleacije i brzine rasta kristala);
- određivanje zavisnosti mehanizma nukleacije od veličine čestica stakla.

### 3.1.2.1. Neizotermiski modeli za određivanje kinetičkih parametara kristalizacije stakla

Metod Ozave (Ozawa) [34-36] koristi KJMA jednačinu u obliku jednačine (33) za određivanje Avramijevog parametra [35]. Pretpostavljajući konstantnu brzinu zagrevanja, u DTA eksperimentima  $\phi$ , zavisnost temperature od vremena data je jednačinom [34]:

$$T = T_0 + \phi \cdot t \quad (38)$$

Zapreminski udeo kristalne faze je tada jednak:

$$\chi_c = 1 - \exp\left(-K \left(\frac{T - T_0}{\phi}\right)^n\right) \quad (39)$$

Iz jednačine (39) sledi :

$$\frac{d\{\ln[-\ln(1-\chi_c)]\}}{d \ln \phi} = -n \quad (40)$$

Vrednost  $\chi_c$  se određuje za jednu temperaturu iz kristalizacionih pikova dobijenih za različite brzine zagrevanja. Vrednost parametra  $n$  se određuje iz nagiba zavisnosti  $\ln[-\ln(1-\chi_c)]$  od  $\ln\phi$ .

Za određivanje energije aktivacije procesa kristalizacije mnogi autori koriste jednačinu Kisindžera (Kisinger) u obliku:

$$\ln\left[\frac{\phi}{T_p^2}\right] = -\frac{E_G}{R \cdot T_p} + const \quad (41)$$

gde je  $T_p$  – temperatura koja odgovara DTA/DSC piku;  $E_G$  – energija aktivacije procesa rasta kristala.

Za slučaj kontinualne promene broja nukleusa pri zagrevanju Matusita (Matusita) i Saka (Saka) [37-39] su predložili modifikovanu jednačinu Kisindžera za izračunavanje energije aktivacije rasta kristala. Polazeći od brzine promene zapreminskog udela kristalne faze [40]:

$$\frac{d\chi_c}{dt} = A_0^{-(n-1)} \cdot (1-\chi_c)^k \cdot \exp\left(-\frac{m \cdot E_c}{R \cdot T}\right) \quad (42)$$

gde je:  $A_0$  – konstanta,

$n$  – Avramijev parametar čije su vrednosti date u tabeli 2, u zavisnosti od uslova nukleacije i rasta kristala;

$m$  - konstanta u slučaju konstantnog broja nukleusa  $m = n$ , a pri konstantnoj brzini nukleaciji  $m = n-1$  i

$k$  – konstanta koja je za zapreminsku nukleaciju jednaka jedinici, a kod površinske  $2/3$  [40].

Uz pretpostavku da brzina promene  $\frac{d}{dt} \left[ \frac{d\chi_c}{dt} \right] = 0$  dostiže svoj maksimum na temperaturi

$T_p$  dobija se jednačina [40]:

$$\frac{\phi^n}{T_p^2} = \frac{A \cdot k \cdot R}{m \cdot E_c} \cdot (1 - \chi_c)^{k-1} \cdot \exp\left(-\frac{m \cdot E_c}{R \cdot T_p}\right) \quad (43)$$

Uzimajući u obzir vrednosti konstante  $k$  jednačina (43) se može prikazati kao:

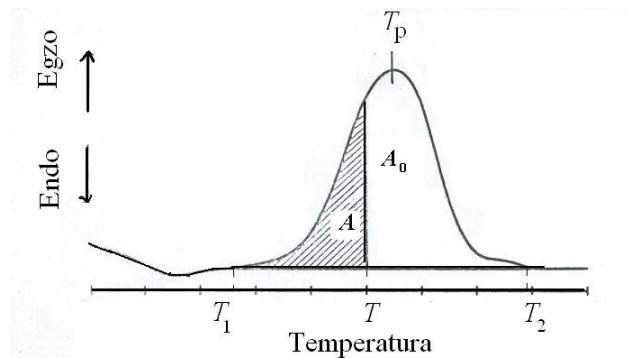
$$\ln \frac{\phi^n}{T_p^2} = -\frac{m \cdot E_c}{R \cdot T_p} + const. \quad (44)$$

Dijagram  $\ln \phi^n / T_p^2 - 1/T_p$  daje pravu liniju iz čijeg nagiba se određuje energija aktivacije procesa kristalizacije. Samo u slučaju kada je  $m = n$  jednačina (44) postaje identična Kisindžerovoj jednačini (41).

Zapreminski udeo kristalne faze na nekoj temperaturi može se odrediti sa DTA ili DSC krive korišćenjem [41]:

$$\chi_c = \frac{A}{A_0} \quad (45)$$

gde je  $A_0$  površina DTA ili DSC pika između temperatura  $T_1$  (početak kristalizacije) i  $T_2$  (završetak kristalizacije), a  $A$  je površina između  $T_1$  i  $T$  (slika 8.)



Slika 8. Određivanje zapreminskog udela kristalne faze sa DTA pika [41].



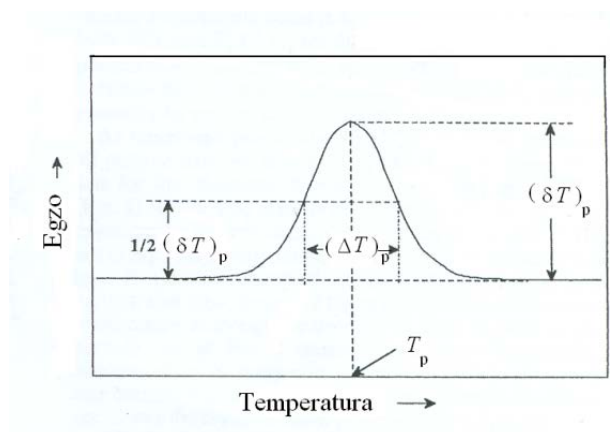
Energija aktivacije procesa kristalizacije se može odrediti korišćenjem samo jednog DTA pika korišćenjem jednačine [41]:

$$\ln[-\ln(1-\chi_c)] = -\frac{m \cdot E_c}{R \cdot T} + const. \quad (46)$$

pri čemu se  $\chi_c$  određuje na isti način kao na slici 8, ali na različitim temperaturama jednog kristalizacionog pika.  $E_c$  se može izračunati iz nagiba zavisnosti  $\ln(-\ln(1-\chi_c))$  od  $1/T$  [41].

### 3.1.2.2. Neizotermno određivanje oblasti nukleacije stakla i temperature maksimalne brzine nukleacije

Određivanje temperaturske oblasti nukleacije i temperature maksimalne brzine nukleacije u staklu pomoću DTA se zasniva na praćenju zavisnosti karakterističnih parametara kristalizacionog pika od temperature toplotne obrade (u daljem tekstu temperatura nukleacije,  $T_n$ ). Kristalizacioni pik se može okarakterisati parametrima prikazanim na slici 9, a to su: temperatura maksimuma kristalizacionog pika,  $T_p$ ; maksimalna visina kristalizacionog pika,  $(\delta T)_p$  i širina pika na polovini maksimalne visine pika,  $(\Delta T)_p$ .



Slika 9. DTA kristalizacioni pik sa parametrima koji se koriste za analizu rezultata DTA [40].

Postupak određivanja temperaturske oblasti nukleacije je sledeći [33]: uzorak stakla se toplotno obrađuje na temperaturi nukleacije u toku određenog vremena,  $t_n$ , nakon čega se pristupa diferencijalno termijskoj analizi pri određenoj brzini zagrevanja. Novi uzorak stakla iste mase i granulacije se toplotno obrađuje na drugoj temperaturi pri čemu su vreme toplotne obrade na temperaturi nukleacije i brzina zagrevanja pri DTA eksperimentu, koja sledi nakon toplotne obrade, isti. Postupak se ponavlja za nekoliko temperatura nukleacije. Na ovaj način dobija se serija DTA krivih sa različitim temperaturama kristalizacionog pika i visinama kristalizacionog pika. Zavisnost visine maksimuma kristalizacionog pika,  $(\delta T)_p$  i/ili recipročne vrednosti temperature kristalizacionog pika  $T_p^{-1}$  od temperature nukleacije daje krivu oblika krive nukleacije dobijene izoternskom metodom. Iz dobijenih krivih se može odrediti oblast nukleacije stakla kao i temperatura maksimalne brzine nukleacije u staklu.

Metod zavisnosti  $T_p^{-1}$  od temperature nukleacije je predložio Marota [32] na osnovu sledeće jednačine [36]:

$$\ln N = \ln \phi + \frac{E_c}{R \cdot T_p} + const. \quad (47)$$

gde je:  $N$  – broj nukleusa po jedinici zapremine;

$\phi$  – brzina zagrevanja;

$E_c$  – energija aktivacije kristalizacije.

Broj nukleusa po jedinici zapremine,  $N$ , je jednak zbiru površinskih nukleusa,  $N_s$ , nukleusa nastalih tokom DTA eksperimenta,  $N_v$ , zapreminskih nukleusa nastalih tokom toplotne obrade na  $T_n$ ,  $N_n$  i nukleusa prisutnih u staklu pre toplotne obrade,  $N_q$  [34]:

$$N = N_s + N_h + N_n + N_q \quad (48)$$

Vrednost  $N_s$  je proporcionalna specifičnoj površini uzorka (upotrebom uzorka odgovarajuće granulacije  $N_s \rightarrow 0$ ),  $N_v$  je proporcionalno recipročnoj vrednosti brzine zagrevanja (primenom istih, velikih brzina zagrevanja  $\beta$  vrednost  $N_v$  je ista za sve

temperature nukleacije)  $N_n$  je proporcionalno vremenu toplotne obrade i brzini nukleacije na temperaturi nukleacije i  $N_q$  je isto za uzorke stakla iste mase dobijene na isti način (iz istog rastopa).

Na osnovu jednačine (47) se vidi da je recipročna vrednost temperature kristalizacionog pika proporcionalna broju nukleusa po jedinici zapremine.

Rej i Dej (Day) su u svojim ispitivanjima pretpostavili da je maksimalna visina kristalizacionog pika,  $(\delta T)_p$  [41, 42] proporcionalna ukupnom broju nukleusa u staklu [43]:

$$(\delta T)_p = K \cdot (N_h + N_n + N_q) \cdot V \quad (49)$$

gde je  $K$  – konstanta proporcionalnosti.

Upotrebom uzorka stakla iste mase određene granulacije i primenom istih velikih brzina zagrevanja pri DTA eksperimentu se postiže da promena u  $(\delta T)_p$  bude posledica promene broja zapreminskih nukleusa usled toplotne obrade na različitim temperaturama nukleacije tokom istog vremena. Zavisnost  $(\delta T)_p$  od  $T_n$  daje krivu koja odgovara temperaturskoj zavisnosti brzine nukleacije koja je određena izotermskom metodom.

Primenjivost DTA metoda za određivanje oblasti nukleacije i temperature maksimalne brzine je potvrđena teorijskim razmatranjima [43]. Pokazano je da su obe zavisnosti,  $(\delta T)_p$  od  $T_n$  i  $T_p^{-1}$  od  $T_n$ , važne za ispitivanje nukleacionog i kristalizacionog ponašanja stakla. Zavisnost  $T_p^{-1}$  od  $T_n$  više odgovara krivoj zavisnosti brzine nukleacije od temperature (dobijene izotermskom metodom) i tačnije određuje oblast nukleacije i temperaturu maksimalne brzine nukleacije. Međutim, zavisnost  $(\delta T)_p$  od  $T_n$  može da ukaže na postojanje preklapanja temperaturskih zavisnosti brzine nukleacije i brzine rasta kristala u staklu [44].

Predloženi modeli pružaju mogućnost kvalitativnog određivanja brzine nukleacije, tj. određivanja oblasti nukleacije i temperature maksimalne nukleacije bez mogućnosti određivanja vrednosti brzine nukleacije i brzine rasta kristala koje se izotermskom metodom određuju.

DTA metod predložen od strane Reja, Fanga (Fang) i Deja [45, 46] je rezultat višegodišnjeg istraživanja kristalizacionog ponašanja različitih stakala i traženja mogućnosti bržeg kvantitativnog određivanja brzine nukleacije. Prednosti metoda su: brzina (7 ÷ 10 puta brža od klasične metode); manja količina uzorka (1/15-a količine uzorka koja je potrebna za određivanja klasičnom metodom); i nema potrebe za specijalnim postupcima pripreme uzorka (sečenje, poliranje, nagrizanje, neparavanje itd).

### 3.1.2.3. Neizotermno određivanje mehanizma kristalizacije stakala

Metod određivanja dominantnog mehanizma kristalizacije primenom DTA [47, 48] se zasniva na praćenju zavisnosti maksimalne visine kristalizacionog pika,  $(\delta T)_p$  i/ili  $T_p^2/(\Delta T)_p$  od granulacije uzorka stakla pri konstantnoj masi uzorka i brzini zagrevanja. Veličina  $(\delta T)_p$  je proporcionalna ukupnom broju nukleusa (površinskih i zapreminskih) [43], a veličina  $T_p^2/(\Delta T)_p$  je povezana sa dimenzionalnošću rasta kristala [36], te je očekivano da  $(\delta T)_p$  i  $T_p^2/(\Delta T)_p$  zavise od mehanizma kristalizacije.

Pri konstantnoj masi stakla, odnos zapremine i ukupne površine uzorka spraćenog stakla raste sa porastom veličine čestica spraćenog stakla. Pri zapreminskoj (površinskoj) kristalizaciji,  $(\delta T)_p$  raste (opada) sa porastom veličine čestica spraćenog stakla. Takođe, veličina  $T_p^2/(\Delta T)_p$  raste sa porastom veličine čestica u slučaju zapreminske kristalizacije, a u slučaju površinske kristalizacije bi trebalo da ima istu vrednost za sve veličine čestica.

## 4. Sinterovanje praha stakla

Kontrolisana kristalizacija je uobičajen način dobijanja staklo-keramičkih materijala. Proces kristalizacije kao što je navedeno u prethodnom poglavlju obuhvata procese nukleacije i rasta kristala. Vrlo često se u cilju postizanja zapreminske kristalizacije staklu dodaju nukleatori kao što su: određeni oksidi, plemeniti metali, sulfidi, fluoridi...

Alternativna metoda proizvodnje staklo-keramike je sinterovanje praha stakla. Pri zagrevanju praha stakla, kod stakla sa površinskom nukleacijom, procesi denzifikacije i kristalizacije odvijaju se u istom temperaturskom intervalu, pa se ovakav način dobijanja staklo-keramičkih materijala naziva sinter-kristalizacija. Tokom, sinter-kristalizacije nije potrebno dodavati nukleator, s obzirom da površine čestica stakla predstavljaju centre nukleacije. Pri sinterovanju praha stakla moguće je dobiti dobro sinterovan ili porozan staklasti materijal ili dobro sinterovani ili porozni staklo-keramički materijal (u slučaju kada tokom toplotne obrade dolazi do značajne kristalizacije). Zbog toga je, u cilju dobijanja dobro sinterovanog staklo-keramičkog proizvoda, važno poznavanje kristalizacionih karakteristika i sinterabilnosti prahova stakla, kao i određivanje optimalnih uslova toplotne obrade praha stakla.

### 4.1. Viskozno sinterovanje

Sinterovanje je proces pri kome na povišenim temperaturama dolazi od ojačavanja kompakata praha tako što dolazi do zapreminskog skupljanja i denzifikacije, odnosno eliminacije pora. Merenjem jačine, skupljanja i gustine uzoraka se ocenjuje uspešnost sinterovanja.

U cilju razumevanja procesa sinterovanja u staklastim materijalima, potrebno je poznavati mehanizam sinterovanja i pogonsku silu. Poznato je da se mehanizam sinterovanja staklastih materijala razlikuje od mehanizma sinterovanja keramičkih materijala. Keramički materijali sinteruju difuzionim mehanizmom, dok stakla sinteruju mehanizmom viskozno

toka. Na povišenim temperaturama, odnosno na temperaturama sinterovanja, dolazi do značajnog sniženja viskoznosti, tako da se proces sinterovanja odigrava mehanizmom viskoznog toka. Kako se povećava temperatura dolazi do eliminacije pora i smanjenja specifične površine. Posledica ovih procesa je smanjenje slobodne energije, što predstavlja pogonsku silu denzifikacije [8, 9, 49]. Brojne teorije i modeli pokušavaju da daju odgovore na kompleksan fenomen sinterovanja viskoznim tokom.

Kako se proces kristalizacije i sinterovanja dešavaju istovremeno, posebno je teško objasniti fenomene koji se odigravaju pri zagrevanju prahova stakla. Poslednjih godina veliki broj autora se bavi i procesima sinter-kristalizacije upravo zbog činjenice da dosadašnje teorije ne daju potpune odgovore na kompleksne promene u sistemu pri sinterovanju [49-59]. Proces sinterovanja, denzifikacije i promene poroznosti u staklastim materijalima opisan je u sledećim najvažnijim modelima.

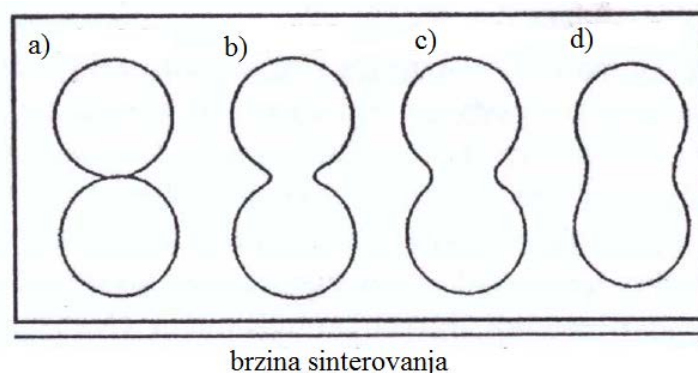
#### 4.1.1. Frenkelov (Frenkel) model

Frenkelovim radom (Frenkel) polovinom dvadesetog veka počeo je razvoj teorija o sinterovanju viskoznim tokom [60], tako da jedan od prvih i značajnih modela za opisivanje procesa sinterovanja upravo Frenkelov model.

Frenkelov model opisuje početnu fazu sinterovanja sferičnih staklastih čestice iste veličine, tj. opisuje početak izotropskog sinterovanja sfernih čestica iste veličine.

Ovaj model omogućava izračunavanje brzine približavanja centara dve jednake čestice. Energija usled smanjenja specifične površine jednaka je energiji viskoznog toka. Energija viskoznog toka omogućava prenos mase, odnosno proces denzifikacije.

Frenkelov model opisuje linearno skupljanje od oko 10 %. Što znači u slučaju da je početna gustina npr. 0,6 od teorijske gustine, skupljanje od 10% dovodi do relativne gustine 0,8 (relativna gustina se definiše kao gustina kompakta podeljena sa teorijskom gustinom neporoznog čvrstog materijala - stakla ili kristala) [54].



Slika 10. Porast poluprečnika zakrivljenosti vrata,  $x$ , i poluprečnika čestice,  $r_0$ , tokom viskoznog sinterovanja: a)  $x/r_0=0,16$ ; b)  $x/r_0=0,28$ ; c)  $x/r_0=0,53$  i d)  $x/r_0=0,75$  [61].

Na slici 10 je ilustrovan proces viskoznog sinterovanja nekristalnih sferičnih čestica, poluprečnika  $r_0$ , koje su u kontaktu. Prema Frenkelovoj teoriji, mali poluprečnik zakrivljenosti vrata  $x$  upravo omogućava sinterovanje viskoznim tokom u toj oblasti. Kako temperatura raste, odnosno kako proces sinterovanja napreduje, vrat se proširuje, odnosno centri dve sferne čestice se približavaju. Ovaj model pretpostavlja linearno skupljanje pri sinterovanju, odnosno promenu rastojanja između dva centra sfera sa vremenom. Matematički model za opisivanje promena prilikom skupljanja nije baš jednostavan, jer se oblik vrata značajno menja sa vremenom, međutim u početku kada je vrat relativno mali, moguće je skupljanje aproksimirati jednostavnim linearnim skupljanjem [62].

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3 \cdot \sigma}{8 \cdot \eta \cdot r_0} t \quad (50)$$

gde je  $V_0$  početna zapremina,  $L_0$  početna dužina uzorka,  $\sigma$  površinski napon čvrsto/gas,  $\eta$  viskoznost na datoj  $T$ ,  $r_0$  početni poluprečnik čestice, a  $t$  vreme termičke obrade.

Iz izraza (50) se vidi da je promena zapremine tela, usled skupljanja, proporcionalna vremenu trajanja termičke obrade, pri konstantnoj temperaturi.

Promena gustine tokom sinterovanja, prema Frenkelovom modelu, može se opisati izrazom:

$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{\rho_g} \left( 1 - \frac{3 \cdot \sigma \cdot t}{8 \cdot \eta(T) \cdot r_0} \right)^{-3} \quad (51)$$

gde je  $\rho_0$  početna gustina kompakta i  $\rho_g$  gustina stakla.

#### 4.1.2. Mekenzijev (Mackenzie) i Šatlwortov (Shuttleworth) model

Mekenzi i Šatlwort su razvili model koji opisuje finalnu fazu sinterovanja, odnosno fazu uklanjanje zatvorenih pora identičnih poluprečnika [63-70]. Ovaj model opisuje proces sinterovanja kada se dobijaju veće relativne gustine ( $\rho > 0,9$ ). Unutrašnji pritisak pora izaziva promene površinske energije, i dolazi do smanjenja poluprečnika pora, i na taj način do sinterovanja. Utrošena energija viskoznog toka jednaka je energiji površinskog napona, odnosno energiji utrošenog rada potrebnog da se pore zatvore. Ako se isključe interakcije sa susednim porama i usvoji Njutnovska reologija, dobija se izraz za brzinu zatvaranja pora, odnosno promena poluprečnika pora sa vremenom:

$$\frac{dr_1}{dt} = - \frac{\sigma}{2 \cdot \eta} \frac{1}{\rho} \quad (52)$$

gde je  $r_1$  poluprečnik pore.

Promena gustine sa vremenom, brzina densifikacije se može predstaviti izrazom:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3}{2} \left( \frac{4 \cdot \pi}{3} \right)^{1/3} n_p^{1/3} \frac{\sigma}{\eta} (1 - \rho)^{2/3} \rho^{1/3} \quad (53)$$

gde je  $\rho$  relativna gustina,  $n_p$  broj pora po jedinici zapremine posmatranog materijala, koji zavisi od veličina pora i relativne gustine i može se proračunati na osnovu izraza:

$$\frac{V_{pora}}{V_{cvrste-faze}} = n_p \frac{4 \cdot \pi}{3} r_1^3 = \frac{1 - \rho}{\rho} \quad (54)$$



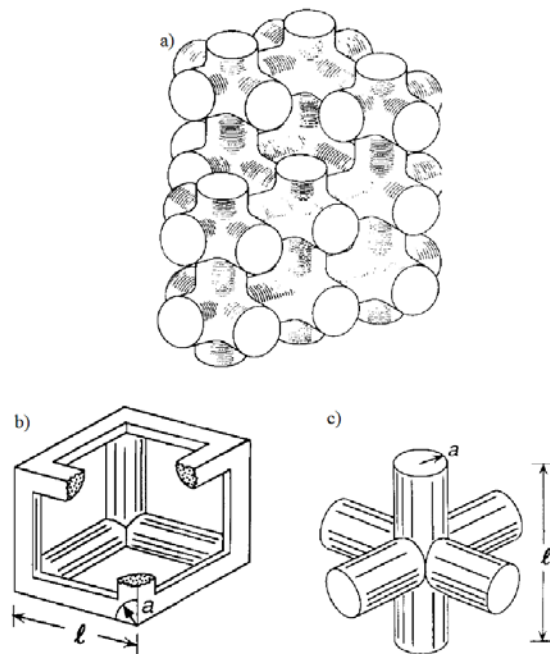
Zamenom izraza (53) i (54) u izraz (52), dobija se izraz za brzinu denzifikacije:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3 \cdot \sigma}{2 \cdot r_1 \cdot \eta} (1 - \rho) \quad (55)$$

Ovaj model je primenjiv samo na proces uklanjanja zatvorenih pora, odnosno finalnu fazu sinterovanja.

#### 4.1.3. Šererov (Scherer) cilindrični model

Za razliku od prethodna dva modela koji posmatraju i opisuju sinterovanje individualnih sfernih čestica, Šererov model proučava mrežu međusobno povezanih cilindričnih pora [64]. Ovaj model proučava intermedijarnu fazu sinterovanja, koju karakterišu upravo umrežene cilindrične pore.



Slika 11. Šererov model: a) cilindrične pore koji se seku pod pravi uglom, b) i c) jedinična ćelija [65].

Prema ovom modelu, mreža cilindričnih pora, formira jedinične kubne ćelije dužine  $l$  i poluprečnika cilindra  $a$ . Relativna gustina može izraziti preko odnosa  $X = a/l$ :

$$\rho = X^2(3 \cdot \pi - 8\sqrt{2} \cdot X) \quad (56)$$

Primenom Frenkelovog modela kao i geometrijskog Šererovog izraza, jednačina (56) dobija se relacija između dimenzija cilindričnih pora, relativne gustine, viskoznosti stakla, površinskog napona, povećanja polazne gustine kao i vremena sinterovanja. Kada se izjednače brzina oslobodanja energije usled smanjenja specifične površine i trošenja energije usled viskoznog toka dobija se:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\sigma}{2 \cdot \eta \cdot l} \quad (57)$$

Relativna gustina se može definisati kao:

$$\rho = \frac{\rho_s \cdot V_s}{l^3} \quad (58)$$

gde su  $\rho_s$  i  $V_s$  teorijska gustina i zapremina čvrste faze u jediničnoj ćeliji. Kombinacijom prethodnih izraza može se odrediti dužina kubne ćelije u funkciji od  $X$ :

$$l = \frac{l_0 \sqrt[3]{\rho_0 / \rho_s}}{\sqrt[3]{(3 \cdot \pi \cdot X^2 - 8\sqrt{2} \cdot X^3)}} \quad (59)$$

gde je  $\rho_0$  početna gustina kompakta,  $l_0$  početna dužina. Zamenom izraza (59) u izraz (57) i integracijom dobija se izraz:

$$\frac{\sigma}{\eta \cdot l_0} \cdot \left( \frac{\rho_s}{\rho_0} \right)^{1/3} \cdot (t - t_0) = \int_0^x \frac{2}{\sqrt[3]{(3 \cdot \pi - 8\sqrt{2} \cdot X) \cdot X^2}} dX \quad (60)$$

gde je  $t_0$  vreme za  $X=0$ .

Prethodni izraz predstavlja zavisnost dimenzija kanala pora, i relativne gustine od vremena. Šerer je pokazao dobro slaganje eksperimentalnih rezultata i modela [65, 66]. Ovaj model je primenljiv samo za otvorenu poroznost.

Svi modeli počinju od Frenkelovog usvajanja da promena gustine sa vremenom može da se dobije izjednačavanjem brzine promene utrošene energije viskoznog toka sa brzinom promene površinske energije, dok se svaki model odnosi na specifičnu geometriju koja važi za idealizovanu geometriju specifičnu za taj model i važi samo za određenu fazu sinterovanja.

#### 4.1.4. Model klastera

Model klastera razmatra sinterovanje praha stakla koji sadrži čestice različite veličine (polidisperzni prah) pri izotermkim i neizotermkim uslovima uz istovremeno odigravanje kristalizacije. Model predviđa uticaj površinske kristalizacije na brzinu sinterovanja. Manje čestice se sinteruju brže dok se veće čestice sinteruju na kraju procesa. Manje čestice se smeštaju u intersticijske prostore između većih čestica i na taj način formiraju male grupacije, klastere, koji se sinteruju brže od većih. Svaki pojedinačni klaster dostiže fazu sinterovanja opisanu Frenkelovim (F) i Mekenzi Šatlvortovim modelom (MS) [54] gde ove faze mogu da se odigravaju i istvremeno. Kinetika denzifikacije za čestice poluprečnika  $r$ , čiji je zapreminski udeo  $v_r$  u polidispergovanom kompaktu, na zadatoj temperaturi odeduje se iz sledećeg izraza:

$$\rho(t) = \frac{\sum_r [\rho_F(r,t)\xi_r\theta(t_{0,8}-t) + \rho_{MS}(t)\theta(t-t_{0,8})]v_r}{\sum_r [\xi_r\theta(t_{0,8}-t) + \rho(t)\theta(t-t_{0,8})]v_r} \quad (61)$$

Jednačina sumira relativnu gustinu  $\rho(r,t)$  za svaki klaster veličine  $r$ , u funkciji od vremena  $t$ . Tokom Frenkelove faze sinterovanja  $\rho(r,t)=\rho_F(r,t)<0,8$  koristi se Frenkelova jednačina za izračunavanje  $\rho_F(r,t)$ . Kada je  $\rho(r,t)=\rho_{MS}(r,t)>0,8$ , tada se  $\rho_{MS}(r,t)$  računa po MS modelu.

Za svaki klaster između F i MS režima koristi se korak  $\theta(X)$ , koji je 1 za pozitivne vrednosti  $X$  i 0 za negativne, menja se od 0 do 1 kada je  $t=t_{0,8}$ , odnosno  $\rho_F(r,t)=0,8$ . U jednačini  $\xi_r$  je veličina koja predstavlja mogućnost formiranja vrata čestice veličine  $r$ , koja se računa iz raspodele. Za se koristi empirijski izraz  $\xi_r=1/r^c$  [48], gde konstanta  $c$  zavisi od raspodele veličina čestica.

#### 4.1.4.1. Izotermno sinterovanje i kristalizacija

S obzirom da većina stakala pri zagrevanju kristališe površinski, nastali kristalni sloj na površini usled porasta viskoznosti usporava sinterovanje. U slučaju heterogene nukleacije sfernih čestica kristala, koji rastu linearnom brzinom rasta  $u(T)$ , sa konačnog broja površinskih nukleusa,  $N_s$ , udeo kristalne faze prema KJMA, je [67]:

$$\alpha_s = 1 - \exp(-\pi \cdot N_s \cdot u(T)^2 \cdot t^2) \quad (62)$$

gde je  $t$  vreme izotemske obrade.

Prema Mileru (Muller) [68] brzina denzifikacije se, bez obzira na model sinterovanja, smanjuje proporcionalno površini stakla koja ostaje posle kristalizacije I jednaka je:

$$\frac{d\rho_c}{dt} = \frac{d\rho}{dt}(1 - \alpha_s) \quad (63)$$

gde je  $\rho_c$  relativna gustina sinterovanog i kristalisanog kompakta.

#### 4.1.4.2. Neizotermno sinterovanje sa kristalizacijom

U slučaju neizotemskog sinterovanja i kristalizacije, i kada se uzme u obzir da je  $q$  brzina zagrevanja konstantna, a  $dt=dT/q$ , udeo nastale kristalne faze se izračunava iz izraza [51]:

$$\alpha_s = 1 - e^{-\pi \frac{N_s}{q^2} \left( \int_{T_g}^T u(T) dt \right)^2} \quad (64)$$

dok je kinetika sinterovanja sa površinskom kristalizacijom u ovom slučaju prema Frenkelovom modelu:

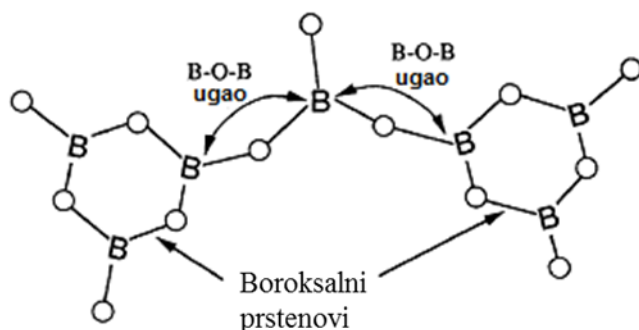
$$\frac{\Delta L}{L_0}(T) = \frac{3\gamma}{8rq} \int_{T_g}^T \frac{1 - \alpha_s(T)}{\eta(T)} dT \quad (65)$$

## 5. Boratna stakla

### 5.1. Struktura boratnih stakala

Struktura boratnih stakala se značajno razlikuje od opšte poznate strukture silikatnih stakala. Kod silikatnih stakala, atom silicijuma povezan je sa 4 atoma kiseonika, pri čemu je silicijum tetraedrarski koordinisan. Tetraedri silicijum-kiseonik se povezuju preko sva 4 roglja i na taj način se obrazuje trodimenzionalna mreža. U kristalnim jedinjenjima bor se javlja i trigonalno i tetraedrarski koordinisan, ali je u  $B_2O_3$ -staklu bor u trigonalnoj koordinaciji [2]. Trouglovi B-O<sub>3</sub> se povezuju preko uglova i na taj način se postiže umrežena dvodimenzionalna, planarna struktura, za razliku od trodimenzionalne strukture koje grade SiO<sub>4</sub>-tetraedri u SiO<sub>2</sub>-staklu. Trodimenzionalnost strukture u boratnim staklima se postiže tako što se spojeni trouglovi B-O<sub>3</sub> povezuju slabim Van der Valsovim silama. Upravo zbog ovakve strukture je temperatura transformacije staklastog  $B_2O_3$  manja (~260 °C) od temperature transformacije staklastog SiO<sub>2</sub> (~1100 °C).

Smatra se da se u staklastom  $B_2O_3$  javlja velika koncentracija intremedijarnih jedinica, koje nastaju spajanjem tri bor-kiseonik trougla. Ovakve jedinice se nazivaju boroksalni prstenovi, tj, boroksalne grupe, slika12. Sa slike se uočava da se trouglovi povezuju preko kiseonika tako da ugao B-O-B može da se menja i uvrće i iznad planarne ravni. Dokaz postojanje boroksalnih grupa je veoma oštra traka na talasnoj dužini od 808  $cm^{-1}$  na Ramanovom spektru  $B_2O_3$  stakla [2].



Slika 12. Struktura boroksalnih prstenova u staklastom  $B_2O_3$  [2].

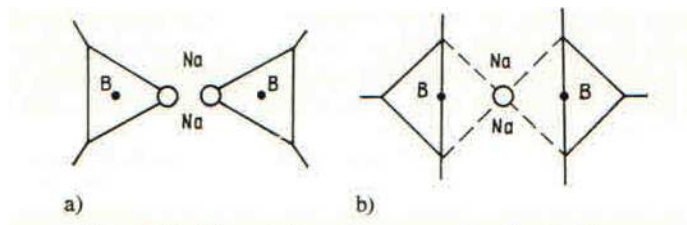
## 5.2. Alkalno-boratna stakla

Dodatkom alkalnog oksida kod staklastog  $\text{SiO}_2$  dolazi do kidanje mreže i nastajanja nevezujućih kiseonika. Uz svaki nevezujući kiseonik se pridružuje jon alkalnog elementa. Na taj način joni alkalnog elementa zauzimaju intersticijska mesta u mreži, smanjujući slobodnu zapreminu u strukturi stakla. Koncentracija nevezujućih kiseonika raste, koncentracija vezujućih opada, proporcionalno koncentraciji dodatog alkalnog oksida. Svojstva silikatnog stakla dodatkom alkalnog oksida se menjaju tako što gustina i koeficijent toplotnog širenja rastu sa porastom koncentracije dodatog alkalnog oksida, dok viskoznost i temperatura transformacije opadaju. Poređenjem svojstava alkalno-silikatnih stakala sa svojstvima alkalno-boratnih stakla uočavaju se razlike. Mali dodatak alkalnog oksida boratnim staklima dovodi do povećanja temperature transformacije i smanjenja koeficijenta toplotnog širenja. Ovakvo ponašanje navodi na zaključak da u boratnom staklu ne dolazi do stvaranja nevezujućih kiseonika. Jedno od mogućih objašnjenja je da pri uvođenju alkalnog oksida do određenog sadržaja ne dolazi do kidanja  $\text{BO}_3$ -mreže i stvaranja nevezujućeg kiseonika, već do prelaza  $\text{BO}_3$ -grupa u  $\text{BO}_4$ -tetraedre. Povećava se povezanost strukture što uslovljava, porast temperature transformacije, i smanjenja koeficijenta toplotnog širenja. Pri tome jedan  $\text{R}_2\text{O}$  deluje na povezivanje po dve  $\text{BO}_3$ -grupe u tetraedar. Nastali tetraedri su trodimenzionalno povezani u prostornu rešetku. Navedena promena koordinacionog broja bora dešava se do određenog sadržaja alkalnog oksida. Dalji dodatak alkalnog oksida dovodi do nastanka nevezujućeg kiseonika, a time i do pada temperature transformacije, opadanja viskoznosti itd.

Sumarno bi se pojava anomalije bor-oksida mogla prikazati na sledeći način:



Nastajanje  $\text{BO}_4$ -tetraedara ilustrovano je slikom 13.



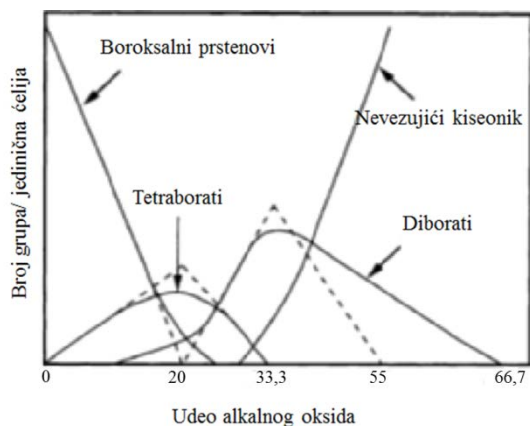
Slika 13. Šematski prikaz mogućnosti strukturne ugradnje  $\text{Na}_2\text{O}$  u  $\text{B}_2\text{O}_3$ -staklo [68].

- a) Kidanje mosta i nastanak nevezujućeg kiseonika,
- b) Nastanak  $\text{BO}_4$ -tetraedara i učvršćenje mreže.

Metoda nuklearne magnetne rezonance (NMR) je korišćena za direktna merenja koncentracije bora koji ima koordinacioni broj KB 3 i koji ima KB 4 u velikom broju alkalno-boratnih stakala. Rezultati ovih studija su pokazali da se maksimalna koncentracija tetraedarskog bora, nazvanog  $\text{N}_4$ , javlja kad je je u sastavu stakla 35 do 40 mol% alkalnog oksida. Merenjem  $T_g$  utvrđeno je da se maksimalna vrednost dobija za 27 mol%  $\text{R}_2\text{O}$ , a minimalna vrednost koeficijenta toplotnog širenja za 20 mol%  $\text{R}_2\text{O}$ . Očigledno je da se boratna anomalija zapaža za različita svojstva pri različitim koncentracijama  $\text{R}_2\text{O}$ . Jasno je da pored promene KB i nastanka nevezujućeg kiseonika i intermedijarna struktura ima uticaja na svojstva. Model prema kome dolazi do promene KB broja bora iz 3 u 4, gde se daljim povećavanjem sadržaja  $\text{R}_2\text{O}$  pojavljuje i nevezujući kiseonici je tačan, ali ne objašnjava detaljno promene u strukturi.

Ispitivanje promena drugih svojstava su pokazala da se boratna anomalija javlja pri različitim koncentracijama alkalnih oksida za različita svojstva. Boroksalni prstenovi nastaju u  $\text{B}_2\text{O}_3$ -staklu, dok kod alkalno-boratnih stakala nastaju brojne strukturne intermedijarne grupe. Dodatkom alkalnog oksida bor u jednom od trouglova boroksalnog prstena prelazi u tetraedar. Zamena boroksalnog prstena ovom jedinicom nastaje strukturna grupa koja se naziva tetraborat. Nastanak ove jedinice uslovljava smanjenje intenziteta oštre trake na talasnoj dužini  $808\text{ cm}^{-1}$  na Ramanovom spektru i rastom još jedne oštre trake na  $770\text{ cm}^{-1}$  [2]. Daljim dodavanjem alkalnog oksida nestaju boroksalni prstenovi i tetraboratne grupe prelaze u diboratne grupe, slika 14. Na kraju, dodavanjem više od 25 mol%  $\text{R}_2\text{O}$  dolazi do formiranja nevezujućih kiseonika i narušavanja strukture, slika 14. Relativna koncentracija ovih grupa je funkcija sastava stakla. Svojstva boratnih stakala umnogome zavise od

prisutnih intermedijarnih jedinica, dok je kod alkalno-silikatnih stakala u prvom redu funkcija sadržaja vezujućih ili nevezujućih kiseonika [2].



Slika 14. Nastanak različitih intermedijarnih jedinica u zavisnosti od koncentracije alkalnog oksida. Isprekidana linija se odnosi na teoriju, puna linija na eksperimentalne podatke [2].

### 5.3. Primena boratnih stakala

$B_2O_3$  stakla zbog velikog afiniteta prema vodi i slabe hemijske otpornosti nemaju veliku primenu, dok su bor-silikatna stakla, stakla izuzetno široke upotrebe. Najpoznatije je svakako Pyrex staklo koje se koristi za izradu laboratorijskog i kuhinjskog posuđa zahvaljujući hemijskoj i toplotnoj otpornosti [70].

Određena boratna stakla koja se primenjuju kao zaptivači kao i za pasivaciju elektronskih instrumenata imaju prednost u odnosu na silikatna, zbog niže temperature dobijanja.

Skorašnje studije su pokazale da se kao zaptivači u kiseoničnim gorivnim ćelijama, takođe, koriste stakla koja ne sadrže Si, upravo zbog njegove reaktivnosti, odnosno difuzije Si iz stakla u itrijum-cirkonijum elektrolit, i na taj način smanjuju jonsku provodljivost elektrolita [71]. Temperatura omekšavanja boratnih stakla je ispod  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , zbog toga se koriste za zaptivanje, pakovanje, pasivaciju i emajliranje. Industrijska potreba za ovakvim staklima je u elektronici, elektrooptici i električnoj industriji. Koriste se i staklene frite, u



obliku praha, sa nekim polimernim vezivom, pa se na taj način dobijaju i paste. Ovako dobijen materijal pogodan je za dekoraciju, nakit, kao i keramičku upotrebu. U elektronskoj industriji se ova stakla koriste za zaptivanje. Uglavnom su se do sada koristila olovo-boratna stakla, ali se u poslednje vreme upotreba olova izbegava, zbog njegove toksičnosti, pa se koriste, cink-borofosfatna stakla, alkalna-aluminofosfatna stakla koja takođe imaju nisku  $T_g$  i dovoljnu hemijsku postojanost. Boratna stakla imaju prednost upravo zbog niske temperature topljenja i temperature primene, niske viskoznosti na radnoj temperaturi, i male štetnosti [72].

Ne-silikatna stakla su takođe u prednosti kad je u pitanju upotreba u optici, optoelektronici, kao fotonski uređaji upravo zbog svojih jedinstvenih svojstava. Primena boratnih stakala u optici zanimljiva je iz sledećih razloga:

- Niske temperature topljenja
- Kompaktibilnosti sa retkim elementima i prelaznim metalima
- Široke oblasti ostakljivanja
- Optičke nelinearnosti drugog i trećeg reda

Boratna stakla su pogodna za upotrebu, jer ostakljuju u širokoj oblasti za najrazličitije sastave, mogu sadržati i okside retkih metala kao što su  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , i  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  [73].

Nelinearna optička svojstva različitih boratnih stakala su proučavana sa ciljem razvoja pogodnih stakala za specifične primene.

Mnoga stakla dopirana jonima retkih metala su se pokazala kao efikasni luminescentni materijali i čvrsti laseri u vidljivoj i bliskoj-IC oblasti. Olovo-boratna i bizmut-boratna stakla dopirana jonima retkih metala su posebno interesantna zbog potencijalne primene u tehnologiji lasera [70].

Bioaktivnost nekih i slaba hemijska aktivnost većine boratnih stakala otvaraju zanimljive mogućnosti primene u oblasti biomedicine [74]. Bioaktivna stakla se koriste kao materijali za implante za različite delove kostiju i kao punjenje (ispuna) u stomatologiji još do 60-tih godina prošlog veka [75]. Prototip materijala za takve primene je poznat kao biostaklo ili 45S5, koji se bazira na silicijum-dioksidu kao graditelju. Bioaktivna stakla se snažno hemijski vezuju za kost. Formiranje sloja hidroksikarbonat apatita (HKA) ili hidroksiapatita

(HAp) na implantu ili punjenju od stakla je važno za ove primene. Slično kao 45S5 ili druga stakla na bazi  $\text{SiO}_2$ , kod nekih boratnih stakala razvijenih za biomedicinsku primenu takođe dolazi do formiranja HKA ili HAp na dodiru faza staklo/tkivo. Primer za to je 13-93B3 staklo, koje je Na-K-Ca boratno staklo bez  $\text{SiO}_2$  [75].

Mnoga boratna stakla su u većoj meri biorazgradiva (ili bioresorbujuća) nego bioaktivna, odnosno imaju tendenciju rastvaranja u vodenoj sredini. Neka stakla pokazuju i biorazgradiva i bioaktivna svojstva. Biorazgradiva stakla imaju potencijalnu primenu kao razgradivi privremeni implatni s obzirom da se kontrolisano rastvaraju u organizmu uz pomoć okoline i tako vremenom bivaju zamenjena regenerisanim tkivom [76]. Još jedna potencijalna primena biorazgradivih stakala je kontrolisano otpuštanje lekova. Materijali koji se sada koriste kao implantati za kontrolisano otpuštanje lekova pri tretmanu infekcije ili regeneracije kostiju poseduju značajne nedostatke. Degradacija bioaktivnih stakala na bazi  $\text{SiO}_2$  zahteva godinu dana prisustva u organizmu tokom regeneracije kosti. Skafold na bazi kalcijum-boratnog stakla je razvijen za otpušanje leka pri tretmanu infekcije kosti, 90% stakla se rastvori u toku jedne nedelje i dolazi do formiranja HAp, dok se otpuštanje leka završava u roku od četiri dana. In vitro i in vivo studije su pokazale da su takva boratna stakla potencijalni kandidati za primenu kao skafold i za lokalno otpuštanje lekova kod tretmana infekcije kostiju [77].

### 5.3. Kristalizacija boratnih stakla

Fokus istraživanja je usmeren ka ispitivanju procesa kristalizacije zbog specifičnih svojstava poželjnih za primenu boratnih stakala.

Poznavanje parametara kristalizacije i nukleacije stakla je ključno za dobijanje staklo-keramičkog materijala određene mikrostrukture i svojstava. Kristalna faza koja se formira u staklu procesima nukleacije i kristalizacije definiše specifična svojstva ovakvog materijala. U zavisnosti od nastale kristalne faze staklo-keramika može imati sledeća svojstva: manji

koeficijent toplotnog širenja, poboljšana mehanička svojstva, značajnu hemijsku postojanost, električna svojstva, optička svojstva i dr.

Lantan-boratna staklo-keramika se primenjuje u optoelektronici, kao nelinearni optički materijali (NLO), laseri, a dodatak lantanida zemnoalkalnim - boratnim staklima povećava optičku i hemijsku otpornost.

U poslednjih nekoliko godina veća pažnja je posvećena istraživanju novih nelinearno optičkih materijala (NLO) zbog njihove primene u elektronskim uređajima [78]. Wu i drugi identifikovali su monokliničnu fazu  $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$  (LCB) u sistemu  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3$ . Monokristal LCB veličine jednog centimetra dobijen Kiropulos metodom [79] pokazuje dobra NLO svojstva [79]. Cao i drugi su objavili rad u kome su opisali dobijanje i karakteristike kristalne faze  $\text{La}_2\text{SrB}_9\text{O}_{19}$  očekujući da i ovaj kristal pokaže dobra svojstva kao NLO materijal kao i ostale prednosti kao što su tvrdoća i hemijska postojanost [80]. Kristalna faza  $\text{La}_2\text{SrB}_9\text{O}_{19}$  u ovom radu je dobijen klasičnom reakcijom u čvrstom stanju na povišenoj temperaturi. U radu je pokazano da  $\text{La}_2\text{SrB}_9\text{O}_{19}$  ima istu strukturu kao i LCB što je dobra osnova za dalja ispitivanja svojstava i razvijanja ovog borata kao NLO materijala.

Dyamant i drugi su ispitavali stakla u trokomponentnom sistemu  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3$  [81]. Pri konstantnom sadržaju bor-oksida koji je bio 71,4mol%, i udelu lantan-okisda od 5,7 do 19,1 mol % dobili su bistra stakla. Bistra stakla su dobili i kada su menjali sadržaj  $\text{B}_2\text{O}_3$  od 71,4 mol % do 55,0 mol % dok je odnos  $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$  bio 1:4. Kristalizacijom iz ovih stakala iskristalisala je faza  $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{19}$  (LCB). Ova faza kristališe iz stehiometrijskog sastava,  $14,3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 14,3\text{CaO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$  mol%, ali se izdvajaju i druge kristalne faze [82, 83].

#### 5.4. Sinterabilnost boratnih stakala

Kada se staklo-keramički materijali se dobijaju sinterovanjem praha stakla, kristalizacija sedešava na površini čestica stakla koje sinteruju. Najveća prednost ove metode dobijanja staklo-keramike je što nije potrebno dodavati nukleator. Ovakav način dobijanja se naziva sinter-kristalizacija.

Svojstva staklo-keramičkih materijala zavise od sastava stakla, od udela formiranih kristalnih faza i poroznosti nastale mikrostrukture.

Većina studija sinterovanja praha stakla sprovedene su korišćenjem optičkog dilatometra i primenom niskih jednoosnih pritisaka. Da bi se dobili materijali dobrih termičkih i mehaničkih svojstava potrebna je kompletna densifikacija i poželjna kristalizacija na relativno niskim temperaturama sinterovanja.

Sinter-kristalizacijom se dobija staklo-keramika koja ima široku upotrebu, od elektronske industrije do primene u stomatologiji i medicini, kao veziva, prevlake i cementi.

Istraživanja lantan-boratnih stakala su pokazala da dodatak  $\text{La}_2\text{O}_3$  poboljšava hidrolitičku otpornost kod zemnoalkalno-boratnih optičkih stakala. Kod lantan-alkalno-boratnih stakla uočena je poboljšana otpornost, relativno visoke temperature transformacije stakla ( $>600^\circ\text{C}$ ), mala električna provodnost i difuzija gasova [84]. Ova stakla koriste se kao hermetički materijali za zaptivanje gorivnih ćelija sa čvrstim elektrolitom (engl. *solid oxide fuel cells*, SOFC), elektrolizera (engl. *solid oxide electrolyzers cells*, SOEC) i već se uveliko primenjuju u komercijalnim proizvodima elektronskih uređaja i uređaja koji zahtevaju intergisanu pakovanje u ograničenoj zepremeni, LTCC (mikroelektronski uređaji koji se dobijaju niskotemperaturnim pečenjem keramičke podloge sa nanetim provodnim, otpornim ili dielektričnim materijalom, engl. *low temperature co-fired ceramic*), velike brzine prenosa, veliku gustinu, odličnu pouzdanost i nisku cenu proizvodnje [85]. Grupe različitih autora su radile na primeni zemnoalkalno-boratnih, silikatnih i borosilikatnih stakla u primeni za zaptivače za SOFC. Ispitivana su mehanička i termička stabilnost, hemijska kompatibilnost, kristalizacija i sinterabilnost [86, 87].

Grupa istraživača je intezivno ispitivala  $\text{SrO-CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  sistem stakla, sa dodatkom  $\text{MnO}_2$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , takođe, pogodnim za upotrebu za zaptivanje SOFC [86]. Goel i saradnici su proučavali dodatak  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  i  $\text{B}_2\text{O}_3$  na strukturalne, termičke i hemijske osobine staklo-keramičkih materijala [88]. Son i saradnici su ispitivali stakla  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  sistema, a kao aditive su koristili  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{NiO}$  [89]. Ovi istraživači su pokazali da lantan(III)-oksid kontroliše viskoznost, koeficijent toplotnog širenja silikatnih stakla i stakla-keramike [88-91]. Kontrola viskoznosti kod zaptivača pomaže pri održavanju potrebne fluidnosti.

U svim navedenim istraživanjima proces sinterovanja stakla je praćen termomikroskopom. Termomikroskop se pokazao kao odlična tehnika za kvalitativna i kvantitativna praćenja kinetike sinterovanja [92]. Praćenjem dve dimenzije jednog uzorka *in situ* je velika pogodnost ovog uređaja [92].

Za opisivanje procesa sinter-kristalizacije, u savremenoj literaturi, usvojena je metoda koja objedinjuje termoanalitičke tehnike: dilatometrija, kombinacije DTA i termomikroskopa, koja na brz i relativno jednostavan način opisuje ovaj proces za različite sastave stakla [87, 92-99].

## **Eksperimentalni deo**

### **6. Izbor sastava stakala za ispitivanje i plan vođenja eksperimenata**

Predmet ove doktorske disertacije je ispitivanje kristalizacionog ponašanja i sinterabilnosti lantan-stroncijum-boratnih stakala.

Eksperimentalni rad je organizovan u tri osnovne faze: sinteza i karakterizacija izabranih stakala, ispitivanje kristalizacionog ponašanja i ispitivanje sinterovanja stakla koje je izabrano na osnovu rezultata ispitivanja prve faze.

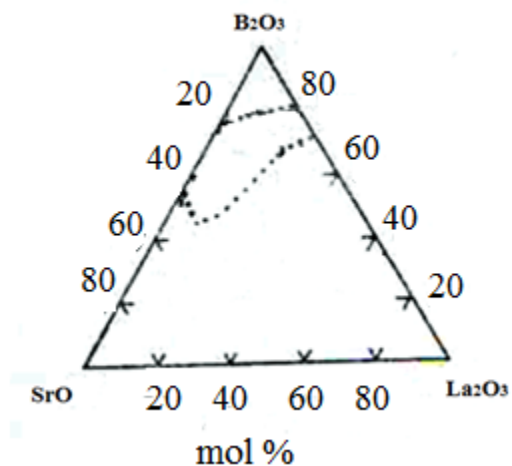
Početna faza eksperimenata obuhvatala je dobijanje i karakterizaciju 4 različita sastava ovog sistema, tako što se sadržaj lantana povećavao na račun stroncijuma, dok je sadržaj bora bio nepromenjen. Karakterizacija izabranih stakala je obuhvatala: ispitivanje fizičkih i strukturnih svojstava (određivanje gustine i FTIR analiza), kristalizacionih karakteristika i sinterabilnosti. Kristalizaciono ponašanje stakala praćeno je diferencijalno termijskom analizom (DTA), rendgenskom difrakcijom analizom (XRD), transmisijom elektronskom mikroskopijom (TEM) i skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Sinterabilnost prahova stakla proučavana je kombinovanjem rezultata DTA i termomikroskopa (TM). Za detaljna ispitivanja procesa: kristalizacije, sinterovanja i sinter-kristalizacije izabran je sastav  $14,3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 14,3\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$  koji polimorfno kristališe. Druga faza eksperimenata je obuhvatala ispitivanje proces kristalizacije pri neizotermkim i izotermkim uslovima (određivanje mehanizma kristalizacije, energije aktivacije, udela kristalnih faza, entalpije kristalizacije, brzina rasta kristala i njene temperaturske zavisnosti, kao i energija aktivacije kristalizacije, entalpije topljenja). Metode koje su korišćene za ova ispitivanja su DTA/DSC i SEM.

U trećoj fazi proces sinterovanja ispitivan je optičkim dilatometrom. Određivana je ukupna, otvorena i zatvorena poroznost sinterovanih uzoraka. Proces sinter-kristalizacije je praćen je metodom DTA i TM. Za identifikaciju nastalih faza korišćena je XRD metoda, dok je SEM korišćen za ispitivanje kvaliteta mikrostrukture nastale staklo-keramike.

Dobijeni rezultati treba da razjasne kristalizacione karakteristike lantan-stroncijum-boratnih stakala, doprinese proučavanju složenih fenomena procesa kristalizacije u staklima, dok rezultati ispitivanja sinterovanja treba da doprinesu razumevanju procesa sinter-kristalizacije.

### 6.1. Eksperimenti dobijanja stakala izabranih sastava

Predmet razmatranja ovog rada je dobijanje i ispitivanje svojstava stakala sistema  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{SrO}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  koji se nalaze u oblasti ostakljivanja koja je prikazna na dijagramu na slici 15.



Slika 15. Dijagram ostakljivanja sistema  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{SrO}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  [100].

Za sintezu su izabrana stakla sastava u okviru oblasti ostakljivanja konstantnog sadržaja bor (III)-oksida ( $x = 71,4$  mol%) dok se sadržaj lantan(III)-oksida povećavao. Sastavi stakala dati su u tabeli 3 i označeni su na osnovu sadržaja lantan(III)-oksida u staklu.

Tabela 3. Sastav stakla.

Staklo	$x_i$ (mol %)		
	$\text{La}_2\text{O}_3$	SrO	$\text{B}_2\text{O}_3$
SLa5,7	5,7	22,9	71,4
SLa9,5	9,5	19,1	71,4
SLa14,3	14,3	14,3	71,4
SLa19,1	19,1	9,5	71,4

Za pripremu odgovarajućih staklarskih mešavina korišćene su sledeće sirovine:  $\text{La}_2(\text{CO})_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , tehničke čistoće. Nakon proračuna, staklarska smeša je pripremana na sledeći način: sitnjenje sirovina, sušenje sirovina na  $100^\circ\text{C}$  u sušnici, odmeravanje sirovina na tehničkoj vagi i homogenizacija mešavine u ahatnom avanu. Poznato je da tokom topljenja smeše pri sintezi boratnih stakala, bor(III)-oksid isparava, tj. dolazi do gubitaka bora. Zbog toga je izvedeno početno topljenje. Na osnovu proračuna mase stakla i merenja mase dobijenog stakla, iz razlike je utvrđeno da je gubitak 2 %. Određeni gubitak je kompenzovan povećanjem mase borne kiseline [101].

Topljenje pripremljenih staklarskih mešavina izvedeno je u poklopljenom platinskom lončiću i električnoj peći CARBOLITE BLF 17/3 na  $1200^\circ\text{C}$  u toku pola sata. Zagrevanje i topljenje je pažljivo izvedeno, s obzirom da staklarsku smešu čine karbonati i borna kiselina. Za sva stakla primenjen je isti režim topljenja (tabela 4).



Tabela 4. Režim topljenja staklarske mešavine.

Temperatura (°C)	Brzina zagrevanja (°C/min)	Vreme zadržavanja (min)
200-500	10	-
500-700	5	-
700-900	2	-
900	-	30
900-1150	2	-
1150-1200	1	-
1200	-	30

Nakon topljenja rastop stakla je izliven na ploču od nerđajućeg čelika i hlađen na vazduhu.

## 6.2. Karakterizacija stakala

Karakterizacija stakala je podrazumevala strukturnu analizu, određivanje kristalizacionih karakteristika i sinterabilnosti. Struktura stakala je određivana merenjem gustine i korišćenjem infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Kristalizacione karakteristike su određivane primenom DTA, XRD, TEM i SEM. Sinterabilnost prahova stakla ispitivana je termomikroskopom (TM) i kombinacijom DTA i TM.

### 6.2.1. Strukturne karakteristike stakala

Gustina stakla je važna fizička osobina koja pruža informacije o strukturi stakla. Određivanje promene gustine sa promenom u sastavu stakla dobijaju se osnovne informacije o promeni u strukturi mreže, formiranju vezujućih i nevezujućih kiseonika, promena u koordinaciji itd. Pored nuklearne magnetne rezonance (NMR) ili Ramanove

spektroskopije, i dalje se često u ispitivanjima promena u strukturi sa promenom sastava polazi od ispitivanja promena svojstava stakla.

Gustina ( $\rho$ ) je odnos mase datog uzorka prema zapremini koja ne uključuje pore. U ovom radu je određena piknometarskom metodom [102]. Greška merenja piknometarskom metodom je  $\pm 0,01$ .

Na osnovu dobijenih rezultata izračunate su molarna zapremina  $V_m$ , molarna zapremina kiseonika  $V_o$ , gustina pakovanja kiseonika, kao i molski odnos kiseonika i bora za sva stakla. Za izracunavanje su korišćene sledeće jednačine [103]:

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (66)$$

Vrednosti molarne zapremine kiseonika ( $V_o$ ) i gustine pakovanja kiseonika (GPK) su izračunate preko sledećih jednačina [103]:

$$V_o = V_m \cdot \frac{1}{n} \quad (67)$$

$$GPK = 1000 \cdot \frac{\rho}{M} \cdot n \quad (68)$$

gde je  $n$  broj kiseonika po jedinici formule.

Za FTIR analizu sprašeni uzorci stakla su homogenizovani sa KBr, pri čemu je masa KBr bila sto puta veća od mase uzoraka. Za analizu je korišćen uređaj MB Bomen Hartmann, gde su snimljeni spektri u oblasti talasnih dužina od  $2000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ .

### 6.2.2. Kristalizacione karakteristike stakala

Kristalizacione karakteristike stakala su određivane DTA, na DTA/TGA uređaju NETZSCH STA 409EP. Prah stakla, veličine čestica  $<0,048\text{ mm}$ , mase  $100\text{ mg}$ , zagrevan je brzinom  $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ , od  $25$  do  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , a kao referentna supstanca korišćen je  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Toplotna obrada komada stakla izvedena je peći Carbolite CWF 13/13 sa automatskom regulacijom i temperaturnom tačnošću  $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$  zagrevanjem uzoraka pri konstantnoj brzini

10 °C min<sup>-1</sup>, do temperatura kristalizacije određenih DTA metodom. Uzorci su zagrevani na sledeći način: uzorak SLa5,7 zagrevan do 810 °C, SLa19,1 do 790°C i SLa14,3 do 760 °C, i na tim temperaturama su izotermiski držani 70 časova. Nakon zagrevanja uzorci su usitnjeni i sprašeni za dalju analizu rendgenskom difrakcijom praha. Ova metoda je korišćena za identifikaciju kristalnih faza koje nastaju tokom toplotne obrade stakla. XRD difraktogrami su dobijeni na instrumentu Philips PW-1710 sa automatskim difraktometrom pri sledećim uslovima:

- rendgenska cev Cu
- 40 kV i 30 mA
- grafitni monohromator, proporcionalni brojač sa ksenonom
- oblast snimanja ( $2\theta$ ) od 5 do 70°.

XRD metoda je korišćena i za određivanje parametara jedinične ćelije kristalne faze nastale tokom toplotne obrade stakla SLa14,3. XRD analiza praha je urađena na istom difraktometru, koristeći eksperimentalne uslove opisane u tabeli 5, dok su jedinični parametri ćelije dobijeni programom LSUCRIPC (least square unit cell refinement) [104].

Tabela 5. Uslovi XRD tehnike za uzorak SLa14,3

Izvor zračenja	X-zraci, Cu $\lambda$ vrednosti: 1,54060 Å K $\alpha_1$ /1,54439 K $\alpha_2$
Monohromator	difraktivan zrak
Detektor	proporcionalni
Opis instrumenta	vertikalni difraktometar prerez divergencije 1° prerez primanja 0,1 mm soler 1°
Profil instrumenta	0,10 °2 $\theta$
Forma uzorka/veličina čestica	prah/ <10 μm veličina čestica
Oblast 2 $\theta$	od 5 do 75 °2 $\theta$
Pomeranje uzorka	ne

Transmisioni elektronski mikroskop (TEM) TOPCON (200kV) i elektronska difrakcija selektovanog (SAED) područja su, takođe, upotrebljeni za određivanje jediničnih parametra ćelije kristalne faze nastale u staklu SLa14,3. Uzorci ovog stakla su zagrevani brzinom 10 °Cmin<sup>-1</sup> u peći Carbolite CWF 13/13 na 760°C i na toj temperaturi zadržavani 30, 60 i 90

minuta. Nakon vađenja iz peći deo uzoraka je usitnjeni u ahatnom avanu, a deo komada je ostavljen za SEM analizu. Praškasti uzorci su dispergovani u etanolu i mešani ultrazvučno 10 minuta, a zatim naneti na bakarnu mrežicu prevučenu ugljenikom i dalje korišćeni za TEM analizu. Komadi napareni zlatom su korišćeni za SEM analizu, na uređaju Jeol JSM-6610LV.

### 6.2.3. Ispitivanje sinterabilnosti prahova stakla

Termomikroskop E. Leitz Wetzlar opremljen Cannon kamerom je korišćen za određivanje sinterabilnosti praha stakla. Uzorci praha stakla, granulacije  $<0,048\text{mm}$ , su ručno presovani u cilindre. Cilindri su postavljeni na platinsku pločicu, zatim na nosač od  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  u peć termomikroskopa. Temperatura je merena preko (Pt/Rh/Pt) termopara pri brzini zagrevanja od  $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ . Sve promene oblika uzoraka tokom zagrevanja su zabeležene kamerom. Programom za analizu slika praćena je promena površine i visine uzoraka na različitim temperaturama.

### 6.3. Kristalizacione karakteristike stakla $14,3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 14,3\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$

Ispitivanje procesa kristalizacije  $14,3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 14,3\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$  stakla izvedeno je pri neizotermkim i izotermkim uslovima.

#### 6.3.1. Kristalizacija stakla $14,3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 14,3\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$ pri neizotermkim uslovima

DTA/DSC su korišćene za određivanje mehanizma kristalizacije, energije aktivacije, udela kristalne faze, entalpije kristalizacije i entalpije topljenja stakla  $\text{SLa}_{14,3}$  pri neizotermkim uslovima. Za ovu analizu komadi stakla su ručno usitnjeni u ahatnom avanu i dobijeni prah je prosejavan na standardnoj seriji sita. Sprašeni uzorci su zagrevani konstantnom brzinom zagrevanja  $\phi = 10^\circ\text{C min}^{-1}$  u temperaturskoj oblasti od  $25$  do  $980^\circ\text{C}$ . Granulacija i oznake uzoraka date su u tabeli 6. Sva merenja su izvedena sa konstantnom masom uzoraka.

Mehanizam kristalizacije određen je korišćenjem metode Reja i Deja, pri čemu su kao DTA parametri za analizu korišćeni maksimalna visina kristalizacionog pika  $(\delta T)_p$  i odnos  $T_p^2/(\Delta T)_p$  u funkciji granulacije praha stakla [45].

Tabela 6. Uzorci prahova stakla za ispitivanja.

Redni broj uzorka	Veličina čestica, mm
1	< 0,048
2	0,048 - 0,063
3	0,063 - 0,10
4	0,10 - 0,20
5	0,20 - 0,30
6	0,30 - 0,40
7	0,40- 0,50
8	0,50 - 0,65
9	0,65 - 0,80
10	0,80– 1,00

Za određivanje energije aktivacije uzorak granulacije < 0,048 mm i mase 75 mg zagrevan je brzinama ( $\phi$ ) od: 5; 10; 12 i 20 °C min<sup>-1</sup>. Energija aktivacije kristalizacije  $E_a$  određena je iz nagiba prave zavisnosti  $\ln(\phi/ T_p^2) - 1/T_p$  [105].

Za određivanje entalpije kristalizacije, entalpije topljenja i udela kristalne faze korišćena je DSC pri sledećim uslovima:

- uređaj TA Instruments Thermal Analysis -- DSC-TGA Standard SDT Q600 V7.0
- veličina čestica 820 nm
- masa uzorka 9, 2 mg
- brzina zagrevanja 20 °Cmin<sup>-1</sup>
- referentna supstanca Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- zagrevanje do temperature topljenja i hlađenje istom brzinom.

Prah stakla je zagrevan do temperatura: 690, 700, 720 i 740 °C i na tim temperaturama zadržavan 30 min.

### 6.3.2. Kristalizacija stakla $14,3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 14,3\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$ pri izotermkim uslovima

U cilju određivanja mehanizma kristalizacije, brzine rasta i njene temperaturske zavisnosti izvedena je kristalizacija stakla u izotermkim uslovima.

Komadi stakla su zagrevani u labaratorijskoj komornoj peći ELEKTRON BANJA KOVILJAČA, ELP-12, sa automatskim regulatorom brzine zagrevanja i tačnošću od  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Uzorci su postavljani u platinsku posudu i zagrevani brzinom od  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  do odabranih temperatura kristalizacije. Po dostizanju odabrane temperature kristalizacije uzorci su izotermki zagrevani u toku vremena od 15 do 300 min. Nakon toplotne obrade su pripremani za analizu SEM tako što su polomljeni, zatim naparavani zlatom i posmatrani na uređaju Mira Tescan FESEM (20keV) . Snimane su površine kao i prelomi uzorka da bi se ispitala mikrostruktura nastale staklo-keramike.

Na osnovu SEM rezultata određen je mehanizma kristalizacije, morfologija rasta kristala, kao i kinetika procesa izotemske kristalizacije. U tabeli 7 date su oznake uzoraka i eksperimentalni uslovi toplotne obrade kompaktnih uzoraka stakla - temperature kristalizacije  $T_k$  i vremena kristalizacije  $t_k$ .

Tabela 7. Eksperimentalni uslovi toplotne obrade kompaktnih uzoraka stakla

Redni broj uzorka	$T_k, ^\circ\text{C}$	$t_k, \text{min}$
1.	700	60
2.		90
3.		150
4.		240
5.		330
6.		360
7.	720	60
8.		90
9.		150
10.		240
11.		300
12.	740	60
13.		180
14.		240
15.		300
16.	760	30
17.		60
18.		90
19.		120
20.		240
21.	780	30
22.		60

#### 6.4. Sinterabilnost praha stakla $14,3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 14,3\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$

U cilju dobijanja što boljeg rezultata sinterovanja pripremljen je prah stakla čestica malih dimenzija. Prah je dobijen tako što su komadi stakla usitnjeni u ahatnom avanu prosejani kroz sito, i dobijeni su komadići stakla granulacije  $<2,00$  mm. Ovako dobijeni komadići stakla su mleveni u planetarnom mlinu SFM-1 DESK-TOP PLANETARY BALL MILLER pri  $400$  obrtaja  $\text{min}^{-1}$  u vremenskom periodu  $90$  min.

Raspodela veličina čestica dobijenog praha određena je korišćenjem uređaja Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, U.K.).

##### 6.4.1. Sinterovanje praha stakla $14,3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 14,3\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$

Sinterabilnost praha stakla određena je korišćenjem DTA (Netzsch STA 409) i temomikroskopa (Misura – HSML ODLT 1400, Expert System Solutions) pri brzini zagrevanja  $10$   $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Sinterovanje praha stakla praćeno je optičkim dilatometrom. Uzorci napravljeni od mešavine praha stakla i vezivnog sredstva, polivinil alkohola, su izostatski presovanina hidrauličnoj presi (Nannetti hydraulic press) pritiskom od  $40\text{MPa}$ . Dobijeni su uzorci približnih dimenzija  $50$  mm  $\cdot$   $5$  mm  $\cdot$   $3\text{--}4$  mm koji su zagrevani u peći optičkog dilatometra [106- 108].

Uslovi sinterovanja, odnosno brzina zagrevanja, vreme i temperatura zadržavanja prikazni su u tabeli 8.



Tabela 8. Uslovi sinterovanja uzoraka

Naziv uzorka	Brzina zagrevanja, °Cmin <sup>-1</sup>	Temperatura, °C	Vreme zadržavanja, min
<b>2-680</b>	2	680	60
<b>2-690</b>	2	690	60
<b>2-700</b>	2	700	60
<b>2-700*</b>	2	700	20
<b>5-700</b>	5	700	60
<b>10-700</b>	10	700	60
<b>30-700</b>	30	700	60
<b>10-720</b>	10	720	60
<b>10-740</b>	100	740	60

Stepen denzifikacije, uzoraka je određena merenjem poroznosti nakon toplotne obrade. Zapreminska gustina,  $\rho_v$ , uzoraka nakon sinterovanja je određena merenjem mase uzoraka i zapremine na osnovu dimenzija uzoraka. Prividna gustina stakla,  $\rho_p$  je određena piknometrom (AccyPy 133, Micromeritics). Određeno je upijanje vode,  $W$ , sinterovanih uzoraka nakon tri sata kuvanja u ključaloj destilovanoj vodi [109-117]. Na osnovu dobijenih rezultata određena je otvorena poroznost,  $OP$ , kao i zatvorena poroznost,  $ZP$ , na osnovu sledećih izraza:

$$OP = W \cdot \rho_v \quad (69)$$

$$ZP = 100 (\rho - \rho_p) / \rho \quad (70)$$

gde je  $\rho$  gustina praha stakla.

#### 6.4.2. XRD i SEM analiza sinterovanih uzoraka

Za identifikaciju kristalnih faza koje su nastale tokom sinterovanja korišćena je XRD na komadu i na sprašenim uzorcima. Uslovi merenja i instrument su isti kao u poglavlju 6.2.2. Sva merenja su rađena na sobnoj temperaturi.

Sinterovani uzorci (površina i prelom) su analizirani skenirajućim elektronskim mikroskopom (FESEM Mira Tescan), primenom detektora: sekundarnih elektrona, SE, i povratno rasejanih elektrona, BSE, da bi se stekao uvid u poroznost i u mikrostrukturu nastale staklo-keramike.

## Obrada rezultata i diskusija

### 7.1. Rezultati ispitivanja karakterizacije stakala

Prilikom izlivanja dobijena su prozirna, homogena i bezbojna stakla. Hlađenje rastopa na vazduhu, bilo je dovoljno da bi se dobilo staklo, odnosno da bi se sprečila kristalizacija. Primena ove brzine ukazuje na značajnu sklonost ovog sastava ka staklastom očvršćavanju. Dobijena stakla su potvrdila oblast ostakljivanja koja je prikazana na slici 15.

#### 7.1.1. Struktura stakala

Dobijeni rezultati: gustine ( $\rho$ ), molarne zapremine ( $V_m$ ), molarne zapremine kiseonika ( $V_o$ ), gustine pakovanja kiseonika (GPK) kao i izračunati molni odnos kiseonika i bora (O/B) za ispitivana stakla su prikazani u tabeli 9.

Tabela 9. Gustina, molarna zapremina, molarna zapremina kiseonika i gustina pakovanja kiseonika stakla

	Stakla			
	SLa5,7	SLa9,5	SLa14,3	SLa19,1
$\rho, \text{g cm}^{-3}$	3,21	3,25	3,56	3,66
$V_m, \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	28,65	30,90	31,21	33,26
$V_o, \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	11,28	11,81	11,50	11,84
$GPK, \text{mol dm}^{-3}$	88,68	84,70	86,95	84,45
O/B	1,78	1,83	1,90	1,97

Na osnovu dobijenih rezultata iz tabele 9, uočava se da gustina, molarna zapremina i molski odnos O/B stakala raste sa povećanjem sadržaja  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

S obzirom da je gustina aditivna fizička veličina i da lantan (III)-oksid ima veći gustinu od stroncijum(II)-oksida, zamenom stroncijuma lantanom, povećava se gustina stakla. Uobičajeno je da sa porastom gustine molarna zapremina opada. Međutim, ovde je primećen suprotan trend, uočen je porasta molarne zapremine stakala. Povećanjem sadržaja lantan-oksida na račun sadržaja stroncijum-oksida, povećava se sadržaj kiseonika. Očekivano raste ukupna molarna masa stakla, što dovodi do porasta molarne zapremine. U ovom slučaju veći uticaj na molarnu zapreminu ima porast molarne mase nego promena gustine stakala.

Molarna zapremina kiseonika se menja suprotno gustini pakovanja kiseonika sa porastom lantana, osim za staklo SLa14,3.

Odnos O/B logično raste sa uvođenjem lantan-oksida, odnosno raste ukupan sadržaj kiseonika [118].

Strukturne karakteristike stakala su proučavane FTIR metodom. Na slici 16 su prikazani apsorpcioni spektri sva 4 stakla u obalasti talasnih brojeva, od  $2000$  do  $400\text{cm}^{-1}$  [119]. FTIR spektri stakala imaju široke apsorpcione trake, tj. nedostatak oštih traka, i karakteristične su za neuređenu stukturu stakla. FTIR spektri za sva 4 stakla pokazuju tri široke apsorpcione trake u oblasti od  $400$  do  $1600\text{cm}^{-1}$ :  $1200-1600\text{cm}^{-1}$ ,  $800-1200\text{cm}^{-1}$  i  $400-800\text{cm}^{-1}$ . Širina ovih apsorpcionih traka ukazuje na prisustvo različitih tipova gradivnih jedinica B-O.

Apsorpciona oblast  $1200-1600\text{cm}^{-1}$  potiče od vibracija istezanja  $\text{B-O}^-$  veza u  $[\text{BO}_3]$  jedinicama sa ili bez nevezujućih kiseonika [120]. Može se primetiti da intenzitet trake na oko  $1400\text{cm}^{-1}$  zavisi od sadržaja  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Intezivnije trake u ovoj oblasti su primećene kod stakala sa većim sadržajem  $\text{La}_2\text{O}_3$ , što je i logično, jer sa porastom  $\text{La}_2\text{O}_3$  raste sadržaj kiseonika u staklu.

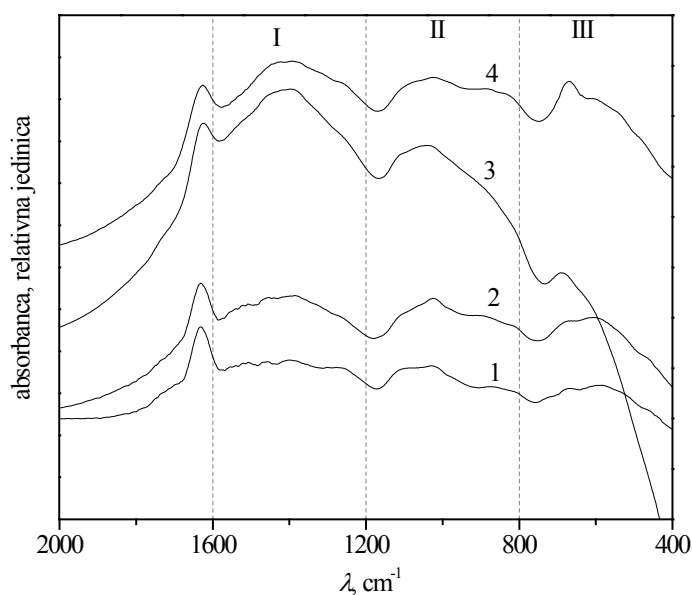
Vibracije istezanja veze B-O u  $[\text{BO}_4]$  jedinicama u raznim strukturnim grupama kao što su pentaborati, tetraborati, triborati i diborati nalaze se u oblasti  $800-1200\text{cm}^{-1}$  [121].

Prelazak  $[\text{BO}_3]$  jedinica u  $[\text{BO}_4]$  može se pratiti promenama u intezitetu traka na  $1400\text{cm}^{-1}$  (odgovara sadržaju  $[\text{BO}_3]$ ) i na osnovu promena inteziteta traka u oblasti od  $800\text{cm}^{-1}$  do

1100  $\text{cm}^{-1}$  (odgovara sadržaju  $[\text{BO}_4]$ ). Za sva stakla je približno isti sadržaj  $[\text{BO}_3]$  i  $[\text{BO}_4]$ , osim za SLa14,3 gde je primećeno veće prisustvo  $[\text{BO}_3]$ , slika 16.

Treća oblast 400-800  $\text{cm}^{-1}$  odgovara vibracijma savijanja veza B-O-B u  $[\text{BO}_3]$  i  $[\text{BO}_4]$  jedinicama [121]. Pik na oko 700  $\text{cm}^{-1}$  potiču od savijanja B-O-B veza u  $[\text{BO}_3]$  trouglovima.

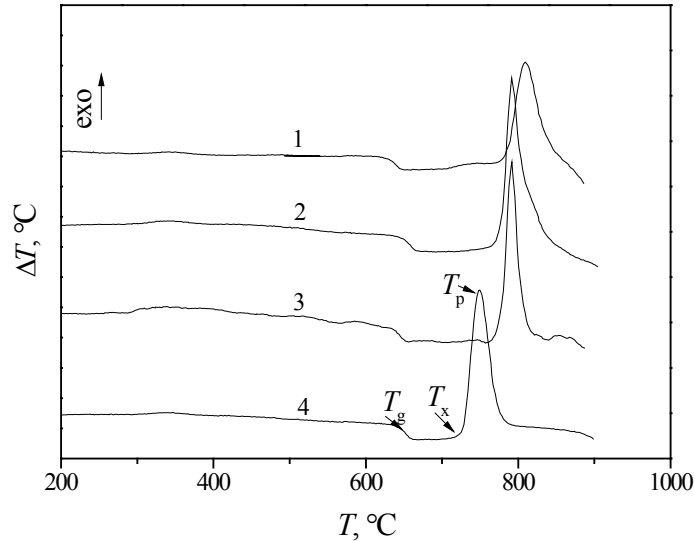
Traka koja je uočena na talasnoj dužini od 1640  $\text{cm}^{-1}$  pripada vibracijma savijanja OH [122].



Slika 16. FTIR spektri stakala: 1 - SLa5,7; 2 - SLa9,5; 3 - SLa14,3 i 4 - SLa19,1.

### 7.1.2. Kristalizacione karakteristike stakala

Na osnovu DTA krivih prikazanih na slici 17 određene su: temperature transformacije,  $T_g$ , temperatura početka kristalizacije,  $T_x$  i temperature kristalizacionog pika,  $T_p$ . Ove karakteristične temperature su prikazane u tabeli 10.



Slika 17. DTA krive: 1- SLa5,7; 2-SLa19,1; 3 - SLa9,5 i 4 -SLa14,3

Tabela 10. Karakteristične DTA temperature stakala

<i>Staklo</i>	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_x, ^\circ\text{C}$	$T_p, ^\circ\text{C}$	$(T_x - T_g), ^\circ\text{C}$
<b>SLa5,7</b>	622	735	809	113
<b>SLa9,5</b>	640	763	792	123
<b>SLa14,3</b>	638	723	749	80
<b>SLa19,1</b>	644	765	792	121

Primećen je trend porasta temperature transformacije sa povećanjem sadržaja lantana, osim za staklo SLa14,3 [123]. Temperatura transformacije pokazuje isti trend promena kao i molarna zapremina kiseonika. Moguće je da lantan poboljšava povezanost mreže oksida u staklu, što dovodi do rasta temperature transformacije. Na osnovu jačine polja jona  $\text{La}^{3+}$

( $0,52 \text{ \AA}^{-2}$ ) koja je veća od jačine polja jona  $\text{Sr}^{2+}$  ( $0,32 \text{ \AA}^{-2}$ ) i jačine veze La-O ( $244 \text{ kJmol}^{-1}$ ) koja je veća od jačine veze Sr-O ( $134 \text{ kJmol}^{-1}$ ) očekuje se porast  $T_g$  sa uvođenjem  $\text{La}_2\text{O}_3$  [88]. Temperatura transformacije raste kako se povećava sadržaj lantan(III) – oksida, osim za SLa14,3. Uočen je i isti trend promena temperatura početka kristalizacije i temperature kristalizacije, tako da je izuzetak uvek staklo SLa14,3. Kod ovog sastava sve karakteristične temperature kao i promene u strukturi su pokazale drugačije ponašanje i nelogičan trend promena. Prema FTIR rezultatima, ovo staklo se sastoji uglavnom od  $[\text{BO}_3]$  jedinica, slabije je umrežene sturkture, što takođe objašnjava niže vrednosti karakterističnih temperatura.

Određen je parametar stabilnosti stakla,  $\Delta T$ , koji predstavlja razliku temperature transformacije i temperature početka kristalizacije. Veća razlika u temperaturi ukazuje na veću stabilnost stakla, tj. slabiju tendenciju ka kristalizaciji. Iz prikazanih temperatura očigledno je da uzorak sa najvećom tendencijom ka kristalizaciji je staklo SLa14,3, odnosno da je to staklo sa najmanjom stabilnošću.

Određeni su partametri stabilnosti stakla prema jednačinama Hrubija (Hruby),  $K_H$ , Vejnberga (Weinberg),  $K_W$ , i Luia (Lui),  $K_{LL}$  [124]. Parametri stakla su definisani jednačinama:

$$K_H = \frac{T_x - T_g}{T_F - T_x} \quad (71)$$

$$K_W = \frac{T_p - T_g}{T_F} \quad (72)$$

$$K_{LL} = \frac{T_p}{T_g + T_F} \quad (73)$$

Gde je temperatura  $T_F$  određena termomikroskopom (podatak dat u tabeli 15, na strani 78). Izračunati parametri su prikazani u tabeli 11. Velike vrednosti ovih parametara odgovaraju velikoj stabilnosti stakla. Porast sadržaja lantana je praćen padom stabilnosti stakla, tabela 11. Najniže vrednosti su opet za staklo SLa14,3. Ovo staklo pokazuje najmanju stabilnost i najveću tendenciju ka kristalizaciji.

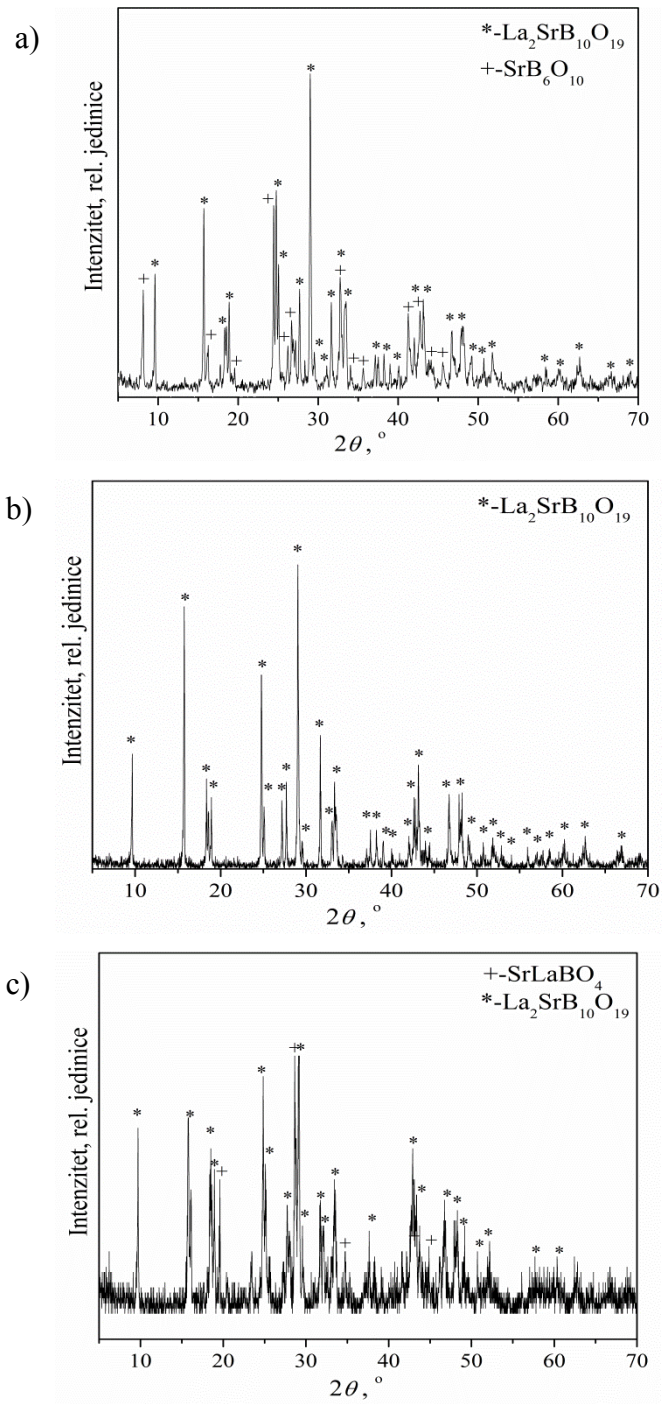
Tabela 11. Parametri stabilnosti stakla

Staklo	$K_H$	$K_W$	$K_{LL}$
SLa5,7	0,73	0,21	0,53
SLa9,5	0,66	0,16	0,50
SLa14,3	0,29	0,11	0,45
SLa19,1	0,41	0,14	0,46

Nakon toplotne obrade XRD analizom identifikovane su kristalne faze koje su nastale. Dobijeni difraktogrami za su prikazani na slici 18.

Tokom toplotne obrade SLa5,7 i SLa19,1 došlo je do kompleksne kristalizacije. Kod uzorka SLa5,7 dolazi do izdvajanja dve faze:  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$  [80] i  $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$  (JCPDS 20-1190) [125]. Dve faze,  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$  i  $\text{SrLaBO}_4$  (JCPDS 34-1045), [126] su se formirale u uzorku SLa19,1, dok se kod stakla SLa14,3 izdvaja samo jedna faza,  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$ . Kristalna faza,  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$ , koja se izdvaja u staklu SLa14,3 je faza istog sastava kao i staklo, što znači da dolazi do polimorfne kristalizacije.





Slika 18. Difraktogrami toplotno obrađeni stakala na temperaturama kristalizacije određenim diferencijalno-termijskom analizom: a) SLa5,7; b) SLa14, 3 i c) SLa19,1.

Parametri jedinične ćelije  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$  faze nisu pronađeni u dostupnim literaturnim bazama. Parametri su izračunati pomoću softvera LSUCRIPC (*least square unit cell refinement*), tabela 12, kao i na osnovu podataka objavljenih u radu Cao i saradnici [80]. Određeni su jedinični parametri ćelije, molarna masa, kao i tip kristala. Na osnovu pronađenih literaturnih podataka utvrđeno je da je kristalna faza  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$  izostrukturna sa  $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$  [79]. Ekperimentalni i izračunati XRD podaci za  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$  su dati u tabeli 13, a poređenje sa literaturnim podacima dato je u tabeli 14.

Tabela 12. Parametri jedinične ćelije  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$ .

Karakterizacija uzorka	
Empirijska formula	$\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$
Dobijen	Sintetički
Parametri jedinične ćelije	$a=11,065(3)$ , $b=6,564(2)$ , $c=9,225(3)$ Å, $\beta=91,09(2)^\circ$ , $V=669,9(2)$ Å <sup>3</sup> , $Z=2$ , $D_x=3,855\text{g cm}^{-3}$
Molarna masa	$777,52\text{ g mol}^{-1}$
Tip kristala	monoklinički
Tip grupe	C2 (5)

Tabela 13. Poređenje dobijenih i izračunatih XRD podataka za  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$ .

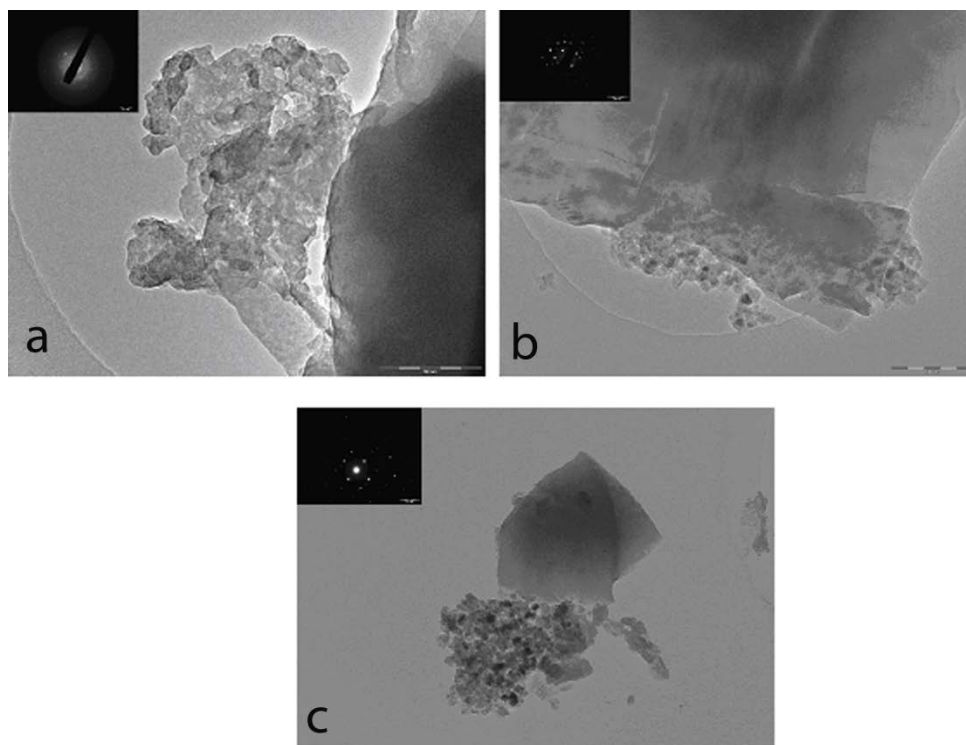
$I_{\text{rel}}, \%$	$hkl$	$d_{\text{rač}}, \text{Å}$	$d_{\text{eksp}}, \text{Å}$	$I_{\text{rel}}, \%$	$hkl$	$d_{\text{rač}}, \text{Å}$	$d_{\text{eksp}}, \text{Å}$
23	0 0 1	9,222	9,199	11	-4 2 2	1,933	1,931
56	1 1 0	5,645	5,640	35	5 1 2	1,895	1,896
24	-1 1 1	4,835	4,830	20	0 2 4	1,887	1,887
15	-2 0 1	4,781	4,773	24	3 3 0	1,882	1,884
30	2 0 1	4,703	4,686	13	3 1 4	1,859	1,857
70	-1 1 2	3,588	3,586	11	6 0 0	1,843	1,845
30	1 1 2	3,554	3,551	10	3 3 1	1,840	1,842
25	0 2 0	3,282	3,278	10	-4 0 4	1,787	1,788
30	3 1 0	3,214	3,216	17	-2 0 5	1,760	1,762
100	0 0 3	3,074	3,069	12	4 0 4	1,754	1,757
15	3 1 1	3,019	3,016	8	-4 2 3	1,754	1,751
40	2 2 0	2,822	2,820	7	4 2 3	1,730	1,730
20	-2 2 1	2,706	2,707	5	0 4 0	1,641	1,641
32	2 2 1	2,692	2,689	7	-3 3 3	1,612	1,614
30	-4 0 1	2,662	2,665	6	6 2 0	1,607	1,609
28	3 1 2	2,616	2,620	4	3 3 3	1,598	1,598
8	-2 2 2	2,418	2,421	5	6 2 1	1,579	1,578
15	2 2 2	2,397	2,395	8	-1 3 4	1,574	1,575
15	-4 0 2	2,391	2,392	4	-4 2 4	1,570	1,569
16	4 0 2	2,351	2,349	4	-2 2 5	1,551	1,550
14	0 0 4	2,306	2,305	5	5 3 1	1,530	1,533
8	0 2 3	2,244	2,247	4	4 0 5	1,521	1,522
10	-3 1 3	2,240	2,244	3	-7 1 1	1,519	1,520
3	3 1 3	2,203	2,199	4	-2 4 2	1,492	1,493
12	-1 3 0	2,147	2,146	8	2 4 2	1,487	1,485
13	1 1 4	2,127	2,124	12	1 1 6	1,479	1,481
25	2 0 4	2,114	2,116	7	-5 3 2	1,480	1,479
30	4 2 0	2,114	2,111	4	3 3 4	1,451	1,451
35	5 1 0	2,096	2,097	3	6 2 3	1,415	1,415
8	-4 2 1	2,067	2,069	6	-2 4 3	1,404	1,406
12	4 2 1	2,054	2,056	8	-4 2 5	1,400	1,400
7	-5 1 1	2,051	2,051	5	-5 1 5	1,397	1,397
7	5 1 1	2,036	2,037	5	0 4 4	1,337	1,336
36	1 3 2	1,943	1,941	7	6 2 4	1,308	1,309

Tabela 14. Parametri jedinične ćelije u poređenju sa literaturnim podacima

Kristalna faza	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta$ , °	$V$ , Å <sup>3</sup>	literatura
La <sub>2</sub> SrB <sub>10</sub> O <sub>19</sub>	11,065(3)	6,564(2)	9,225(3)	91,09(2)	669,9(2)	[123]
La <sub>2</sub> SrB <sub>10</sub> O <sub>19</sub>	11,054(1)	6,556(9)	9,235(6)	90,91	–	[80]
La <sub>2</sub> CaB <sub>10</sub> O <sub>19</sub>	11,043(3)	6,563(2)	9,129(2)	91,47	661,4(3)	[79]

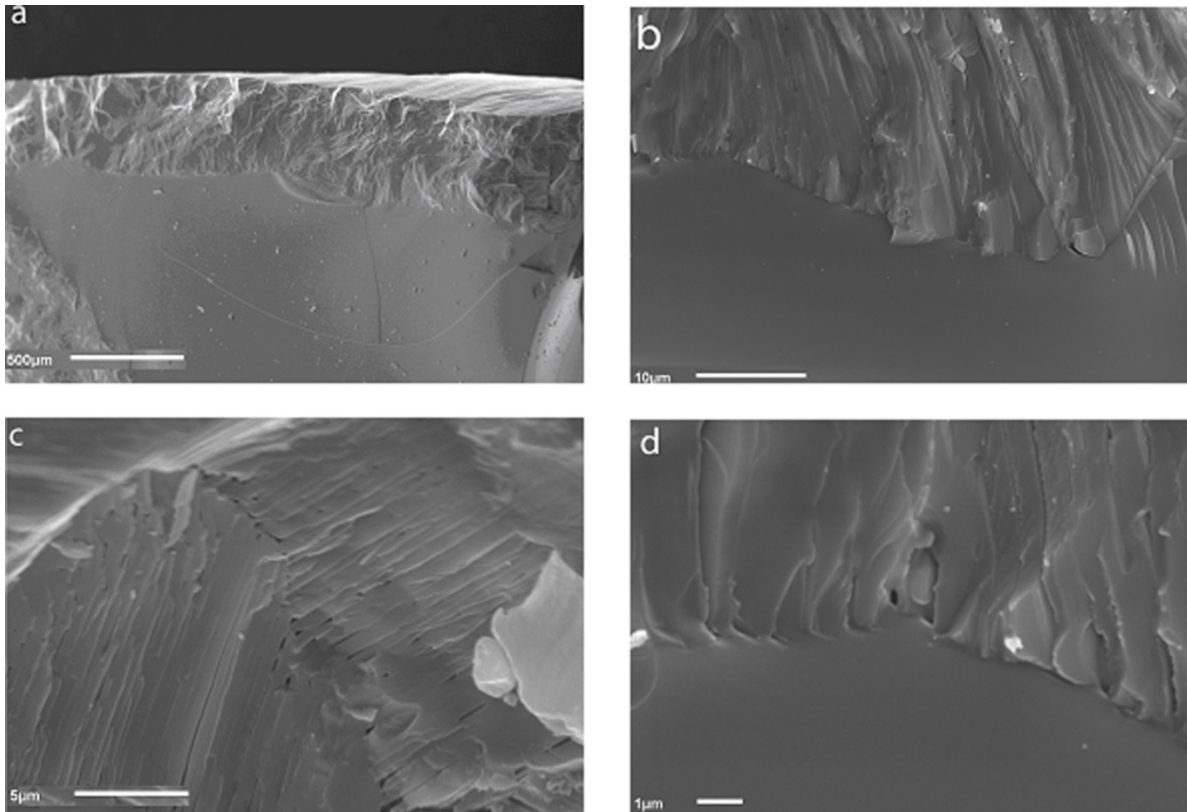
Na osnovu rezultata prikazanih u tabelama 12, 13 i 14 vidi se da se dobijeni podaci za fazu La<sub>2</sub>SrB<sub>10</sub>O<sub>19</sub> se dobro slažu sa dostupnim podacima u literaturi.

Polimorfna kristalizacija je potvrđena TEM/SAED analizom. TEM analizom su identifikovani kristali distribuirani u staklenoj matrici u toplotno tretiranim uzorcima, slika 19. Na osnovu SAED difraktograma, određeni su parametri jedinične ćelije:  $a$  11,6Å,  $b$  6,58 Å i  $\beta$  91,44° [127]. Parametri određeni SAED se slažu sa podacima dobijenim XRD analizom.



Slika 19. TEM/SAED slike za SLa14,3 toplotno tretiranog na 760°C u toku: a) 30 minuta, b) 60 minuta i c) 90 minuta.

Mehanizam površinske nukleacije SLa14,3 potvrđen je SEM mikrografima poprečnog preseka toplotno obrađenog uzorka, slika 20. Kristalni sloj formiran na površini rastom kristala  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$  se jasno vidi. Na osnovu SEM mikrografa uočena je pločasta morfologija kristala.

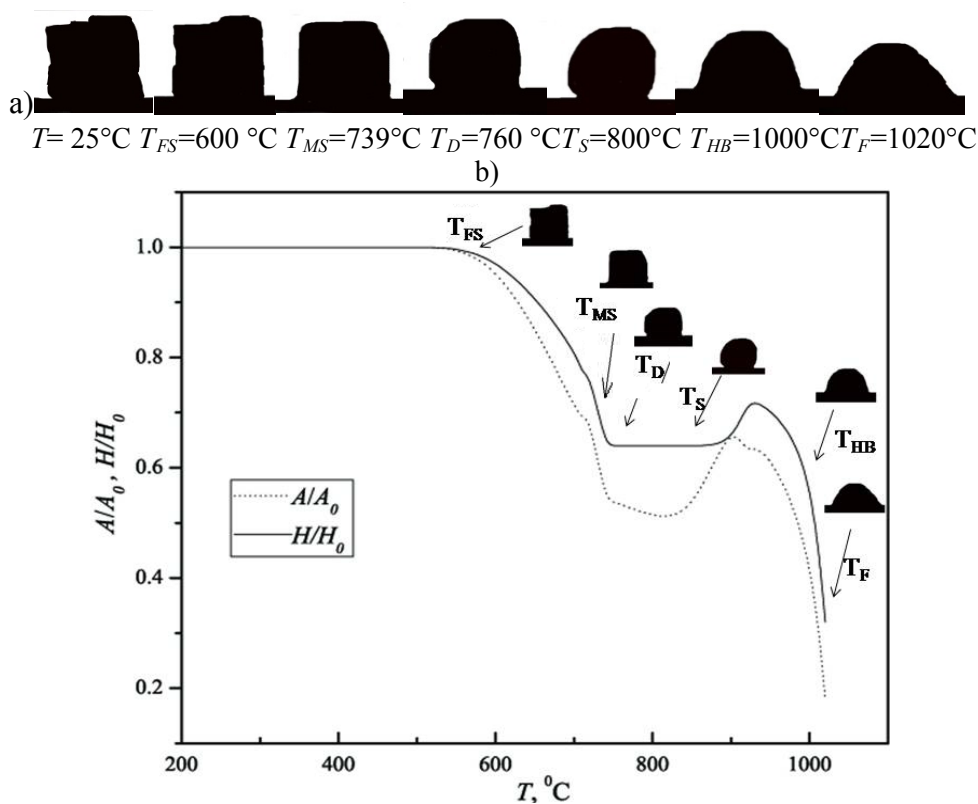


Slika 20. SEM mikrografi SLa14,3 toplotno tretiranog na  $T=760\text{ }^{\circ}\text{C}$  a) površinski sloj iskristalisanog stakla, b) staklo/kristal i c) i d) pločasta morfologija kristala.

### 7.1.3. Analiza rezultata ispitivanja sinterabilnosti prahova stakla

Mikrografi karakterističnih geometrijskih oblika kao, i kriva skupljanja (odnos  $A/A_0$  i odnos  $H/H_0$ ) za uzorak SLa14, 3 prikazni su na slici 21 koji su reprezentativni za sva stakla. Geometrijski oblik uzorka koji se zagreva u peći termomikroskopa je funkcija viskoznosti na datoj temperaturi. Na osnovu geometrijskog oblika uzorka koje odgovaraju karakterističnim tačkama viskoznosti, određene su karakteristične temperature slika 19 b

[128, 129]. Temperatura početka skupljanja,  $T_{FS}$  je temperatura kojoj odgovara viskoznost,  $\log \eta = 9,1 \pm 0,1$ , gde je  $\eta$  dPa·s (1 Pa·s=10 dPa·s=10 Poise), i uzorak se skupi od 3 do 5 % od početne visine. Temperatura maksimalnog skupljanja,  $T_{MS}$  je temperatura na kojoj se skupljanje završava, ali uzorak i dalje ima oštre ivice, što odgovara tački pre omekšavanja, pri viskoznosti  $\log \eta = 7,8 \pm 0,1$ . Prvi znaci omekšavanja primećuju se kada se ivice uzorka zaobljuju i tada je viskoznost  $\log \eta = 6,3 \pm 0,1$  i to je temperatura omekšavanja  $T_D$ . Kada je uzorak sfernog obilika, viskoznost je  $\log \eta = 5,4 \pm 0,1$ , a temperatura se naziva temperatura sfere,  $T_S$ . Temperatura polulopte je temperatura na kojoj je viskoznost je  $\log \eta = 4,1 \pm 0,1$  ( $T_{HB}$ ). Na temperaturi tečenja je visina uzorka jednaka jedinici mikroskopske skale pri viskoznosti od  $\log \eta = 3,4 \pm 0,1$  ( $T_F$ ) [128, 129]. Karakteristične temperature dobijene termomikroskopom na osnovu odnosa  $A/A_0$  su sumirane za sve uzorke u tabeli 15.



Slika 21. a) mikrografi karakterističnih oblika uzorka

b) kriva skupljanja za staklo SLA14,3.

Tabela 15. Karakteristične temperature određene termomikroskopom

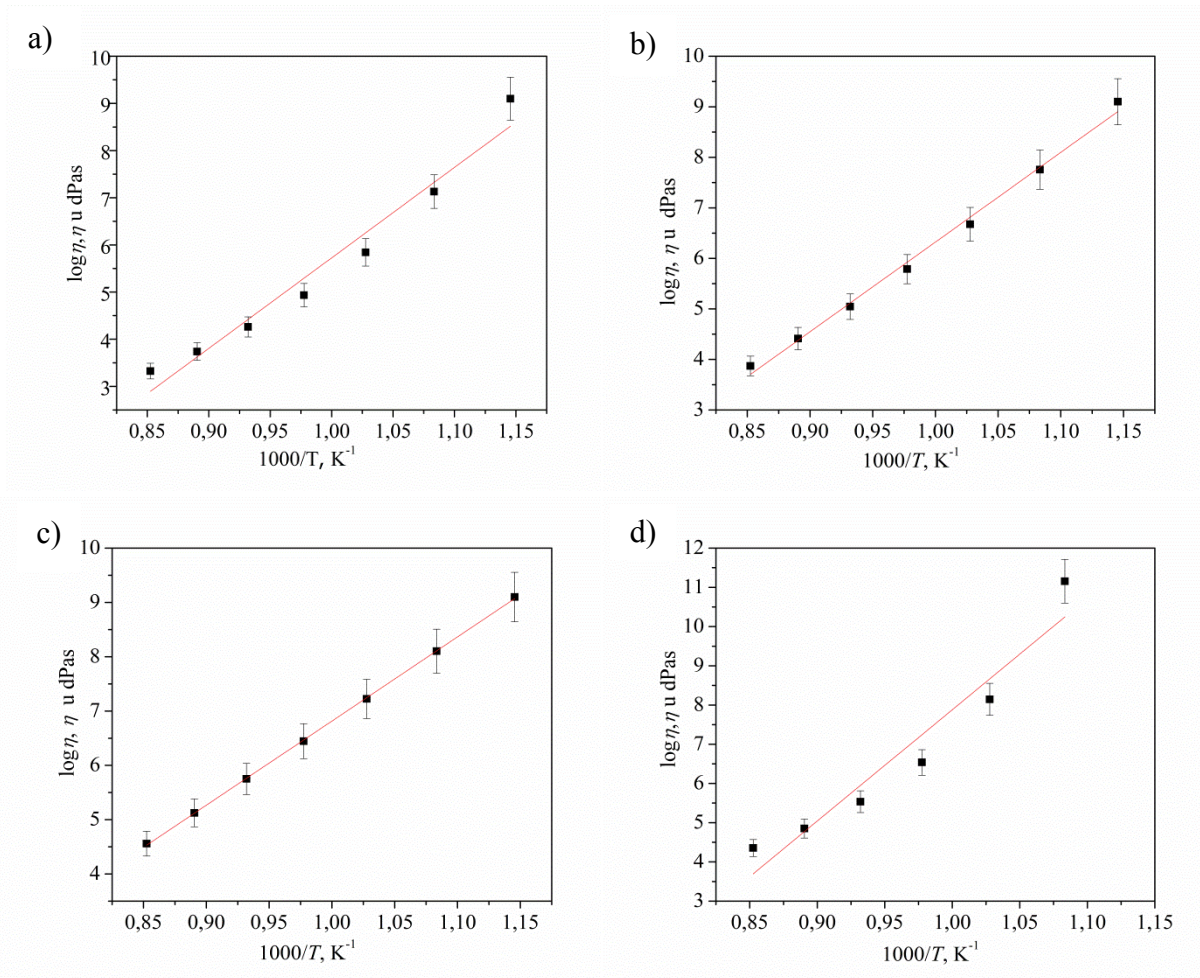
<i>staklo</i>	$T_{FS}, ^\circ C$	$T_{MS}, ^\circ C$	$T_D, ^\circ C$	$T_S, ^\circ C$	$T_{HB}, ^\circ C$	$T_F, ^\circ C$
<b>SLa5,7</b>	600	700	680	740	840	890
<b>SLa9,5</b>	600	719	720	760	900	950
<b>SLa14,3</b>	600	739	760	800	1000	1020
<b>SLa19,1</b>	680	740	760	800	1050	1060

Temperatura početka skupljanja je 600 °C za uzorke SLa5,7, SLa9,5 i SLa14,3, i nije se menjala sa promenom sastava, dok je za uzorak SLa19,1 sa najvećim sadržajem lantan(III)-oksida dostigla temperaturu 680 °C. Temperatura maksimalnog skupljanja je u opsegu od 700 °C do 740 °C i raste sa porastom lantan(III)- oksida. Temperature omekšavanja, sfere, polusfere i tečenja su rasle sa porastom sadržaja lantan(III)-oskida.

Na osnovu temperatura fiksnih tačaka viskoznosti dobijenih eksperimentalno termomikroskopom, prema empirijskoj jednačini Fogel–Fulher–Taman (Vogel-Fulcher-Tammann, VFT) [128] dobijeni su parametri A, B,  $T_0$ ,

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (74)$$

gde je  $\eta$  viskoznost dPa·s, A, B i  $T_0$  (K) konstante [89]. Za sva stakla su korišćene temperature koje odgovaraju viskoznostima,  $\eta$  (dPa s): 9,1; 6,3 i 3,4, redom, tabela 15 [128, 129]. Na osnovu dobijene temperaturske zavisnosti postavljene su krive  $\log \eta = f(1/T)$ . Iz nagiba ovih krivih određena energija aktivacije viskoznog toka, slika 22, tabela 12 [130, 131]. Staklo sa najvećim sadržajem lantan(III)-oksida ima izraženo veću energiju aktivacije zbog bolje umreženosti strukture ovog stakla, dok je najniža vrednost određena za staklo SLa14,3 sa najslabije umrežnom strukturom.



Slika22. Zavisnost viskoznosti  $\log \eta$  od recipročne vrednosti temperature za: a) SLa 5,7; b) SLa9,5; c) SLa14,3; d) SLa19,1



Tabela 16. Parametri VFT jednačine i energija aktivacije viskoznog toka stakla

Parametri	Staklo			
	SLa5,7	SLa9,5	SLa14,3	SLa19,1
A	-0,315	-3,30	-6,12	1,22
B	1780	5103	11603	1142
$T_0$ , K	684	462	135	808
$\Delta G_\eta$ , kJ mol <sup>-1</sup>	365	340	297	543

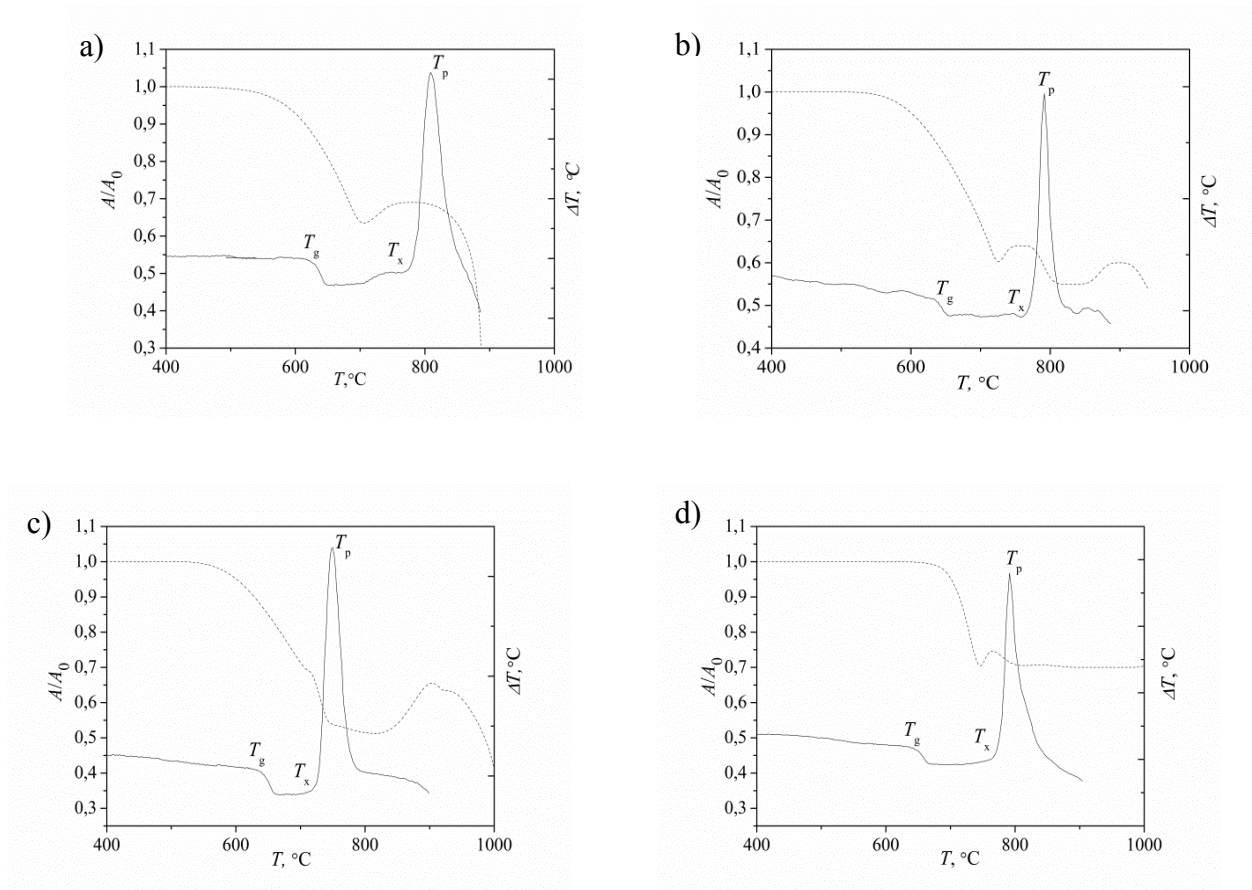
#### 7.1.3.1. Usporedna DTA i TM analiza

U cilju ispitivanja sinterabilnosti i ponašanja pri zagrevanju stakala objedinjeni su rezultati ispitivanja DTA i TM. Proces sinterovanja je često praćen i pojavom kristalizacije, tako da kombinacija tehnika DTA i TM je metoda koja se često u literaturi koristi za opisivanje procesa sinter-kristalizacije.

Usporedni rezultati DTA i TM u istom temperaturnom intervalu su prikazani na slici 23. Sinterovanje prahova stakla se dešava na temperaturama malo nižim od  $T_g$ , osim za SLa19,1 gde sinterovanje počinje na temperaturama višim od temperature transformacije [95].

Tokom procesa sinterovanja može doći i do površinske kristalizacije koja ometa sinterovanje ili ga zaustavlja. U literaturu je uveden novi parametar koj se naziva parametar sinterabilnost,  $S_C$ , koji predstavlja razliku između  $T_x$  i  $T_{MS}$  [94, 95]. Veća vrednost  $S_C$  ukazuje na to da će se sinterovanje završiti pre nego što dođe do kristalizacije, odnosno da se može dobiti neporozan staklasti materijal. Prema rezultatima DTA i TM (tabele 10 i 15) za sve uzorke osim za SLa14,3  $T_x$  je veće od  $T_{MS}$ , što ukazuje da su procesi sinterovanja i kristalizacije nezavisni. Nasuprot tome za uzorak SLa14,3,  $T_{MS}$  je veća od  $T_x$  i ovom slučaju kristalizacija počinje pre kompletne denzifikacije.

Sinterabilnost uzoraka određena je TM analizom, a definisan je odnosom  $A/A_0$ , u zavisnosti od temperature, gde je  $A_0$  početna površina i  $A$  je površina na temperaturi  $T$ . Prema slici 23, najmanje skupljanje je ( $A/A_0=0,70$ ) je kod uzorka SLa19,1 sa najvećim sadržajem lantan-oksida, za staklo SLa5,7 i SLa9,5 je odnos  $A/A_0 \approx 0,60$  [94, 96]. Maksimalno skupljanje ( $A/A_0=0,54$ ) je primećeno za staklo SLa14,3 [123]. Za sastav SLa14,3 se očekuje da se na temperaturama bliskim  $T_{MS}$  može dobiti neporozan staklo-keramički materijal [94].



Slika 23. DTA i TM krive za prahove stakla: a) SLa5, 7; b) SLa9,5; c) SLa14,3 i d) SLa19,1.

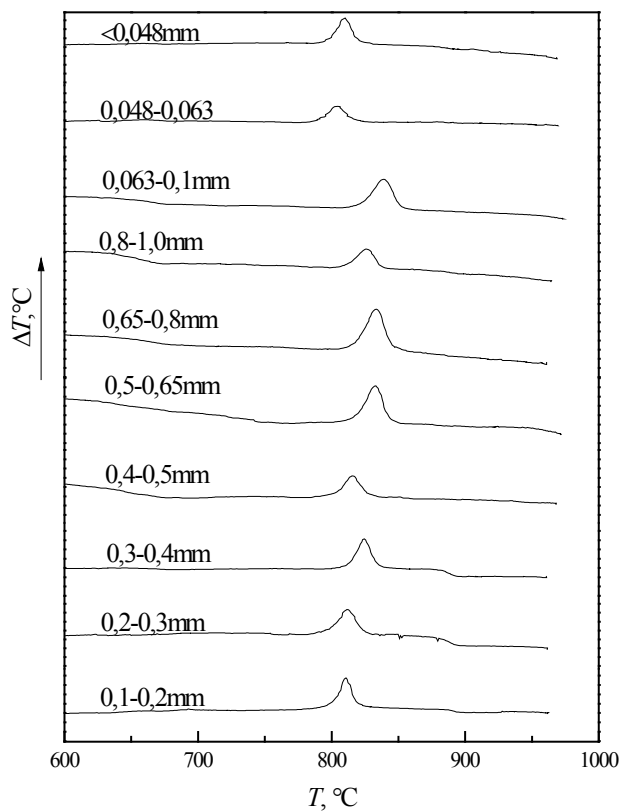
Na osnovu dobijenih strukturnih rezultata, rezultata kristalizacionog ponašanja i rezultata sinterabilnosti, staklo sastava SLa14,3 je pokazalo je jedinstvena i intrigirajuća svojstva. Jedinstvenost ovog sastava je polimorfna kristalizacija, nastajanje kristalne faze istog sastava ( $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$ ). Takođe kuriozitet ovog sastava se ogleda u odličnoj sinterabilnosti u određenom temperaturnom intervalu. Kod ovog stakla dolazi do površinske kristalizacije,

tako da bi se izbeglo dodavanje nukleatora, ispitivana je mogućnost dobijanja  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$  faze sinter-kristalizacijom. Detaljno su ispitivani procesi kristalizacije: mehanizma, brzine rasta, njihova temperaturna zavisnost kao i temperaturna oblast i uslovi sinterovanja, odnosno proces sinter-kristalizacije.

## 7.2. Rezultati ispitivanja neizotermske kristalizacije stakla $14,3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 14,3\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$

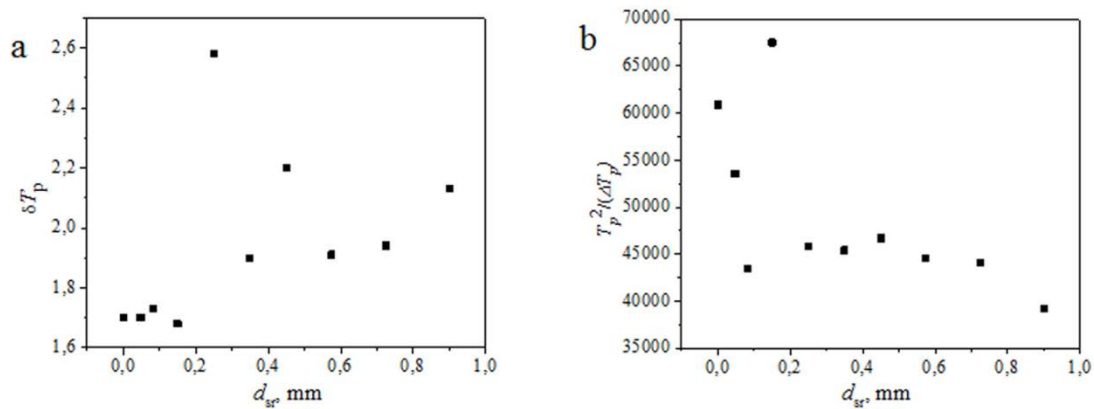
Za određivanje mehanizma kristalizacije stakla SLa14,3 korišćena je DTA metoda Reja i Deja koja se zasniva na analizi promene visine pika  $(\delta T)_p$  i odnosa  $T_p^2/(\Delta T)_p$ , u funkciji veličine čestica stakla konstantne mase pri konstantnoj brzini zagrevanja uzorka [132, 133]. Veličina  $(\delta T)_p$  je proporcionalna broju nukleusa (površinskih i zapreminskih), dok je veličina  $T_p^2/(\Delta T)_p$  povezana sa dimenzionalnošću rasta kristala, tako da se na osnovu ovih veličina može odrediti mehanizama kristalizacije. Odnos zapremine i ukupne površine uzoraka spraćenog stakla raste sa porastom veličine čestica spraćenog stakla, pri konstantnoj masi uzoraka stakla. U slučaju zapreminske kristalizacije  $(\delta T)_p$  raste sa porastom veličine čestica spraćenog stakla, dok u slučaju površinske kristalizacije opada. Veličina  $T_p^2/(\Delta T)_p$  raste sa porastom veličine čestica spraćenog uzorka stakla kad je mehanizam kristalizacije zapreminski, dok je u slučaju površinske kristalizacije ova veličina konstantna, bez obzira na veličinu čestica spraćenog stakla.

Na slici 24 su prikazane DTA krive dobijene za različite granulacije praha stakla pri konstantnoj brzini zagrevanja.



Slika 24. DTA krive za različite granulacije.

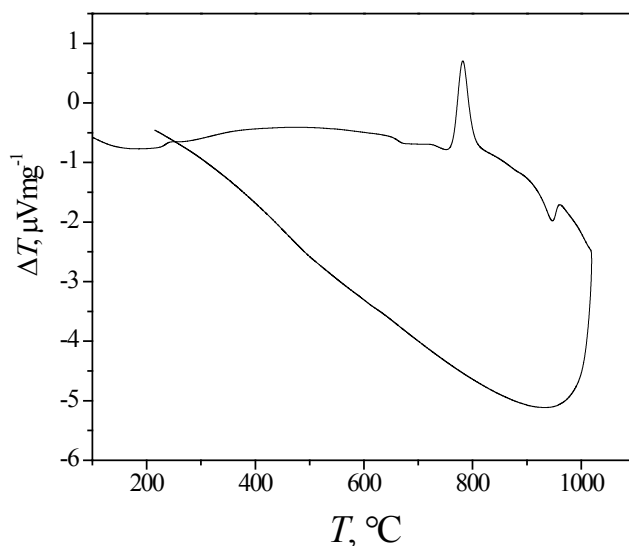
Na osnovu dobijenih DTA krivih, koristeći program Origin izračunate su vrednosti  $(\delta T)_p$  i odnos  $T_p^2/(\Delta T)_p$ , a njihove zavisnosti su date na slici 25.



Slika 25. Zavisnost a)  $(\delta T)_p$  i b)  $T_p^2/(\Delta T)_p$  od srednjeg prečnika čestica praha stakla.

Na osnovu dobijenih rezultata DTA krivih očigledno da ne postoji korelacija između srednje veličine čestica i veličina  $(\delta T)_p$  i  $T_p^2/(\Delta T)_p$  kao što su to pokazali Rej i ostali. Upravo zbog toga dobijeni rezultati nisu omogućili da se metodom Reja odredi mehanizam kristalizacije ovog sastava [134].

U cilju određivanja temperature topljenja i entalpije topljenja, kao i entalpije kristalizacije urađena je ciklična DSC, slika 26.



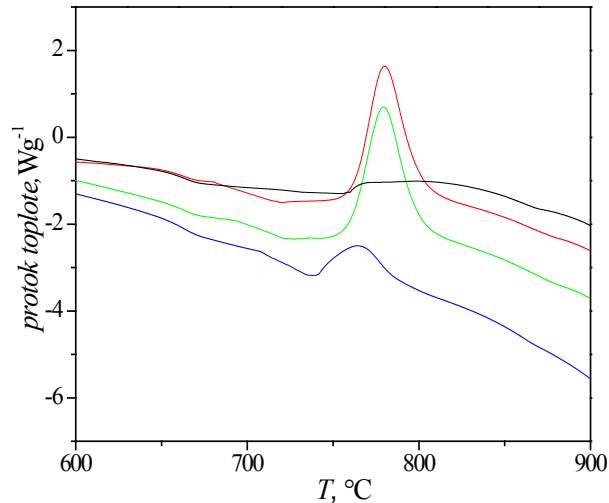
Slika 26. DSC analiza praha stakla SLa14,3

Na osnovu DSC krive određene su temperature topljenja,  $947^{\circ}\text{C}$  i temperatura kristalizacije,  $784^{\circ}\text{C}$ . Iz dobijenih DSC rezultata izračunate su vrednosti entalpije topljenja ( $49,80 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) i entalpije kristalizacije ( $179,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Sa slike 26 se može zaključiti da se pri hlađenju ne dešavaju nikakve promene, odnosno da se ne odigravaju procesi kristalizacije. Pri tom je i hlađenje izvedeno istom brzinom.

DCS je korišćena i za određivanje udela kristalne faze tokom toplotne obrade. Prah stakla je zagrevan u toku pola sata, na temperaturama  $690$ ,  $700$ ,  $720$  i  $740^{\circ}\text{C}$  nakon čega je izvedena DSC analiza pri istim uslovima kao i kod uzorka bez toplotne obrade. Dobijene DSC krive su prikazane na slici 27. Odnosi površina kristalizacionih pikova su dati u tabeli 17 i korišćeni su za izračunavanje udela iskristalisanog stakla tokom toplotne obrade (tabela 17) po jednačini [132]:

$$x = 1 - \frac{A_1}{A_0} \quad (75)$$

gde je  $A_1$ , površina kristalizacionog pika posle toplotne obrade, a  $A_0$  površina kristalizacionog pika bez toplotne obrade.



Slika 27. DSC krive izotermiski zagrevanih uzoraka praha stakla SLa14,3 u toku 30 minuta na 690 °C (crvena linija), 700°C (zelena), 720°C (plava) i 740°C (crna).

Na temperaturama 690 °C i 700 °C proces kristalizacije je slabo izražen, tj. brzina kristalizacije je mala, što se može zaključiti na osnovu površine kristalizacionog pika koja se malo razlikuje od površine kristalizacionog pika uzorka koji nije toplotno obrađen, slike 26, 27.

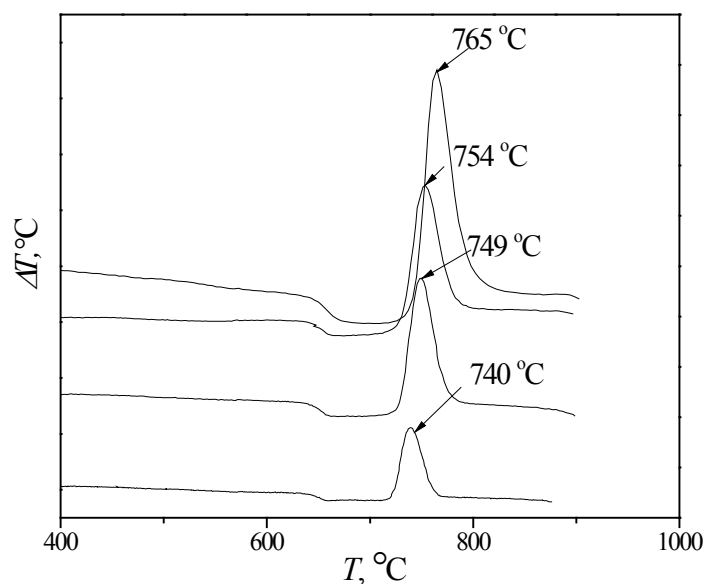
Na temperaturi 720 °C kristalizacioni pik je još uvek prisutan, ali značajno manje površine, što ukazuje na značajno povećanje brzine kristalizacije. Veliki deo stakla je tokom toplotne obrade iskristalisao, zbog čega je tokom DSC na raspolaganju ostalo manje stakla, što uslovljava manju površinu kristalizacionog pika. DCS kriva za uzorak toplotno tretiran na 740°C nema kristalizacioni pik, što ukazuje da je tokom zagrevanja na ovoj temperaturi staklo potpuno iskristalisalo. Brzina rasta kristala na ovoj temperaturi je velika.

Tabela 17. Temperatura pika,  $T_p$ , odnos  $A_1/A_0$  i udeo kristalne faze,  $x$ , nakon 30minuta kristalizacije na različitim temperaturama.

	$T_p$ (°C)	$A_1/A_0$	$X$
30 min na 690°C	780	1,022	0,022
30 min na 700°C	779	1,13	0,13
30 min na 720°C	764	1,62	0,62
30 min na 740°C	-	0	$\approx 1$

Udeo kristalne faze na 690°C je najmanji. Očigledno je da se na toj temperaturi tokom pola sata, skoro i ne dešava kristalizacija. Na 700°C udeo je nešto veći, dok se na 720 °C značajno povećao. Može se zaključiti da se na 740°C u toku pola sata potpuno završava kristalizacija (odsustvo pika na DSC krivoj).

U cilju određivanja kinetičkih parametra kristalizacije stakla, prah stakla SL14,3 zagrevan je pri različitim brzinama, slika 28. Kinetički parametri su određeni na osnovu kristalizacionih pikova dobijenih na taj način, slika 29.



Slika 28. DTA krive pri različitim brzinama zagrevanja.



U tabeli 18 prikazane se temperature kristalizacionih pikova u zavisnosti od brzine zagrevanja.

Tabela 18. Temperature kristalizacionih pikova za prah stakla SLa14,3

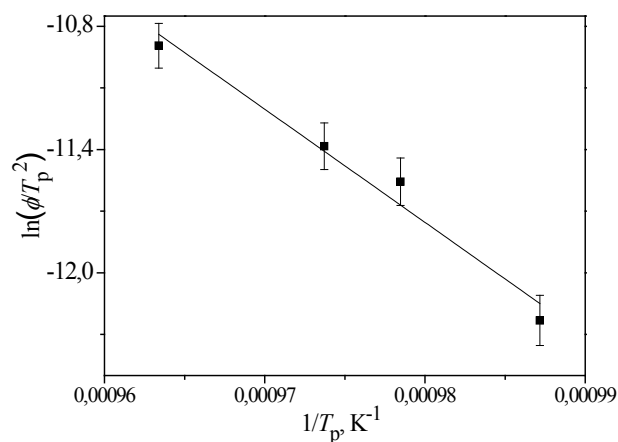
$\phi, ^\circ\text{C min}^{-1},$	5	10	12	20
$T_p, ^\circ\text{C}$	740	749	754	765

Uočava se da sa porastom brzine zagrevanja temperature kristalizacionog pika rastu. U cilju izračunavanja energije aktivacije koršćena je modifikovana Kisindžerova jednačina koju su predložili Matusita i Saka, jednačina (44) (Matusita, Sakka) [39].

Vrednosti parametara  $n$  i  $m$  zavise od mehanizma kristalizacije. Vrednosti veličina  $E$  su dobijene iz zavisnosti  $\ln(\phi''/T_p^2)$  od  $1/T_p$ , upotrebom odgovarajućih vrednosti  $n$  i  $m$ , koje zavise od mehanizma kristalizacije, tabela 2. Ukoliko tokom eksperimenta ne dolazi do promene broja nukleusa u oblasti kristalizacionog pika, tada se  $E$  može interpretirati kao energija aktivacije rasta kristala [135, 136].

XRD analiza je pokazala da staklo kristališe polimorfno. U ovom slučaju, hemijski sastav rastopa i kristala je isti i brzina rasta je kontrolisana reakcijama na granici faza.

Da bi se zadovoljio uslov konstantnog broja nukleusa tokom rasta kristala, izabran je prah veličine čestica  $<0,048$  mm za ove eksperimente. Za najmanje granulacije, broj nukleusa na površini je dominantniji od unutrašnjih nukleusa, u odnosu na ukupan broj [137]. U tom slučaju rast kristala u DTA eksperimentima dešava se pri konstantnom broju nukleusa,  $n=m=1$  i primenjuje se Kisindžerova jednačina jednačina (41). Kisindžerova zavisnost  $\ln(\phi/T_p^2)$  od  $1/T_p$  je prikazana na slici 29. Aktivaciona energija  $E$  rasta kristala  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$  je izračunata iz nagiba i iznosi,  $E_a=458 \pm 63$  kJ mol<sup>-1</sup>.



Slika 29. Zavisnost  $\ln(\phi/T_p^2)$  od  $1/T_p$

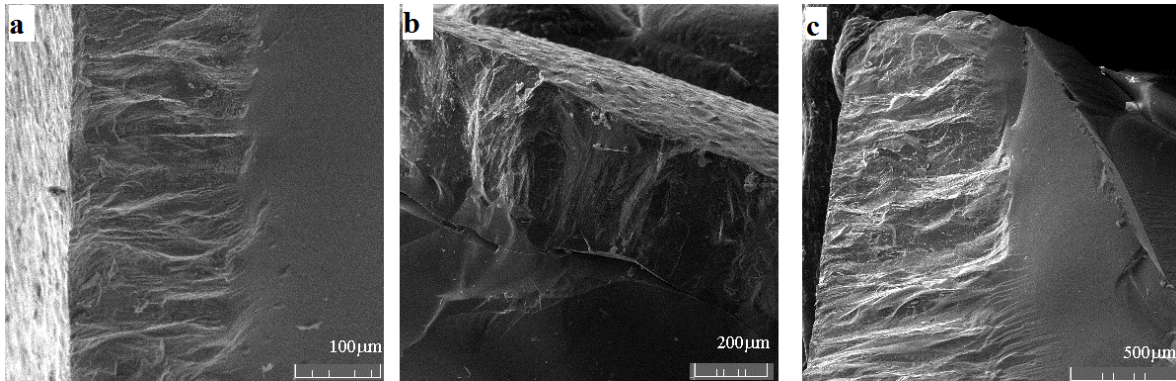
U ovom slučaju se za izračunavanje energije aktivacije rasta kristala može primenjivati i Ozava (Ozawa) metoda [138] korišćenjem jednačine:

$$\ln(\phi) = -\frac{E_{oz}}{RT_p} + const \quad (76)$$

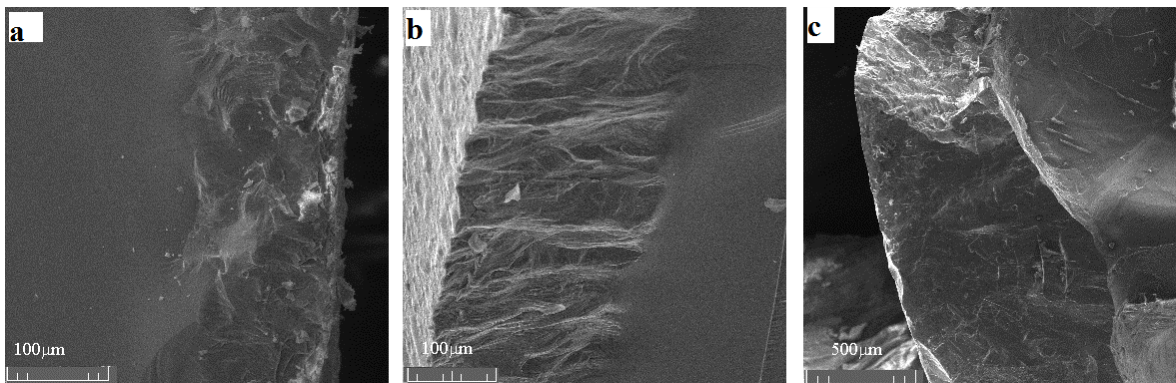
Vrednost aktivacione energije izračunate Ozava metodom je  $E_{oz}=475 \pm 63 \text{ kJ mol}^{-1}$ , i slaže sa  $E_a$  dobijenom Kisindžerovim metodom.

### 7.3. Rezultati ispitivanja izotermske kristalizacije stakla $14,3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 14,3\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$

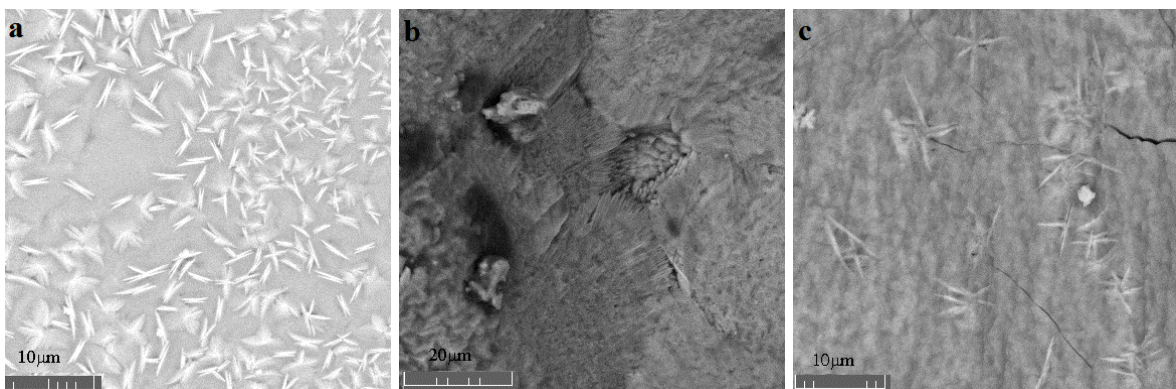
Rezultati SEM su omogućili da se odredi mehanizam kristalizacije stakla, morfologija rasta kristala, brzina rasta kristala i njena temperaturska zavisnost. Izabrane SEM mikrografije kompaktnih uzoraka stakla koji su izotermski obrađeni, prikazane su na slikama 30, 31 i 32.



Slika 30. SEM mikrografije stakla posle toplotne obradene temperaturi 760 °C tokom: a) 60 minuta, b) 120 minuta i c) 240 minuta.



Slika 31. SEM mikrografije stakla posle 60 minuta toplotne obrade na temperaturama kristalizacije: a) 720°C, b) 760°C i c) 780°C.

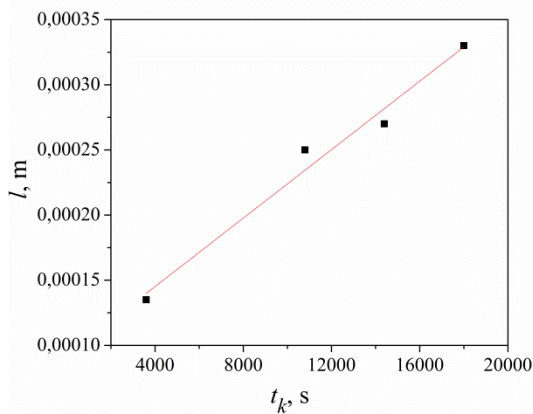


Slika 32. SEM mikrografije površina posle toplotne obrade: a) na temperaturi 720 °C u toku 150 minuta, b) na temperaturi 740 °C u toku 60 minuta i c) na temperaturi 760 °C u toku 60 minuta.

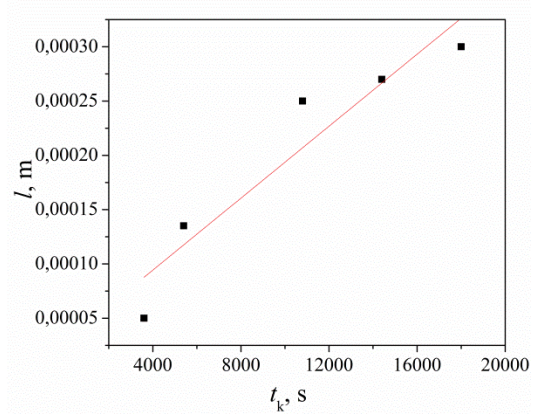
Na osnovu prikazanih SEM mikrografija preloma očigledno je da staklo SLa14,3 kristališe površinskim mehanizmom. Na prelomima se uočava iskristalisani sloj  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$ . Debljina sloja raste sa vremenom zagrevanja na određenim temperaturama, kao i sa porastom temperature obrade. Kako je u pitanju površinska kristalizacija, sloj kristala koji nastaje na površini raste usmereno ka centru uzorka. Granica sloj kristala/staklo je jasno izražena i pripada tipu facetovane granice koja je glatka na atomskom nivou. Morfologija rasta kristala je igličasta što se uočava na SEM mikrografima površine. Daljim rastom dolazi do formiranja pločaste morfologije izdvojene  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$  faze, slika 20.

U cilju određivanja brzine rasta kristala na SEM mikrografijama za svaku temperaturu ( $T_k$ ) i vreme kristalizacije ( $t_k$ ), merena je debljina kristalnog sloja. Određene su srednje vrednosti debljine sloja  $l$ , a promene  $l$  sa vremenom kristalizacije  $t_k$  za temperature od 700 do 760°C prikazane su na slici 33.

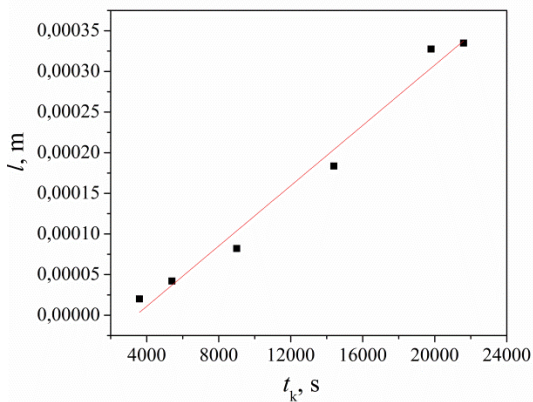
a)



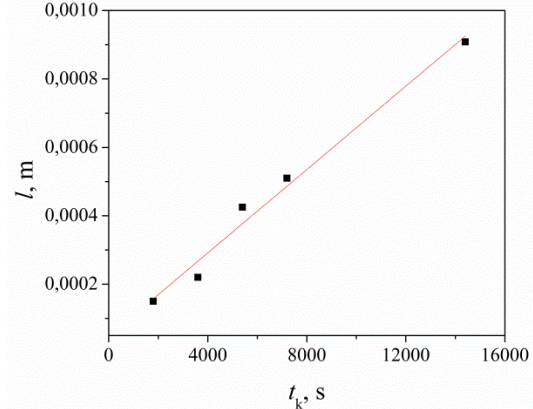
b)



c)



d)



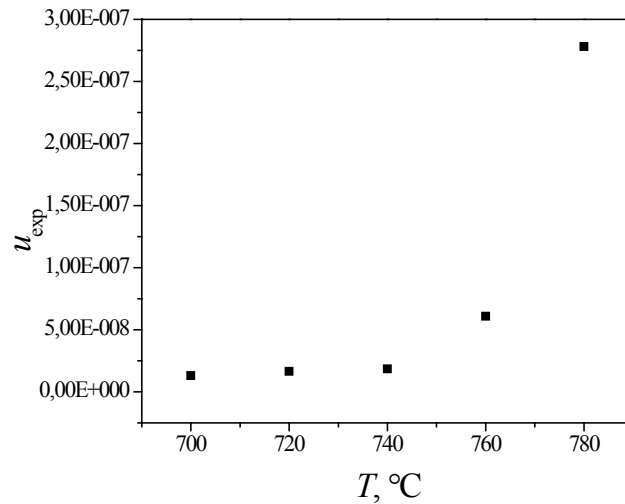
Slika 33. Zavisnosti debljine sloja od vremena kristalizacijena temperature kristalizacije: a) 700°C, b) 720°C, c) 740°C i d) 760°C.

Dobijene zavisnosti  $t_k - l$  su linearne, a iz nagiba pravih određene su brzine rasta kristala za svaku temperaturu kristalizacije ( $T_k$ ).

Eksperimentalne brzine rasta kristalnog sloja ( $u_{\text{exp}}$ ) na temperaturama kristalizacije ( $T_k$ ), u temperaturnoj oblasti od 700 do 780°C prikazane su u tabeli 19, a zavisnost  $u_{\text{exp}} - T$  prikazana je na slici 34.

Tabela 19. Eksperimentalne brzine rasta kristalnog sloja ( $u_{\text{exp}}$ )

$T_k, ^\circ\text{C}$	700	720	740	760	780
$u_{\text{exp}} \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	0,131	0,165	0,185	0,609	2,77



Slika 34. Zvisnost eksperimentalno određene brzine rasta kristalnog sloja  $u_{\text{exp}}$  od temperature kristalizacije.

Iz prikazane zavisnosti uočava se da je u temperaturskom interval od  $700^\circ\text{C}$  do  $740^\circ\text{C}$  promena brzine rasta kristalnog sloja neznatna, a nagli porast brzine rasta je posle  $740^\circ\text{C}$ . Sličan zaključak je izveden na osnovu udela kristalne faze određene DSC, slika 27.

Kao što je poznato, kinetiku i morfologiju rasta kristala iz rastopa definišu procesi koji se odigravaju kako u rastopu (difuzija) tako i na graničnoj površini kristal/rastop (pregrupisanje atoma i jona i njihov transport kroz granicu). Pri tome, pojava određenog mehanizma vezana je za stanje površine rastućih kristala, pa se saglasno tome koriste tri modela za opisivanje i definisanje rasta kristala: model normalnog rasta, rast zavojnom dislokacijom i rast nukleacijom na površini [139, 140].

Rezultati SEM ukazuju da je kod ovog stakla, SLa14,3, površinski mehanizam kristalizacije dominantan. Kristali koji se izdvajaju na facetovanoj granici kristal/staklo su

karakteristične igličaste morfologije. Saglasno tome kinetika rasta kristala analizirana je primenom Džeksonovog modela koji koristi vrednost promene molarne entropije,  $\Delta S_m$ , za definisanje morfologije rasta kristala. Za  $\Delta S_m > 4R$  granica faza je facetovana odnosno glatka na atomskom nivou, a rast kristala se odvija na mestima preseka zavojne dislokacije i granične površine. Molarna entropija topljenja izračunata je na osnovu određene entalpije topljenja,  $\Delta S_m = 40,82 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , odnosno  $\Delta S_m > 4R$ , pa sledi da se model rasta zavojnom dislokacijom može usvojiti za ovo staklo. Po ovom modelu, kao što je prikazano u teorijskom delu, brzina rasta kristala može se prikazati jednačinom (25), a parametar  $f$  koji označava udeo dostupnih mesta za rast kristala može se izračunati korišćenjem jednačine (26).

Za faktor učestalosti  $\nu$  za transport atoma na granici kristal / rastop važi odnos:

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G'_D}{RT}\right) \quad (77)$$

gde je  $\nu_0$  frekvencija vibracije atoma, a  $\Delta G'_D$  je slobodna energija aktivacije difuzije atoma kroz granicu kristal/rastop. Uz pretpostavku da su mehanizmi difuzije i viskoznog toka isti za  $\Delta G'_D$  se može usvojiti da je  $\Delta G'_D \cong \Delta G_\eta = \Delta H_\eta - T\Delta S_\eta$  gde je  $\Delta G_\eta$  energija aktivacije viskoznog toka. S obzirom da se viskoznost  $\eta$  može izraziti u obliku:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta G_\eta}{T}\right) \quad (78)$$

gde je  $\eta_0 = kT/l^* \nu_0$ ,  $l^*$  je dužina B - O veze [141], a  $k$  Bolcmanova konstanta,  $\nu$  se može izračunati ako je poznata temperaturna zavisnost viskoznosti za ispitivano staklo. Zavisnost  $\eta - T$  dobijena je korišćenjem empirijske (VFT) jednačine. Parametri VFT jednačine za SLa14,3 prikazani su u tabeli 16, i dobijena je zavisnost [1]:

$$\log \eta = -6.12 + \frac{11603}{T - 135} \quad (79)$$

Da bi se izračunale brzine rasta kristala ( $u_{\text{teo}}$ ) i uporedile sa eksperimentalno dobojenim vrednostima ( $u_{\text{exp}}$ ), korišćenjem jednačina (78) i (79), jednačina (77) je transformisana je u oblik:

$$v = \frac{kT}{l^{*3} \cdot 10^A} \cdot \exp\left[\frac{-2,3 \cdot B}{(T - T_0)}\right] \quad (80)$$

Usvajajući za  $\Delta G/RT = \Delta S_r(1/T_r - 1)$  gde je  $\Delta S_r = \Delta S_m / R$  [142], jednačina 25 za brzinu rasta kristala  $u$  može se napisati u obliku:

$$u = \left(\frac{1 - T_r}{2\pi}\right) \left(\frac{kT}{l^{*3} 10^A}\right) \lambda \cdot \exp\left(\frac{-2,3 \cdot B}{T - T_0}\right) \left\{1 - \exp\left[-\Delta S_r \left(\frac{1}{T_r} - 1\right)\right]\right\} \quad (81)$$

Jednačina (81), korišćena je za izračunavanje brzine rasta kristala u temperaturskom intervalu od 700 do 950°C, a parametri za proračun dati su u tabeli 20.

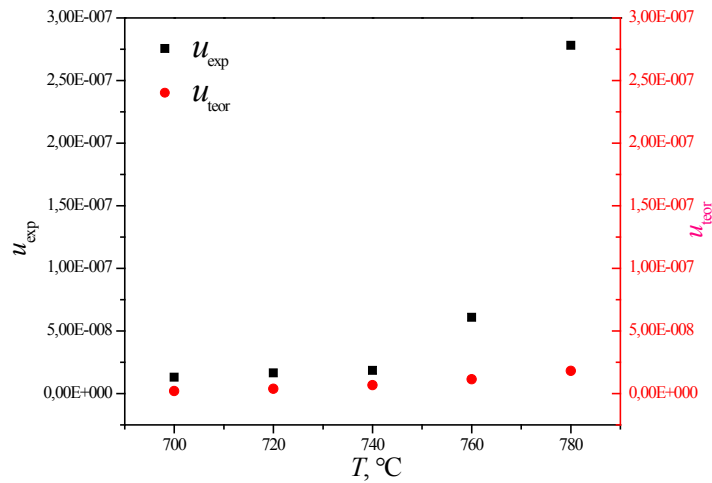
Tabela 20. Parametri za izračunavanje brzine rasta kristala  $u_{\text{teo}}$

$k = 1,38059 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	$A = -6,12$
$l^* = 1,40 \times 10^{-10} \text{ m}$	$B = 11603$
$\lambda = 9,22 \times 10^{-10} \text{ m}$	$T_0 = 135$
$T_m = 1220,16 \text{ K}$	$\Delta S_m = 40,82 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

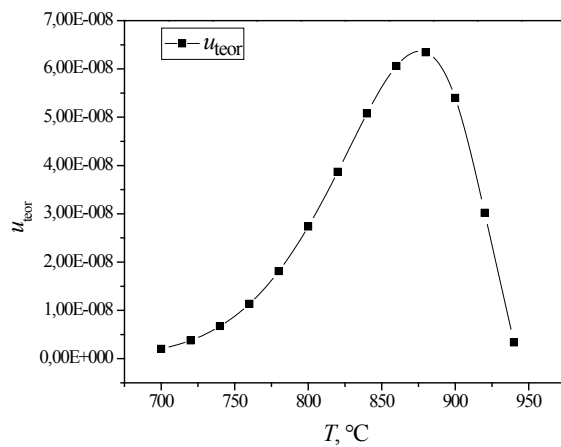
\*Vrednost  $\lambda$  je vrednost  $c$  parametra jednične ćelije iz tabele 12.

Temperaturska zavisnost brzine rasta kristala  $u_{\text{teo}}$  izračunata korišćenjem jednačine (81), prikazana je na slici 35, uporedo sa zavisnošću koja je dobijena za eksperimentalne brzine rasta kristala  $u_{\text{exp}}$  (tabela 19).





Slika 35. Temperaturna zavisnost  $u_{\text{teor}}$  i  $u_{\text{exp}}$  za ispitivano staklo.



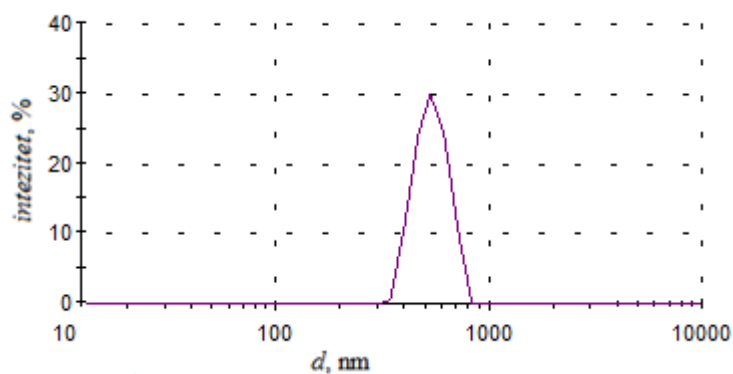
Slika 36. Zavisnost teorijske brzine rasta od temperature.

Vrednosti teorijske i ekperimentalno određene brzine rasta su približne na temperaturama do 740°C, tj ekperimentalne vrednosti brzine rasta prate trend promena teorijskih vrednosti brzine rasta, ali su ipak ekperimentalne vrednosti brzine rasta veće. Ekperimentalno je bilo moguće odrediti brzine rasta do 780°C, na većim temperaturama brzine su bile velike i nije bilo moguće odredit ih. Maksimalna vrednost teorijske brzine rasta je na temperaturi 880°C, slika 36.

## 7.4. Rezultati ispitivanja sinterabilnosti

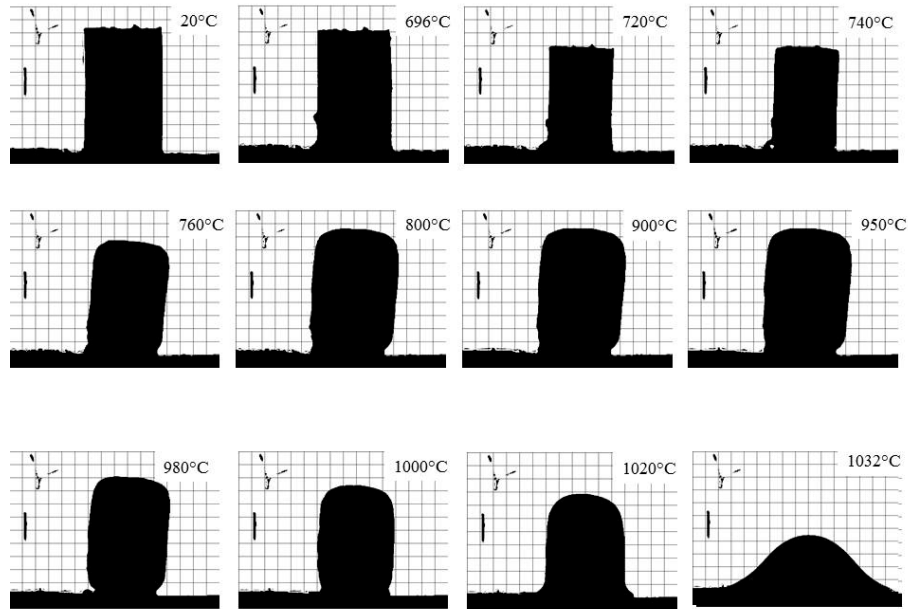
### 7.4.1. Rezultati ispitivanja sinterovanja stakla $14,3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 14,3\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$

Raspodela veličina čestica praha stakla koji je korišćen za ispitivanje sinterovanja, prikazana je na slici 37. Prema raspodeli sa slike, prosečna veličina čestica je 820 nm.



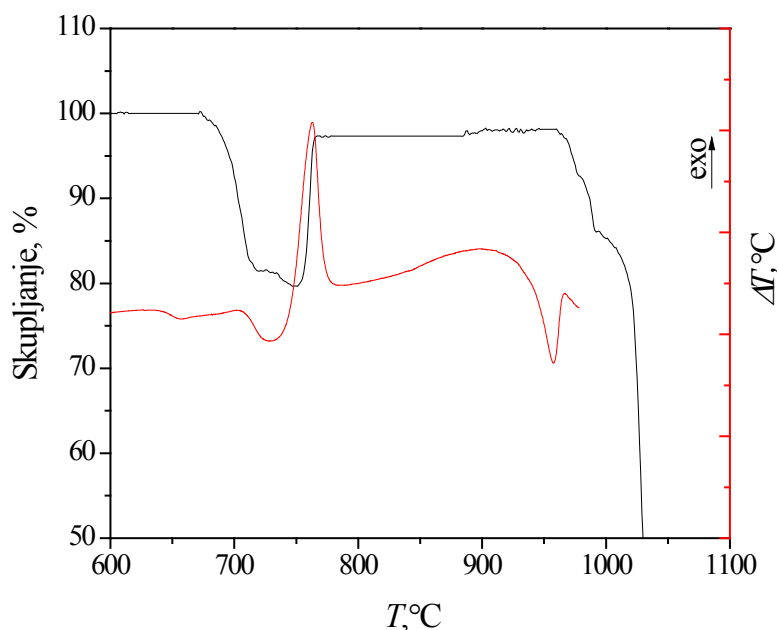
Slika 37. Raspodela veličina čestica praha koji je korišćen za sinterovanje.

U cilju dobijanja što boljih rezultata sinterovanja pripremljena je ovako sitna granulacija. Na slici 38 su predstavljeni mikrografi karakterističnih obilka pri zagrevanju uzoraka dobijenih presovanjem praha navedene granulacije.



Slika 38. TM mikrografi praha SLA14,3 (veličina čestica 820 nm).

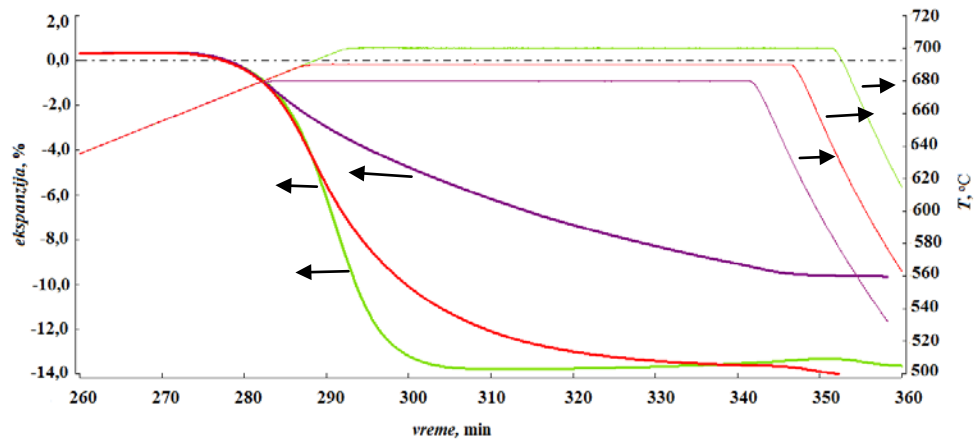
Uporedni rezultati DTA i TM praha stakla ove granulacije ( $\approx 820\text{nm}$ ) su prikazani na slici 39. Prema DTA dijagramu za ovu granulaciju određene su: temperatura transformacije,  $637^\circ\text{C}$ , početka kristalizacije,  $730^\circ\text{C}$ , kristalizacionog pika,  $763^\circ\text{C}$  i topljenja  $957^\circ\text{C}$ . Karakteristične temperature dobije termomikroskopom su: početka skupljanja  $696^\circ\text{C}$ , maksimalnog skupljanja  $733^\circ\text{C}$  i topljenja  $1032^\circ\text{C}$ , slika 39. Na osnovu uporednih rezultata određena je temperturska oblast sinterabilnosti, od  $690^\circ\text{C}$  do  $740^\circ\text{C}$ .



Sika 39. DTA i TM krive dobijene za prah stakla SLA14,3.

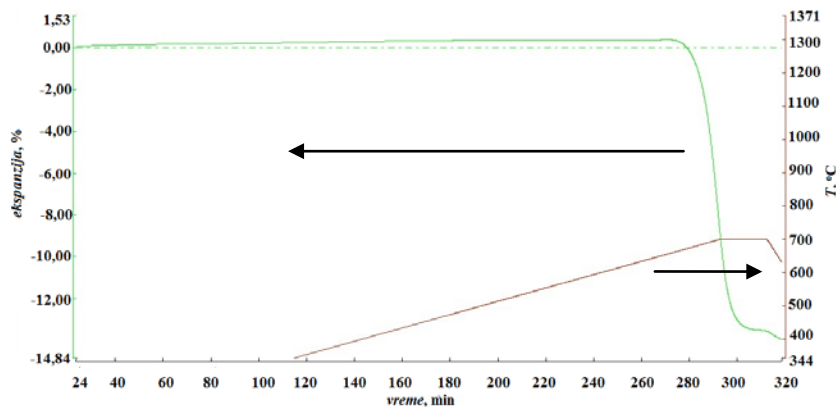
Proces sinterovanja na izabranim temperaturama praćen je optičkim dilatometrom, pri čemu su korištene različite brzine zagrevanja do temperatura sinterovanja. Na nižim temperaturama (680, 690 i 700 °C), gde se i prema DSC rezultatima određivanja udela kristalne faze, ne očekuje značajna kristalizacija, brzina zagrevanja je bila 2 °C min<sup>-1</sup>. U temperaturnom intervalu kristalizacije, gde tokom se zadržavanja uzoraka na datim temperaturama (700, 720, i 740 °C), očekuje kristalizacija, brzina zagrevanja je bila 10 °C min<sup>-1</sup>. Da bi se odredio uticaj brzine zagrevanja i vremena zadržavanja sinterovana su i dva uzorka na 700°C (2-700 i 10-700) tokom sat vremena, a takođe je sinterovan uzorak na 700 °C pri brzini zagrevanja 2 °C min<sup>-1</sup> i u toku 20 minuta (2-700\*).

Krive sinterovanja uzoraka pri brzini zagrevanja 2°C min<sup>-1</sup> su prikazane na slici 40.



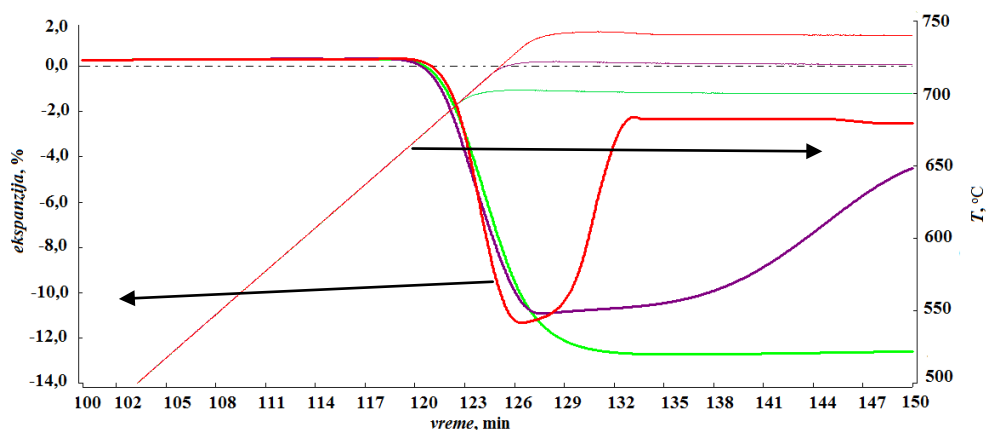
Slika 40. Krive sinterovanja uzoraka na temperaturama: 680 °C (ljubičasta linija), 690 °C (crvena linija) i 700 °C (zelena linija) tokom sat vremena, pri brzini 2 °C min<sup>-1</sup>.

Rezultati ispitivanja sinterovanja na 680, 690 i 700 °C u toki 1h pokazuju da je stepen sinterovanja na 680 °C značajno manje nego na 690 i 700 °C, kada je skupljanje iznosilo ~13,7%. Na temperaturi 700 °C nakon 20-25 minuta primećena je mala ekspanzija, tako da nakon 1h sinterovanja, stepen sinterovanja je malo manji nego na 690 °C nakon 1h. Upravo zbog toga je izvedeno sinterovanje na temperaturi 700 °C sa zadržavanjem od 20 minuta. Pokazano je da se pri ovim uslovima postiže isti efekat skupljanja kao na 690 °C, slika 41. Vrednost maksimalnog skupljanja za oba uzorka je 13,7%.



Slika 41. Kriva sinterovanja nakon 20 minuta na temperature 700 °C (pri brzini 2°Cmin<sup>-1</sup>).

Rezultati sinterovanja uzoraka na 700, 720 i 740 °C, pri brzini zagrevanja 10 °Cmin<sup>-1</sup> prikazani su na slici 42.



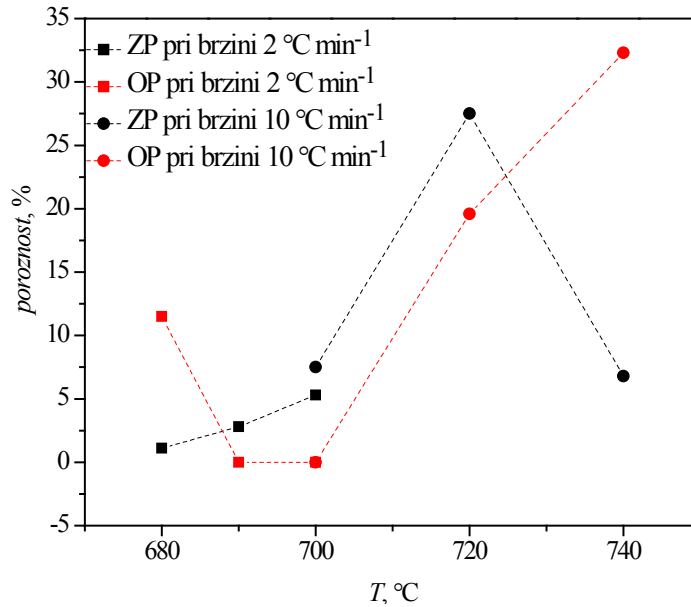
Slika 42. Krive sinterovanja dobijene izotermiskim sinterovanjem na 700 °C (zelene linije uzorak 10-700), 720 °C (ljubičaste linije uzorak 10-720) i 740 °C (crvene linije uzorak 10-740) pri brzini zagrevanja 10 °Cmin<sup>-1</sup>.

Kada se posmatra sinterovanje u oblasti značajnije kristalizacije uočava se da sa porastom temperature dolazi do efekta bubrenja. Na 740°C do izraženog bubrenja dolazi u kratkom vremenskom interval (5-7minuta), nakon čega ne dolazi do daljih promena. Na 720°C bubrenje se odigrava u dužem vremenskom periodu i slabijeg je intenziteta, slika 42. Nije sasvim jasno šta je uzrok bubrenja, ali je očigledno da se javlja na temperaturama značajnije kristalizacije. Brzina kristalizacije na 740°C je velika i moguće je da se kristalizacija završava u kratkom vremenu, i bubrenje prestaje.

Ovakvo kristalizaciono ponašanje je potvrđeno i DSC određivanjima udela kristalne faze, kao i uporednom DTA i TM analizom. Rezultati TM pokazuju da, (slika 38) nakon kristalizacije, zapremina kao i oblik uzorka ostaju stabilni do 950 °C.

Zanimljivo je da se sinterovanje uzorka 10- 700 završava nakon 20-25 minuta, kao i za uzorak 2-700. Za uzorak 10-740 maksimalno skupljanje se završava u temperaturskoj oblasti 720 – 730 °C tokom samog zagrevanja, a zatim pri zadržavanju od 1h dolazi do





Slika 44. Otvorena i zatvorena poroznost u zavisnosti od temperature

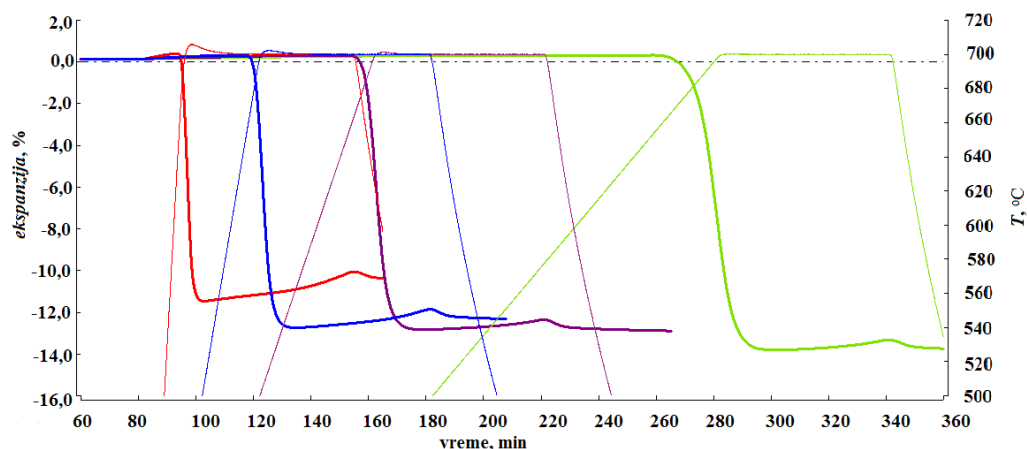
Zatvorena poroznost je izračunata uzimajući gustinu stakla  $3,576 \text{ gcm}^{-3}$  kao teorijsku gustinu materijala. Tokom kristalizacije gustina stakla raste, što znači da se stvarna zatvorena poroznost sa evidentnom kristalizacijom povećava od 1 do 3 %.

Na slici 44 su prikazane promene zatvorene i otvorene poroznosti u zavisnosti od temperature za obe brzine zagrevanja. Pri brzini zagrevanja  $2^\circ\text{Cmin}^{-1}$  otvorena poroznost opada sa povećanjem temperature sinterovanja, na temperaturama  $690^\circ\text{C}$  i  $700^\circ\text{C}$  je nula, dok zatvorena poroznost raste. Porast i stvaranje zatvorene poroznosti odgovara završnoj fazi sinterovanja. Sa povećanjem temperature sinterovanja, pri brzini  $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ , otvorena poroznost raste. Rezultati poroznosti su u saglasnosti sa krivama sinterovanja.

Očigledno da je nakon toplotne obrade na  $680^\circ\text{C}$ , densifikacija nepotpuna i poroznost je uglavnom otvorena. Na  $690^\circ\text{C}$  nema otvorene poroznosti, dok je zatvorena poroznost oko 3%, što je minimalna vrednost za sve uzorke. Na  $700^\circ\text{C}$  započinje stvaranje dodatne zatvorene poroznosti, dok na  $720$  i  $740^\circ\text{C}$ , zbog intenzivnog bubrenja, ukupna poroznost raste. Porastom temperature dolazi do transformacije zatvorene poroznosti u otvorenu, na  $720^\circ\text{C}$  postoji i otvorena i zatvorena poroznost, dok na  $740^\circ\text{C}$  poroznost je uglavnom otvorena. Na višim temperaturama stvaranje otvorene poroznosti je izazvano kristalizacijom.

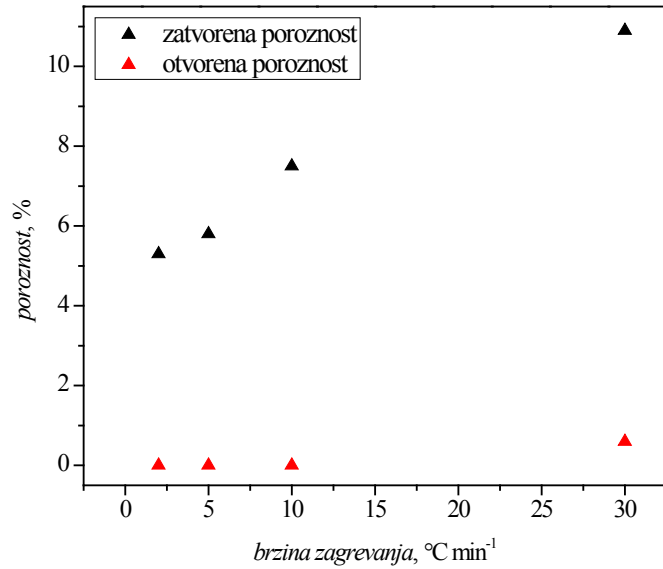


Zanimljivo je primetiti da uzorak 10-700 ima veću poroznost nego 2-700, što ukazuje na činjenicu da densifikacija zavisi i od brzine zagrevanja. U cilju sagledavanja uticaja brzine zagrevanja na denzifikaciju ista merenje su izvedana pri brzinama od 5 i 30 °Cmin<sup>-1</sup>. Dilatometrijska merenja kao i poroznost pri ovim uslovima sinterovanja su prikazana na slikama 45 i 46.



Slika 45. Krive sinterovanja dobijene izotermnim sinterovanjem na 700 °C pri različitim brzinama zagrevanja: 2- 700 (zelene linije), 5-700 (ljubičaste linije), 10-700 (plave linije) i 30-700 (crvene linije).

Prikazani rezultati ukazuju na činjenicu da se sporijim zagrevanjem, odnosno pri manjim brzinama, postiže bolje sinterovanje. Uzorak 2-700 se skupi 6 % do dostizanja temperature 700°C, dok se pri najvećoj brzini (30 °Cmin<sup>-1</sup>) skupi manje od 1% do dostizanja 700 °C. Pri najvećoj brzini skupljanje je oko 11,7%, dok je pri brzini od 5 °Cmin<sup>-1</sup> skupljanje oko 13%. Na 700 °C se prema uporednim DTA i TM rezultatima, kao i rezultatima DSC, ne očekuje značajna kristalizacija. Pri manjim brzinama, uzorak provodi više vremena na temperaturama (690 °C i 700 °C) gde je moguće skupljanje, a gde je kristalizacija beznačajna. Vreme koje uzorak provede na ovim temperaturama omogućava i njegovo bolje skupljanje. Kod svih uzoraka je primećena blaga ekspanzija tokom izoternskog zadržavanja.

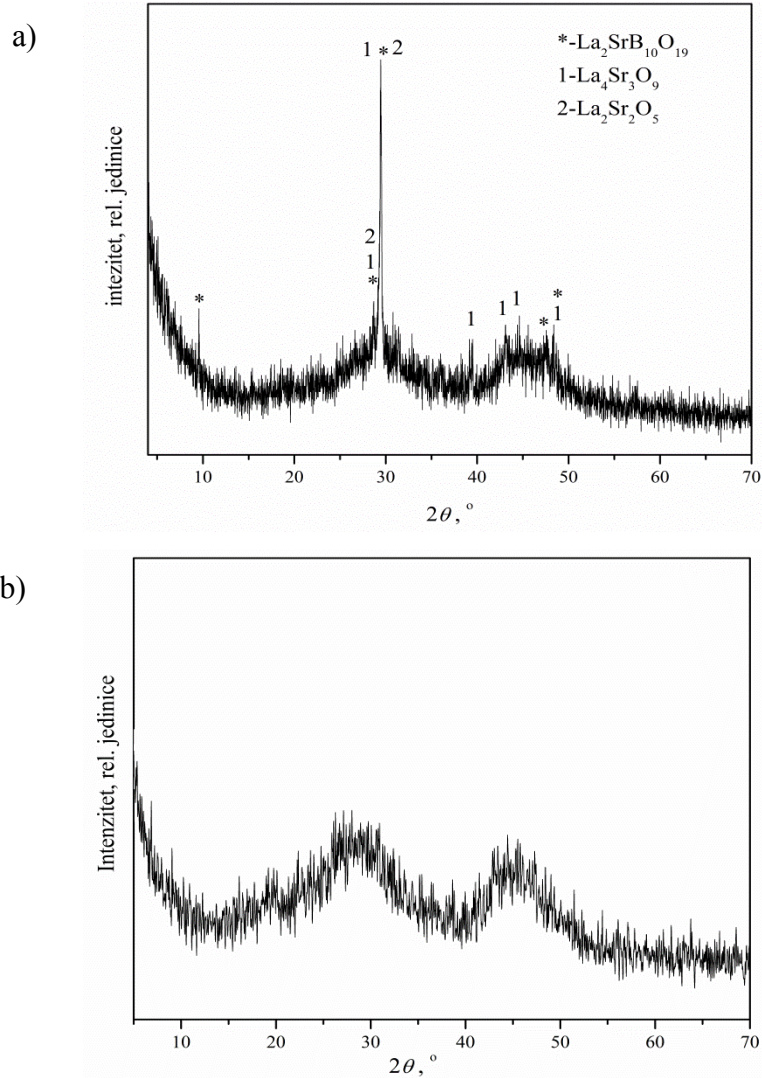


Slika 46. Otvorena i zatvorena poroznost uzorka zagrevanog izotermiski 1 čas na 700 °C, u zavisnosti od brzine zagrevanja.

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 46, može se zaključiti da zatvorena poroznost raste u maloj meri sa povećanjem brzine zagrevanja, kao i da dolazi do stvaranja otvorene poroznosti.

#### 7.4.2. XRD i SEM analiza rezultata sinterovanih uzoraka

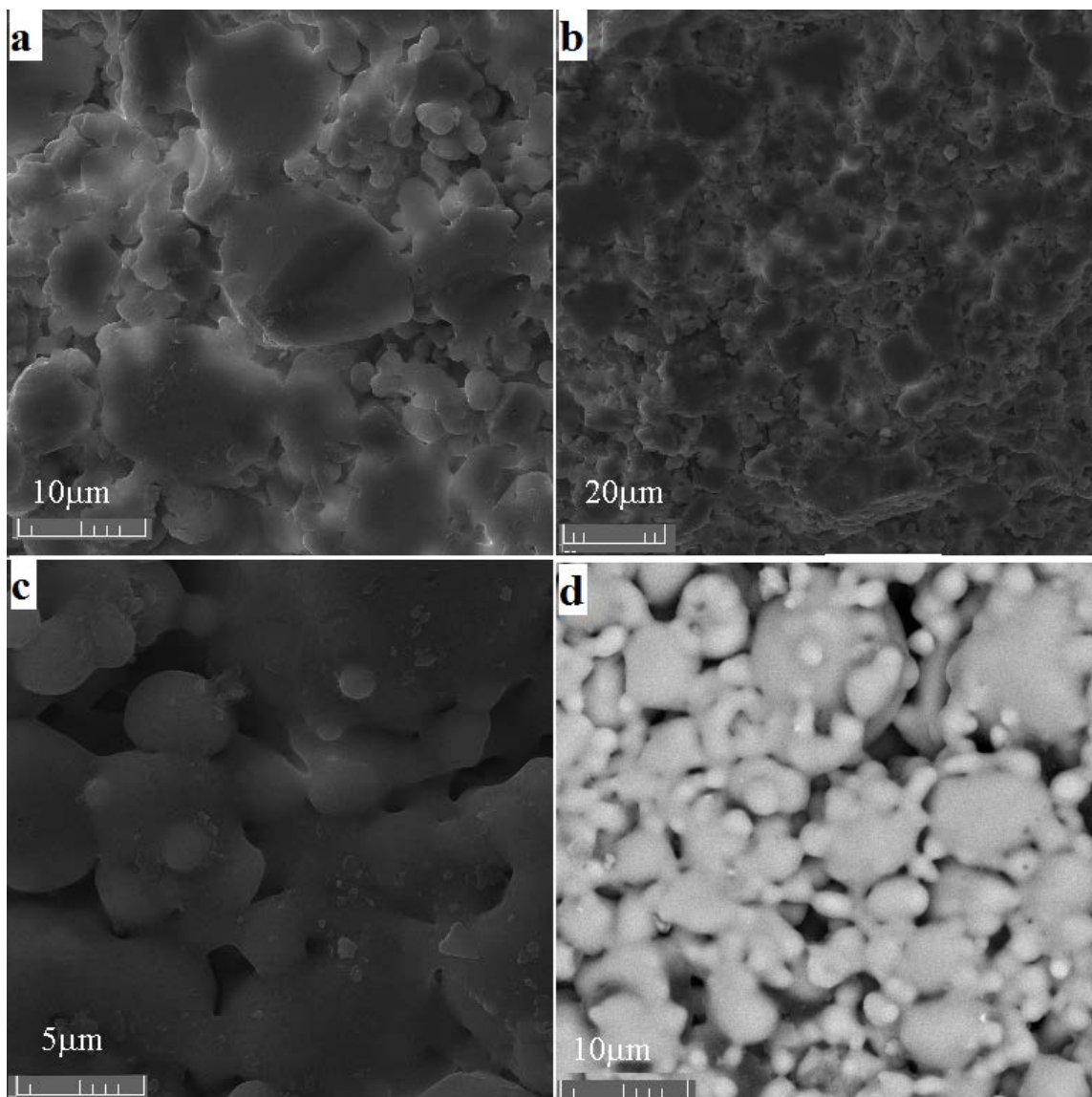
Rezultati XRD analize sinterovanog uzorka 2-680 su prikazani na slici 47.



Slika 47. Difraktogrami sinterovanog uzorka 2-680: a) u komadu i b) prašenog.

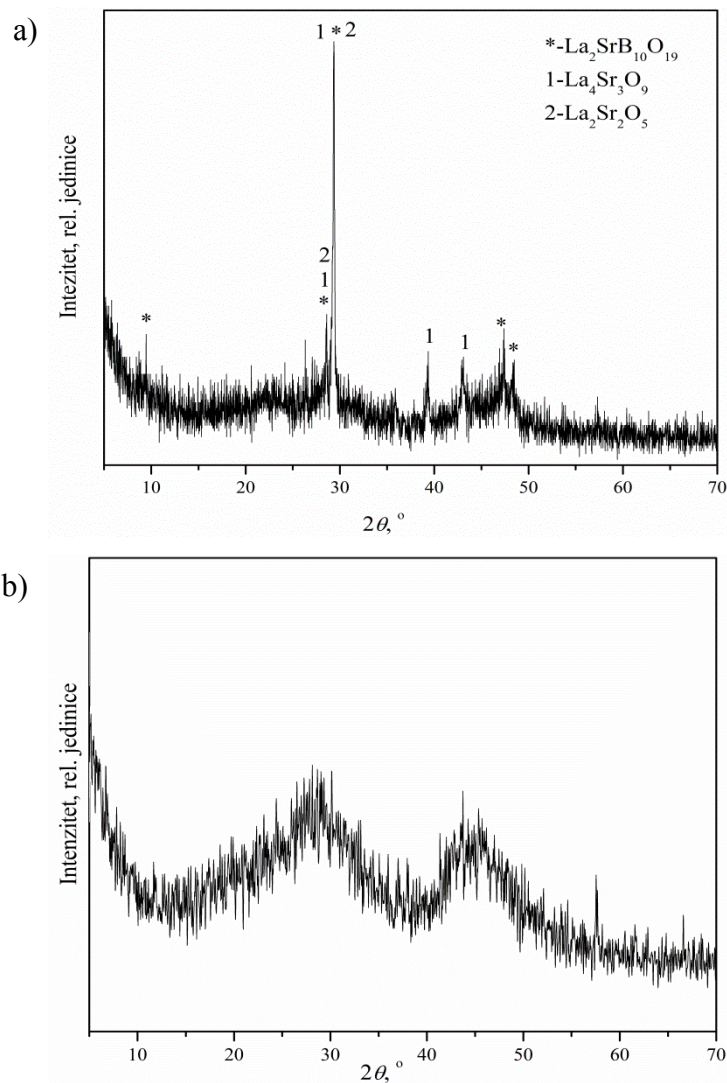
Prema XRD difraktogramu uzorka 2-680, dolazi do izdvajanje primarnih kristalnih faza:  $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ ,  $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$  na površini, a kao sekundarna faza izdvaja se  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$ . U uzorku je najveći udeo stakla, što potvrđuje difraktogram na slici 47b. Početak izdvajanja kristala uočava se i na SEM mikrografima pri većim uvećanjima, slikama 48c i 48d. Na početku kristalizacije čestice koje se izdvajaju na površini su sfernog oblika, slika 48c. Na SEM mikrografima ovog uzorka vidi se i početak sinterovanja, odnosno formiranje vratova

između sfernih čestica. SEM mikrografije potvrđuju i dilatometrijska merenja, kao i merenja poroznost, odnosno, da je sinterovanje u početnoj fazi i da je poroznost otvorena.



Slika 48. SEM mikrografi uzorka 2-680: a) i b) prelom, c) i d) površina uzorka

Na slici 49 su prikazani difraktogrami uzorka 2-690.

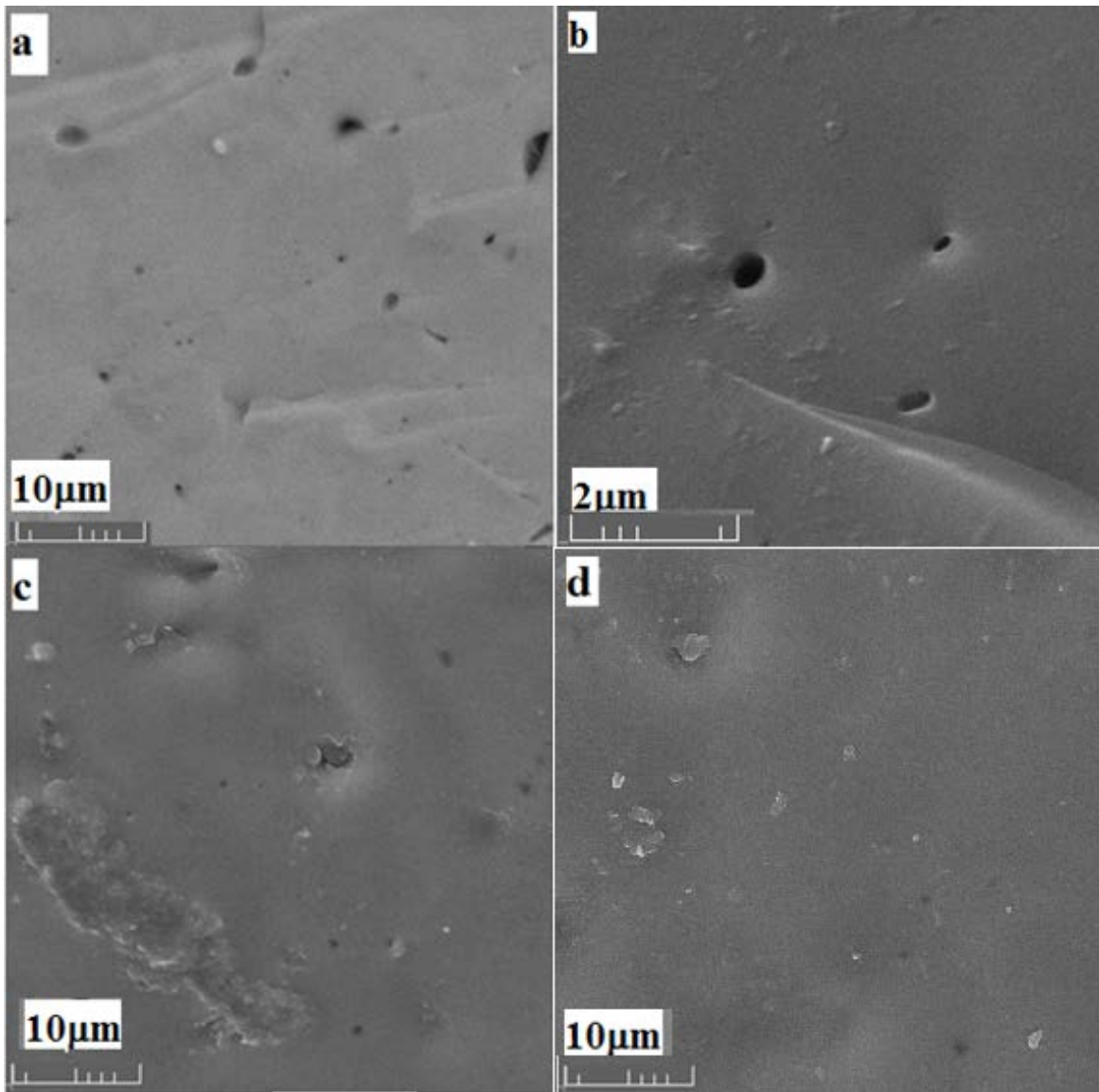


Slika 49. Difraktogrami sinterovanog uzorka 2-690: a) u komadu i b) sprašenog.

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 49, može se zaključiti da su difraktogrami uzorka 2-680 i 2-690 isti. Na površini se izdvajaju iste faze kod oba uzorka. Prema dobijenim rezultatima, prikazanim na slici 49 b, očigledno da je i ovaj uzorak staklast.

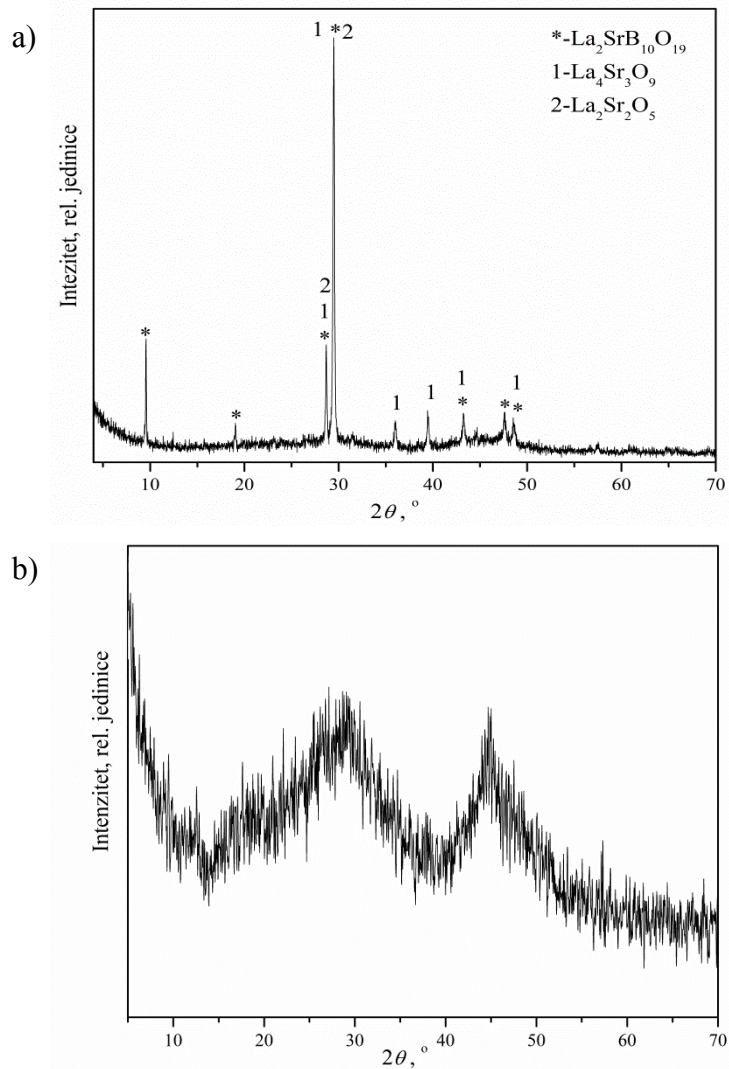
Prema SEM mikrografima prikazanim na slikama 50a i 50b, koje predstavljaju slike preloma, uočljive su sporadične sferne pore. Može se zaključiti da je poroznost zatvorena, što je pokazatelj završne faze sinterovanja. Rezultati ispitivanja poroznosti, kao i dilatometrijska ispitivanja, govore u prilog da je kod ovog uzorka najbolje sinterovanje.

Na površini ovog uzorka, slika 50 c, vidljiva je kristalizacija. Mali udeo kristalne faze koji nastaje na ovoj temperaturi je potvrđen i DSC rezultatima.



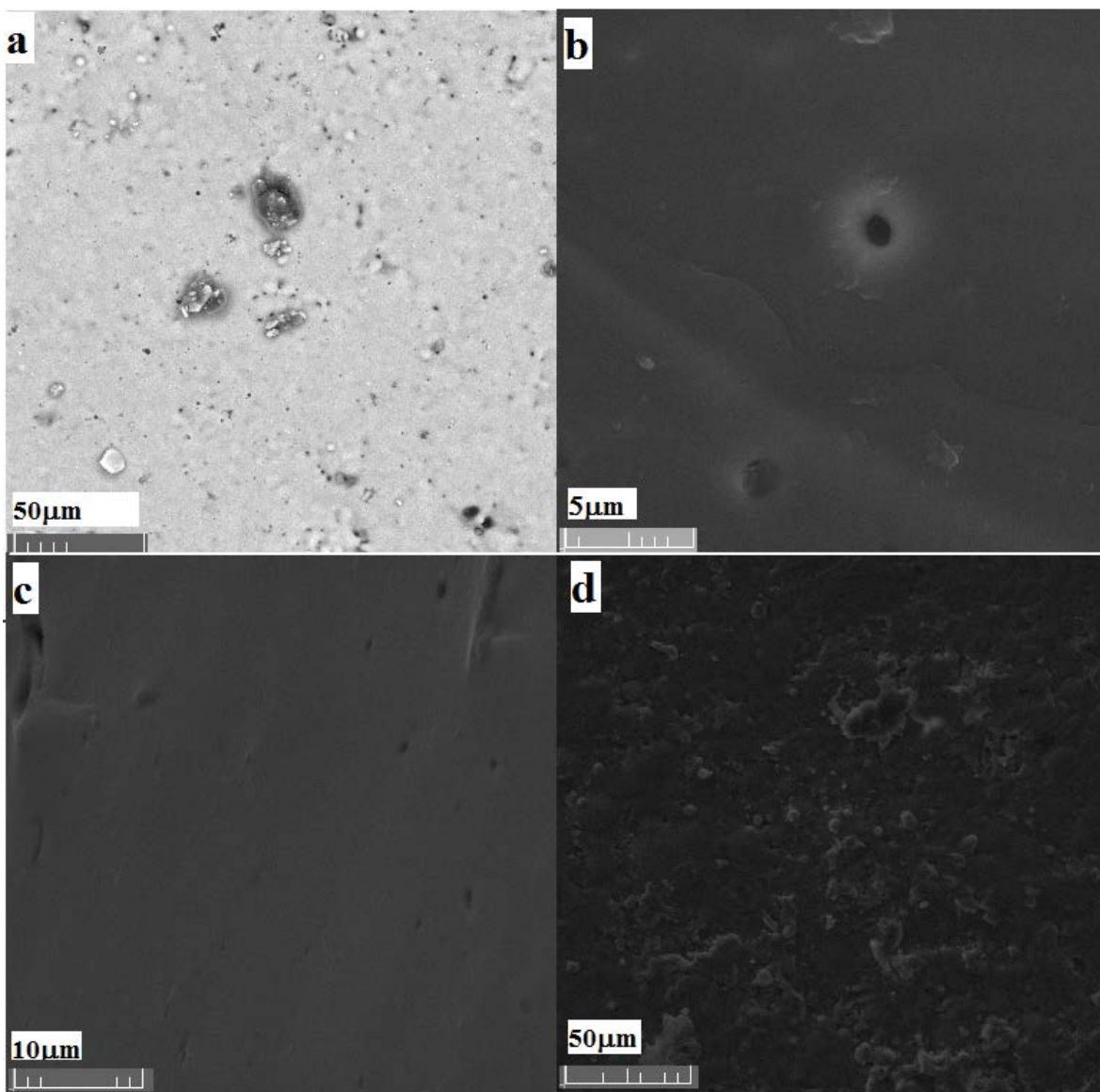
Slika 50. SEM mikrografi uzorka 2-690: a) i b) prelom, c) i d) površina uzorka

Difraktogrami uzorka 2-700\* prikazani su na slici 51.



Slika 51. Difraktogrami sinterovanog uzorka 2-700\*: a) u komadu i b) sprasenog.

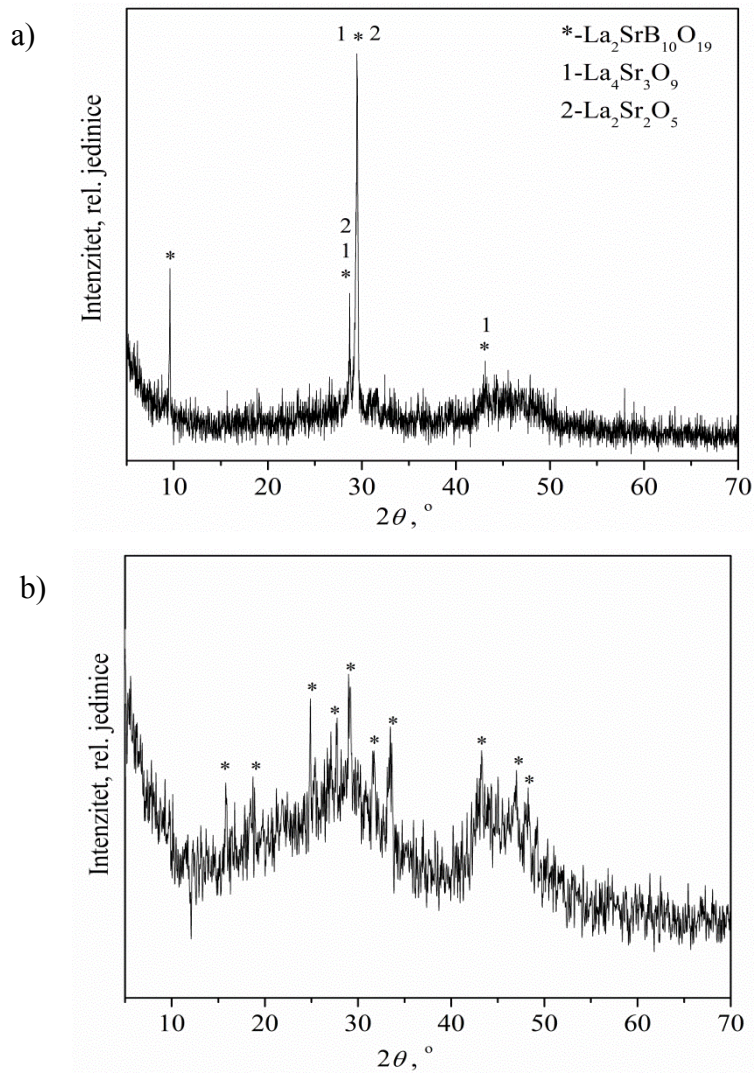
Kod uzorka 2-700\* na površini se izdvajaju kristalne faze:  $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ ,  $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$ ,  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$ , slika 51. Pikovi su oštiri nego kod prethodna dva uzorka, odnosno veći je stepen kristalizacije. SEM mikrofije za 2-700\* su prikazane na slici 52. Poroznost ovog uzorka je zatvorena, slike 52a i 52b, što je u saglasnosti sa rezultatima ispitivanja poroznosti i dilatometrijskim merenjima. Na mikrofima se može uočiti početak kristalizacije, ali je udeo kristalne faze mali, tako da ne ometa sinterovanje i ne doprinosi stvaranju otvorene poroznosti, što je u skladu sa DSC analizom kao i rezultatima ispitivanja sinterovanja. Na osnovu SEM mikrofija, slike 52c i 52d, vidi se da je dobijen gust materijal.



Slika 52. SEM mikrografi uzorka 2-700\*: a) i b) prelom, c) i d) površina uzorka.

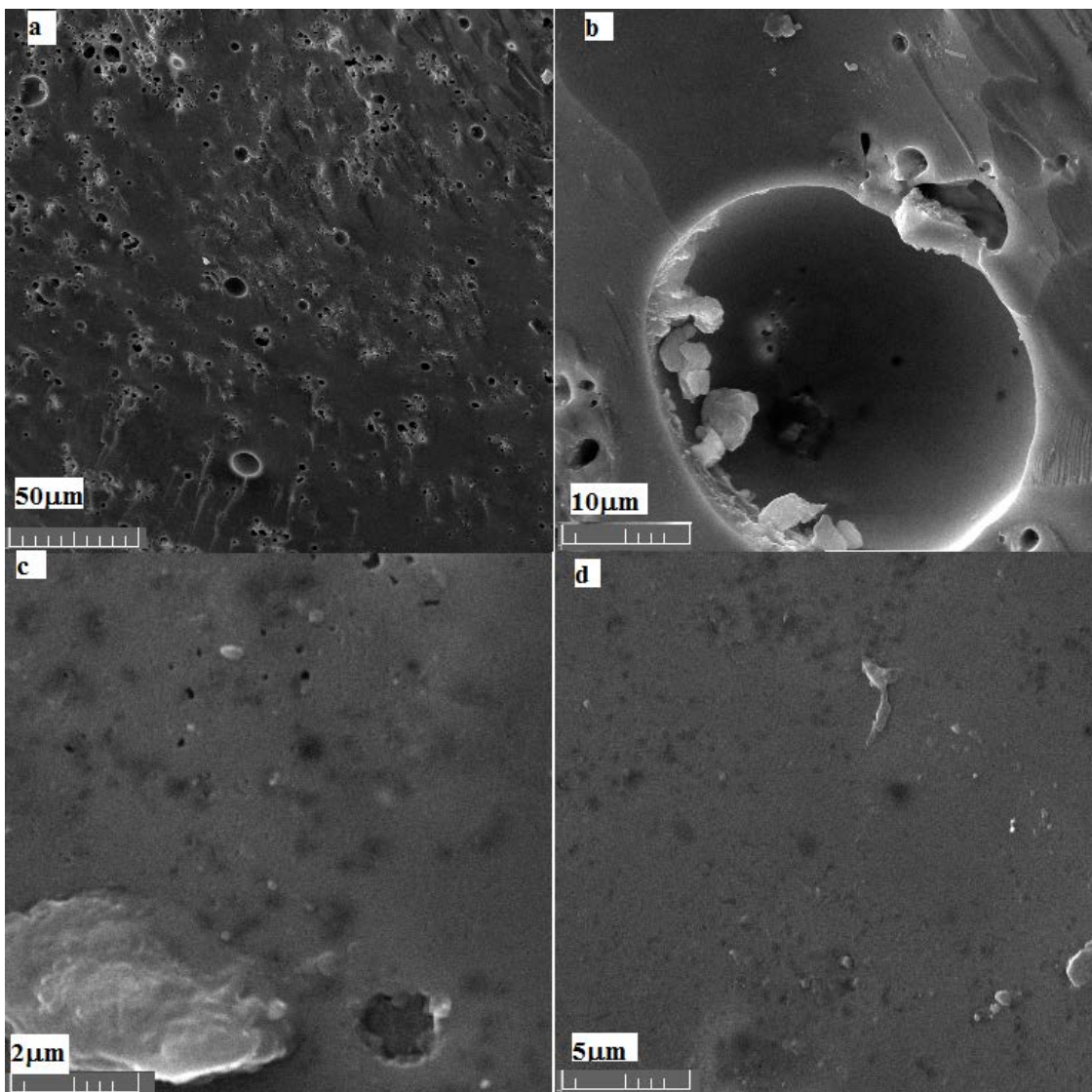
XRD rezultati za uzorak 2-700 su prikazani na slici 53. Dobijeni difrakotogrami su slični uzorku 2-700\*. Primećena je veći stepen kristalizacije u samoj masi uzorka, slika 53b, gde je prisutna samo  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$  faza. Kod uzoraka 2-680, 2-690 i 2-700\* može se primetiti izdvajanje faza  $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ ,  $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$  koje kasnije nestaju na račun formiranja faze  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$ .





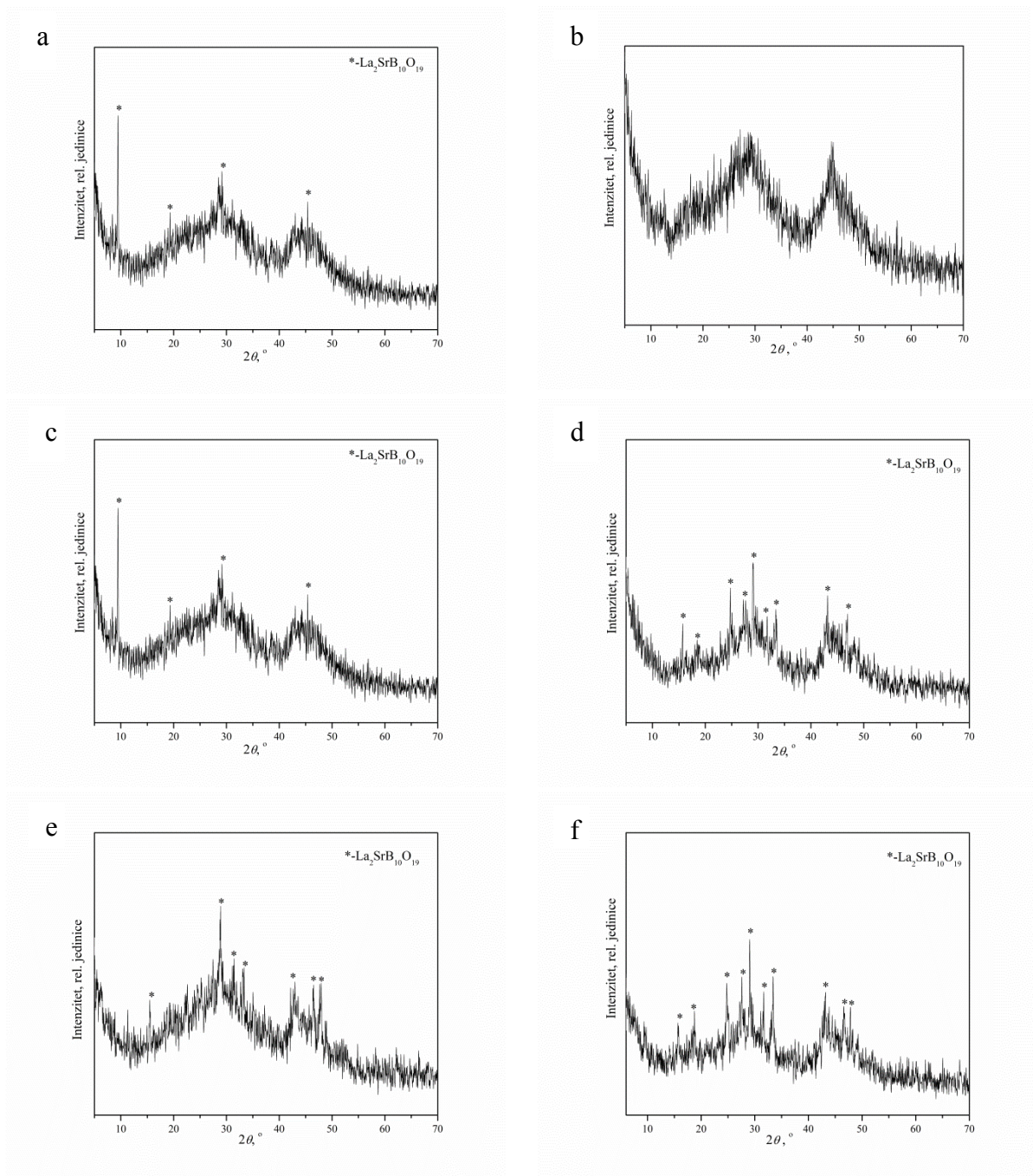
Slika 53. Difraktogrami sinterovanog uzorka 2-700: a) u komadu i b) sprašenog.

SEM mikrografi 2-700 su dati na slici 54. Na prelomu uzorka, slike 54a i 54b, uočava se povećana poroznost u odnosu na prethodni uzorak. Poroznost je i dalje uglavnom zatvorena, na prelomu su mogu uočiti sferne pore. Porast brzine kristalizacije se vidi i na SEM mikrografima, 54b. Na površini uzorka se vide formirani kristali, slike 54c i 54d.



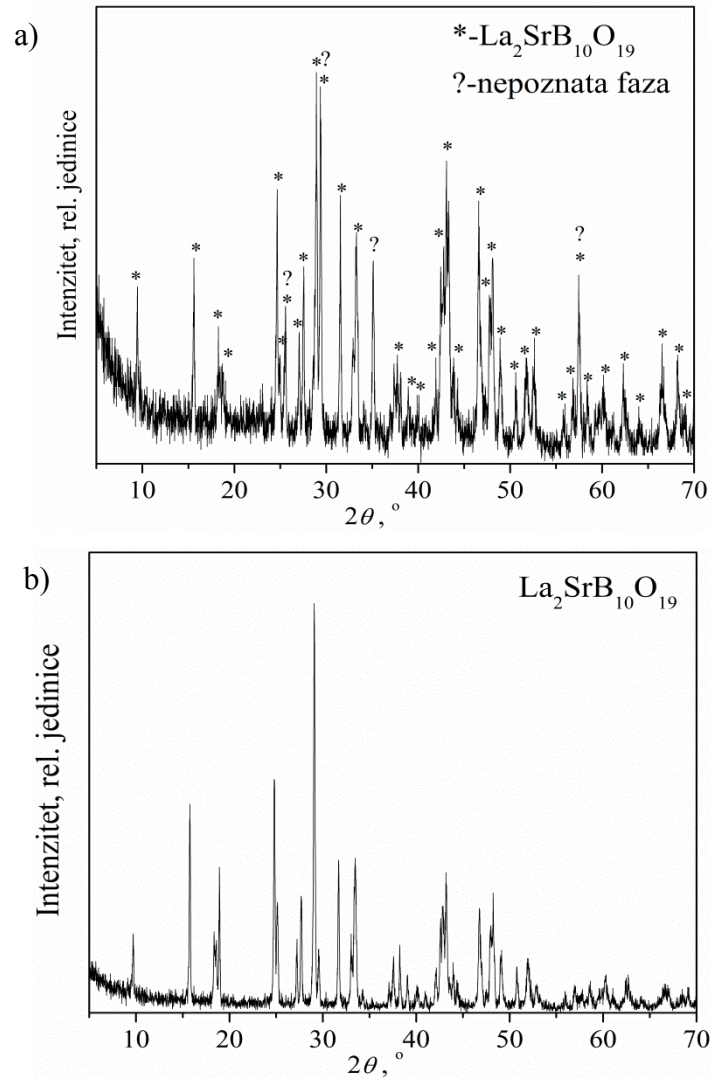
Slika 54. SEM mikrografi uzorka 2-700: a) i b) prelom, c) i d) površina uzorka.

Difraktogrami uzorka zagrevanih većim brzinama do 700 °C i sinterovanih u toku jednog sata prikazani su na slici 55. Pri većim brzinama zagrevanja, na površini i u masi uzorka je identifikovana je samo kristalna faza  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$ , slika 55. Kod ovih uzorka je manji udeo staklaste faze, u odnosu na prethodne uzorke, raste količina kristalne faze, tako da kristalizacija ometa sinterovanje.



Slika 55. Difraktogrami uzoraka sinterovanih na 700°C pri različitim brzinama: a) 5-700 u komadu, b) 5-700 sprašen, c) 10-700u komadu, d) 10-700 sprašen, e) 30-700 u komadu i f) 30-700 sprašen.

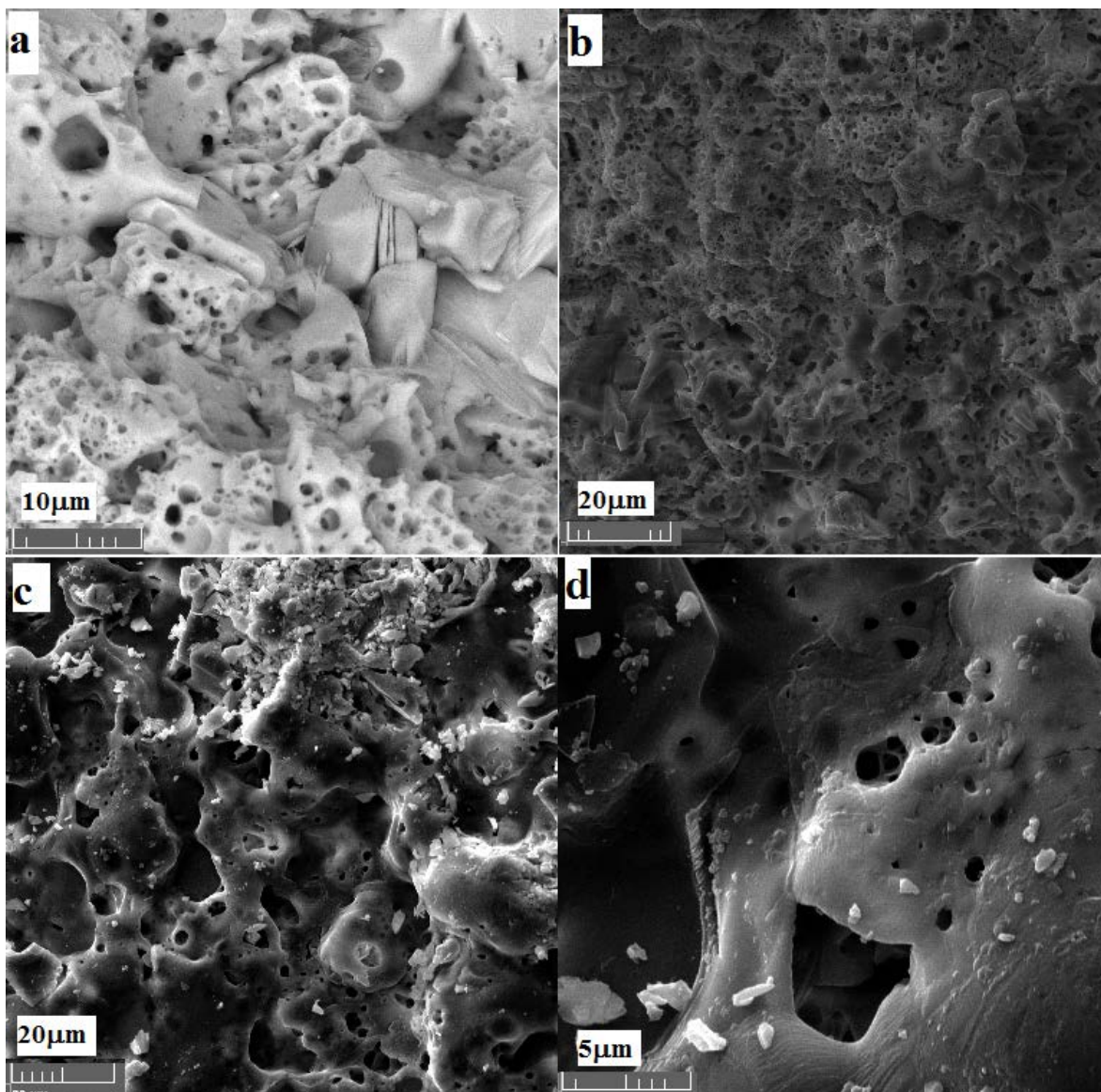
Rezultati XRD analize uzorka 10-720 prikazani su na slici 56.



Slika 56. Difraktogrami uzorka 10-720: a) u komadu i b) prašenog.

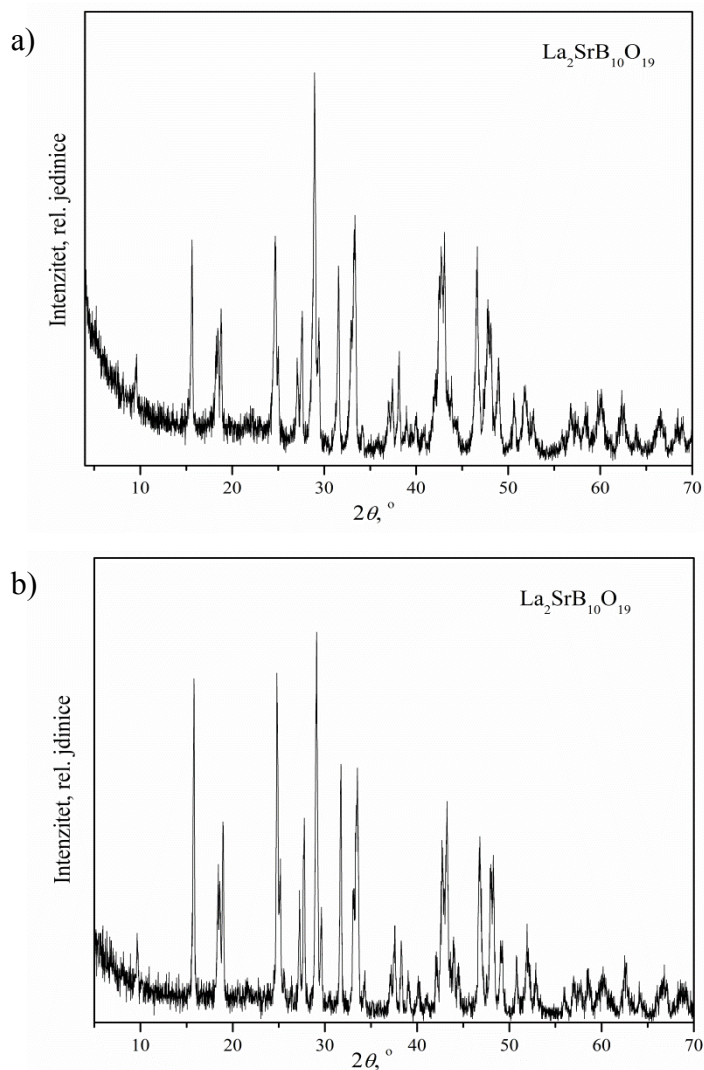
Samo kod ovog uzorka na površini je pored faze  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$  primećena i nepoznata metastabilna kristalna faza, slika 56a. XRD analiza prašenog uzorka (slika 56b) je pokazala je ovaj uzorak kristalnog sastava. Ovi rezultati se slažu sa rezultatima DSC, gde je udeo kristalne faze 66%.

Na slici 57 su prikazani SEM mikrofotografiji ovog uzorka, na kojima se uočavaju formirani blokovi kristalne faze i otvoreni porni kanali. Ispitivanja poroznosti ovog uzorka su takođe ukazali na porast otvorene poroznosti, smanjenje zatvorene poroznosti, odnosno da proces kristalizacije onemogućava sinterovanje.



Slika 57. SEM mikrogafi uzorka 10-720: a) i b) prelom, c) i d) površina uzorka.

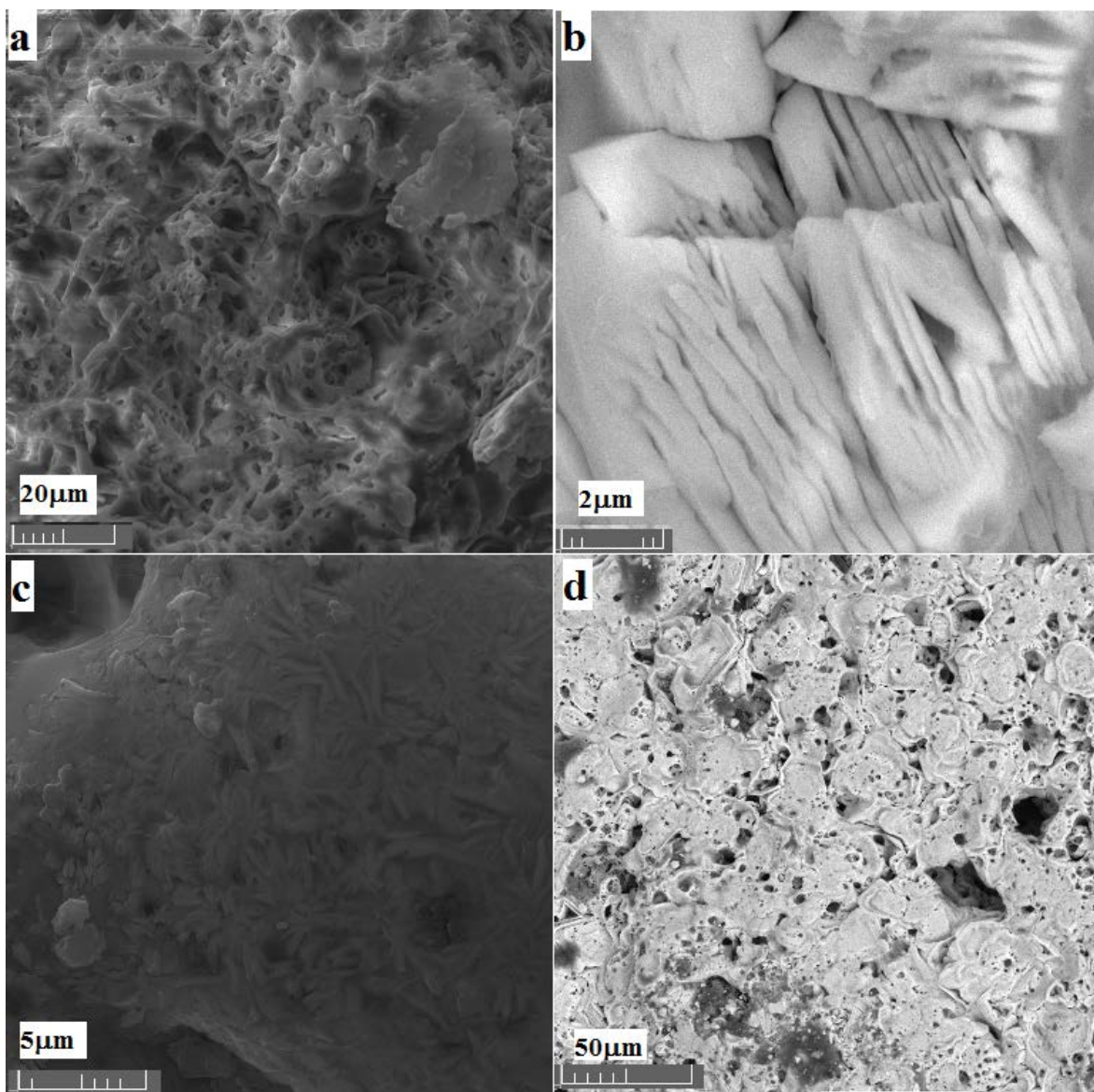
Prema difraktogramima uzorka 10-740 prikazanim na slici 58, može se zaključiti da je došlo do potpune kristalizacije, i da se formira samo kristalna faza  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$ .



Slika 58. Difraktogrami uzorka 10-740: a) u komadu i b) spraćenog.

SEM mikrografije prikazne na slici 59 ukazuju da je uzorak 10-740 je potpuno porozan iskristalisan materijal. Došlo je do porasta otvorene poroznosti, pada zatvorene i dobijen je porozan materijal. Može se primetiti da je kristalizacija indukovala stvaranje otvorene poroznosti, slika 59d, i na taj način onemogućila sinterovanje. Mikrostruktura površine ovog

uzorka, slika 59c, podseća na mikrostrukturu uzorka toplotno obrađenog komada stakla, slika 34a.



Slika 59. SEM mikrografi uzorka 10-740: a) i b) prelom, c) i d) površina uzorka.

Na osnovu XRD rezultata uzoraka 2-680, 2-690, 2-700\* može se zaključiti da su dobijeni uzorci sa veoma malom količinom kristalne faze, odnosno većina uzorka je staklasta. Na ovim temperaturama uočeno je da se na površini izdvajaju različite faze, a da počinje formiranje  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$  faze. Prisustvo  $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ ,  $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$  faza je na  $700^\circ\text{C}$  pri maloj brzini zagrevanja je posledica dužeg zadržavanja na temperaturama  $680^\circ\text{C}$  i  $690^\circ\text{C}$ . Pri

većim brzinama zagrevanja do 700°C prisutna je samo  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$  faza. Činjenica je da je kristalizacija zanemarljiva na ovim temperaturama, da nastaju male količine kristalne faze i prema DSC rezultatima, i da se sinterovanje završava. Proces kristalizacije ne ometa sinterovanje pri ovim uslovima, odnosno moguće je dobiti sinterovan staklasti materijal.

Difraktogrami uzoraka 10-740 i 10-720 ukazuju na prisustvo  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$  faze. Kod ovih uzoraka, veći je udeo kristalne faze, smanjuje se udeo staklaste faze, što je u skladu sa DSC rezultatima. Veći udeo kristalne faze onemogućava sinterovanje. Na višim temperaturama, očigledno dolazi do značajne kristalizacije, udeo kristalne faze je preko 50 %, proces sinterovanja je potpuno zaustavljen velikom brzinom kristalizacije.

Može se zaključiti da su SEM mikrografi u saglasnosti sa rezultatima ispitivanja sinterovanja, određivanja poroznosti, i DSC analize. Na 680 °C sinterovanje nije potpuno, dok se na 690°C i 700 °C uočava zatvorena poroznost. Može se primetiti i porast zatvorene poroznosti na 700°C što ukazuje na završnu fazu sinterovanja. Kod uzoraka 10-720 i 10-740 SEM mikrografi su pokazali da dolazi do porasta otvorene poroznosti i smanjenja zatvorene. Formirani veliki kristali indukuju stvaranje pornih kanala i na taj način je proces sinterovanja onemogućen.



## ZAKLJUČAK

Predmet ove doktorske disertacije je bio ispitivanje kristalizacionog ponašanja i sinterabilnosti lantan-stroncijum-boratnih stakala.

U početnoj fazi istraživanja ispitivana su 4 sastava ovog sistema. Na osnovu dobijenih rezultata izdvojen je sastav:  $14,3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 14,3\text{SrO} \cdot 71,4\text{B}_2\text{O}_3$  koji je detaljno ispitivan. Detaljno su ispitani mehanizam i brzina rasta kristala, sinterovanje praha, kao i proces sinter-kristalizacije. Korišćene su sledeće tehnikke: DTA/DSC, XRD, SEM, TEM, SAED, TM, FTIR i optički dilatometar. Na osnovu dobijenih rezultata mogu se izvesti sledeći zaključci:

Gustina, molarna zapremina stakla i odnos O/B se povećava sa sadržajem  $\text{La}_2\text{O}_3$ , a gustina pakovanja kiseonika se menja suprotno molarnoj zapremini kiseonika.

FTIR spektri za sva 4 uzorka stakla pokazuju tri široke apsorpcione trake u oblasti od  $400\text{--}1600\text{cm}^{-1}$ . Širina ovih apsorpcionih traka ukazuje na prisustvo različitih tipova gradivnih jedinica B-O. Za sva stakla je približno isti sadržaj  $[\text{BO}_3]$  i  $[\text{BO}_4]$  jedinica, osim za SLa14,3 gde je primećeno veće prisustvo  $[\text{BO}_3]$  grupa.

Primećen je trend porasta temperature transformacije sa povećanjem sadržaja lantana, osim stakla SLa14,3. Temperature početka kristalizacije i temperature kristalizacije, takođe rastu sa povećanjem sadržaja lantana.

Najveću tendenciju ka kristalizaciji ima staklo SLa14,3, odnosno to je staklo sa najmanjom stabilnošću. Kod uzorka SLa5,7 nakon toplotne obrade dolazi do izdvajanja dve faze:  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$  i  $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ . Dve faze,  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$  i  $\text{SrLaBO}_4$ , su se formirale i u uzorku SLa19,1, dok se kod stakla SLa14,3 izdvaja samo jedna faza,  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$ . Ova faza je istog sastava kao i staklo, što znači da dolazi do polimorfne kristalizacije stakla SLa14,3.

Polimorfna kristalizacija je potvrđena TEM/SAED analizom. Parametri određeni SAED analizom se slažu sa podacima dobijenim XRD analizom.

Uzorak sa najvećim sadržajem lantana ima najmanje skupljanje tokom zagrevanja. Maksimalno skupljanje je primećeno za staklo SLa14,3.

Na osnovu rezultata ispitivanja kristalizacionih karakteristika i sinterabilnosti prahova lantan-stroncijum-boratnih stakala, zbog niza uočenih specifičnosti, za dalja ispitivanja izabrano je staklo SLa14,3.

Kristalizacione karakteristike stakla SLA14,3 ispitivane su pri neizotermkim i izotermkim uslovima. Neizotemska ispitivanja su korišćena za određivanje mehanizma rasta kristala, energije aktivacije i udela kristalne faze na određenim temperaturama.

Neizotermkim ispitivanjem, na osnovu rezultata DTA za različite granulacije stakla, nije bilo moguće utvrditi mehanizam kristalizacije stakla, odnosno ne postoji očekivana korelacije veličina  $(\delta T)_p$  i  $T_p^2/(\Delta T)_p$  od granulacije stakla. Određena je energija aktivacije rasta kristala  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$  i iznosi,  $E_a=458 \pm 63 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Na osnovu DSC rezultata, određena je molarna entropija topljenja  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$  kristala,  $\Delta S_m= 40,82 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Utvrđeno je da je udeo kristalne faze na temperaturama  $690 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  je mali, odnosno brzina rasta kristala je mala. Na temperaturama  $720 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $740 \text{ }^\circ\text{C}$  udeo kristalne faze je značajan i iznosi  $\approx 0,66$  i  $\approx 1$  respektivno. Može se zaključiti da je na  $740^\circ\text{C}$  kristalizacija završena.

Izotemska ispitivanja izvedena su na komadima stakla, u intervalu od  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $780 \text{ }^\circ\text{C}$  sa ciljem određivanja mehanizma kristalizacije, brzine rasta kristala i njene temperaturske zavisnosti. Može se zaključiti da:

- je mehanizam kristalizacije stakla SLA14,3 površinski, a morfologija rasta kristala igličasta, a u završnoj fazi pločasta
- brzine rasta su od  $1,31 \cdot 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$  do  $2,77 \cdot 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$  i rast kristala se može opisati modelom zavojne dislokacije
- maksimalna brzina rasta je na temperaturi  $780^\circ\text{C}$ , dok je maksimalna vrednost teorijske brzine rasta na temperaturi  $880^\circ\text{C}$ .

Sinterovanje praha stakla SLA14,3 je praćeno optičkim dilatometrom, određivanjem poroznosti i SEM i XRD analizama.

Na osnovu krivih sinterovanja može se zaključiti da na tempertauri  $680 \text{ }^\circ\text{C}$  sinterovanje nije završeno posle 1h. Na temperaturi  $690 \text{ }^\circ\text{C}$  vrednost maksimalnog skupljanja je  $13,7\%$ , i isti rezultat skupljanja je dobijen za uzorak sinterovan na temperaturi  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  sa zadržavanjem od 20 minuta. Zaključeno je da se pri većim brzinama zagrevanja do  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  uzorci slabije sinteruju, odnosno manje je skupljanje.

Rezultati poroznosti su pokazali da na  $690 \text{ }^\circ\text{C}$  nema otvorene poroznosti, dok je zatvorena poroznost oko  $3\%$ , što je minimalna vrednost za sve uzorke. Na  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  započinje stvaranje dodatne zatvorene poroznosti, dok na  $720 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $740^\circ\text{C}$ , zbog intezivnog bubrenja, ukupna

poroznost raste. Porastom temperature dolazi do transformacije zatvorene poroznosti u otvorenu, na 720 °C postoji i otvorena i zatvorena poroznost, dok je na 740 °C poroznost uglavnom otvorena i uglavnom indukovana kristalizacijom.

Na nižim temperaturama sinterovanja, 680 °C, 690 °C i 700 °C, uzorci sadrže uglavnom staklastu fazu, a na površini uzoraka se izdvajaju kristalne faze:  $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ ,  $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$  i  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$ . Pri većim brzinama zagrevanja na 700 °C uzorci su i dalje amorfni, ali započinje izdvajanje  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_{19}$  pri većim brzinama i u masi uzorka. Dobijeni XRD rezultati su u saglasnosti sa rezultatima DSC analize, koji pokazuju da je udeo iskristalisane faze mali na ovim temperaturama, i da je brzina kristalizacije mala, tako da je sinterovanje praha stakla pri ovim uslovima najoptimalnije. Na višim temperaturama sinterovanja, 720°C i 740°C, dolazi do značajne kristalizacije koja sprečava sinterovanje.

SEM mikrografi sinterovanih uzoraka su potvrdili dilatometrijska merenja, određivanja poroznosti, XRD i DSC analize. Na temperaturama sinterovanja 690 °C, i 700 °C nema otvorene poroznosti, i dobijen je dobro sinterovan materijal. Sferne pore identifikovane na ovim uzorcima su ukazale na završnu fazu sinterovanja. Uočene su male količine kristalne faze na površini. Na višim temperaturama sinterovanja, 720 °C i 740 °C, dobijeni su porozni kristalisani materijali. Velika brzina kristalizacije je indukovala stvaranje otvorene poroznosti na ovim temperaturama. Kristalizacija na ovim temperaturama onemogućava sinterovanje.

Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja sinterabilnosti može se zaključiti da se najbolje sinterovanje postiže na temperaturi 690 °C, pri brzini zagrevanja 2 °Cmin<sup>-1</sup>, sa zadržavanjem od jednog sata i na 700 °C, pri brzini zagrevanja 2 °Cmin<sup>-1</sup>, sa zadržavanjem od 20 minuta. Kristalizacija pri ovim uslovima je mala i ne ometa sinterovanje.

## LITERATURA

1. E. Le Bourhis, *Glass, Mechanics and Technology*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 2007.
2. J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
3. A. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, acad. PrESS, New York, 1993.
4. D. R. Uhlman, N. Kreidl, *Glass Science and Technology, (volume 1), Glass-Forming Systems*, Acad. Pres, New York, 1983.
5. D. R. Uhlmann, *Glass Formation, a Contemporary View*, J. Am. Ceram. Soc., 66 (1983) 95-100.
6. L. Granasy, P .F. James, *Non-classical theory of crystal nucleation: application to oxide glasses: review*, J. Non-Cryst.Solids, 253 (1999) 210-230.
7. E. D. Zanotto, P. F. James, *A theoretical and experimental assessment of systematic errors in nucleation experiments*, J. Non-Cryst. Solids, 124 (1990) 86-90.
8. M. Tecilazić-Stevanović, *Osnovi tehnologije keramike*, TMF, Beograd, 1990.
9. W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*,Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, Inc, New York, 1976.
10. C. R. J.Gonzales Oliver, P .F. James, *Crystal nucleation and growth in soda-lime-silica glasses close to the  $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$ (NC2S3) composition. Crystal nucleation kinetics in the stoichiometric NC2S3 composition*, Thermochem. Acta, 280/281 (1996) 223-236.
11. P. F. James, *Advances in Ceramics: Nucleation in glass-forming system, a review*, Vol 4 Ed. By J. H. Simmons, D. R. Uhlmann and D. H. Beal, J. Amer. Ceram. Soc., Ohio, 1982, 1.
12. D. G. Burnett, R. W. Douglas, *Nucleation and Crystallization in the Soda-Baria-Silica System. Physics and Chemistry of Glasses*, Phys. Chem. Glasses, 12 (1971) 117-124.
13. P. F. James, *Kinetics of Crystal Nucleation in Lithium Silicate Glasses*, Phys. Chem. Glasses, 15 (1974) 95-105.

14. A. M. Kalinina, V. F. Fokin, V. N. Filipovich, *Induction Period of Crystal Nucleation in Li<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub> Glass and Its Temperature Dependence*, *Fizika Khim. Stekla*, 2 (1977) 122-129.
15. E. D. Zanoto, M. C. Weinberg, *Trends in homogeneous crystal nucleation in oxide glasses*, *Phys. Chem. Glasses*, 30 (1989) 186-192.
16. D. Kashiciev, *Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics*, *Surface Sci*, 14 (1969) 209-220.
17. A. C. Zettlemoyer, *Nucleation*, Marcel Dekker, New York, 1969.
18. H. Yinnon and D. R. Uhlmann, *A kinetic treatment of glass formation V: Surface and bulk heterogeneous nucleation*, *J. Non-Cryst. Solids*, 44 (1981) 37-55.
19. D. R. Uhlmann, *Advances in Ceramics: Crystal growth in glass-forming system, a ten years perspective*, Vol 4. Ed. by J. H. Simmons, D. R. Uhlmann and D. H. Beal., J. Amer. Ceram. Soc., Ohio, 1982, 80.
20. V. M. Fokin, M. F. Nascimento, E. D. Zannoto, *Correlation between maximum crystal growth rate and glass transition temperature of silicate glasses*, *J. Non-Cryst. Solids*, 351 (2005) 789-794.
21. V. Erukhimovitch, J. Baram, *A model for non-isothermal crystallization kinetics*, *J. Non-Cryst. Solids*, 208 (1996) 288-293.
22. M. C. Weinberg, *Time-Temperature-Transformation Diagrams with More than One Nose*, *J. Am. Ceram. Soc*, 75 (1992) 56-61.
23. D. R. Uhlmann, *A kinetic treatment of glass formation*, *J. Non-Cryst. Solids*, 7 (1972) 337-348.
24. S. Grujić, *Kristalizacija stakla-nukleacija i rast stakla*, *Monografija*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2012.
25. M. F. Barker, Tian-He Wang, P. F. James, *Nucleation and growth kinetics of lithium disilicate and lithium metasilicate in lithia-silica glasses*, *Phys. Chem. Glasses*, 29 (1988) 240-248.
26. C. J. R. Gonzales Oliver, P. S. Johnson, P. F. James, *Influence of water content on the rates of crystal nucleation and growth in lithia-silica and soda-lime-silica glasses*, *J. Mater. Sci.*, 14 (1979) 1159-1169.

27. E. D. Zanotto, A. Galhardi, *Experimental test of the general theory of transformation kinetics: Homogeneous nucleation in a  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  glass*, J. Non-Cryst.Solids, 104 (1988) 73-80.
28. R. J. Jaccodine, *Study of Devitrification of Lithium Glass*, J. Am. Ceram. Soc., 44 (1961) 472-475.
29. G. L. Smith, M. C. Wainberg, *Crystal nucleation in lithium diborate glass*, Phys. Chem. Glasses, 32 (1991) 37-42.
30. J. Deubener, R. Bruckner, M. Sternitzke, *Induction time analysis of nucleation and crystal growth in di- and metasilicate glasses*, J. Non-Cryst. Solids, 163 (1993) 1-12.
31. M. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Chapman and Hall, New York, (1998).
32. A. Marota, A. Buri, P. Pernice, *Kinetics of nonisothermal divitrification*, Phys. Chem. Glasses, 21 (1980) 94-96.
33. C. S. Ray, D. E. Day, *Determining the Nucleation Rate Curve for Lithium Disilicate Glass by Differential Thermal Analysis*, J. Am. Ceram. Soc., 73 (1990) 439-442.
34. T. Ozawa, *Kinetics of non-isothermal crystallization*, Polymer, 12 (1971) 150-158.
35. H. Yinnon, D. R. Uhlmann, *Applications of thermoanalytical techniques to the study of crystallization kinetics in glass-forming liquids, part I: Theory*, J. Non-Cryst. Solids, 54 (1983) 253-275.
36. J. A. Augis, J. E. Benett, *Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method*, J. Therm. Anal., 13 (1978) 283-292.
37. K. Matusita, S. Sakka, Y. Matsui, *Determination of the activation energy for crystal growth by differential thermal analysis*, J. Mater. Sci., 10 (1975) 961-966.
38. K. Matusita, S. Sakka, *Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis-criterion on application of Kissinger plot*, J. Non-Cryst. Solids, 38/39 (1980) 741-746.
39. K. Matusita, S. Sakka, *Study of crystallization kinetics in glass by differential thermal analysis*, Phys. Chem. Glasses, 20 (1979) 81.
40. I. W. Donald, *The crystallization kinetics of a glass based on the cordierite composition studied by DTA and DSC*, J.Mate. Sci.,30 (1995) 904-915.

41. X. J. Xu, C. S. Ray, D. E. Day, *Nucleation and crystallization of Na<sub>2</sub>O· 2CaO· 3SiO<sub>2</sub> glass by differential thermal analysis*, J. Amer. Chem. Soc., 74 (1991) 909-914.
42. C. S. Ray, D. E. Day, *An Analysis of Nucleation-Rate Type of Curves in Glass as Determined by Differential Thermal Analysis*, J. Amer. Chem. Soc., 80 (1997) 3100-3108.
43. M. C. Weinberg, *Interpretation of DTA Experiments Used for Crystal Nucleation Rate Determinations*, J. Amer. Chem. Soc., 74 (1991) 1905-1909.
44. J. Rocherulle, *Nucleation and growth of a lithium aluminium silicate glass studied by differential thermal analysis*, Mater. Res. Bull. 35 (2000) 2353-2361.
45. C.S. Ray, X. Fang, D. E. Day, *New Method for Determining the Nucleation and Crystal-Growth Rates in Glasses*, J. Amer. Chem. Soc., 83 (2000) 865-872.
46. K. S. Ranasinghe, C. S. Ray, D. E. Day, *A generalized method for determining the crystal nucleation and growth rates in glasses by differential thermal analysis*, J. Mater. Sci., 37 (2002) 547-555.
47. C. S. Ray, D. E. Day, *Identifying internal and surface crystallization by differential thermal analysis for the glass-to-crystal transformations*, Thermochim. Acta 280/281 (1996) 163-174.
48. C. S. Ray, Q. Yang, W. Huang, D. E. Day, *Surface and Internal Crystallization in Glasses as Determined by Differential Thermal Analysis*, J. Amer. Chem. Soc., 79 (1996) 3155-3160.
49. M. O. Prado, E. Dutra Zanotto, R. Muller, *Model for sintering polydispersed glass particles*, J. Non-Cryst. Solids 279 (2001) 169-178.
50. V. O. Soares, R. C.V.M. Reis, E.D. Zanotto, M. J. Pascual, A. Durán, *Non-isothermal sinter-crystallization of jagged Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass and simulation using a modified form of the Clusters model*, J. Non-Cryst. Solids 358 (2012) 3234-3242.
51. M. O. Prado, C. Fredericci, E. D. Zanotto, *Non-isothermal sintering with concurrent crystallization of polydispersed soda–lime–silica glass beads*, J. Non-Cryst. Solids 331 (2003) 157–167.
52. M. O. Prado, M. L. F. Nascimento, E. D. Zanotto, *On the sinterability of crystallizing glass powders*, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 4589–4597.

53. M. O. Prado, E. D. Zanotto, *Glass sintering with concurrent crystallization*, C. R. Chimie 5 (2002) 773–786.
54. M. O. Prado, E. B. Ferreira, E. D. Zanotto, *Sintering kinetics of crystallizing glass particles, A review*, Hong Li, Chandra S. Ray, Denis M. Strachan, Richard Weber, Yuanzheng Yue (Eds.), Ceramic Transactions – Melt Chemistry, Relaxation, and Solidification Kinetics of Glasses, The American Ceramic Society, Westerville 170 (2005), 63-180.
55. B. Eftekhari Yekta, Z. Hamnabard, *Sintering and Crystallization Behavior of Machinable Fluorophlogopite–Gehlenite Glass–Ceramic*, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 6 (2009) 72–79.
56. C. Siligardi, J.P. Wu, A.R. Boccaccini, *Sintering and crystallization of vanadium doped CaO–ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> glass-ceramics*, Mater. Letters 60 (2006) 1607–1612.
57. A. R. Boccaccini, W. Stumpfe, D.M.R. Taplin, C.B. Ponton, *Densification and crystallization of glass powder compacts during constant heating rate sintering*, Mat. Sci. Eng. A-Struct, 219 (1996) 26-31.
58. S. Fest, S. Reinsch, R. Mueller, *Milling, Sintering and Crystallization of 11BaO-25CaO-64SiO<sub>2</sub> Glass Powder*, Int. J. Appl. Glass Sci., 5 (2014) 236–247.
59. T. J. Clark, J. S. Reed, *Kinetic processes involved in the sintering and crystallization of glass powders*, J. Am. Ceram. Soc., 69 (1986) 837-846.
60. J.J. Frenkel, *Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension*, Journal of Physics (USSR), 9 (1945) 385-391.
61. V. V. Srdić, *Procesiranje novih keramičkih materijala*, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2004.
62. M.M.Ristić, S.Dj.Milosević, *Frenkel's Theory of Sintering*, Sci. Sinter., 38 (2006) 7-11.
63. J.K. Mackenzie, R. Shuttleworth, *A phenomenological theory of sintering*, Proceedings of the Physical Society (London), Sec. B, 62 833 (1949).
64. G.W. Scherer, *Sintering of low-density glasses: I, theory*, J. Am. Cera. Soc., 60 (1976) 236-239.
65. G.W. Scherer, *Dilatation of Porous Glass*, J. Am. Ceram. Soc., 69 (1986) 473-480.



66. G.W. Schheer, D. L. Bachman, *Sintering of Low-Density Glasses: 11, Experimental Study*, J. Am. Cera. Soc., 6 (1976) 239-243.
67. M. Avrami, *Kinetics of phase change. I. General theory*, Journal of Chemistry and Physics, 7 1103 (1939).
68. R. Müller, M. Kirsch and H. Lorenz, *Surface crystallization a limiting effect of sintering glass powders*, Proc. XV Congress on Glass, Leningrad, 3 334 (1989).
69. W. Vogel, *Kemija stakla*, II izdanje, SKTH/Kemija u industriji, Zagreb, 1985.
70. M. Bengisu, *Borate glasses for scientific and industrial applications: a review*, J Mater Sci 51(2016) 2199–2242.
71. M. Brochu, B.D. Gauntt, R. Shah, R.E. Loehman, *Comparison between micrometer- and nano-scale glass composites for sealing solid oxide fuel cells*. J Am Ceram Soc, 89(2006) 810–816.
72. W.G. Woods *An introduction to boron: history, sources, uses, and chemistry*. Environ Health Perspect 102 (Suppl 7) (1994) 5.
73. K. Terashima, S. Tamura, S.H. Kim, T. Yoko, *Structure and nonlinear optical properties of lanthanide borate glasses*, J Am Ceram Soc 80 (1997) 2903–2909.
74. L. L. Hench, *Bioceramics: from concept to clinic*, J Am Ceram Soc 74 (1991) 1487–1510.
75. M.N. Rahaman, D.E. Day, BS Bal, Fu Q SB, Jung, L.F. Bonewald, A.P. Tomsia, *Bioactive glass in tissue engineering*. Acta Biomater 7 (2011) 2355–2373.
76. D. Carta, J.C. Knowles, P. Guerry, M.E. Smith, R.J. Newport, *Sol–gel synthesis and structural characterisation of  $P_2O_5$ – $B_2O_3$ – $Na_2O$  glasses for biomedical applications*, J. Mater. Chem.19 (2009) 150–158.
77. X. Liu, Z. Xie, C. Zhang, H. Pan, M.N. Rahaman, X. Zhang, H. Pan, Q. Fu, W. Huang, *Bioactive borate glass scaffolds: in vitro and in vivo evaluation for use as a drug delivery system in the treatment of bone infection*, J. Mater. Sci Mater. Med. 21 (2010) 575–582.
78. C. Chen, Y. Wang, Y. Xia, B. Wu, D. Tang, K. Wu, Z. Wenrong, L. Yu, L. Mei, *New Development of Non-Linear Optical Crystals for the Ultraviolet Region with Molecular Engineering Approach*, J. Appl. Phys. 77 (1995), 2268.

79. Y. Wu, J. Liu, P. Fu, J. Wang, F. Guo, G. Zhao, J. Qin, C. Chen, *A New Lanthanum and Calcium Borate*  $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ , Chem. Mater., 13 (2001) 753-755.
80. J. Cao, J. Wang, P. Fu, F. Guo, Z. Yang, Y. Wu, *Synthesis and Characterization of a Novel Non-Linear Optical Material*  $\text{La}_2\text{SrB}_{10}\text{O}_9$ , Prog. Cryst. Growth Ch. (2000) 97-101.
81. I. Dyamant, E. Korin, J. Hormadaly, *Thermal and some Physical Properties of Glass in the*  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3$  *Ternary System*, J. Non-Cryst. Solids. 354 (2008), 3135-3141.
82. I. Dyamant, E. Korin, J. Hormadaly, *Characteristic of*  $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$  *crystallization from glass*, J. Non-Cryst. Solids, 356, (2010), 1784-1790.
83. I. Dyamant, E. Korin, J. Hormadaly, *Non-isothermal Crystallization Kinetics of*  $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$  *from Glass*, J. Non-Cryst. Solids, 357, (2011), 1690-1695.
84. C. L. Chena, W.-C. J. Weia, A. Roosen, *Wetting, densification and phase transformation of*  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ -*based glass-ceramics*, J.Eur. Cera. Soc. 26 (2006) 59–65.
85. Yeon Hwa Jo, Sae Han Na Doo, Joon Seok Lee, Bhaskar C. Mohanty, Yong Soo Cho, *Effect of Zn and Ca modifications on crystallization and microwave dielectric properties of lanthanum borates*, J. Alloy. Compd., 509 (2011) 849–853
86. S. T. Reis, R. K. Brow, *Designing sealing glasses for solid oxide fuel cells*, J. Mater. Eng. Perform., 15 (2006) 410–413.
87. S.T. Reis, M.J. Pascual, R.K. Brow, C.S. Ray, T. Zhang, *Crystallization and processing of SOFC sealing glasses*, J.Non-Cryst. Solids, 356 (2010) 3009–3012.
88. A.Goel, D. U. Tulyaganov, V. V. Kharton, A.A. Yaremchenko, J.M.F. Ferreira, *The effect of*  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  *addition on crystallization and properties of*  $\text{La}_2\text{O}_3$ -*containing diopside glass-ceramics*, Acta Mater. 56 (2008) 3065–3076.
89. S. B.Sohn, S.Y. Choi, G.H. Kim, H.-S. Song, G. Dae, *Suitable Glass-Ceramic Sealant for Planar Solid-Oxide Fuel Cells*, J. Am. Ceram. Soc., 87 (2004)254–260.
90. P. K. Ojha, T.K. Chongdar, N.M. Gokhale, A.R. Kulkarni, *Investigation of crystallization kinetic of*  $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  *glass and its suitability for SOFC sealant*, international journal of hydrogen energy, 36 (2011) 14996 -15001.

91. N. Sasmal, M. Garai, A. R. Molla, A. Tarafder, S. P. Singh, B. Karmakar, *Effects of lanthanum oxide on the properties of barium-free alkaline-earth borosilicate sealant glass*, J.Non-Cryst. Solids 387 (2014) 62–70.
92. A. R. Boccaccini, B. Hamann, *Review In situ high temperature optical microscopy, journal of materials science*, 34 (1999) 5419-5436.
93. C. Lara, M. J. Pascual, A. Duran, *Glass-forming ability, sinterability and thermal properties in the systems RO–BaO–SiO<sub>2</sub> (R = Mg, Zn)*, J.Non-Cryst. Solids 348 (2004) 149–155.
94. H.R. Fernandes, D. U. Tulyaganov, M.J. Pascual, V.V. Kharton, A. A. Yaremchenko, J. M.F. Ferreira, *The role of K<sub>2</sub>O on sintering and crystallization of glass powder compacts in the Li<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system*, J.Euro.Ceram.Soc. 32 (2012) 2283–2292.
95. C. Lara, M. J. Pascual, M. O. Prado, A. Duran, *Sintering of Glasses in the System RO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–BaO–SiO<sub>2</sub> (R = Ca, Mg, Zn) Studied by Hot Stage Microscopy*, Solid State Ionics, 170 (2004) 201–208.
96. A. A. Reddy, A.Goel, D.U. Tulyaganov, S. Kapoor, K. Pradeesh, M. J. Pascual, J.M.F. Ferreira, *Study of calciummagnesiumaluminumesilicate (CMAS) glass and glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells*, J. Power Sources 231 (2013) 203-212.
97. A Goel, D. U. Tulyaganov, A. M. Ferrari, E. R. Shaaban, A.Prange, F. Bondioliy, J. M. F. Ferreira, *Structure, Sintering, and Crystallization Kinetics of Alkaline-Earth Aluminosilicate Glass–Ceramic Sealants for Solid Oxide Fuel Cells*, J. Am. Ceram. Soc., 93 (2010)830–837.
98. H. Nonnet, H. Khedim, F. O. Mear, *Development and Characterization of Glass Ceramic Sealants for Solid Oxide Electrolyser Cells*, Ionics, 18 (2012)441–447.
99. S. Samal, S. Kim, H. Kim, *Effects of Filler Size and Distribution on Viscous Behavior of Glass Composites*, J. Am. Ceram. Soc., 95 (2012) 1595–1603.
100. О. В. Мазурин, М. В. Стрелцина, Т. П. Швайко-ШвайЯ, *Свойства Стекол Стеклообразующих Расплавов Трехкомпонентные Несиликатные Окисные Системы*, ТОМ III, Ленинград, 1979.

101. M. M. Smedskjaer, J. C. Mauro, S. Se, Y. Yue, *Quantitative Design of Glassy Materials Using Temperature-Dependent Constraint Theory*, Chem. Mater., 22 (2010) 5358–5365.
102. R. Ninković, L. Knežević, L.J. Kostić-Gvozdrenović, N. Blagojević, B. Božović, V. Pavićević, *Neorganska hemijska tehnologija, praktikum*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2001.
103. S. Bale, S. Rahman, A.M. Awasthi, V. Sathe, *Role of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on physical, optical and vibrational studies in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses*, J Alloy Compd, 460 (2008) 699-703.
104. R. G. Garvey, LSUCRIPC least square unit-cell refinement with indexing a personal computer, Powder Diffr. 1 (1986) 114.
105. H. E. Kissinger, *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*, Anal. Chem. 29 (1959) 1702–1706.
106. A. Karamanov, L. Maccarini Schabbach, E. Karamanova, F. Andreola, L. Barbieri, Rangelov, G. Avdeev, I. Lancellotti, *Sinter-crystallization in air and inert atmospheres of a glass from pre-treated municipal solid waste bottom ashes*, J.Non-Cryst. Solids, 389 (2014) 50–59.
107. A. Karamanov, B. Dzhantova, M. Paganelli, Davide Sighinolfi, *Glass transition temperature and activation energy of sintering by optical dilatometry*, Thermochemica Acta 553 (2013) 1– 7.
108. L. Maccarini Schabbach, F. Andreola, E. Karamanova, I. Lancellotti, A. Karamanov, L. Barbieri, *Integrated approach to establish the sinter-crystallization ability of glasses from secondary raw material*, J Non-Cryst.Solids 357 (2011) 10–17.
109. L.M. Schabbach, F. Andreol, L. Barbieri, I. Lancellotti, E. Karamanova, B. Rangelov, A. Karamanov, *Post-treated incinerator bottom ash as alternative raw material for ceramic manufacturing*, J.Euro. Cera.Soc., 32 (2012) 2843–2852.
110. E. Karamanova, G. Avdeev, A. Karamanov, *Ceramics from blast furnace slag, kaolin and quartz*, J.Euro. Cera. Soc., 31 (2011) 989–998.
111. S. Ergul, F. Ferrante, P. Piscicella, A. Karamanov, M. Pelino, *Characterization of basaltic tuffs and their applications for the production of ceramic and glass–ceramic materials*, Ceram.Int., 35 (2009) 2789–2795.

112. A. Karamanov, L. Arrizza, S. Ergul, *Sintered material from alkaline basaltic tuffs*, J. Euro.Ceram.Soc., 29 (2009) 595–601.
113. A. Karamanov, M.Pelino, *Induced crystallization porosity and properties of sintereds diopside and wollastonite glass-ceramics*, J. Euro Ceram Soci, 28, (2008) 555–562.
114. M. Aloisi, A. Karamanov, G. Taglieri, F. Ferrante, M. Pelino, *Sintered glass ceramic composites from vitrified municipal solid waste bottom ashes*, J.Hazard. Mater. 137 (2006) 138–143.
115. A. Karamanova, E.Karamanovaa, A. M. Ferrari, F. Ferrante, M. Pelino, *The effect of fired scrap addition on the sintering behaviour of hard porcelain*, Ceram.Int. 32 (2006) 727–732.
116. A.Karamanov, M. Pelino, *Sinter-crystallisation in the diopside–albite system: Part I. Formation of induced crystallisation porosity*, J.Europ.Ceram. Soc. 26 (2006) 2511–2517.
117. A.Karamanova, M.Pelino, A. Hreglich, *Sintered glass-ceramics from Municipal Solid Waste-incinerator fly ashes—part I: the influence of the heating rate on the sinter-crystallisation*, J.Euro.Ceram. Soc. 23 (2003) 827–832.
118. A. Winterstein-Beckmann, D. Möncke, D. Palles, E.I. Kamitsos, L. Wondraczek, *Structure–property correlations in highly modified Sr, Mn-borate glasses*, J.Non-Cryst.Solids 376 (2013) 165–174.
119. Y. D. Yiannopoulos, G. D. Chryssikos, E. I. Kamitsos, *Structure and properties of alkaline earth borate glasses*, Phys. Chem. Glasses 42 (2001) 164-172.
120. E. Mansour, *FTIR spectra of pseudo-binary sodium borate glasses containing TeO<sub>2</sub>*, J Mol Struct, 1014 (2012) 1-6.
121. S.Ždrale, S.Grujić, M.Tošić, V.Živanović, A.Bjelajac, S. Matijašević, J.Nikolić, *Crystallization and sintering phenomena of glasses in the system La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry PHYSICAL CHEMISTRY 2012, 24-28 September 2012 Belgrade, Serbia, Proceedings, vol I, 477-479, ISBN 978-86-82475-27-9.
122. B. V. R. Chowdari, Z. Rong, *The role of B&O, as a network modifier and a network former in xBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(1-x)LiBO<sub>3</sub> glass system*, Solid State Ionics, 90 (1996) 151–160.

123. S.Smiljanić, S.Grujić, M.Tošić, V.Živanović, J.Stojanović, S. Matijašević, J.Nikolić, *Crystallization and sinterability of glass-ceramics in the system  $La_2O_3$ - $SrO$ - $B_2O_3$* , Ceram. Int., 40 (2014) 297-305.
124. A. Kozmidis-Petrovic , J. Sestak, *Forty years of the Hraby glass-forming coefficient via DTA when comparing other criteria in relation to the glass stability and vitrification ability*, J Therm Anal Calorim, 110 (2012) 997–1004.
125. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Powder Diffraction Data, Card No.20-1190, Swarthmore, PA
126. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Powder Diffraction Data, Card No. 34-1045, Swarthmore, PA.
127. D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy a Text Book For Materials Science*, Springer, New York, USA, 2009.
128. H. Scholze, *Glas Natur, Struktur und Eigenschafte, Zweite Auflage*, Springer -Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1977.
129. M. J. Pascual, A. Duran, M. O. Prado, *A New Method for Determining Fixed Viscosity Points of Glasses*, Phys. Chem. Glasses 46 (2004) 512–520.
130. S.V. Smiljanić, S.R. Grujić, M.B. Tošić, V. D. Živanović, S. D. Matijašević, J. D. Nikolić, V. S. Topalović, *Effect of  $La_2O_3$  on the structure and the properties of strontium borate glasses*, Chem. Ind. Chem. Eng. Q. 22 (2016)111-115.
131. S.Smiljanić, S. Grujić, M.Tošić, V.Živanović, S.Matijašević, J. Nikolić, V. Topalović, *Effect of  $La_2O_3$ / $SrO$  ratio on properties of  $La_2O_3$ - $SrO$ - $B_2O_3$  glasses*, 12th International Conference of Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, 22-26 September 2014, Belgrade, Serbia, Proceedings,vol III, 667-670.
132. C. S. Ray, T. Zhang, S. T. Reis, R. K. Brow, *Determining Kinetic Parameters for Isothermal Crystallization of Glasses*, J. Am. Ceram. Soc., 90 (2007)769–773.
133. B. Tiwari, A. Dixit, C. G. S.Pillai, S. C. Gadkari, G. P. Kothiyal, *Crystallization Kinetics and Mechanism of Strontium Zinc Silicate Glass*, J. Am. Ceram. Soc., 95 (2012) 1290–1296.
134. L.E. Marques, A. M. C. Costa, M. C. Crovace, A. C. M. Rodrigues, A. A. Cabral, *Influence of Particle Size on Nonisothermal Crystallization in a Lithium Disilicate Glass*, J. Am. Ceram. Soc., 98 (2015) 774–780.

135. K. F. Kelton, *Analysis of crystallization kinetics*, Mater. Sci. Eng., A, 226–228 (1997) 142–150.
136. H. E. Kissinger, *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*, Anal. Chem., 29 (1959) 1702–1706.
137. S. Grujić, N. Blagojević, M. Tošić, V. Živanović, J. Nikolić, *Crystallization Kinetics of  $K_2O \cdot TiO_2 \cdot 3GeO_2$  Glass Studied by DTA* Science of Sintering, 40 (2008) 333-338.
138. T. Ozawa, *A Modified Method for Kinetic Analysis of Thermoanalytical Data*, J. Therm. Anal., 9 (1976) 369–373.
139. V. J. Fratello, J. F. Hays, F. Spaepen, D. Turnbull, *The mechanism of growth of quartz crystals into fused silica*, J. Appl. Phys., 51 (1980) 6160-6164.
140. N. Diaz-Mora, E. D. Zanotto, V. M. Fokin, *Crystal growth and viscous flow in cordierite and other glasses*, Phys. Chem. Glasses, 39 (1998) 91-97.
141. C. A. Coulson, T.W. Dingle, *The B-O Bond Lengths in Boron-Oxygen Compounds*, Acta Cryst B24 (1968), 153-155.
142. D. Turnbull, *Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals*, J. Appl. Phys., 21 (1950) 1022.

## Spisak primenjenih simbola

$a$	poluprečnika cilindra, jednačina (56)
$A$	konstanta u VFT, jednačina (74)
$A_{c(he)}$	konstanta, jednačina (26)
$A_o$	ukupna površina pika (temperatura početka i kraja kristalizacije)
$A_T$	deo ukupne površine koja odgovara izabranoj temperaturi $T$
$B$	konstanta u VFT jednačini 74
BSE	detektor povratno rasejanih elektrona
$c$	konstanta
$D$	koeficijent difuzije
$D_c$	konstanta
DSC	diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
DTA	diferencijalna termijska analiza
$E_a$	energija aktivacije kristalizacije
$E_G$	energija rasta kristala
$E_{oz}$	aktivaciona energija izračunate Ozava jednačinom
$f$	udeo mesta pogodnih za rast kristala
$f(\theta)$	udeo mesta pogodnih za rast kristala kod heterogene nukleacije
FTIR	infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom
$g$	geometrijski faktor koji zavisi od oblika kristala
GPK	gustina pakovanja kiseonika
$h$	Plankova konstanta
$I$	brizina nukelacije
$I_0$	stacionarna brzina nukleacije
$k$	Bolcmanova konstanta
$K_H$	Hrubi parametar
$K_{LL}$	Liu parametar
$k_o$	ukupna efektivna brzina procesa
$K_w$	Vejnberg parameter



$l$	debljina sloja iskristalisale faze na toplno tretiranim komadima stakla
$l^*$	dužina B - O veze
$l_0$	početna dužina
$l_{max}$	kararakteristična dimenzija kristala
$m$	dimenzionalnost rasta kristala,
$M$	molrna masa
$n$	Avrami parametar
$n$	broj kiseonika po jedinici formule, jednačina (67)
$N$	broj nukleusa
$N_h$	broj nukleusa nastalih tokom DTA eksperimenta
$N_n$	broj nukleusa nastalih tokom toplotne obrade na temperaturi nukleacije
$N_q$	broj nukleusa prisutnih u staklu
$N_s$	broj površinskih nukleusa
$n^*$	koncetracija kritičnih nukleusa
$n_p$	broj pora po jedinici zapremne posmatranog materijala
$N_v$	broj kristala po jedinici zapremine
$n_v$	broj mesta homogene nukleacije po jedinici zapremine;
$R$	univerzalna gasna konstanta
$r_0$	početni poluprečnik čestice
$r_1$	poluprečnik pore
$r$	poluprečnik nukleusa (jednačina 1)
SAED	elektronska difrakcija selektovanog područja
$S_c$	parametar sinterabilnost
SE	detektora sekundarnih elektrona
SEM	skenirajući elektronski mikroskop
$T$	temperatura
$t$	vreme
$T_0$	konstanta u VFT jednačini
$T_D$	temperatura deformacije
TEM	transmisioni elektronski mikroskop
$T_{FS}$	temperatura prvog skupljanja

$T_F$	temperatura tečenja
$T_G$	temperatura rasta
$T_g$	temperatura transformacije stakla
$T_{HB}$	temperatura polulopte
$t_{ind}$	indukciono vreme
$T_k$	temperatura kristalizacije
$t_k$	vreme kristalizacije
$T_m$	temperatura topljenja
TM	termomikroskop
$T_{MS}$	temperatura maksimalnog skupljanja
$t_n$	vreme toplotne obrade
$T_n$	temperatura nukleacije
$T_p$	temperatura kristalizacionog pika
$T_r$	redukovana temperatura
$T_S$	temperatura sfere
$u$	brzina rasta kristala
$u_{exp}$	brzina rasta kristalne faze
$u_{teo}$	teorijska brzina rasta kristalne faze
$V$	zapremina
$V_0$	početna zapremina
$V_c$	zapremina kristalne faze
VFT	Vogel–Fulčer–Taman (Vogel-Fulcher-Tammann,) jednačina
$V_m$	molarna zapremine
$V_o$	molarna zapremina kiseonika
$V_s$	zapremina čvrste faze
XRD	rendgenska difrakcija praha
$X$	relativna gustina
ZP	zatvorena poroznost
$\Delta C_p$	razlika toplotnih kapaciteta
$\Delta G^*$	termodinamička barijera nukleacije
$\Delta G'_D$	slobodna energija aktivacije za transport atoma kroz granicu kristal/ rastop

$\Delta G_D$	kinetička barijera nukleacije.
$\Delta G_S$	ukupna promena slobodne energije
$\Delta G_S^*$ (he)	termodinamička barijera heterogene nukleacije
$\Delta G_\eta$	energija aktivacije viskoznog toka
$\Delta G_V$	promena slobodne energije po jedinici zapremine
$\Delta H$	entalpija
$\Delta H_m$	entalpija topljenja kristala
OP	otvorena poroznost
$\Delta S_m$	promena entropija pri topljenju kristala
$(\delta T)_p$	maksimalna visina pika
$(\Delta T)_p$	širina pika na polovini maksimalne visine pika

### Grčki simboli

$\sigma$	površinski napon
$\phi$	brzina zagrevanja uzorka
$\eta$	viskoznost
$\lambda$	rastojanje transporta atoma kroz granicu kristal/rastop
$\nu$	frekvencija vibracije atoma
$\rho$	gustina
$\rho_0$	početna gustina kompakta
$\rho_p$	prividna gustina
$\rho_v$	zapreminska gustina
$\sigma_{HL}$	površinska energija granice heterogena faza-tečna faza
$\sigma_{NH}$	površinska energija granice heterogena faza-nukleus
$\sigma_{NL}$	površinska energija granice nukleus-tečna faza.
$\tau$	prelazno vreme
$\pi$	Ludolfov broj
$\chi_c$	zapreminski udeo formirane kristalne faze
$\theta$	kontaktni ugao između faza

## Biografija autora

Sonja Smiljanić (rođ. Ždrale) rođena je 01.04.1982. god. u Sarajevu. U Beogradu je završila osnovnu i srednju školu. Školske 2001/2002. godine je upisala Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu. Diplomirala je na ovom fakultetu na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju 2009. godine, sa prosečnom ocenom 8,12.

Školske 2010/11. godine upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu na smeru Hemijsko inženjerstvo, pod mentorstvom dr Snežane Grujić, van. prof. TMF. Sonja Smiljanić je zaposlena na Tehnološko-metalurškom fakultetu u okviru projekta osnovnih istraživanja iz hemije “Fenomeni i procesi sinteze novih staklastih i nanostrukturnih staklo-keramičkih materijala” (broj OI 172004) i tehnološkog razvoja “Razvoj stakla sa kontrolisanim otpuštanjem jona za primenu u poljoprivredi i medicini” (broj TR 34001). Od 2011. do 2013. godine radila je kao istraživač-pripravnik na Tehnološko-metalurškom fakultetu, a 2013. godine je izabrana u zvanje istraživač-saradnik. Tokom 2011. i 2012. godine je u okviru FP7 projekta Nanotech FTM boravila je na Institutu za fiziku i hemiju materijala (Institut de Physique et Chimie des Materiaux de Strasbourg), Strasbur, Francuska.

Do sada je kao koautor objavila: dva rada u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), dva rada u vodećim međunarodnim časopisima (M22), dva rada u časopisu međunarodnog značaja (M23), dva rada u časopisu međunarodnog značaja verifikovan posebnom odlukom (M24), rad u časopisu nacionalnog značaja (M51), dva rad naučnom časopisu (M53), sedamnaest saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u celini (M33), i jedanaest saopštenje sa međunarodnog skupa štampana u izvodu (M34). Sonja Smiljanić je takođe bila recenzent naučnih časopisa: Journal of American Ceramic Society (Ref. No.: JACERS-35484), Materials Characterization (Ref. No.: MTL-17226) i Journal of Materials Science: Materials in Electronics (Ref. No.: JMSE-D-16-02569).

Učestvovala je u izradi diplomskih i master radova iz oblasti neorganske hemijske tehnologije.

Govori, čita i piše engleski jezik, služi se francuskim jezikom.

Udata je i majka jednog deteta.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Соња Смиљанић

број индекса 4005/2010

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Кристализационе карактеристике и синтерабилност прахова лантан-стронцијум-боратних стакала

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 11.04.2017.

Соња Смиљанић

Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Соња Смиљанић

Број индекса 4005/2010

Студијски програм Хемијско инжењерство

Наслов рада: Кристалizacione карактеристике и синтерабилност прахова лантан-стронцијум-боратних стакала

Ментор др Снежана Грујић

Потписани/а Соња Смиљанић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 11.04.2017.

Соња Смиљанић

Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Кристализационе карактеристике и синтерабилност прахова лантан-стронцијум-боратних стакала

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 11.04.2017.

Снежана Симић

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.