

**UNIVERZITET U BEOGRADU**  
**TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET**

Srdan D. Matijašević

**KRISTALIZACIONO PONAŠANJE**  
**VIŠEKOMPONENTNIH GERMANATNIH**  
**STAKALA**

- doktorska disertacija -

Beograd, 2012. godine

**UNIVERSITY OF BELGRADE**  
**FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY**

Srdan D. Matijašević

**CRYSTALLIZATION BEHAVIOUR OF  
MULTICOMPONENT GERMANATE  
GLASSES**

- doctoral dissertation -

Belgrade, 2012.

MENTOR

Dr SNEŽANA GRUJIĆ, docent  
Tehnološko-metalurškog fakulteta u  
Beogradu

ČLANOVI KOMISIJE

Dr MIHAJLO TOŠIĆ, naučni savetnik  
Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih  
mineralnih sirovina u Beogradu, ITNMS

Dr RADA PETROVIĆ, vanredni profesor  
Tehnološko-metalurškog fakulteta u  
Beogradu

Dr JELENA MILADINOVIĆ, vanredni  
profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta  
u Beogradu

Dr JOVICA STOJANOVIĆ, naučni  
saradnik Instituta za tehnologiju nuklearnih  
i drugih mineralnih sirovina u Beogradu,  
ITNMS

Datum odbrane:

-----

Datum promocije:

-----

Doktorat:

Tehničke nauke

*Ova doktorska disertacija urađena je u okviru projekata Ministarstva prosvete nauke i tehnologije Republike Srbije br. 172004 i 34001 u laboratorijama za Staklo i keramiku, Fizičko hemijsku karakterizaciju i Analitičku hemiju - Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu.*

*Mentoru ove disertacije doc. dr Snežani Grujić želim da se zahvalim na nesebičnom angažovanju, korisnim savetima i podršci koju mi je pružala u toku izrade disertacije.*

*Poštovanom kolegi dr Mihajlu Tošiću dugujem veliku zahvalnost na ideji, savetima, pomoći i razumevanju tokom izrade ove doktorske disertacije.*

*Korisne sugestije tokom rada na disertaciji koje su mi pružili prof. dr Rada Petrović, prof. dr Jelena Miladinović i dr Jovica Stojanović značajno su doprinele kvalitetu ove disertacije, na čemu im se iskreno zahvaljujem.*

*Zahvaljujem se kolegi dr Vladimiru Živanoviću i kolegici Jeleni Nikolić iz laboratorije za Staklo i keramiku na velikoj pomoći i strpljenju tokom izrade disertacije.*

*Svim kolegama i saradnicima iz Instituta koji su mi pružili pomoć i podršku tokom izrade doktorske disertacije želim da se zahvalim.*

*Mojoj porodici se zahvaljujem na podršci koju su mi pružili tokom izrade doktorske disertacije.*

## IZVOD

Predmet ove doktorske disertacije je ispitivanje kristalizacionog ponašanja germanatnih i germanatnofosfatnih stakala iz sistema  $K_2O-Nb_2O_5-GeO_2$  i  $Li_2O-Al_2O_3-GeO_2-P_2O_5$ . Na osnovu preliminarnih ispitivanja za proučavanje su izabrana stakla sastava:  $30K_2O \cdot 34Nb_2O_5 \cdot 36GeO_2$  (mol%) i  $22,5Li_2O \cdot 10Al_2O_3 \cdot 30GeO_2 \cdot 37,5P_2O_5$  (mol%).

Kristalizacione osobine ispitane su pri izotermnim i neizotermnim uslovima kristalizacije. Dobijeni rezultati pokazuju da trokomponentno germanatno staklo kristališe primarnom kristalizacijom, pri čemu fazni sastav kristalisanog uzorka kao i nastajanje pojedinih kristalnih faza zavise od temperature kristalizacije. Na temperaturama kristalizacije  $< 800$  °C kao primarna faza javlja se  $K_{3,8}Nb_5Ge_3O_{20,4}$ , a kao sekundarne faze javljaju se  $K_4Nb_6O_{17}$  i  $K_6Nb_6Ge_4O_{26}$ . Na temperaturama kristalizacije  $> 800$  °C kao primarna faza javlja se  $K_6Nb_6Ge_4O_{26}$ , a kao sekundarne faze javljaju se:  $K_{3,8}Nb_5Ge_3O_{20,4}$ ,  $K_{10}Nb_{22}Ge_4O_{68}$  i  $KNbO_3$  faza. Dimenzije kristalita su 20-100 nm.

U slučaju četvorokomponentnog germanatnofosfatnog stakla utvrđena je primarna kristalizacija  $LiGe_2[PO_4]_3$  faze sa dimenzijama kristalita 30-500 nm. Određen je uticaj granulacije praha stakla na mehanizam kristalizacije i fazni sastav kristalisanih uzoraka. U slučaju kompaktnih uzoraka stakla konstatovan je zapremiski mehanizam kristalizacije sa sferulitskom morfologijom rasta kristala kod oba sastava. Ispitan je proces nukleacije i određena je temperaturna i vremenska zavisnost brzine nukleacije.

Brzine nukleacije ovih stakala su u oblasti  $1,77 \cdot 10^{14}$  -  $7,34 \cdot 10^{16}$   $m^{-3}s^{-1}$ . Određena je temperaturna zavisnost brzina rasta kristala i energije aktivacije koje iznose od 294 kJ/mol do 1150 kJ/mol u zavisnosti od faze koja se formira.

Određene su oblasti nukleacije i rasta kristala, temperature maksimalne brzine nukleacije i procenjene temperature maksimalne brzine rasta kristala. Konstatovano je preklapanje oblasti nukleacije i rasta kristala kod oba sastava.

U ispitivanjima su korišćene metode atomske apsorpcione (emisione) spektrometrije (AAS), spektrofotometrije, dilatometrije, diferencijalno-termijske analize (DTA), diferencijalno-skenirajuće kalorimetrije (DSC), infracrvene spektroskopije (FT-IC), rendgenske difrakcije (XRD) i skenirajuće elektronsko mikroskopske (SEM) analize.

Ključne reči: germanatna i germanatnofosfatna stakla, nukleacija, rast kristala, kinetika i mehanizam.

## ABSTRACT

The subject of this thesis is the study of the crystallization behavior of germanate and germano-phosphate glasses from the systems  $\text{K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ . Based on preliminary experiments the glasses of composition  $30\text{K}_2\text{O}\cdot 34\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 36\text{GeO}_2$  (mol%) and  $22,5\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 30\text{GeO}_2\cdot 37,5\text{P}_2\text{O}_5$  (mol%) were selected for examination.

The crystallization properties were examined under isothermal and non-isothermal crystallization conditions. Three-component germanate glass crystallize by primary crystallization while the phase composition of crystallized sample and formation of the crystalline phases depends on temperature of crystallization. At crystallization temperatures  $< 800^\circ\text{C}$  as the primary phase  $\text{K}_{3,8}\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{20,4}$ , appeared and as secondary ones are  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  and  $\text{K}_6\text{Nb}_6\text{Ge}_4\text{O}_{26}$ . For  $T > 800^\circ\text{C}$ , the  $\text{K}_6\text{Nb}_6\text{Ge}_4\text{O}_{26}$  appeared as primary phase and as secondary ones are  $\text{K}_{3,8}\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{20,4}$ ,  $\text{K}_{10}\text{Nb}_{22}\text{Ge}_4\text{O}_{68}$  and  $\text{KNbO}_3$ . In the case of four-component germano-phosphate glass the primary crystallization of  $\text{LiGe}_2[\text{PO}_4]_3$  phase with crystallites dimension of 30-500 nm was detected. The effect of the grain size of glass powders on crystallization mechanism and phase composition of the crystallized samples was determined. For both glass compositions the volume crystallization mechanism with a spherulitic growth morphology of crystals was determined on compact glass samples. The nucleation process was studied and the temperature and time dependencies of nucleation rate were defined. The nucleation rate of these glasses are in the range  $1,77\cdot 10^{14} - 7,34\cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ . Also, the temperature dependence of crystal growth rate was determined and the activation energies calculated are 294 - 1150 kJ/mol depending on the phase formed. The temperature ranges of nucleation and crystal growth and the temperature of maximal nucleation rate and the temperatures of maximal crystal growth rates were determined. For both glass compositions, an overlapping of nucleation and crystal growth range was noted.

The methods employed for investigation are: atomic absorption spectroscopy (AAS), spectrophotometry, dilatometry, differential thermal analysis (DTA), differential scanning calorimetry (DSC), infra red spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM).

Key words: germanate and germano-phosphate glasses, nucleation, crystal growth, kinetic and mechanism

**SADRŽAJ**

<b>1. UVOD</b>	1
<b>2. STAKLASTO STANJE</b>	3
2.1. <i>Strukturni model</i>	5
2.2. <i>Termodinamički model</i>	6
2.3. <i>Kinetički model</i>	7
<b>3. GERMANATNA STAKLA</b>	11
3.1. <i>Pojava germanatne anomalije</i>	12
3.2. <i>Primena ispitivanih stakala</i>	13
<b>4. FOSFATNA STAKLA</b>	14
4.1. <i>Struktura fosfatnih stakala</i>	14
<b>5. KRISTALIZACIJA STAKLA</b>	17
5.1. <i>Mehanizam i brzina nukleacije stakla</i>	19
5.2. <i>Mehanizam i brzina rasta kristala u staklu</i>	26
<b>6. METODE ISPITIVANJA KRISTALIZACIONIH OSOBINA STAKLA</b>	30
6.1. <i>Izotermska kristalizacija stakla</i>	30
6.2. <i>Neizotermska kristalizacija stakla</i>	31
<b>7. EKSPERIMENTALNI DEO</b>	40
7.1. <i>Izbor sastava stakla za ispitivanja i plan vođenja eksperimenta</i>	40
7.2. <i>Eksperimenti dobijanja stakla izabranog sastava</i>	41
7.3. <i>Metode analize dobijenog stakla</i>	43
7.3.1. <i>Atomska apsorpciona spektroskopija (AAS)</i>	43
7.3.2. <i>Spektrofotometrija (SF)</i>	43
7.3.3. <i>Infracrvena spektroskopija (IC)</i>	43
7.3.4. <i>Diferencijalno-termijska analiza (DTA)</i>	43
7.3.5. <i>Dilatometrijska analiza</i>	44
7.3.6. <i>Diferencijalno-skenirajuća kalorimetrija (DSC)</i>	44
7.3.7. <i>Rendgenska difrakciona analiza</i>	44
7.3.8. <i>Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)</i>	45
7.4. <i>Eksperimenti kristalizacije stakla</i>	45
7.4.1. <i>Kristalizacija stakla u neizotermnim uslovima</i>	46
7.4.2. <i>Kristalizacija stakla u izotermnim uslovima</i>	48

<b>8. REZULTATI</b>	50
8.1. <i>Hemijska analiza izabranih stakala</i>	50
8.2. <i>Infracrvena spektroskopija</i>	51
8.3. <i>Diferencijalno termijske analize</i>	51
8.4. <i>Dilatometrijska analiza</i>	58
8.5. <i>Diferencijalno-skenirajuća kalorimetrija</i>	58
8.6. <i>Rendgenska difrakciona analiza</i>	59
8.7. <i>SEM analiza</i>	64
<b>9. OBRADA REZULTATA I DISKUSIJA</b>	71
9.1. <i>Analize sastava i strukture ispitivanih stakala</i>	71
9.1.1. <i>Izbor sastava i dobijanje stakla</i>	71
9.1.2. <i>Analize faznog sastava kristalisanih stakala</i>	71
9.1.2.1 <i>Analiza faznog sastava kristalisanog KNG stakla</i>	71
9.1.2.2 <i>Analiza faznog sastava kristalisanog LAGP stakla</i>	74
9.1.3. <i>Strukturne karakteristike</i>	75
9.2. <i>Analiza osnovnih karakteristika faze <math>\text{LiGe}_2[\text{PO}_4]_3</math></i>	78
9.3. <i>Određivanje mehanizma kristalizacije ispitivanih stakala</i>	81
9.3.1. <i>Određivanje mehanizma kristalizacije KNG stakla</i>	82
9.3.2. <i>Određivanje mehanizma kristalizacije LAGP stakla</i>	85
9.4. <i>Analiza otpornosti na kristalizaciju i kinetike kristalizacije ispitivanih stakala</i>	86
9.4.1. <i>Analiza otpornosti ispitivanih stakala na kristalizaciju</i>	86
9.4.2. <i>Određivanje kinetičkih parametara kristalizacije pri neizotermkim uslovima</i>	88
9.5. <i>Analiza procesa nukleacije ispitivanih stakala</i>	97
9.5.1. <i>Neizotemska analiza temperature oblasti nukleacije i temperature maksimalne brzine nukleacije stakla</i>	97
9.5.2. <i>Izotemska analiza procesa nukleacije ispitivanih stakala</i>	104
9.5.2.1 <i>Nukleacija KNG stakla</i>	104
9.5.2.2 <i>Nukleacija LAGP stakla</i>	105
9.5.2.3 <i>Brzina rasta kristala LAGP stakla</i>	112
<b>10. ZAKLJUČAK</b>	118
<b>11. LITERATURA</b>	123
<b>12. SPISAK PRIMENJENIH SIMBOLA</b>	129
<b>BIOGRAFIJA KANDIDATA</b>	134



**Prilog 1.** Izjava o autorstvu

**Prilog 2.** Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije

**Prilog 3.** Izjava o korišćenju

## 1. UVOD

Staklo je čvrsta, izotropna supstanca složene strukture. Nastaje kontinualnim hlađenjem rastopa sve dok njegova viskoznost ne postane dovoljno velika da očvrstne u staklastom stanju.

U oblasti niskih temperatura ponašanje stakla odgovara ponašanju elastičnih čvrstih supstanci. Na visokim temperaturama staklo se ponaša kao idealna tečna supstanca. Promena prirode stakla odigrava se u intervalu temperatura koji se naziva oblast transformacije ili prelazna oblast. Mnoge osobine stakla čine ga pogodnim za upotrebu: transparentnost, hemijska inertnost, postojanost, čvrstoća i dr.

Zahvaljujući nizu specifičnih svojstava koja mogu posedovati primena germanatnih stakala kao materijala u različitim tehnološkim oblastima može biti veoma široka: elektronika i optoelektronika za izradu senzora, izolacionih i hermetičkih spojeva, jonskih provodnika, baterija, optičkih vlakana, IC optika itd. [1, 2]. Fosfatna stakla zbog svojstava bioaktivnosti i biokompatibilnosti nalaze primenu u medicini kao koštani i dentalni implantati [3].

Osnovni strukturni element kod germanatnih stakala je  $[\text{GeO}_4]$  tetraedar, a strukturna mreža se formira međusobnim povezivanjem tetraedara preko četiri kiseonikova roglja. Dosadašnja istraživanja su pokazala da postoje značajne razlike u svojstvima i strukturi germanatnih i široko rasprostranjenih silikatnih stakala.

Karakter Ge-O veza u germanatnim staklima razlikuje se od onih u silikatnim staklima, tako da im se i svojstva razlikuju, posebno kada je u pitanju kristalizaciono ponašanje. Uvođenje različitih alkalnih katjona u različitim koncentracijama u osnovno germanatno staklo dovodi do promene iz tetraedarske u oktaedarsku koordinaciju bez promene u postojećoj strukturoj mreži. Ova promena koordinacije germanijuma jedno je od objašnjenja za tzv. germanatnu anomaliju koja predstavlja neuobičajene promene viskoznosti, temperature transformacije, indeksa prelamanja svetlosti u odnosu na silikatna stakla pri uvođenju alkalnih oksida. U zavisnosti od sadržaja alkalnog oksida u germanatnim staklima do 20 mol% primećuje se maksimum na krivama viskoznosti i temperature transformacije, a daljim povećanjem sadržaja oksida dolazi do opadanja vrednosti ovih fizičkih veličina.

Proces kristalizacije karakterističan je za sva stakla. Kristalizacija uključuje nukleaciju i rast jedne ili više kristalnih faza u staklu tokom hlađenja rastopa ili zagrevanja

stakla u određenom temperaturnom intervalu. Procesi nukleacije i rasta kristala su složeni i uključuju fenomene transporta mase i toplote u staklu. Ispitivanje kristalizacionog ponašanja svakog stakla omogućava bolje razumevanje kinetike i mehanizma kristalizacije, odnosno dobijanje stakla i staklokeramičkih materijala željenih karakteristika.

Značajno poboljšanje nekih fizičkih i mehaničkih svojstava stakala postiže se kontrolisanom kristalizacijom tj. prevođenjem stakla u staklokeramiku. Takođe, uočeno je da za neke sastave dolazi do formiranja nanokristalnih struktura, pri čemu nastaju transparentni staklokeramički materijali koji poseduju specifične optičke i električne osobine.

Predmet ove doktorske disertacije je proučavanje kristalizacionog ponašanja višekomponentnih germanatnih stakala. U okviru ove doktorske disertacije sintetizovana su višekomponentna germanatna i germanatnofosfatna stakla u cilju ispitivanja uticaja vrste i sadržaja katjona: modifikatora ( $K^+$ ,  $Li^+$ ), intermedijara ( $Al^{3+}$ ,  $Nb^{5+}$ ) i drugog graditelja ( $P^{5+}$ ) kao i njihovog odnosa na kristalizaciono ponašanje ovih stakala pri izotermkim i neizotermkim uslovima.

Za ispitivanje kristalizacionog ponašanja izabrana su stakla: trokomponentno sastava  $30K_2O \cdot 34Nb_2O_5 \cdot 36GeO_2$  (mol%) i četvorokomponentno sastava  $22,5Li_2O \cdot 10Al_2O_3 \cdot 30GeO_2 \cdot 37,5P_2O_5$  (mol%). Definisani su eksperimentalni uslovi topljenja stakala i određene strukturne karakteristike. Zatim je ispitivano kristalizaciono ponašanje stakla u neizotermkim i izotermkim uslovima. Dobijeni rezultati su korišćeni za definisanje kinetike, mehanizma kristalizacije i morfologije rasta kristala, kao i određivanje faznog sastava kristalisanih uzoraka stakla. Određeni su mehanizam rasta kristala, brzine rasta kristala, temperaturne zavisnosti i energije aktivacije rasta kristala.

Ukupni rezultati ispitivanja omogućili su da se potpuno definiše kristalizaciono ponašanje trokomponentnog, kalijum-niobijum-germanatnog i četvorokomponentnog, litijum-germanatnofosfatnog stakla. Ispitivanjem trokomponentnog stakla razjašnjen je uticaj povećanja sadržaja oksida katjona modifikatora na strukturu i svojstva. Razjašnjena je uloga drugog katjona graditelja ( $P^{5+}$ ) u litijum-germanatnofosfatnoj provodnoj strukturi. Dobijeni rezultati daju doprinos proučavanju složenog fenomena kristalizacije stakala uopšte i treba da odrede dalji pravac ispitivanja višekomponentnih germanatnih i germanatnofosfatnih stakala.

## 2. STAKLASTO STANJE

Staklo se nalazi u prirodi još od postanka sveta, nastajući topljenjem stena kao rezultat visokotemperaturnih fenomena kao što su vulkanske erupcije, udari meteora i pražnjenje atmosferskog elektriciteta [4]. Pri ovim prirodnim procesima dolazi do hlađenja toliko brzo da silikatni rastopi koji pri tome nastaju očvršćavaju u staklastom stanju. Najpoznatije prirodno staklo datira od pre 40 miliona godina i nalazi se u muzeju u Kembridžu (slika 1) [5].



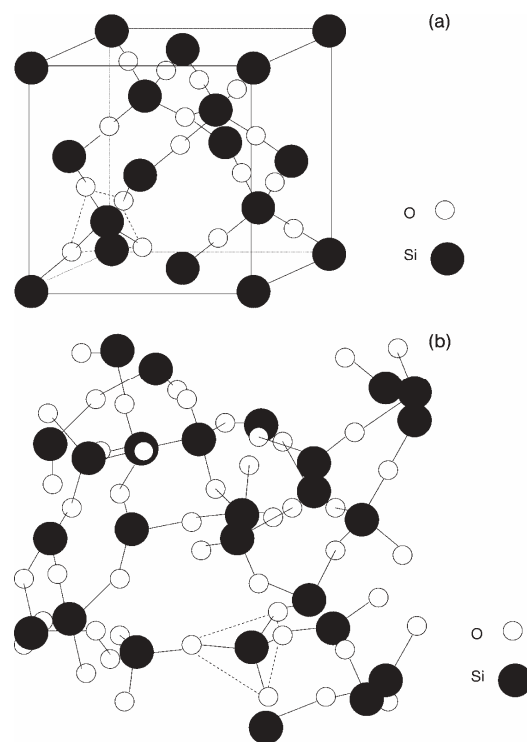
Slika 1. Najpoznatije i najstarije prirodno vulkansko staklo Obsidijan (Sedgwick-ov muzej „Zemlja i naučne zbirke“, Kembridž, Velika Britanija) [5]

Ovakva starost govori da su staklasta stanja otporna na kristalizaciju i koroziju. Ne postoje pouzdani podaci o tome kada je pronađeno staklo. Još su u praistoriji ljudi koristili vrhove strela i noževe od vulkanskog stakla. Danas je izrada stakla moderna industrija visoke tehnologije, od masovne industrijske proizvodnje do nanotehnologija (optička vlakna, stakleni filmovi) i što je jednako važno proizvodi se mogu reciklirati. Postoje različite vrste stakla koje imaju različitu primenu (tabela 1).

Tabela 1. Najvažnije primene stakla [5]

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

Transformacija neke tečne supstance u nekristalno čvrsto stanje - staklasto stanje, nije posledica određene specifične osobine te supstance već uslova tokom hlađenja rastopa. Pri dovoljno velikim brzinama hlađenja rastopi različitog hemijskog porekla (nemetalni, metalni, organski), mogu iz tečnog da pređu u staklasto stanje [6]. Potreban uslov je da viskoznost bude dovoljno velika da se uspori kretanje molekula ili atoma kako bi se oni „zamrzli“ pre nastajanja stabilnije kristalne strukture. Prelaz iz tečnog u čvrsto staklasto stanje odvija se u temperaturnom intervalu nazvanom oblast transformacije koju određuje temperatura transformacije,  $T_g$ .  $T_g$ , za jedno staklo zavisi od brzine zagrevanja prilikom topljenja stakla, kao i od brzine hlađenja tokom dobijanja stakla. Prelaz u staklasto stanje praćen je kontinualnom promenom fizičkih osobina sistema. „Dolazi do zaleđenja umesto do kristalizacije” (G.Tamman, 1925) [7]. Za razliku od kristala, strukturu stakla karakteriše uređenost samo na „kratkom rastojanju”, čije dimenzije iznose nekoliko međuatomskih rastojanja u silikatnom staklu, a stepen uređenosti zavisi od velikog broja parametara. Stakla su izotropni sistemi (imaju ista fizička svojstva u svim pravcima) i po tome se stakla razlikuju od kristala (osim kod teseralnih kristalnih supstanci) kod kojih fizička svojstva zavise od pravca merenja. Na slici 2, prikazana je razlika između kristalne i staklaste strukture.



Slika 2. Struktura SiO<sub>2</sub> : a) kristalno stanje kvarca; b) staklasto stanje, tetraedri su prikazani isprekidanim linijama [5].

Dugo je staklo smatrano za četvrto „stanje materije” pre nego što je uočena njegova „tečna struktura”. Empirijska saznanja su omogućila njegovu upotrebu više milenijuma, dok razvoj teorijskih modela i objašnjenja staklastog stanja nastaju sredinom 20. veka. Poznavanje strukture stakla je važan uslov za potpuno razumevanje njegovih osobina. U teorijskim razmatranjima najčešće se koriste tri osnovna modela strukture stakla: strukturni, termodinamički i kinetički.

### **2.1. Strukturni model**

Teorijski model o strukturi stakla koji je našao dobru eksperimentalnu potvrdu kod stakala koje obrazuju oksidi  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$  i  $\text{As}_2\text{O}_3$  postavili su Zahariassen (Zachariassen) i Varen (Warren) u periodu 1932-1941. godine. Poznat je kao model neuređene mreže stakla i omogućava formiranje kriterijuma na osnovu kojih se može zaključiti koji sistemi mogu da obrazuju staklo. Na osnovu ovih kriterijuma izvršena je klasifikacija katjona koji učestvuju u izgradnji stakla na graditelje mreže ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  itd), koji se odlikuju nižim koordinacionim brojem 3 ili 4, zatim modifikatore mreže ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  itd) koje karakteriše koordinacioni broj 6 ili veći i intermedijare ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , itd) sa koordinacionim brojem 4-6 [8]. Prema ovom modelu, strukturni elementi u obliku poliedara formiraju prostorno neuređenu mrežu stakla. Poliedre obrazuju katjoni vezujući se za anjone kiseonika. Na taj način oni grade neuređenu mrežu staklastog stanja.

Danas se model neuređene mreže stakla može uspešno koristiti za objašnjenje strukture velikog broja stakala uključujući oksidna, metalna, halkogenidna i organska. Takođe, pruža mogućnost da se sa dovoljnom tačnošću predvide i objasne većina svojstava stakla u tečnom i čvrstom stanju (viskoznost, temperatura topljenja, hemijska postojanost, itd). Kasnija ispitivanja stakla metodama elektronske mikroskopije i difrakcije rendgenskih zraka na malim uglovima potvrdila su postojanje nehomogene strukture stakla. Utvrđene nehomogenosti su reda veličine nekoliko desetina nanometara, a pojavljuju se u vidu kapljičastih regiona (područja nemešanja faza) [9, 10]. Razdvajanje faza ima veliki uticaj na kristalizaciono ponašanje stakla. Granične površine faza nastale faznim razdvajanjem mogu biti potencijalna mesta za razvoj nukleusa. Uticaj faznog razdvajanja praktično može biti iskorišćen za dobijanje staklokeramičkih materijala postupkom kontrolisane kristalizacije. Dodavanjem određenih katjona ili anjona (nukleatora kristalizacije) u osnovni staklasti sistem može se inicirati fazno razdvajanje u staklu, pri čemu se na granicama nastalih faza stvaraju uslovi za nukleaciju i rast kristala [9].

Treba istaći da modifikatori po strukturnom modelu kidaju mrežu stakla i koriste se da snize viskoznost staklenog rastopa i temperaturu topljenja [11]. Alkalni katjoni ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) su efikasniji od zemno-alkalnih katjona ( $\text{Ca}^{2+}$ ) za indukovanje oba efekta. Jedna od osnovnih sirovina za dobijanje stakla, kvarcni pesak ( $\text{SiO}_2$ ), topi se na  $1713\text{ }^\circ\text{C}$ , a dodatkom sode u iznosu od 25% snižava se temperatura topljenja na  $793\text{ }^\circ\text{C}$  [12]. Alkalni katjoni (npr.  $\text{Li}^+$ ) su mobilni u staklastoj strukturi i omogućavaju provodljivost (migraciju jona), dok zemnoalkalni nisu mobilni, nadoknađuju negativno naelektrisanje preko dva nevezujuća kiseonika u mreži i zato povećavaju hemijsku postojanost stakla.

## 2.2. Termodinamički model

Pokušavajući da objasni sklonost nekog sistema da u procesu hlađenja staklasto očvršćava Dichel, (Dietzel 1942) kao ključni parametar uvodi razliku jačine polja oko katjona,  $\Delta F$ , uzimajući u obzir sile među jonima i njihovo delovanje pri „zamrzavanju” rastopa [13]. Razlike u jačini polja između dva katjona nekog dvokomponentnog sistema određuju da li će doći do staklastog očvršćavanja ili kristalizacije. Tako, kod dvokomponentnih sistema po pravilu staklasto očvršćavaju oni kod kojih je  $\Delta F > 1,3$ . Za vrednosti  $\Delta F < 0,5$  sistemi kristalno očvršćavaju, a sistemi koji sadrže katjone jednakih jačina polja pokazuju tendenciju razdvajanja u dve faze u obliku čistih oksida [14]. Alternativne klasifikacije bazirane na energetske razlikama katjona graditelja i modifikatora mreže stakla daju Stenvort (Stanwort) i saradnici uvodeći elektronegativnost, odnosno jačinu veze [8]. Osnovni uslov za staklasto očvršćavanje sistema je postojanje mešovitog tipa veza koja omogućava asocijaciju i polimerizaciju gradivnih jedinica, što dovodi do smanjenja tendencije ka kristalizaciji.

Na važnost termodinamičkih faktora u procesu staklastog očvršćavanja sistema ukazuju Adam (Adam) i Gibbs (Gibbs), koji smanjenje pokretljivosti molekula (rast viskoznosti) tokom hlađenja tečnosti povezuju sa opadanjem konfiguracione entropije sistema [15]. Sistem koji formira staklo teži stanju nulte konfiguracione entropije, sa velikim promenama u topologiji i ograničenim brojem raspoloživih stanja za prelaz iz jedne konfiguracije u drugu. Energetsko stanje svakog pojedinačnog stakla zavisi od njegove strukture kao i „toplotne istorije”. Staklasto stanje je metastabilno, pri čemu višak unutrašnje energije u odnosu na kristalno stanje može da bude različit. Svaka strukturna jedinica stakla nalazi se u statičkoj ravnoteži. Kompleksna molekularna struktura koja postoji u rastopu stakla bitno utiče i na proces faznog razdvajanja u staklima. Ispitivanja

dvokomponentnih staklastih sistema su pokazala da difuzioni procesi u rastopu stakla mogu da dovedu do kolebanja sastava i promene slobodne energije sistema  $\Delta G$ , što omogućava spontano razdvajanje faza.

Postojeći termodinamički modeli uglavnom su bazirani na usvojenim strukturnim svojstvima tečnosti (model slobodne zapremine) i uspešno se mogu primeniti na ograničenom broju prvenstveno organskih sistema, a za razjašnjenje ponašanja stakla u temperaturnoj oblasti transformacije  $T_g$  [16].

### 2.3. Kinetički model

Kinetički model obrazovanja stakla zasnovan je na analizi ponašanja nekog rastopa tokom hlađenja. Sklonost nekog sistema ka ostakljivanju definiše se preko kinetičkih parametara u procesu kristalizacije - brzine nukleacije i brzine rasta kristala [17]. Poznavanje zavisnosti brzine nukleacije  $I = I(t, T)$  i zavisnosti brzine rasta kristala  $u = u(t, T)$  od temperature ( $T$ ) i vremena ( $t$ ), omogućava određivanje kritične brzine hlađenja nekog rastopa, odnosno brzine pri kojoj rastop očvršćava bez pojave kristalizacije, pri čemu se uzima da je 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  $10^{-6}$  [18]. U praksi se za neki materijal kaže da je staklo ukoliko je udeo kristalne faze takav da se ne može detektovati.

Veza između stepena transformacije nekog sistema izraženog preko zapreminskog udela formirane kristalne faze  $\chi_c(t)$  i brzine nukleacije i rasta kristala može se izraziti Kolmogorov (Kolmogorov) - Džonson (Johnson) - Mel (Mehl) - Avramijevom (Avrami) jednačinom [19]:

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

gde je  $g$  geometrijski faktor koji zavisi od oblika rastućih kristala,  $m$  označava dimenzionalnost rasta kristala, a  $I = I(t')$  i  $u = u(t'')$  su vremenske zavisnosti brzine nukleacije i brzine rasta kristala. Autori do ove jednačine dolaze nezavisno u periodu 1937-1941 godine. Za sfernu morfologiju rasta i izotemske uslove jednačina (1) se svodi na oblik:

$$\chi_c(t) = 1 - \exp \left[ -\frac{\pi}{3} \cdot I \cdot u^3 \cdot t^4 \right] \quad (2)$$

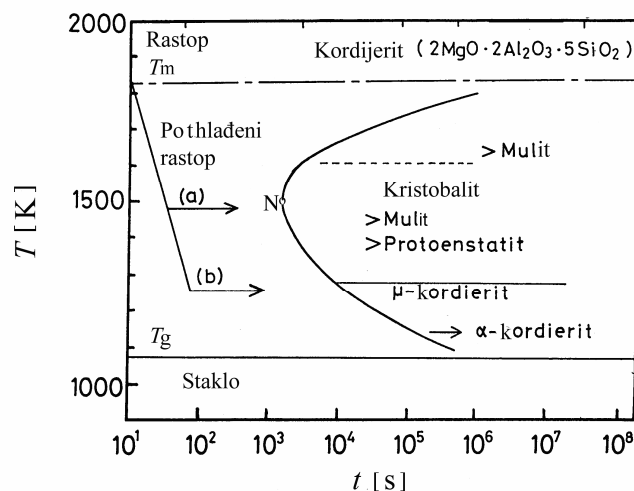


Jednačina (2) daje mogućnost konstruisanja dijagrama vreme-temperatura-transformacija (TTT), pri čemu se kritična brzina hlađenja  $R_c$  može odrediti korišćenjem relacije [17]:

$$R_c = \left( \frac{dT}{dt} \right)_c = \frac{T_m - T_n}{t_n} \quad (3)$$

gde je  $T_m$  - temperatura topljenja,  $T_n$  i  $t_n$  - temperatura i vreme toplotne obrade pri kojima ne dolazi do kristalizacije.

Na slici 3, data je TTT kriva za kordijeritno staklo koja prikazuje zavisnost temperature toplotne obrade od vremena za udeo kristalne faze od  $10^{-6}$ . Tačka  $N$  na krivoj odgovara temperaturi toplotne obrade  $T_n$  i vremenu  $t_n$  gde je brzina transformacije najveća. Do staklastog očvršćavanja rastopa pri hlađenju od temperature  $T_m$  može doći samo ako su brzine hlađenja veće od kritične (jed. 3). Kritična brzina hlađenja za silikatna stakla iznosi  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  Ks $^{-1}$ , dok kod metala za prevođenje u nekristalno čvrsto stanje ova veličina ide i do  $10^6$  Ks $^{-1}$ . Kritična brzina hlađenja može se takođe, dobiti konstruisanjem krivih kontinualnog hlađenja (CT) korišćenjem (TTT) krivih uzimajući u obzir porast stepena kristaliniteta za svaki interval u temperaturnoj oblasti hlađenja. Za tačnije određivanje kritične brzine hlađenja predlaže se uvođenje funkcije raspodele  $\psi(r, t, R)$  koja sadrži dimenzije  $r$  i raspodele veličina stvorenih kristala u rastopu tokom hlađenja [20].



Slika 3. Kriva vreme – temperatura –transformacija (TTT) za kordijeritno staklo, dobijena pri izotermkim uslovima [14].

Kritična brzina hlađenja određena kao najmanja brzina pri kojoj sistem ne kristališe tokom hlađenja praktično određuje sklonost sistema ka ostakljivanju. Ako se neki rastop može hladiti manjom brzinom bez pojave kristalizacije to je veća njegova tendencija da

formira staklo. Analizom parametara od kojih zavisi kritična brzina hlađenja može se zaključiti da su potrebni uslovi za staklasto očvršćavanje sistema sledeći: velika vrednost viskoznosti na temperaturi topljenja i/ili nagli porast viskoznosti u temperaturnoj oblasti hlađenja rastopa, odsustvo heterogenih centara nukleacije i velika vrednost energije na granici tečnost - kristal (velika energetska barijera nukleacije) [21]. Zavisnost viskoznosti ( $\eta$ ) od temperature kod stakla može se izračunati pomoću Vogel-Fulčer-Tamanove (Vogel-Fulcher-Tamman) (VFT) jednačine [22].

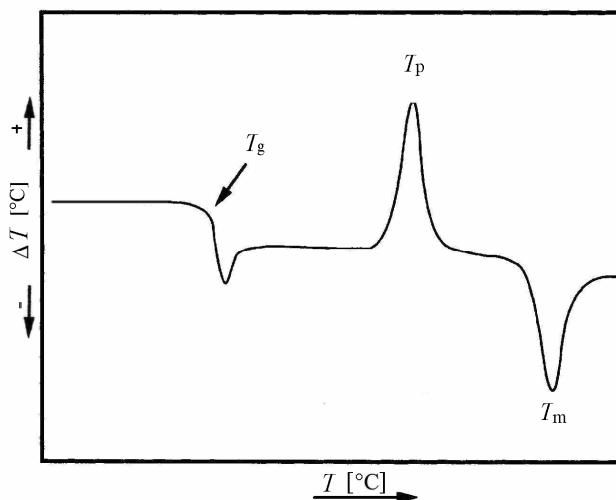
Navedeni uslovi dozvoljavaju uspostavljanje odnosa između sklonosti sistema ka ostakljivanju i temperatura koje definišu karakteristične vrednosti viskoznosti sistema. Eksperimentalno je potvrđena dobra sklonost ka ostakljivanju kod sistema kojima odgovara relativno velika vrednost odnosa  $T_g/T_m$ . Sastavi takvih sistema obično se nalaze u oblasti koje karakteriše niska temperatura eutektikuma.

Činjenica da staklo formirano hlađenjem rastopa može da kristališe tokom zagrevanja u određenom temperaturnom intervalu dovelo je do pokušaja da se uspostavi veza između sklonosti ka ostakljivanju i otpornosti stakla prema kristalizaciji pri zagrevanju.

Koristeći metode DTA (slika 4) za ispitivanje ponašanja stakla tokom zagrevanja Hruby (Hruby) je predložio korišćenje parametra  $K_{gl}$  za ocenu otpornosti stakla prema procesu kristalizacije [23, 24]:

$$K_{gl} = \frac{(T_p - T_g)}{(T_m - T_p)} \quad (4)$$

gde je:  $T_p$  - temperatura kristalizacije;  $T_g$  - temperatura transformacije;  $T_m$  - temperatura topljenja.



Slika 4. DTA dijagram stakla sa jednom kristalnom fazom i karakterističnim temperaturama

Saglasno jednačini (4), stakla sa visokim vrednostima  $K_{gl}$  trebalo bi da pokažu veću otpornost ka kristalizaciji.

Treba istaći da su rezultati eksperimentalnog određivanja kritične brzine hlađenja  $R_c$  i vrednosti  $K_{gl}$  koja odgovara određenoj brzini zagrevanja, pokazali da postoji povezanost ovih parametara, ali da se za određene staklaste sisteme ne može jednoznačno primeniti [25].

### 3. GERMANATNA STAKLA

Elementarni germanijum otkrio je 1886. godine nemački naučnik Klemens Vinkler (Clemens A. Winkler) [26]. Nalazi se u IV a grupi periodnog sistema elemenata i pripada prelaznim metalima. Najčešće se nalazi u oksidacionim stanjima +2 i +4, a koordinacioni broj (KB) u kristalnim polimorfnim oblicima je 4 ili 6 [27].

Danas se germanijum primenjuje u izradi optičkih vlakana (35%), u IC optici (30%), u polimerizacionoj katalizi (15%), u elektronici i izradi solarnih ćelija (15%), u metalurgiji i hemoterapiji [28]. Sa kiseonikom gradi amfoterne okside [29].

Germanijum (IV)-oksid ( $\text{GeO}_2$ ) je hemijski i strukturno sličan  $\text{SiO}_2$ , zbog toga i ne čudi činjenica da rastopi  $\text{GeO}_2$  mogu staklasto očvrnuti. Prvo germanatno staklo su 1926. godine sintetisali Denis (Dennis) i Laubengajer (Laubengayer). Germanijum (IV)-oksid je polimorfan. Može se naći u amorfnom obliku (staklast), kristalan tetragonalan (struktura rutila) i heksagonalan u  $\alpha$  modifikaciji (struktura kvarca) i  $\beta$  modifikaciji (struktura kalcedona) [30]. U tabeli 2 data su neka svojstva polimorfnih oblika ovog oksida.

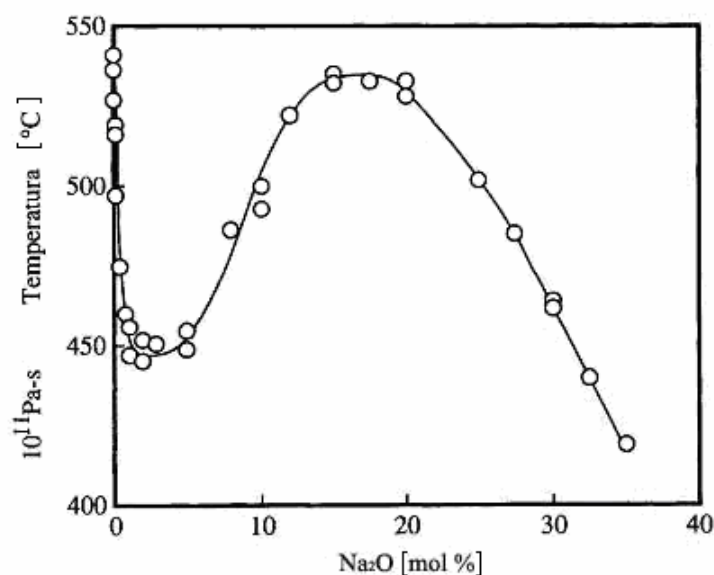
Najznačajnija fizička karakteristika  $\text{GeO}_2$  je visok indeks prelamanja za vidljivu svetlost (propušta IC svetlost) i nizak indeks optičke disperzije [31, 32]. Ovo ga čini pogodnim za izradu širokougaonih optičkih sočiva, primenu u mikroskopiji, teleskopiji i izradu optičkih vlakana. U elektronici legura Si-Ge postala je najznačajniji poluprovodnički materijal (proizvodnja mikro-čipova, računari, mobilni telefoni).  $\text{GeO}_2$  prilikom hlađenja očvršćava kao bistro staklo gustine  $\rho \approx 3,66 \text{ g/cm}^3$ . Ta vrednost bliska je vrednosti gustine kristalnog heksagonalnog  $\text{GeO}_2$  (tabela 2) i upućuje na to da je koordinacioni broj germanijuma u germanatnom staklu  $\text{KB}=4$ . Detaljna i sistematska ispitivanja germanatnih stakala su obavljena tek poslednjih decenija. Ipak, ima još dosta toga što treba saznati o ovim materijalima.

Tabela 2. Neka svojstva polimorfnih oblika  $\text{GeO}_2$  [30]

Polimorfni oblik $\text{GeO}_2$	Kristalni sistem	KB	Gustina $[\text{g/cm}^3]$	Temperatura topljenja $[\text{°C}]$
struktura $\alpha$ kvarca	heksagonalna	4	4,28	1049
struktura rutila	tetragonalna	6	6,28	1000
struktura kalcedona	heksagonalna	4	3,90	-
staklasta struktura	-	4	3,66	1116

### 3.1. Pojava germanatne anomalije

Viskoznost germanatnih stakala nalazi se između viskoznosti silikatnih i boratnih stakala. Nasuprot sličnosti u strukturi i svojstvima  $\text{SiO}_2$  i  $\text{GeO}_2$  stakala, svojstva alkalno-germanatnih stakala pokazuju izvesne specifičnosti u odnosu na alkalno-silikatna stakla. U silikatnim staklima sa porastom sadržaja alkalnog oksida dolazi do kidanja Si-O-Si veza, stvaranja nevezujućeg kiseonika i kontinualnih promena fizičkih veličina, koje ili rastu (provodljivost, indeks refrakcije) ili opadaju (temperatura transformacije, koeficijent termičkog širenja, viskoznost). Dodatak veoma malih količina alkalnih oksida ( $\text{M}'_2\text{O}$ ) u germanatna stakla dovodi do oštrog pada viskoznosti sa minimumom pri 1-2 mol%  $\text{M}'_2\text{O}$  (slika 5). Dalje povećanje sadržaja alkalnog oksida u staklu povećava viskoznost sa maksimumom na oko 15-20 mol% oksida, a daljim povećanjem sadržaja oksida viskoznost kontinualno opada [6]. Ovakvo neuobičajeno ponašanje objašnjava se tzv. germanatnom anomalijom, što ima za posledicu drugačije osobine germanatnih u odnosu na silikatna stakla [33]. Jedno od objašnjenja ove pojave bilo je zasnovano na pretpostavci da uvođenje alkalnog oksida u germanatna stakla ne dovodi do stvaranja nevezujućeg kiseonika (kidanja Ge-O-Ge veza), već do prelaska  $[\text{GeO}_4]$  tetraedara u oktaedre  $[\text{GeO}_6]^{2-}$  i formiranja dodatnih Ge-O-Ge veza, sa  $\text{KB}=6$ . Zbog odbijanja oktaedara njihova je količina u staklu ograničena [34, 35]. Daljim povećanjem sadržaja alkalnog oksida (>15%) u staklu dolazi do stvaranja nevezujućeg kiseonika i prelaska oktaedara u tetraedre.



Slika 5. Zavisnost temperature kojoj odgovara  $\eta = 10^{11}$  Pa·s od sadržaja  $\text{Na}_2\text{O}$  [6].

Drugo objašnjenje pojave germanatne anomalije pri uvođenju alkalnog oksida u rastop predložio je Henderson sa saradnicima na osnovu promene dužine Ge-O veze, tzv. model prstena [36]. Oni isključuju stvaranje  $[\text{GeO}_6]^{2-}$  oktaedara i smatraju da do promene u dužini veze dolazi usled promenene ugla između tetraedara. Manji ugao između tetraedara uslovljava dužu vezu.

Pri uvođenju alkalnog oksida dolazi do promene broja tetraedara u prstenu, nastanka prstena sa tri tetraedra i smanjenja ugla među tetraedrima. Pri određenoj količini alkalnog oksida (>15-20%) mreža postaje zasićena tročlanim prstenovima i daljim povećanjem sadržaja oksida dolazi do kidanja veze i formiranja nevezujućeg kiseonika.

Tačan model veze alkalno-germanatnih stakala za ovaj fenomen još nije pronađen [37, 38].

### 3.2. *Primena ispitivanih germanatnih stakala*

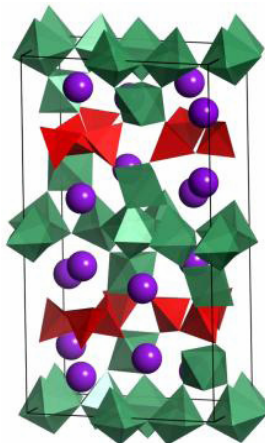
Germanatna stakla i staklokeramika su od industrijske važnosti [39-48]. Pitanja kristalizacije i rasta kristala igraju izraženu ulogu u materijalima u elektronici i optici. Interakcija svetlosti i materijala je od velikog praktičnog značaja (apsorpcija, rasejanje, interferencija svetlosti itd.). Elektronska i optička industrija rade sa materijalima koji imaju nelinearna optička svojstva, za optičku elektroniku, za pojačanje svetlosti, radi modulacije signala prema intenzitetu indeksa prelamanja. Germanatna stakla i staklokeramika sa  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nalazi primenu u optoelektronici [39, 40].

Staklokeramika sa feroelektričnim kristalnim fazama ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ) je od posebnog interesa za primenu zahvaljujući njenim dielektričnim i elektro-optičkim osobinama. Za elektro-optičke primene transparentna staklokeramika je neophodna. Ovakva staklokeramika dobija se kontrolisanom kristalizacijom stakla sa veličinom kristala manjom od 200 nm [40].

U slučaju kada se u germanatnim staklima nalazi i drugi graditelj mreže, fosfor, germanijum se nalazi u obliku  $[\text{GeO}_6]$  oktaedara, a fosfor u obliku  $[\text{PO}_4]$  tetraedra [41]. U ovoj strukturi  $[\text{PO}_4]$  tetraedri obezbeđuju kanal za difuziju npr.  $\text{Li}^+$  jona, omogućavajući ovoj staklokeramici provodne osobine reda  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  [42-45]. Pokretljivost  $\text{Li}^+$  u ovoj germanatnoj strukturi je 400 puta veća od dobro poznate silikatne strukture [46].

Ovakve strukture sa germanijumom se mogu koristiti kao elektrode za litijum jonske baterije [47, 48].

Na slici 6 prikazana je struktura elektrooptičke i feroelektrične, transparentne niobijum-germanatne faze  $\text{K}_{3,8}\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{20,4}$ .



Slika 6. Nanokristalna struktura u niobijum-germanatnom staklu faze  $K_{3,8}Nb_5Ge_3O_{20,4}$  (atomi kalijuma shematski su predstavljani ljubičasto,  $[GeO_4]$  tetraedri crveno i zeleno oktaedarske jedinice  $[NbO_6]$  [39]).

#### 4. FOSFATNA STAKLA

Fosfatna stakla kao biokompatibilna nalaze primenu u medicini, a njihove optičke osobine i provodna svojstva pružaju mogućnost primene i u elektronici. Amorfni litijum-fosfat nalazi primenu u baterijama kao čvrsti elektrolit [3, 42-45, 49-50]. Raznovrsna primena fosfatnih stakala povezana je sa njihovom strukturom na molekulskom nivou.

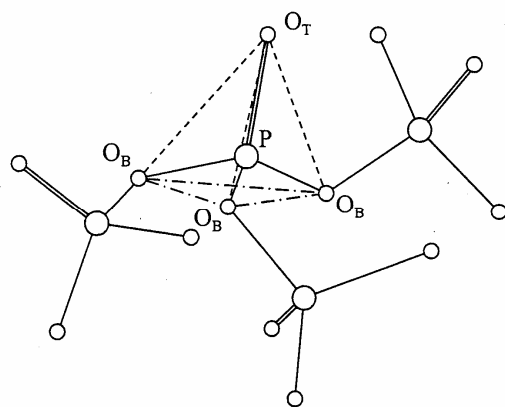
##### 4.1. *Struktura fosfatnih stakala*

Elementarni fosfor se nalazi u Va grupi periodnog sistema i pripada nemetalima. Zbog velike reaktivnosti ne nalazi se slobodan u prirodi. Sastavni je element nukleinskih kiselina i esencijalni element za sve ćelije.

Fosfor(V)-oksid ( $P_2O_5$ ) je neorgansko jedinjenje i predstavlja anhidrid fosforne kiseline. Spada u kisele okside i dobar je dehidracioni agens [51]. Čist kristalni  $P_2O_5$  ima tendenciju sublimacije, ali se može pod određenim uslovima prevesti u staklasto stanje, pri čemu se dobija fosfatno staklo visoke higroskopnosti.

Strukturna mreža fosfatnih stakala se formira međusobnim povezivanjem  $[PO_4]$  tetraedara preko tri roglja. Formiranje  $[PO_4]$  tetraedra kao stabilne strukturne jedinice odvija se putem  $sp^3$  hibridizacije orbitala fosfora ( $3s^23p^3$ ) u kome učestvuju četiri elektrona. Peti elektron zajedno sa 2p elektronima kiseonika učestvuje u formiranju jakih  $\pi$  - molekulskih orbitala (kiseonik vezan dvostrukom vezom) [50, 52].

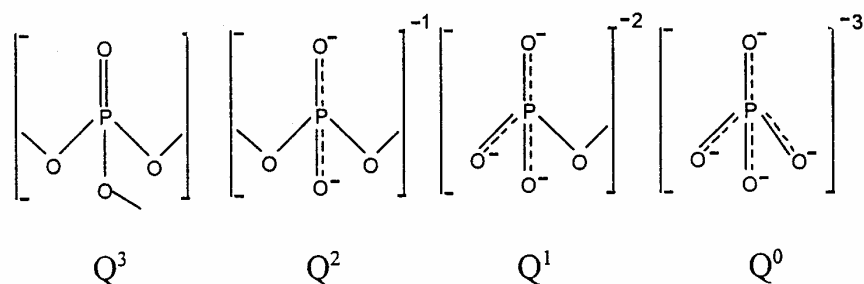
Shematski prikaz povezivanja  $[\text{PO}_4]$  tetraedara u strukturnu mrežu  $\text{P}_2\text{O}_5$  stakla dat je na slici 7 [52].



Slika 7. Shematski prikaz vezivanja  $[\text{PO}_4]$  tetraedra u strukturnoj mreži  $\text{P}_2\text{O}_5$  stakla ( $\text{O}_B$ - vezujući kiseonik;  $\text{O}_T$  – nevezujući kiseonik vezan dvostrukom vezom) [52].

Na slici 7 uočava se da se atom P vezuje sa tri atoma kiseonika  $\text{O}_B$  formirajući  $[\text{PO}_4]$  tetraedar koji se vezuje za susedni, pri čemu se obrazuju P-O-P veze. Četvrti atom kiseonika  $\text{O}_T$  vezuje se za P atom dvostrukom vezom ( $\text{P} = \text{O}$ ). Ova veza je kraća (0,143 nm) i jača ( $\pi$ - molekulske orbitale) od veze  $\text{O}_B - \text{P}$  (0,158 nm). Karakter ovih veza uzrok je formiranja specifične strukture fosfatnih stakala, čija se svojstva značajno razlikuju od svojstava silikatnih stakala, posebno kada je u pitanju kristalizaciono ponašanje.

Strukturne razlike kod fosfatnih stakala klasifikuju se korišćenjem  $Q^i$  terminologije, gde „i” označava broj vezujućih kiseonika po tetraedru (slika 8) [50].



Slika 8.  $Q^i$  strukturne jedinice u fosfatnom staklu [50].

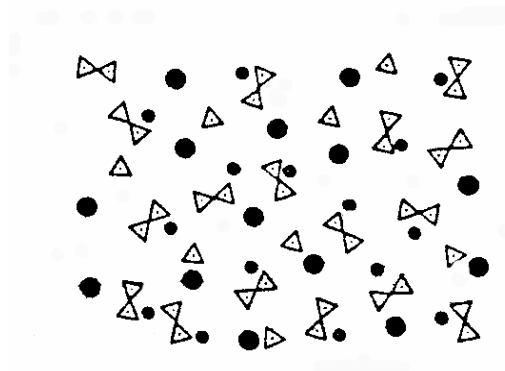
Na tip i broj strukturnih jedinica  $Q^i$  koje prevladavaju u nekom fosfatnom staklu odlučujući uticaj ima sastav. Zahariasen (Zachariasen) je označio staklasti  $\text{P}_2\text{O}_5$  kao tipičnog graditelja neuređene mreže stakla [53]. Čist staklasti  $\text{P}_2\text{O}_5$  ima strukturu neuređene trodimenzionalne



mreže koju formiraju  $Q^3$  grupe. Uvođenjem različitih metalnih oksida dolazi do promene strukture, pri čemu oksidi modifikatori dovode do kidanje P-O-P veza i depolimerizacije mreže stakla.

Sa povećanjem sadržaja oksida modifikatora u staklu depolimerizacija se povećava. Tako, kod dvokomponentnih sistema  $M'_2O(M''O)-P_2O_5$ , u zavisnosti od molskih odnosa oksida  $M'_2O (M''O)/P_2O_5 = x_0$ , razlikuju se sledeći tipovi fosfatnih stakala sa karakterističnom strukturom: ultrafosfatna, metafosfatna i polifosfatna stakla. Ultrafosfatna stakla su u oblasti sastava  $0 < x_0 < 0,5$  sa strukturom koju čine  $Q^2$  i  $Q^3$  grupe koje obrazuju trodimenzionalnu mrežu. Metafosfatna stakla imaju sastav  $x_0 = 0,5$  sa strukturom koja se sastoji iz  $Q^2$  grupa povezanih u obliku lanaca ili prstenova, koji se vezuju jonskim vezama (struktura odgovara strukturi organskih polimera). Polifosfatna stakla sastava  $x_0 > 0,5$  sa strukturom koju čine lanci  $Q^2$  na čijim se krajevima nalaze  $Q^1$  grupe. Dužina lanaca zavisi od molskog odnosa  $[O/P]$  i progresivno se smanjuje sa njegovim povećanjem.

Svojstva prikazanih stakala, saglasno njihovim strukturnim karakteristikama, značajno se razlikuju. Ultrafosfatna stakla, kao i čisto  $P_2O_5$  staklo odlikuju se izuzetno malom hemijskom postojanošću što im ograničava primenu. Metafosfatna stakla ne pokazuju tendenciju faznog razdvajanja što je potreban uslov za proces kontrolisane kristalizacije u postupcima dobijanja staklokeramičkih materijala. Nasuprot njima, polifosfatna stakla zbog specifične strukture pokazuju izrazitu tendenciju ka brzom strukturnom uređivanju - kristalizaciji. Osnovu strukture ovih stakala čine izolovane male grupe molekula i izolovani tetraedri, pa se analogno silikatnim „invertnim” staklima koja sadrže  $< 50$  mol%  $SiO_2$ , ova stakla takođe nazivaju invertna fosfatna stakla [3]. Hipotetički model strukture ovih stakala prikazan je na slici 9.



Slika 9. Hipotetički model strukture invertnog fosfatnog stakla  
(trouglovi -  $[PO_4]$ ; crni krugovi –  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ) [3].

## 5. KRISTALIZACIJA STAKLA

Fenomen kristalizacije (rastakljiivanja) je ključan za razumevanje i kontrolu nastanka stakla. Za svako staklo sposobnost ka kristalizaciji je različita i mora se eksperimentalno odrediti. Ovaj proces moguć je prilikom hlađenja rastopa neke supstance kao i prilikom zagrevanja stakla.

Osnovne postavke procesa kristalizacije dao je nemački fizikohemičar Taman (Tamann) 1925. godine, ispitujući kristalizaciju pothlađenih tečnosti uključujući i neke rastope neorganskih stakala. Proces kristalizacije može biti iniciran na površini (površinska kristalizacija) i/ili u samoj masi stakla (zapreminska kristalizacija), a može teći i nekontrolisano uz neželjenu promenu osobina stakla. Postupkom kontrolisane (katalizovane) kristalizacije, mogu se dobiti tehnološko visokovredni staklokeramički materijali. Većina stakala pokazuje tendenciju ka površinskoj kristalizaciji pri malim pothlađenjima sa značajnim brzinama rasta, što ima za posledicu kompletnu kristalizaciju već pri manjim pothlađenjima. Pojava centara kristalizacije vezana je za postojanje molekulske anizotropije u rastopu stakla koji se hladi [54]. Ako dolazi do stvaranja kristala u staklu njegove optičke osobine biće promenjene. U optičkim vlaknima to će presudno uticati na prelamanje svetlosti, odnosno prenos informacija.

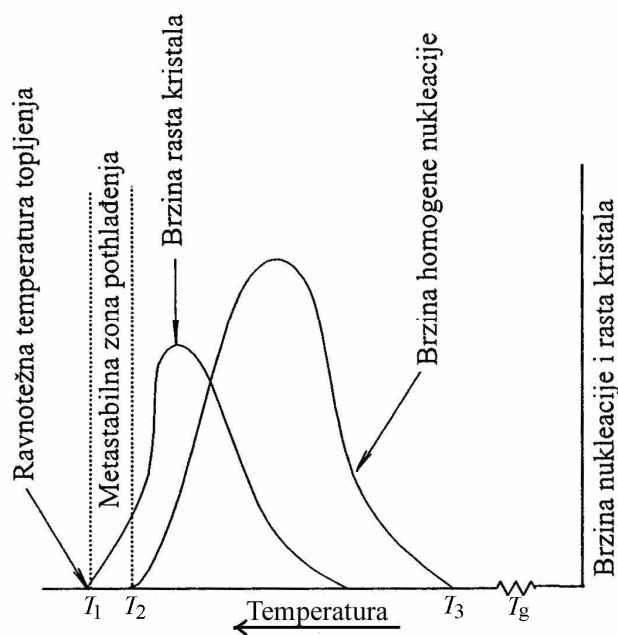
Proces kristalizacije određuju brzina obrazovanja nukleusa i brzina rasta kristala koji na različite načine zavise od temperature. Na slici 10, uočava se karakteristična temperaturna oblast ( $T_1-T_3$ ) u kojoj je kristalizacija rastopa moguća i rast kristala počinje na temperaturi topljenja ( $T_1$ ), gde je viskoznost rastopa  $\sim 10$  Pa·s, pri čemu u oblasti ( $T_1-T_2$ ) ne postoje uslovi za obrazovanje novih centara nukleacije već samo za rast već obrazovanih kristala. Nukleacija počinje na nižoj temperaturi ( $T_2$ ) uz rad koji je potrebno utrošiti za njen nastanak. U oblasti ispod temperature  $T_3$ , brzine nukleacije i rasta kristala su praktično jednake nuli, što je uslovljeno velikim vrednostima viskoznosti koja ometa difuziju molekula u rastopu. Temperatura  $T_g$ , karakteriše oblast transformacije (hlađenje i otpuštanje napona sa viskoznošću  $\geq 10^{12,2}$  Pa·s). Vrednost viskoznosti na ovim temperaturama ima veoma važnu ulogu, a brzina hlađenja određuje da li će doći do kristalizacije.

U početnoj fazi nukleacije dolazi do obrazovanja regiona većeg stepena urednosti (embriona), iz kojih se pod određenim uslovima (minimalna kritična veličina), mogu obrazovati veće čestice stabilne faze (nukleusi). Rast nukleusa u daljem toku kristalizacije

određen je pokretljivošću atoma u rastopu stakla. Nukleacija može biti homogena i heterogena i može se javiti u zapremini uzorka ili na njegovoj površini.

Kod homogene nukleacije pojava embriona vezuje se za postojanje lokalne fluktuacije strukture tečne faze, pri čemu sastav formiranih nukleusa odgovara sastavu kristalne faze koja raste u daljem toku kristalizacije. Homogena nukleacija se javlja pri većim pothlađenjima i po celoj zapremini uzorka jer je verovatnoća nastanka ista [55].

Kod heterogene nukleacije embrioni iz kojih se formiraju nukleusi mogu biti potpuno različitog sastava od kristalne faze koja se formira, a proces je katalizovan prisustvom stranih čestica.



Slika 10. Brzina homogene nukleacije i rasta kristala u viskoznoj tečnosti [6].

Ispitivanja kristalizacije različitih dvokomponentnih i višekomponentnih oksidnih, metalnih i organskih stakala su pokazala da i mehanizam rasta kristala može biti veoma složen [56]. Proces rasta kristala u rastopu stakla kontrolišu fenomeni transporta toplote, difuzija molekula i različite reakcije na granici faza.

Kinetiku procesa kristalizacije opisuje Kolmogorov - Džonson - Mel - Avrami (KJMA) kinetički model fazne transformacije u čvrstom stanju. Osim za izotemske uslove, ovaj model vrlo često se koristi i za razmatranje kristalizacije u neizotemskim uslovima. Jednačina (1), za uslov kada su brzina nukleacije  $I$  i brzina rasta kristala  $u$  nezavisne od vremena i za bilo koju morfologiju rasta, može se napisati u obliku [57-59]:

$$\chi_c(t) = 1 - \exp(-g \cdot I \cdot u^m \cdot t^n) \quad (5)$$

gde je  $n$  - Avrami parametar,  $n = m + 1$  za  $I \neq 0$ .

Za rast kristala koji je kontrolisan procesima na granici rastop/kristal,  $m$  može imati vrednosti 1, 2 ili 3 za slučaj jedno-, dvo- ili trodimenzionalnog rasta za konstantan broj nukleusa. Za rast kontrolisan difuzijom, gde  $u$  opada kao funkcija  $t^{-1/2}$ ,  $m$  ima vrednosti 1/2, 1 ili 3/2. Jednačina (5) se može prikazati i u obliku:

$$\chi_c(t) = 1 - \exp[-(k_e \cdot t)^n] \quad (6)$$

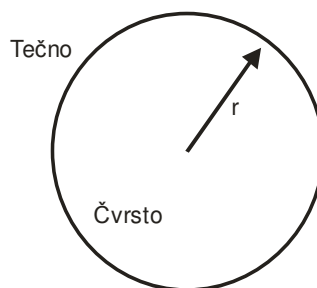
gde se  $k_e$  definiše kao ukupna efektivna brzina procesa kristalizacije koja je saglasno jednačini (6) proporcionalna proizvodu  $I \cdot u^m$ . Temperaturna zavisnost konstante  $k_e$  može se prikazati jednačinom [60]:

$$k_e = k_{e_0} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

gde je  $E_a$  ukupna energija aktivacije procesa kristalizacije. Ova zavisnost poznata je kao zavisnost Arenijusovog (Arrhenian) tipa i važi za  $k_e$  samo u slučaju ako su temperaturne zavisnosti brzine nukleacije ( $I$ ) i brzine rasta kristala ( $u$ ) takođe Arenijusove u širokom temperaturnom intervalu.

### 5.1. *Mehanizam i brzina nukleacije stakla*

Nukleacija nove faze u nekom sistemu počinje formiranjem na određenoj temperaturi nestabilnih embriona malih dimenzija, pri čemu se neki smanjuju, dok drugi mogu rasti do dimenzija (kritična veličina) koje dozvoljavaju formiranje stabilnih čestica (nukleusa). Dimenzije nukleusa koji se formiraju u zapremini matičnog sistema zavise od temperature  $T$  i vremena  $t$ , a dalja transformacija protiče putem rasta nove faze i formiranja zrna [61, 62]. Po klasičnoj teoriji nukleacije (KTN), sistem koji se razmatra je homogen, a embrioni koji nastaju su sfernog oblika (slika 11) i istog su sastava kao matična faza. Granica koja se formira između faza je oštra [63].



Slika 11. Shematski prikaz homogene nukleacije.

Fazna transformacija i formiranje fazne granice između nastale i matične faze dovodi do promene slobodne energije u sistemu. Na slici 12 prikazana je promena slobodne energije  $\Delta G_r$  u funkciji veličine poluprečnika nukleusa  $r$ . Kriva koja odgovara ukupnoj promeni slobodne energije  $\Delta G_r$  koja je posledica nastajanja nove faze  $\gamma$  poluprečnika  $r$  u matičnoj fazi  $\alpha$ , dostiže maksimum za određenu veličinu  $r$  i posle opada (slika 12). Ukupna promena slobodne energije može se prikazati jednačinom [64]:

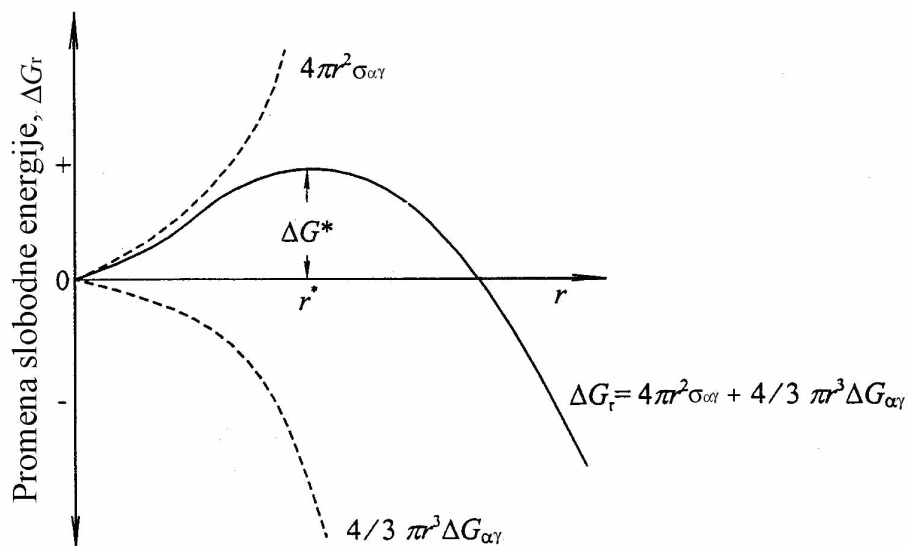
$$\Delta G_r = 4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma_{\alpha\gamma} + \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \Delta G_{\alpha\gamma} \quad (8)$$

gde je:  $\Delta G_{\alpha\gamma}$  - promena slobodne energije po jedinici zapremine nastale faze u procesu fazne transformacije;

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

$\sigma_{\alpha\gamma}$  - površinska energija granice faza  $\alpha/\gamma$ ;

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



Slika 12. Promena slobodne energija u procesu homogene nukleacije u funkciji poluprečnika nukleusa  $r$  [64].

Poluprečnik  $r$  pri kome kriva (slika 12) dostiže maksimum ( $\Delta G^*$ ) naziva se kritičnim i označava se sa  $r^*$ . Za vrednosti  $r > r^*$ , nastali embrioni su sposobni za dalji rast. Embrioni čiji je poluprečnik manji od kritičnog,  $r < r^*$ , se kontinualno stvaraju i rastvaraju pri čemu njihov broj u sistemu ostaje konstantan [65].

Kritični poluprečnik  $r^*$  dat je izrazom:

$$r^* = \frac{2\sigma_{\alpha\gamma}}{\Delta G_{\alpha\gamma}} \quad (9)$$

a maksimalna promena slobodne energije  $\Delta G^*$  za  $r = r^*$  jednaka je:

$$\Delta G^* = \frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma_{\alpha\gamma}^3}{3 \cdot (\Delta G_{\alpha\gamma})^2} \quad (10)$$

Praktično, vrednost  $\Delta G^*$  predstavlja termodinamičku barijeru za obrazovanje nove faze u sistemu ili rad nukleacije  $W^*$ .

Prema klasičnoj teoriji nukleacije (KTN), brzina nukleacije  $I$  je funkcija ravnotežne koncentracije nukleusa i brzine atomskog preuređivanja, tako da se za jednokomponentnu pothlađenu tečnost brzina nukleacije u stacioniranom stanju  $I$ , može prikazati u obliku [66]:

$$I = A_c \exp\left(-\left[\frac{W^* + \Delta G_D}{kT}\right]\right) \quad (11)$$

gde je:

$$W^* = \frac{16\pi \cdot V_m^2 \cdot \sigma^3}{3 \cdot \Delta G^2} \quad (12)$$

$$A_c = n_v kT / h;$$

$V_m$  - molarna zapremina kristalne faze;

$\sigma$  - površinska energija granice kristal/rastop;

$\Delta G$  - promena slobodne energije kristalizacije;

$k$  - Bolcmanova (Boltzmann) konstanta;

$T$  - temperatura;

$G_D$  - molarna slobodna energija aktivacije za prelaz atoma/molekula kroz granicu faze, tzv. kinetička barijera nukleacije;

$\Delta G_D$  predstavlja kinetičku barijeru procesa nukleacije i sa koeficijentom difuzije  $D$  povezana je relacijom:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right) \quad (13)$$

gde je  $D_0 = kT\lambda^2/h$ ;  $h$  - Plankova (Planck) konstanta;  $\lambda$  - rastojanje pri skoku atoma/molekula.

Koeficijent difuzije  $D$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) i viskoznost  $\eta$  (Pa·s) mogu se povezati preko Stoks - Ajnštajnovne (Stokes-Einstein) jednačine [67] :

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

Uvođenjem jednačina (13) i (14) u jednačinu (12) i sređivanjem dobija se jednačina za brzinu nukleacije u obliku:

$$I = \left[ \frac{A_{\text{ck}} \cdot T}{\eta} \right] \exp\left(-\frac{W^*}{kT}\right) \quad (15)$$

gde je konstanta  $A_{\text{ck}} = n_v k / 3\pi\lambda^3$ ;  $n_v$  - broj mesta homogene nukleacije (broj nukleusa) po jedinici zapremine.

Jednačine (12) i (15) pružaju mogućnost konstrukcije dijagrama koji prikazuje zavisnost  $\ln(I\eta/T)$  u funkciji  $(1/\Delta G^2 T)$  koja je pravolinijska, pa se shodno tome površinska energija  $\sigma$  može odrediti iz nagiba prave, a konstanta  $A_c$  iz odsečka.

Na osnovu određenih vrednosti  $\sigma$  i  $A_c$  mogu se izračunati vrednosti  $I$  koje odgovaraju različitim temperaturama. Za određivanje  $\Delta G$  (jed. 10), moraju biti dostupni termodinamički podaci za ispitivani sistem.

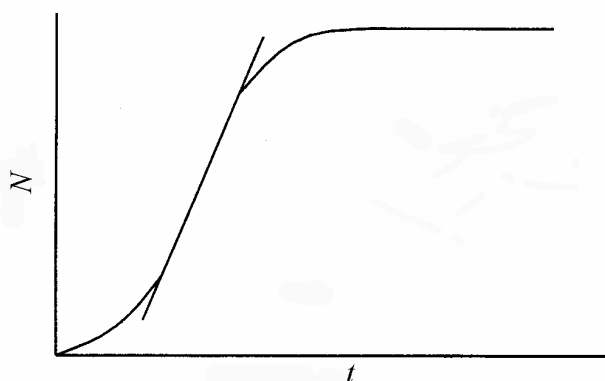
Može se usvojiti aproksimacija za  $\Delta G$ , koja važi za jednokomponentni sistem u idealnom slučaju kada je razlika toplotnih kapaciteta pothlađene tečnosti i kristala  $\Delta C_p = 0$  [57, 68]:

$$\Delta G = -\left(\frac{\Delta H_m}{T_m}\right) \cdot (T_m - T) \quad (16)$$

$T_m$  - temperatura topljenja kristala;  $\Delta H_m$  - entalpija topljenja kristala.

Ako je viskoznost rastopa mala, biće mala kinetička barijera za formiranje nukleusa i brzina homogene nukleacije će rasti sa opadanjem temperature. Međutim, viskoznost naglo raste sa opadanjem temperature, tako da termodinamička barijera za nukleaciju raste sa opadanjem temperature. Ovaj konflikt između termodinamičkih i kinetičkih uslova za nukleaciju dovodi do pojave maksimuma na temperaturnoj zavisnosti brzine nukleacije.

Jednačina (11) za brzinu homogene nukleacije po klasičnoj teoriji nukleacije odnosi se na stacionarne uslove, odnosno na linearni deo krive koja prikazuje promenu broja formiranih nukleusa po jedinici zapremine na konstantnoj temperaturi u funkciji vremena (slika 13) [69].



Slika 13. Broj nukleusa  $N$  po jedinici zapremine u funkciji vremena  $t$  za  $T = \text{const}$  [25].

Kod staklastih sistema, temperaturnoj oblasti nukleacije odgovaraju velike vrednosti viskoznosti, tako da je zbog malih brzina difuzije potrebno određeno vreme za uspostavljanje stacionarnih uslova. Male brzine difuzije naročito su izražene u blizini temperature transformacije stakla  $T_g$  gde su vrednosti viskoznosti velike, pa i nestacionarna nukleacija može biti značajno izražena [70-73]. Shodno tome, brzina nukleacije može se predstaviti u obliku:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad (17)$$

gde je:  $I(t)$  - brzina nukleacije u vremenu  $t$  (nestacionarna brzina nukleacije);

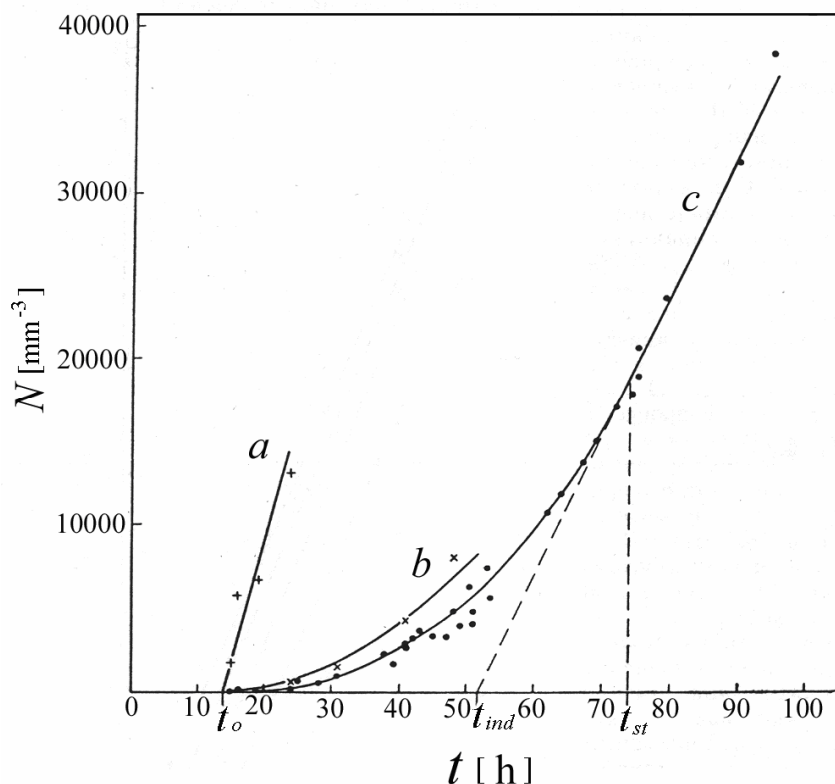
$I_0$  - stacionarna brzina nukleacije;

$\tau$  - prelazno vreme (vreme potrebno za uspostavljanje stacionarne brzine nukleacije);  $t$  - vreme



Za izračunavanje prelaznog vremena  $\tau$  se koristi Zeldovič-Frenkelova (Zeldovich-Frenkel) jednačina koju je rešio Kaščiev (Kashchiev) [74].

Zavisnost broja nukleusa  $N$  od vremena  $t$  za nestacionarne uslove nukleacije prikazana je na slici 14. Krive a, b i c odgovaraju različitim temperaturama  $T$  nukleacije stakla [75].



Slika 14. Odnos  $N-t$  pri nestacionarnim 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 nukleacije [75].

Na vremenskoj osi  $t$  (slika 14), označena su tri karakteristična vremena kao  $t_0$ ,  $t_{ind}$  i  $t_{st}$ . Vreme  $t_0$  odgovara vremenu za koje uzorak stakla može da se zagreva bez pojave nukleusa,  $t_{ind}$  dato je kao presek tangente krive i vremenske ose, predstavlja vreme indukcije, a  $t_{st}$  označava vreme posle koga brzina nukleacije postaje konstanta. Vreme indukcije  $t_{ind}$  se određuje eksperimentalno, a veza između  $t_{ind}$  i  $\tau$  je dato jednačinom:

$$t_{ind} = \frac{\pi^2}{6} \cdot \tau \quad (18)$$

Za neko vreme  $t \gg t_{\text{ind}}$ , ukupan broj stvorenih nukleusa  $N$  može se prikazati kao:

$$N = I_0 \left( t - \frac{\pi^2}{6} \cdot \tau \right) \quad (19)$$

Dugo prelazno vreme  $\tau$  vrlo često predstavlja ograničavajući faktor pri eksperimentalnim ispitivanjima homogene nukleacije. U temperaturnoj oblasti eksperimentalnog određivanja nukleacije ova vremena ne trebaju da budu duga. Takođe brzina rasta kristala u određenom temperaturnom intervalu mora biti dovoljno velika da omogući rast nukleusa do dimenzija koje se mogu detektovati. Stacionarna brzina homogene nukleacije takođe mora biti dovoljno velika ( $> 10^3 \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ) da bi se u datom vremenu formirao dovoljan broj nukleusa.

Osnovne teorijske postavke (KTN) mogu se primeniti i na razmatranje heterogene nukleacije stakla. U slučaju heterogene nukleacije (površinske ili zapreminske), uticaj prisutne heterogene faze na brzinu nukleacije može se izraziti preko veličine kontaktnog ugla  $\theta$ , odnosno brzina heterogene nukleacije  $I(\text{he})$  može se prikazati jednačinom [76, 77]:

$$I(\text{he}) = A_{\text{c}(\text{he})} \exp \left[ - \frac{\Delta G_{\text{r}(\text{he})}^* \cdot f(\theta)}{kT} \right] \quad (20)$$

gde je:  $A_{\text{c}(\text{he})}$  - konstanta;  $\Delta G_{\text{r}(\text{he})}^*$  - promena slobodne energije pri heterogenoj nukleaciji;  $\theta$  - kontaktni ugao između faza.

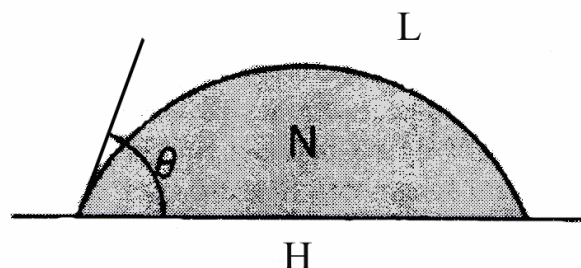
Ukoliko nukleus koji se formira na heterogenoj klici ima oblik sferoidne kape, član  $f(\theta)$  se može prikazati jednačinom:

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta) \cdot (1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (21)$$

$$\text{gde je: } \cos \theta = \frac{\sigma_{\text{NH}} - \sigma_{\text{HL}}}{\sigma_{\text{NL}}} \quad (22)$$

-  $\sigma_{\text{NH}}$  - 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.

Shematski prikaz kontaktnog ugla  $\theta$  između faza u staklastom sistemu dat je na slici 15.



Slika 15. Shematski prikaz kontaktnog ugla između faza u staklastom sistemu: H - heterogena faza, N - nukleus; L - tečna faza [5].

Prisustvo heterogenih centara nukleacije osim efekta smanjenja slobodne energije  $\Delta G_r^*$ , utiče takođe i na smanjenje prelaznog vremena  $\tau_{(he)}$ , koje je funkcija kontaktnog ugla  $\theta$  (slika 15), favorizujući nukleaciju.

Detaljna ispitivanja nukleacionog ponašanja organskih i neorganskih materijala koji obrazuju stakla su pokazala da veličina kontaktnog ugla  $\theta$  ima veći uticaj na brzinu nukleacije nego velika promena koncentracije centara heterogene nukleacije.

## 5.2. Mehanizam i brzina rasta kristala u staklu

Rast kristala kontrolišu ili procesi na formiranoj faznoj granici ili difuzija u rastopu. U procesu kristalizacije stabilni nukleusi nastavljaju da rastu. Kristalizacija se naziva polimorfnom ako su kristali koji rastu istog sastava kao i rastop. U slučaju da su sastavi rastopa i kristala različiti, kristalizacija se označava kao primarna. Uopšteno govoreći kod polimorfne kristalizacije brzinu rasta kontrolišu reakcije na graničnoj površini, za razliku od primarne kristalizacije gde je to brzina difuzije.

U opštem slučaju, pri velikom pothlađenju ispod temperature topljenja brzina rasta kristala može se prikazati jednačinom [78]:

$$u = f \cdot \lambda \cdot v \left[ \exp\left(-\frac{\Delta G'_D}{kT}\right) \right] \quad (23)$$

gde je :  $f$  - udeo mesta pogodnih za rast kristala;

$v$  - frekvencija vibracije atoma ( $v = kT/h$ );

$\lambda$  - 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);

Postoje tri standardna modela koji opisuju procese rasta kristala: normalni rast, rast zavojnom dislokacijom i rast površinskom nukleacijom. Za  $f = 1$ , jednačina (23) odgovara modelu *normalnog rasta* koji podrazumeva postojanje granice kristal-rastop koja nije „glatka” posmatrano na atomskom nivou, pri čemu na takvoj površini mora postojati veliki broj aktivnih položaja pogodnih za atomsko pregrupisanje [79].

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  $f$  (jednačina 23) je funkcija pothlađenja (linearno raste sa pothlađenjem) i može se izraziti u obliku [80]:

$$f = \frac{\lambda \cdot \Delta H \cdot \Delta T}{4\pi \cdot \sigma \cdot V_m \cdot T_m} \quad (24)$$

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

odnosno kao:

$$f \approx \frac{\Delta T}{2\pi \cdot T_m} = \frac{1 - T_r}{2\pi} \quad (25)$$

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

Temperaturna zavisnost brzine rasta kristala ima određenu sličnost sa brzinom nukleacije. Osnovna razlika je u odsustvu metastabilne zone pothlađenja pri rastu kristala. Rast kristala može se desiti pri bilo kojoj temperaturi koja je niža od  $T_m$  dok god 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. Ako je viskoznost mala, brzina rasta ima tendenciju da bude velika i određena je termodinamičkim parametrima. Ako temperatura opada, viskoznost ima tendenciju brzog rasta i dolazi do zaustavljanja rasta kristala.

Rezultujuća zavisnost rasta kristala u zavisnosti od temperature imaće maksimum i težiće nuli pri nižim temperaturama.

Za rast kristala mehanizmom površinske nukleacije (rast dvodimenzionalnih nukleusa na graničnoj površini), brzina se može izraziti u obliku [14]:

$$u = D_c \exp\left[-\frac{c}{T \cdot \Delta T}\right] \quad (26)$$

gde su  $D_c$ , i  $c$  - konstante.

Po ovom modelu brzina rasta kristala menja se eksponencijalno sa pothlađenjem, tako da se za male vrednosti pothlađenja može zanemariti.

Osnovna veličina koja definiše morfologiju granične površine je entropija topljenja  $\Delta S_m$ . Smatra se da je promena entropije velika ako je  $\Delta S_m > 4R$ . Tada se rast kristala odvija na „glatkoj” granici. Ako je entropija topljenja  $\Delta S_m < 2R$ , promena nije velika i granica nije „glatka” na atomskom nivou [65]. Uopšteno govoreći, za većinu staklastih sistema karakteristična je velika promena entropije pri kristalizaciji, a samim tim i morfologija granične površine koja je „glatka” na atomskom nivou. Odstupanje od navedenog pravila utvrđeno je kod metalnih stakala, kao i kod rastopa  $\text{SiO}_2$  i  $\text{GeO}_2$ .

U slučaju da se u rastopu stakla odvija rast kristala koji nisu istog sastava kao rastop, proces kristalizacije je kontrolisan difuzijom. Napredovanje granice kristal-rastop direktno zavisi od brzine difuzije jona iz rastopa ka granici, odnosno brzina rasta zavisi od veličine promene difuzionog fluksa jona na granici, koji je definisan Fikovim (Fick) zakonom difuzije u obliku [81]:

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_m}{\partial^2 r_c} \quad (27)$$

gde je  $c_m(r, t)$  - molaritet;  $D$  - koeficijent difuzije;  $r_c$  - rastojanje od centra kristalizacije.

Za dendritski tip rasta (rast kristala grananjem) brzina  $u_D$  se može prikazati jednačinom:

$$u_D = \frac{D}{r} \cdot \frac{C_b - C_s(r_k)}{1 - C_s(r_k)} \quad (28)$$

gde je:  $r_k$  - poluprečnik krivine vrha dendrita;  $C_s(r_k)$  - sastav rastopa na granici rastop/kristal;  $C_b$  - sastav rastopa.

Za analizu kinetike procesa kristalizacije, koji uključuje rast kontrolisan difuzijom može se primeniti i KJMA jednačina (jed. 6), gde se zapreminski udeo nastalog kristala  $\chi_c(t)$  za trodimenzionalni rast može prikazati u obliku [81, 82]:

$$\chi_c(t) = \frac{4\pi}{3} (D \cdot t)^{3/2} \cdot \alpha_3^3 \quad (29)$$

gde je  $\alpha_3$  – temperaturno zavisna bezdimenziona funkcija koncentracije za trodimenzionalan rast kristala.

Dvostrukim logaritmovanjem jednačine (5) dobija se jednačina:

$$\ln[-\ln(1 - \chi_c)] = \ln k + n \ln t \quad (30)$$

koja je pogodna za analizu podataka dobijenih u eksperimentima kristalizacije i određivanje Avrami parametra  $n$ . Ukoliko postoji linearna zavisnost onda se iz nagiba prave određuje  $n$ . Vrednosti ovog parametra za različite uslove nukleacije i rasta kristala date su u tabeli 3.

Tabela 3. Vrednosti  $n$  za različite uslove nukleacije i rasta kristala [81]

Rast kristala	Rast kristala kontrolisan	
	Difuzijom	Reakcijama na faznoj granici
Konstantna brzina nukleacije		
3- dimenzioni rast	5/2	4
2- dimenzioni rast	3/2	3
1- dimenzioni rast	1/2	2
Konstantan broj nukleusa		
3- dimenzioni rast	3/2	3
2- dimenzioni rast	2/2	2
1- dimenzioni rast	1/2	1
Površinska nukleacija	1/2	1

## 6. METODE ISPITIVANJA KRISTALIZACIONIH OSOBINA STAKLA

Ispitivanja kristalizacionog ponašanja stakla zbog složenog fenomena zahtevaju korišćenje različitih eksperimentalnih tehnika kristalizacije i metoda za analizu procesa. Eksperimenti kristalizacije mogu se izvoditi u izotermkim i neizotermkim uslovima, pri čemu kompletna ispitivanja kristalizacionog ponašanja treba da uključe: određivanje mehanizma kristalizacije, određivanje kinetike procesa nukleacije i rasta kristala, određivanje faznog sastava kristalnog stakla, određivanje mikrostrukture i morfologije rasta kristala.

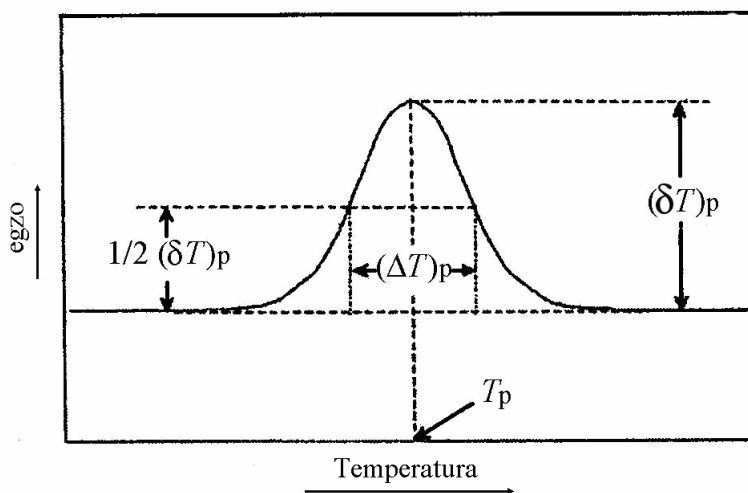
### 6.1. Izotemska kristalizacija stakla

Za ispitivanje kristalizacije stakla u izotermkim uslovima uzorci se zagrevaju na konstantnim temperaturama u odabranom vremenskom intervalu, a zatim analiziraju korišćenjem optičke mikroskopije, XRD, SEM. Eksperimenti se mogu izvoditi u režimu jednostepene ili dvostepene toplotne obrade. Za određivanje brzine nukleacije  $I_{exp}$  i njene temperaturne zavisnosti, nukleacija uzoraka se izvodi na različitim temperaturama  $T_n$  i pri različitim vremenima toplotne obrade  $t_n$ . Jednostepena toplotna obrada se koristi kada je brzina rasta značajna na temperaturi nukleacije. Na temperaturi nukleacije, kristali porastu dovoljno da se mogu uočiti mikroskopom. Zbog toga se brzine rasta i nukleacije mogu odrediti na istoj temperaturi. Iz zavisnosti broja nukleusa  $N_V$  od vremena toplotne obrade na  $T_n$  se određuje brzina nukleacije  $I(t)$ , a iz zavisnosti dimenzija kristala  $d_{sr}$  od vremena toplotne obrade na  $T_n$  se određuje brzina rasta kristala  $u(t)$ . Ponavljanjem postupka na različitim temperaturama dobija se temperaturna zavisnost brzine nukleacije i rasta kristala. Ovom eksperimentalnom tehnikom određene su brzine nukleacije na različitim temperaturama za različite sisteme stakla koje iznose od  $10\text{-}10^{17}$  ( $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ) [56]. Temperaturna zavisnost brzine nukleacije i brzine rasta kristala ima karakterističan oblik „zvona”. Dvostepena toplotna obrada se sastoji u zagrevanju stakla na nižoj temperaturi-temperaturi nukleacije  $T_n$ , da bi se obrazovali nukleusi, a zatim se staklo velikom brzinom zagreva do temperature rasta kristala  $T_G$ , na kojoj se drži određeno vreme u toku koga nukleusi porastu do veličina koje se mogu uočiti mikroskopom. Sa snimka se određuje broj kristala prisutnih u jedinici zapremine, kao i njihov srednji prečnik. Ova metoda se primenjuje kada se krive nukleacije i rasta kristala zanemarljivo preklapaju.

## 6.2. Neizotemska kristalizacija stakla

Prilikom neizotermičkih ispitivanja uzorci se zagrevaju u uređajima za diferencijalno-termijsku analizu (DTA) ili diferencijalnu skening kalorimetriju (DSC). Teorijska osnova za interpretaciju podataka dobijenih korišćenjem neizotermičkih metoda kristalizacije stakla izvedena je iz kinetičkog modela fazne transformacije i KJMA jednačine koji daje vezu između promene zapreminskog udela kristalne faze sa vremenom u zavisnosti od brzine nukleacije i rasta kristala.

Na osnovu analize rezultata određuje se energija aktivacije  $E_a$  rasta kristala, brzina nukleacije i brzina rasta kristala. Takođe preko parametara merenja moguće je odrediti i mehanizam kristalizacije (površinski ili zapreminski) za ispitivano staklo. Na slici 16, prikazan je DTA dijagram kristalizacionog egzotermnog efekta kod stakla. Karakteristični parametri su: visina pika  $(\delta T)_p$ , temperatura maksimuma pika  $T_p$  i širina egzotermnog efekta na polovini visine pika  $(\Delta T)_p$ .



Slika 16. Shematski prikaz DTA kristalizacionog pika sa parametrima za analizu [83].

Energija aktivacije za proces kristalizacije stakla može se odrediti iz DTA merenja uz uslov da su temperature maksimalne brzine nukleacije znatno niže od temperatura rasta (konstantan broj nukleusa pri zagrevanju). Pri tome se za određivanje energije potrebne za rast kristala najčešće koristi Kisindžerova (Kissinger) jednačina [84]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \text{const} \quad (31)$$

gde je  $T_p$  – temperatura koja odgovara DTA/DSC egzo maksimumu,



$E_a$  – energija potrebna za rast kristala,  $\beta$  – brzina zagrevanja.

Za slučaj kontinualne promene broja nukleusa pri zagrevanju Matusita (Matusita) i Saka (Saka) predlažu sledeću jednačinu [85-87]:

$$\ln\left(\frac{\beta^n}{T_p^2}\right) = -m \frac{E_a}{RT_p} + \text{const} \quad (32)$$

Dijagram  $\ln(\beta^n/T_p^2)$  u funkciji  $1/T_p$  daje pravu liniju iz čijeg nagiba se određuje energija aktivacije procesa kristalizacije stakla. U jednačini (32) pojavljuje se Avrami parametar  $n$  i veličina  $m$ . Za slučaj površinske kristalizacije važi da je  $n = m = 1$  (tabela 3). Samo u slučaju  $m = n$  jednačina postaje identična Kisindžerovoj jednačini. Vrednosti  $n$  i  $m$ , kao i njihovi odnosi, dati su tabeli 4.

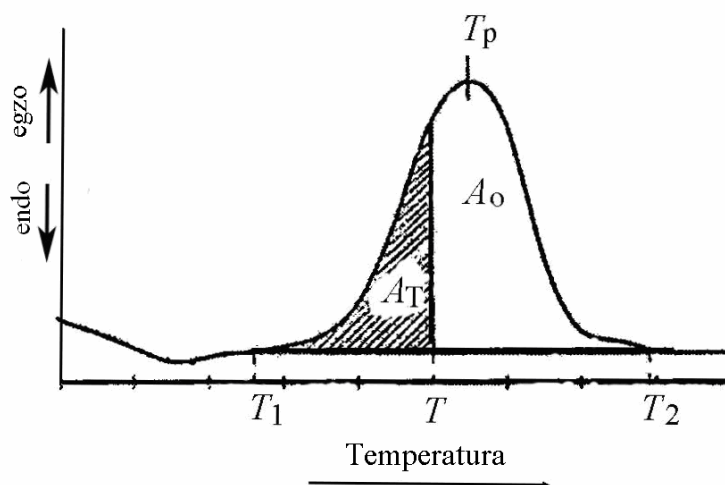
Tabela 4. Vrednosti parametra  $n$  i  $m$  za različite uslove nukleacije i rasta kristala [88]

rast kristala	$n$	$m$	$m/n$
Broj nukleusa proporcionalan $\beta^{-1}$			
3 dimenzionalni rast	5/2	3/2	3/5
2 dimenzionalni rast	4/2	2/2	1/2 ( $m=n-1$ )
1 dimenzionalni rast	3/2	1/2	1/3
Konstantan broj nukleusa			
3 dimenzionalni rast	3/2	3/2	1
2 dimenzionalni rast	2/2	2/2	1 ( $m=n$ )
1 dimenzionalni rast	1/2	1/2	1
Površinska nukleacija	1/2	1/2	1 ( $m=n$ )
Broj nukleusa proporcionalan $\beta$			
3 dimenzionalni rast	1/2	3/2	3
2 dimenzionalni rast	0	2/2	- ( $m=n+1$ )
1 dimenzionalni rast	-1/2	1/2	-1

Energija aktivacije kristalizacije  $E_a$ , može se odrediti i pri samo jednoj brzini zagrevanja uzorka  $\beta = \text{const}$ , korišćenjem jednačine [89]:

$$\ln[-\ln(1-\chi_c)] = -m \frac{E_a}{RT} + \text{const} \quad (33)$$

Zapreminski udeo kristalne faze  $\chi_c$  određuje se analizom površine DTA/DSC kristalizacionog egzo efekta kao  $\chi_c = A_T / A_o$ , gde je  $A_o$  ukupna površina pika (između temperature početka i kraja kristalizacije), a  $A_T$  je deo ukupne površine koja odgovara izabranoj temperaturi  $T$  (temperatura između početka i kraja kristalizacije) (slika 17) [84]. Saglasno jednačini (33),  $E_a$  se određuje iz nagiba zavisnosti  $\ln[-\ln(1-\chi_c)]$  od  $1/T$ .



Slika 17. Metoda za određivanje zapreminskog udela kristalne faze  $\chi_c$   
(DTA kristalizacioni pik  $T_p$ ) [84].

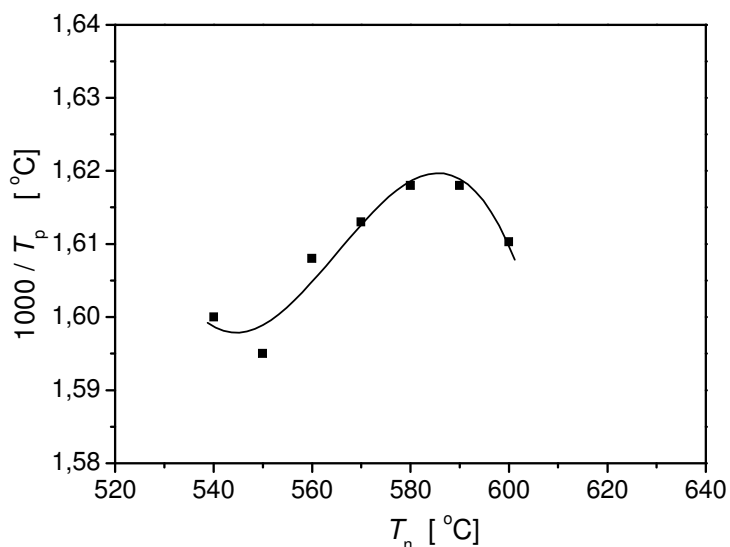
Energije aktivacije eksperimentalno određene korišćenjem prikazanih metoda mogu imati različite vrednosti za različite staklaste sisteme. Za većinu oksidnih sistema,  $E_a \geq 20 RT_p$  [59].

Temperaturna oblast nukleacije i temperatura maksimalne brzine nukleacije u staklu određuju se analizom promena parametara DTA kristalizacionog pika,  $T_p$  i  $(\delta T)_p$  (slika 17) u zavisnosti od temperature nukleacije  $T_n$ .

Procedura uključuje nukleaciju uzorka stakla na izabranoj temperaturi nukleacije  $T_n$  u toku vremena  $t_n$  (izotermno zagrevanje), a zatim se uzorak neizotermno zagreva određenom brzinom  $\beta$  (npr.  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) i prati promena egzotermnog maksimuma na DTA.

Postupak se ponavlja za različite temperature  $T_n$ , pri čemu se vreme tokom izotermnog zagrevanja  $t_n$  i brzina zagrevanja  $\beta$  ne menjaju.

Merenja se izvode sa uzorcima iste mase i granulometrijskog sastava stakla [60, 84, 90]. Uspostavljanjem zavisnosti  $1/T_p$  u funkciji  $T_n$  ili  $(\delta T)_p - T_n$  dobijaju se krive koje prikazuju temperaturnu zavisnost brzine nukleacije pri izotermnoj kristalizaciji (slike 18 i 19). Na slikama 18 i 19 prikazane su eksperimentalno dobijene krive za trokomponentno germanatno staklo  $K_2O \cdot TiO_2 \cdot 3GeO_2$  granulacije 0,5 - 0,6 mm koje je toplotno tretirano u temperaturnoj oblasti od 520 do 640 °C u toku vremena  $t_n = 5$  min.



Slika 18. Zavisnost  $1/T_p$  od  $T_n$  za  $K_2O \cdot TiO_2 \cdot 3GeO_2$  staklo [91].

Zavisnost  $1/T_p$  u funkciji  $T_n$ , izvedena je iz jednačine koju je predložio Marota (Marotta) [92]:

$$\ln N = \ln \beta + \frac{E_a}{RT_p} + \text{const} \quad (34)$$

gde je :  $N$  - ukupan broj nukleusa po jedinici zapremine;  $\beta$  - brzina zagrevanja;

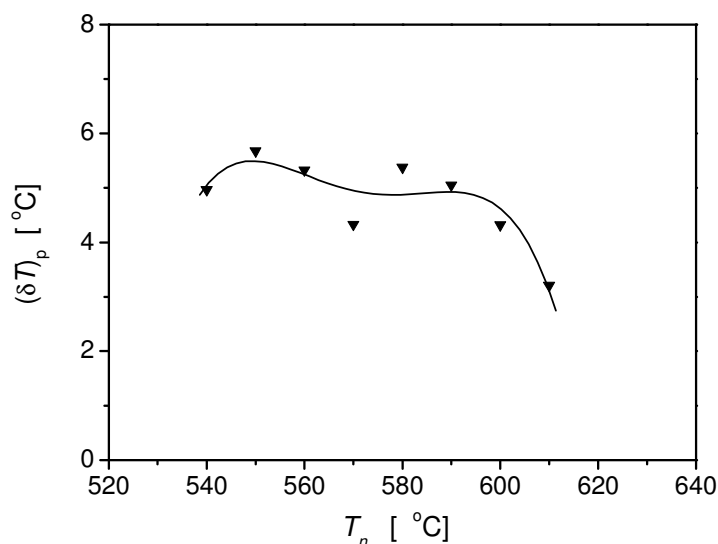
$E_a$  - energija aktivacije kristalizacije;

Ukupan broj nukleusa po jedinici zapremine  $N$  jednak je [21]:

$$N = N_S + N_B + N_H \quad (35)$$

gde su :  $N_S$  - broj površinskih nukleusa;  $N_B$  - broj zapreminskih nukleusa formirani tokom DTA eksperimenta;

$N_H$  - broj zapreminskih nukleusa formiranih tokom prethodnog toplotnog tretmana na temperaturi nukleacije  $T_n$ .



Slika 19. Zavisnost  $(\delta T)_p$  od  $T_n$  za  $K_2O \cdot TiO_2 \cdot 3GeO_2$  staklo [91].

Vrednost  $N_S$  je proporcionalna specifičnoj površini uzorka (upotrebom uzorka iste granulacije u svim eksperimentima granulacije  $N_S = \text{const}$  ili  $N_S \rightarrow 0$ ), a  $N_B$  recipročnoj vrednosti brzine zagrevanja  $\beta$ . Ako se primene iste, brzine zagrevanja,  $N_B$  ima istu vrednost za sve temperature nukleacije. Ukupan broj nukleusa po jedinici zapremine tada je jednak  $N = N_0 + N_H$ , gde je  $N_0 = N_S + N_B = \text{const}$ , shodno tome jednačina (34) ima oblik:

$$\ln(N_0 + N_H) = \frac{c_1}{T_p} + c_2 \quad c_1 \text{ i } c_2 = \text{const} \quad (36)$$

Visina kristalizacionog egzotermnog pika proporcionalna je broju nukleusa po jedinici zapremine [93], tako da se za određivanje temperaturne oblasti nukleacije i temperature maksimalne brzine nukleacije u staklu, može primeniti i odnos  $(\delta T)_p$  u funkciji  $T_n$  [60, 84, 93]. Prikazane zavisnosti izvedene su pod pretpostavkom da je temperaturna zavisnost konstante brzine kristalizacije  $k(T)$  Arenijusovog tipa (jed. 7), što uopšteno govoreći nije slučaj.

Analize DTA/DSC krivih različitih stakala su pokazale da zavisnost  $1/T_p - T_n$  pokazuje daleko veće slaganje sa krivom brzine nukleacije dobijene izoternskom metodom, nego kriva koja prikazuje zavisnost  $(\delta T)_p - T_n$ .

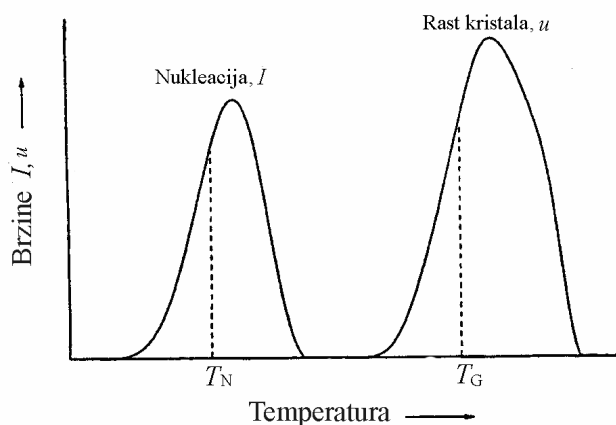
Kriva  $(\delta T)_p - T_n$  može da ukaže da temperaturne zavisnosti brzine nukleacije  $I(T)$  i brzine rasta kristala  $u(T)$ , nisu razdvojene [94].

Metodu za određivanje brzine nukleacije ( $I$ ) i brzine rasta kristala ( $u$ ) predložilo je više istraživača. Prednosti ove metode su manja količina uzorka, brzina i nedostatak potrebe za pripremom uzorka [95-98].

Eksperimentalna procedura koja se koristi za određivanje  $I$  i  $u$  prikazana je shematski na slici 20. Procedura merenja podrazumeva nukleaciju i kristalizaciju praškastog uzorka stakla u DTA uređaju, hlađenje, a zatim ponovno zagrevanje konstantnom brzinom ( $\beta \geq 10$  °C/min). Uz potreban uslov da se krive  $I$  i  $u$  ne preklapaju (slika 20), zapreminski udeo kristalne faze  $\chi_c$  nastale posle toplotnog tretmana uzorka stakla na temperaturi nukleacije  $T_n$  u vremenu  $t_n$  i rasta kristala na temperaturi kristalizacije  $T_G$  u vremenu  $t_G$ , može se predstaviti u obliku:

$$\chi_c = \frac{\pi}{3} \cdot (I \cdot t_n + N_q) \cdot (u \cdot t_G)^3 \quad (37)$$

gde je:  $I \cdot t_n + N_q$  - ukupan broj nukleusa u uzorku;  $N_q$  - početni broj nukleusa koji je prisutan u staklu.



Slika 20. Shema eksperimentalne procedure za određivanje  $I$  i  $u$  stakla metodom DTA [95].

Saglasno jednačini (37), ukupan broj nukleusa ( $I \cdot t_n + N_q$ ) može se odrediti iz dva DTA merenja, pa tako za uzorke jednakih masa ( $m_{g1} = m_{g2}$ ), prethodno nukleisane na temperaturi  $T_n$  u vremenu  $t_n$ , a zatim tretirane na temperaturi rasta kristala  $T_G$  u vremenu  $t_{G1}$  i  $t_{G2}$ , ukupan broj nukleusa jednak je:

$$I \cdot t_n + N_q = \frac{3 \cdot (A_1 - A_2)}{\pi \cdot u^3 \cdot (A_1 \cdot t_{G2}^3 - A_2 \cdot t_{G1}^3)} \quad (38)$$

gde su:  $A_1$  i  $A_2$  - površine DTA kristalizacionih pikova;  $u$  - brzina rasta kristala određena na  $T_G$ . Ponavljanjem postupka, odnosno prethodnim nukleisanjem uzoraka na  $T_n$  u različitom vremenu  $t_n$ , može se dobiti set linearno zavisnih veličina ( $I \cdot t_n + N_q$ ) u funkciji  $t_n$ , što

omogućava određivanje stacionirane brzine nukleacije  $I_0$  iz nagiba prave. Stacionarna brzina nukleacije  $I_0$  se uspostavlja tek posle određenog vremena (indukciono vreme  $t_{ind}$ ), pa se za  $t_n \ll t_{ind}$ , ukupan broj nukleusa ( $I \cdot t_n + N_q$ ) može aproksimirati sa  $N_q$ . Saglasno jednačini (37) i uz ekperimentalni uslov  $I \cdot t_n = 0$ ,  $N_q$  se takođe može odrediti iz dva uzastopna DTA merenja primenjujući samo toplotnu obradu na  $T_G$  za  $t_{G1}$  i  $t_{G2}$ . Za određeno  $N_q$ , brzina rasta kristala  $u_T$  može se odrediti iz jednačine:

$$u_T = \left[ \frac{3 \cdot (A_1 - A_2)}{\pi \cdot N_q \cdot (A_1 \cdot t_{G2}^3 - A_2 \cdot t_{G1}^3)} \right]^{1/3} \quad (39)$$

Prikazana metoda testirana je na  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  staklu, a dobijeni rezultati pokazali su dobro slaganje sa rezultatima dobijenim korišćenjem konvencionalne izotermne metode [95].

U slučaju da se temperaturne oblasti brzine nukleacije i brzine rasta preklapaju, osim  $N_q$  potrebno je odrediti i brzinu nukleacije  $I_G$  na temperaturi rasta  $T_G$  za poznatu vrednost brzine rasta  $u_G$  (određena izotermno). Za ovaj slučaj brzina rasta  $u_T$  na nekoj temperaturi  $T$ , može se odrediti iz jednačine [95]:

$$u_T = \left[ \frac{3 \cdot (A_1(I_T \cdot t_2 + N_q) - A_2(I_T \cdot t_1 + N_q))}{\pi \cdot (A_1(I_T \cdot t_2 + N_q)^2 \cdot t_2^3 - A_2(I_T \cdot t_1 + N_q)^2 \cdot t_1^3)} \right]^{1/3} \quad (40)$$

Sistematska ispitivanja kristalizacionog ponašanja različitih stakala su pokazala da većina pokazuje složeno kristalizaciono ponašanje. Površinska i zapreminska kristalizacija mogu se odvijati i kao simultani procesi, pri čemu je uvek jedan od mehanizama dominantan. Saglasno prethodno ustanovljenoj zavisnosti da je maksimalna visina kristalizacionog pika  $(\delta T)_p$  proporcionalna ukupnom broju nukleusa (površinskih i zapreminskih) u uzorku stakla, kao i da je veličina  $T_p^2 / (\Delta T)_p$  povezana sa dimenzijom rasta kristala  $n$  (jednačina 41) [99, 100], dominantni mehanizam kristalizacije se može odrediti iz krivih koje prikazuju zavisnost  $(\delta T)_p$  i/ili  $T_p^2 / (\Delta T)_p$  od veličine čestica stakla. DTA merenja se izvode sa istom masom uzorka pri istoj brzini zagrevanja.

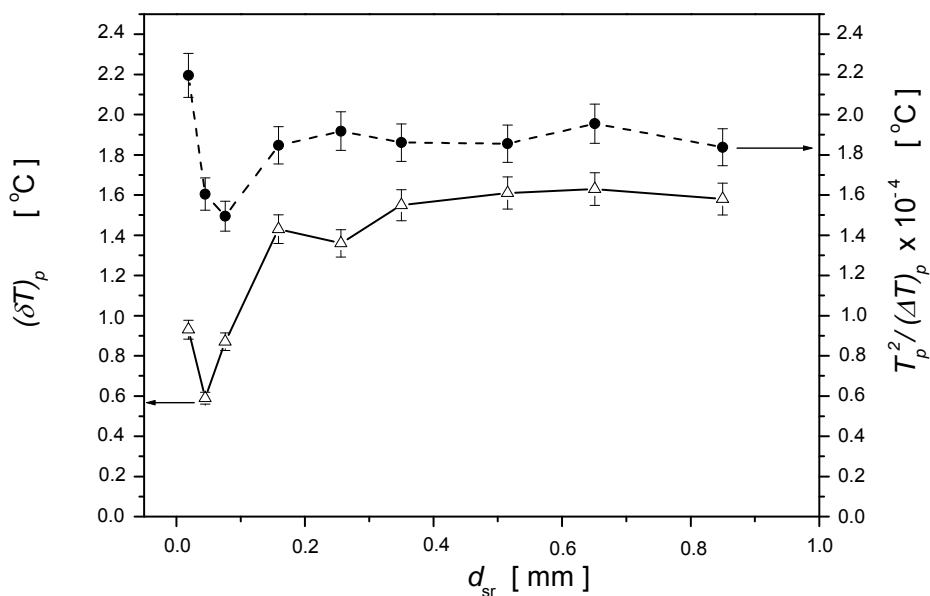
$$n = 2,5 \cdot \left( \frac{R}{E_a} \right) \cdot \left( \frac{T_p^2}{(\Delta T)_p} \right) \quad (41)$$

gde je:  $R$  - univerzalna gasna konstanta;  $E_a$  - energija aktivacije kristalizacije;

Ako se analizira zavisnost  $(\delta T)_p$  u funkciji granulacije stakla, uočava se da  $(\delta T)_p$  pokazuje tendenciju opadanja sa porastom veličine čestica stakla ( $d_{sr}$ ) u slučaju dominantne površinske kristalizacije i obrnuto,  $(\delta T)_p$  raste u slučaju zapreminske kristalizacije. Ovakvo

ponašanje  $(\delta T)_p$  posledica je promene učešća zapreminskih nukleusa u odnosu na površinske u ukupnom broju nukleusa, kao posledica rasta odnosa zapremine i ukupne efektivne površine uzorka. Parametar  $T_p^2 / (\Delta T)_p$  takođe raste sa porastom veličine zrna stakla, a u slučaju površinske kristalizacije očekuje se da  $T_p^2 / (\Delta T)_p$  ima konstantnu vrednost. U idealnom slučaju za površinsku kristalizaciju, prava koja pokazuje zavisnost  $T_p^2 / (\Delta T)_p - (d_{sr})$  treba da bude paralelna sa  $(d_{sr})$  osom. Razlog za opadanje  $T_p^2 / (\Delta T)_p$  sa porastom veličine čestica stakla nije u potpunosti razjašnjen, a po nekim autorima uzrok može da bude energija aktivacije kristalizacije  $E_a$  koja je složena funkcija mehanizma kristalizacije i temperature [101, 102].

Radi ilustracije DTA metode za određivanje mehanizma kristalizacije stakla, na slici 21 prikazana je zavisnost  $(\delta T)_p$  i  $T_p^2 / (\Delta T)_p$  od veličine čestica  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-K}_2\text{O-CaF}_2$  stakla [102]. Iz toka krivih na slici 21, uočava se da  $(\delta T)_p$  i  $T_p^2 / (\Delta T)_p$  opadaju sa porastom veličine čestica stakla, što ukazuje da je površinski mehanizam kristalizacije dominantan pri nižim granulacijama kod ovog stakla, a zatim počinje da raste i na kraju dostiže konstantnu vrednost. Mehanizam kristalizacije kod ovog stakla se menja od površinskog ka zapreminskom sa povećanjem veličine čestica stakla.



Slika 21.  $(\delta T)_p$  i  $T_p^2 / (\Delta T)_p$  u funkciji veličine čestica  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-K}_2\text{O-CaF}_2$  stakla [102].

Iz toka obe krive uočava se da postoji promena mehanizma, a da je za čestice  $d > 0,45$  mm dominantan zapreminski mehanizam kristalizacije. Isto tako, utvrđeno je da promena

faznog sastava stakla tokom prelaska iz površinskog ka zapreminskom mehanizmu kristalizacije ne utiče na parametre  $(\delta T)_p$  i  $T_p^2/(\Delta T)_p$ , odnosno njihovo ponašanje isključivo zavisi od promene odnosa površinskih i zapreminskih nukleusa u uzorku.



## 7. EKSPERIMENTALNI DEO

U ovom poglavlju biće reči o predmetu rada ove doktorske disertacije kao i izboru sastava ispitivanih stakala.

Takođe, objašnjen je način dobijanja izabranih sastava i predstavljen plan vođenja eksperimenata. Dobijeni sastavi višekomponentnih germanatnih stakala okarakterisani su fizičko-hemijskim metodama analize i ispitivani u izotermkim i neizotermkim uslovima.

### *7.1. Izbor sastava stakla za ispitivanja i plan vođenja eksperimenata*

Predmet ove doktorske teze je ispitivanje kristalizacionog ponašanja višekomponentnih germanatnih stakala. U radu su ispitivane strukturne i kristalizacione karakteristike trokomponentnog germanatnog stakla  $K_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot GeO_2$  i četvorokomponentnog  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot GeO_2 \cdot P_2O_5$ .

Eksperimentalni rad organizovan je u dve osnovne faze.

U prvoj fazi ispitivanja definisani su parametri sinteze i eksperimenti topljenja trokomponentnog i četvorokomponentnog stakla u cilju dobijanje stakala odabranog sastava za ispitivanja kristalizacionog ponašanja. Takođe određena su najvažnija fizičko-hemijska svojstva za oba sastava.

U drugoj fazi je ispitivano kristalizaciono ponašanje stakla. Eksperimenti kristalizacije stakala su vršeni u neizotermkim i izotermkim uslovima.

Istraživanja u okviru ove disertacije treba da dovedu do sledećih rezultata:

- definisanje postupaka za dobijanje stakla izabranog hemijskog sastava,
- određivanje strukturnih karakteristika dobijenog stakla,
- određivanje temperaturne oblasti kristalizacije,
- određivanje mehanizma kristalizacije,
- određivanje brzine nukleacije i njene temperaturne zavisnosti,
- određivanje kinetičkih parametra kristalizacije – brzina rasta kristala, njena temperaturna zavisnost i energija aktivacije procesa,
- određivanje mikrostrukture kristalisanog stakla – prisutne faze, njihov međusobni odnos, stepen kristalizacije stakla i morfologija rasta kristala

Rezultati ispitivanja treba da omoguće da se potpuno definiše kristalizaciono ponašanje oba sastava stakla, kao i uticaj hemijskog sastava na pojavu nanokristalizacije u

višekomponentnim germanatnim i germanatnofosfatnim staklima. Takođe, treba i da doprinesu boljem razumevanju samog fenomena kristalizacije koji uključuje složene procese nukleacije i rasta kristala u staklima.

Definisanje kristalizacionog ponašanja višekomponentnih germanatnih stakala trebalo bi da omogući određivanje optimalnog sastava i uslova toplotne obrade za dobijanje nanostrukturne staklokeramike željenih svojstava.

## 7.2. Eksperimenti dobijanja stakla izabranog sastava

U cilju dobijanja uzorka stakla za ispitivanja kristalizacionog ponašanja staklarske smeše  $K_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot GeO_2$ , izvršena je probna serija topljenja stakala sa molskim odnosom  $1 < (Nb_2O_5)/(GeO_2) < 2$  i sadržajem  $K_2O$  od 25 do 34 mol%.

Kod četvorokomponentnog sastava  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot GeO_2 \cdot P_2O_5$  tokom probne serije topljenja stakla molski odnos bio je  $0,4 < (GeO_2)/(P_2O_5) < 1,3$ , a sadržaj  $Al_2O_3$  od 0-10 mol%.

Za dobijanje  $K_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot GeO_2$  stakla izabran je standardni postupak topljenja staklarskih smeša. Prilikom pripreme odgovarajuće staklarske smeše korišćene su sledeće sirovine:  $K_2CO_3$  (pro analysis - Fluka),  $Nb_2O_5$  (pro analysis - Fluka) i  $GeO_2$  (suprapure grade - Acros Organic).

Za dobijanje  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot GeO_2 \cdot P_2O_5$  stakla sirovine su bile:  $Li_2CO_3$  (pro analysis - Fluka),  $Al_2O_3$  (pro analysis - Fluka) i  $GeO_2$  (suprapure grade - Acros Organic) i  $(NH_4)_2HPO_4$  (pro analysis - Fluka).

Uvođenje  $P_2O_5$  iz amonijum-hidrogenfosfata kao sirovine u staklarsku smešu zahtevalo je termičku obradu pripremljenije staklarske smeše. Termička obrada je izvršena u električnoj peći Nabertherm G100/9 sa programiranim režimom rada (tabela 5).

Tabela 5. Režim termičke obrade staklarske smeše za staklo  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot GeO_2 \cdot P_2O_5$

$T$ [°C]	$t$ [min]
20-120	60
120	180
120-160	180
160	180
160-300	180
300	60

Homogenizacija prahova vršena je u ahatnom avanu, a sve sirovine su prethodno sušene u laboratorijskoj sušnici Instrumentarija Zagreb ST-05 na  $T=120$  °C tokom 3 sata.

Topljenje stakla je izvedeno u električnoj peći CARBOLITE BLF 17/3 u platinskim tiglovima, na temperaturama  $T = 1200$  °C za trokomponentno staklo i  $T = 1400$  °C za četvorokomponentno u vremenu  $t = 1$  h. Temperaturni režim topljenja staklarske smeše je prikazan u tabelama 6 i 7.

Rastopi su hlađeni izlivanjem između dve čelične ploče. Sličan postupak već je korišćen prilikom dobijanja alkalno-germanatnih stakala [103-106]. Na ovaj način postignuta je veća brzina hlađenja i omogućeno dobijanje transparentnog stakla.

Dobijeni uzorci su analizirani vizuelno, hemijski i metodom XRD, a na osnovu dobijenih rezultata za ispitivanja je izabrano staklo sastava  $30\text{K}_2\text{O}\cdot 34\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 36\text{GeO}_2$  i  $22,5\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 30\text{GeO}_2\cdot 37,5\text{P}_2\text{O}_5$  (mol%).

Tabela 6. Temperaturni režim topljenja trokomponentnog stakla sastava  $30\text{K}_2\text{O}\cdot 34\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 36\text{GeO}_2$  (mol%)

$T$ [°C]	$\beta$ [°C min <sup>-1</sup> ]	$t$ [min]
20-500	20	-
500-900	10	-
900	-	60
900-1100	5	-
1100-1150	2	-
1150-1200	1	-
1200	-	60

Tabela 7. Temperaturni režim topljenja četvorokomponentnog stakla sastava  $22,5\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 30\text{GeO}_2\cdot 37,5\text{P}_2\text{O}_5$  (mol%)

$T$ [°C]	$\beta$ [°C min <sup>-1</sup> ]	$t$ [min]
20-500	20	-
500-900	10	-
900	-	60
900-1300	5	-
1300-1350	2	-
1350-1400	1	-
1400	-	60

### 7.3. Metode analize dobijenog stakla

#### 7.3.1. Atomska apsorpciona spektroskopija (AAS)

Za određivanje hemijskog sastava (sadržaja oksida  $K_2O$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $GeO_2$ ,  $Li_2O$ ,  $Al_2O_3$  u staklu) korišćena je metoda atomske apsorpcione (emisione) spektroskopije AAS. Merna nesigurnost AAS metode iznosi 0,85%. Sadržaj oksida nakon razaranja uzorka u HF kiselini, određen je analizom sadržaja njihovih katjona u rastvoru korišćenjem spektrometra PERKIN ELMER AAnalyst 300 pri sledećim uslovima:

$\lambda_K$  - 297,1 nm; vazduh -  $C_2H_2$  AES

$\lambda_{Li}$  - 338,0 nm; vazduh -  $C_2H_2$  AES

$\lambda_{Nb}$  - 334,4 nm;  $N_2O$  -  $C_2H_2$  AAS

$\lambda_{Ge}$  - 265,1 nm;  $N_2O$  -  $C_2H_2$  AAS

$\lambda_{Al}$  - 309,3 nm;  $N_2O$  -  $C_2H_2$  AAS

#### 7.3.2. Spektrofotometrija (SF)

Sadržaj  $P_2O_5$  oksida u staklu određen je spektrofotometrijski (SF) molibdatnim postupkom ( $\lambda_p$ -460 nm), na spektrofotometru SPEKOL Analytik JENA UV/VIS 1300.

Merna nesigurnost SF metode određivanja fosfora iznosi 1,16%.

#### 7.3.3. Infracrvena spektroskopija (IC)

Za određivanje strukturnih karakteristika  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot GeO_2 \cdot P_2O_5$  stakla korišćena je metoda infracrvene spektroskopske analize sa Furijeovom transformacijom (FT-IC). Sprašeni uzorci su pripremani za merenje u obliku KBr pilula, sa 1% uzorka i 99% KBr. Analize su vršene u rasponu talasnih dužina 4000-400  $cm^{-1}$  na aparatu Perkin Elmer 2000.

#### 7.3.4. Diferencijalno-termijska analiza (DTA)

Ponašanje stakla tokom zagrevanja praćeno je korišćenjem DTA, na DTA/TGA uređaju NETZSCH STA 409EP pri sledećim uslovima: veličina čestica staklenog praha (0-1 mm), masa uzoraka 100 mg, temperaturna oblast merenja od 20 do 1100  $^{\circ}C$ , brzina zagrevanja uzoraka 10  $^{\circ}Cmin^{-1}$ , kao referentna supstanca korišćen je  $Al_2O_3$  u statičnoj atmosferi vazduha.

Stakleni prah za analizu je pripremljen ručnim usitnjavanjem kompaktnih uzoraka stakla u ahatnom avanu i prosejavanjem na standardnoj seriji sita. Sa DTA krive određene su karakteristične temperature ispitivanih stakala. Temperatura transformacije,  $T_g$ , temperatura kristalizacionog pika,  $T_p$  i temperatura topljenja (likvidusa),  $T_l$ .

### 7.3.5. Dilatometrijska analiza

Za određivanje temperature transformacije stakla ( $T_g$ ) i dilatometrijske temperature omekšavanja ( $T_{om}$ ) korišćena je standardna dilatometrijska metoda ISO 7884-8 [107]. Merenja su izvedena na dilatometru Baehr Geratebau Gmbh D802, u atmosferi vazduha sa rezolucijom od 20 nm/0,1 °C.

Zbog male viskoznosti rastopa, za dobijanje uzoraka za dilatometrijska merenja primenjena je tehnika izlivanja rastopa na čeličnu ploču postavljenu pod nagibom. Za odsecanje štapića pogodnih dimenzija iz dobijenog uzorka ( $l = 50$  mm;  $d = 3-5$  mm) i obradu bočnih strana korišćena je dijamantska testera. Uzorci su odgrevani u električnoj peći CARBOLITE CWF 13/13 u zadatom temperaturnom režimu (tabela 8),  $\beta_h$  - predstavlja brzinu hlađenja:

Tabela 8. Temperaturni režim odgrevanja stakla

$T$ [ °C]	$\beta$ [ °Cmin <sup>-1</sup> ]	$\beta_h$ [ °C min <sup>-1</sup> ]
20-540	10	-
540-300	-	1,0
300-20	-	spontano hlađenje u peći

### 7.3.6. Diferencijalno-skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Entalpija kristalizacije  $\Delta H_k$  i entalpija topljenja kristalne faze  $\Delta H_m$  su određene primenom diferencijalne skening kalorimetrije (DSC). Za ovaj eksperiment je korišćen uzorak stakla granulacije 0,50-0,65 mm pri brzini zagrevanja  $\beta = 20$  °Cmin<sup>-1</sup> na uređaju TA Instruments SDT Q600 V7.0 BUILD 84. Pre DSC eksperimenta je izvršena kalibracija uređaja sa standardima srebra i cinka čistoće 99,999% poznatih entalpija topljenja.

### 7.3.7. Rendgenska difrakciona analiza

Identifikacija kristalnih faza koje se izdvajaju tokom toplotne obrade uzoraka stakla na temperaturama kristalizacionih pikova izvedena je rendgenskom analizom na polikristalnom uzorku (XRD).

Za merenje je korišćen automatski difraktometar PHILIPS PW 1710 koji ima sledeće karakteristike:

- rendgenska cev Cu LFF 40 kW; 30 mA;
- grafitni monohromator i proporcionalni brojač sa ksenonom;
- oblast snimanja ( $2\theta$ ) od 4 do 70 °;
- vreme skeniranja od 0 do 5 s;
- korak skeniranja  $0,02^\circ 2\theta$ .

Intenziteti difraktovanog  $\text{Cu}\lambda$  1,54060  $\text{K}\alpha_1$  / 1,54439  $\text{K}\alpha_2$  rendgenskog zračenja ( $\lambda = 0,154060$  nm) mereni su na sobnoj temperaturi. Za određivanje kvantitativnog odnosa kristalnih faza u uzorcima primenjena je Ritveldova metoda (Rietveld) uz korišćenje FULLPROF i MAUD programa za analizu podataka [108-110].

#### *7.3.8. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)*

Za snimanje mikrostrukture uzoraka nakon toplotne obrade korišćena su dva mikroskopa različite rezolucije. Snimane su uporedo spoljne i unutrašnje površine (površine preloma) kristalisanih uzoraka. Za snimanje uzoraka  $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{GeO}_2$  korišćen je skenirajući elektronski mikroskop Jeol JSM 5800 SC sa uvećanjem do 50000X, a za snimanje uzoraka  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  TESCAN MIRA3 XMU.

Skenirajući elektronski mikroskop TESCAN MIRA3 XMU koristi visoko osvetljeni Šotkijev (Schottky) emiter sa visokim kontrastom i rezolucijom i do 1,0 nm pri 30KV i sa uvećanjem od  $2\cdot 10^6$  puta. Velika komora (250 mm) ima mogućnost rada u režimu niskog i visokog vakuma od 150 Pa do  $<9\cdot 10^{-3}$  Pa.

Snimanje površine uzorka je u stereoskopskom 3D režimu sa mogućnosti velike brzine slikanja uzorka i do 20 ns/pikselu.

Svi uzorci su pre snimanja naparavani zlatom na Jeol JFC 1100 uređaju.

#### *7.4. Eksperimenti kristalizacije stakla*

Ispitivanje procesa kristalizacije stakala izvedena su pri izotermnim i neizotermnim uslovima. Pre navedenih ispitivanja sastava  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  izvedeni su eksperimenti sa ciljem dobijanja podataka neophodnih za primenu klasične teorije nukleacije za izračunavanje brzine nukleacije kao i za izračunavanje brzine rasta kristala.

Za postavljenje krive viskoznosti primenjena je VFT-jednačina korišćenjem vrednosti temperature transformacije  $T_g$ , određene sa DTA (DSC) krive i dilatometrijske krive i odgovarajuće vrednosti viskoznosti, dilatometrijske temperature omekšavanja  $T_{om}$ , određene sa dilatometrijske krive i njoj odgovarajuće vrednosti viskoznosti i temperature topljenja  $T_m$ , određene sa DTA (DSC) krive i njoj odgovarajuće vrednosti viskoznosti.

#### 7.4.1. Kristalizacija stakla u neizotermnim uslovima

Za ispitivanja kristalizacija stakla DTA metodom korišćeni su prahovi stakla u opsegu veličine čestica 0 - 1 mm. Granulacija i oznake uzoraka staklenih prahova date su u tabeli 9. Sva merenja su izvedena sa konstantnom masom uzoraka staklenih prahova  $m_g = 100$  mg na DTA/TGA uređaju NETZSCH STA 409EP sa referentnom supstancom  $Al_2O_3$ . U cilju određivanja mehanizma kristalizacije, prahovi stakla su zagrevani konstantnom brzinom zagrevanja  $\beta = 10$  °Cmin<sup>-1</sup> u temperaturnoj oblasti od 20 do 1000 °C. 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 veličine čestica staklenog praha [83]. Primena ove metode podrazumeva da postoji linearna zavisnost između  $(\delta T)_p$  i broja nukleusa u staklu, tako da je prethodno radi provere izvršeno zagrevanje različitih masa ( $m_g = 40 - 100$  mg) praha stakla iste granulacije konstantnom brzinom od 10 °C min<sup>-1</sup> u DTA uređaju.

Tabela 9. Granulacija staklenih prahova

Red.br. uzorka	Veličina čestica (mm)
1	< 0,038
2	0,038-0,048
3	0,048 - 0,063
4	0,063 - 0,1
5	0,1 - 0,2
6	0,2 - 0,3
7	0,3 - 0,4
8	0,4 - 0,5
9	0,5 - 0,65
10	0,65 - 0,83
11	0,83 - 1

Za određivanje temperaturne oblasti nukleacije i temperature maksimalne brzine nukleacije korišćeni su uzorci granulacije od 0,50-0,65 mm, konstantne mase  $m_g=100$  mg, koji su tokom DTA eksperimenta zagrevani brzinom od  $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ .

Pre DTA merenja uzorci su toplotno obrađeni na izabranoj temperaturi nukleacije u toku različitog vremena  $t_n = 15, 30, 60, 120, 180$  i  $300$  minuta. Temperature nukleacije su bile od  $T=500-620\text{ }^\circ\text{C}$  sa korakom od  $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ .

U tabeli 10, date su temperature nukleacije  $T_n$  i vremena nukleacije  $t_n$ .

Tabela 10. Temperature nukleacije  $T_n$  i vremena nukleacije  $t_n$  za neizotemska ispitivanja kristalizacije stakla

$T_n$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$t_n$ [min]					
500	15	30	60	120	180	300
510	15	30	60	120	180	300
515	-	-	-	120	180	300
520	15	30	60	120	180	300
530	15	30	60	120	180	300
535	-	-	60	-		
540	15	30	60	120	180	300
545	-	30	60	-		
550	15	30	60	120	180	300
555	-	30	-	-		
560	15	30	60	120	180	
565	15	-	-			
570	15	30	60			
580	15	30	60			
590	15	30	60			
600	15	30	60			
610	15	30				
620	15					

Za određivanje energije aktivacije procesa kristalizacije  $E_a$  korišćena je metoda snimanja pri različitim brzinama zagrevanja.

Uzorak veličine čestica ( $< 0,038$  mm) je zagrevan brzinama od 5, 10, 12, 15 i  $20\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ .

Pod istim uslovima izvođeni su i eksperimenti sa uzorkom veličine čestica (0,5–0,65 mm).



Energija aktivacije kristalizacije  $E_a$  određena je iz nagiba prave zavisnosti  $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$  i  $\ln(\beta^n/T_p^2) - 1/T_p$  [84].

#### 7.4.2. Kristalizacija stakla u izotermnim uslovima

Za eksperimente izotemske kristalizacije korišćeni su kompaktni uzorci stakla pogodnih dimenzija koji su zagrevani u električnoj peći CARBOLITE CWF 13/13 sa regulatorom brzine zagrevanja i temperaturnom tačnošću od  $\pm 1$  °C.

Uzorci  $K_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot GeO_2$  stakla su smeštani na platinsku pločicu i zagrevani brzinom od  $10$  °C  $min^{-1}$  do odabranih temperatura kristalizacije: 630, 650, 700, 800, 860 i 900 °C. Temperaturna oblast kristalizacije je prethodno određena na DTA uređaju. Po dostizanju odabrane temperature kristalizacije uzorci su izotermno zagrevani u toku vremena od 60 min do 300 h. Pri završenoj kristalizaciji uzorci su spontano hlađeni u peći, a zatim jednim delom pripremljeni za XRD analizu praha, a drugim delom u obliku kompaktnih komada pogodnih preloma za skenirajuću elektronsku mikroskopiju (SEM).

Uzorci  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot GeO_2 \cdot P_2O_5$  stakla su smeštani na pločice od platine i zagrevani brzinom  $\beta = 10$  °C  $min^{-1}$  (tabela 11).

Temperaturna oblast kristalizacije četvorokomponentnog sastava prethodno je određena koristeći DTA analize. Kristalizacija uzoraka izvršena je na temperaturi 630-660 (preliminarna ispitivanja) i 800 °C.

Po dostizanju odabrane temperature nukleacije i kristalizacije uzorci su izotermno zagrevani u toku vremena od 30 min do 100 h.

Pri završenom procesu kristalizacije uzorci su vađeni iz peći, spontano ohlađeni, a zatim jednim delom pripremljeni za XRD analizu praha, a drugim delom u obliku kompaktnih komada pogodnih preloma za SEM.

Rezultati XRD ispitivanja su omogućili da se odredi vrsta i broj kristalnih faza, kao i njihov kvantitativni odnos u kristalisanim uzorcima.

Za snimanje mikrostrukture kompaktnih uzoraka stakla korišćen je skenirajući elektronski mikroskop Jeol JSM 5800 SC i TESCAN MIRA3. Rezultati SEM su poslužili za određivanje mehanizma kristalizacije, morfologije rasta kristala i kinetike procesa izotemske kristalizacije.

U tabeli 11, dati su eksperimentalni uslovi nukleacije kompaktnih uzoraka stakla - temperature nukleacije  $T_n$  i vremena nukleacije  $t_n$  za četvorokomponentni sastav.

Tabela 11. Eksperimentalni uslovi ispitivanja izotermske nukleacije kompaktnih uzoraka  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  stakla

$T_n$ [°C]	$t_n$ [h]									
510	4	6	7	18	20	24	26	28	30	
520	1	2	3	4	5	6	7	8	9	9,5
535	1	2	3	4	4,5	5	5,5			
550	1	2	3	4	5	8	24			
565	0,5	0,75	1							

Nakon toplotne obrade mikrostruktura je proučavana primenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM).

Za eksperimente izotermske kristalizacije korišćen je i prah stakla veličine čestica < 0,038 mm, pri identičnim eksperimentalnim uslovima koji su važili za kompaktne uzorke stakla. Fazni sastav kristalisanih uzoraka određen je XRD metodom.

## 8. REZULTATI

U ovom poglavlju doktorske disertacije prikazani su rezultati eksperimentalnog ispitivanja višekomponentnih germanatnih i germanatnofosfatnih stakala.

### 8.1. Hemijska analizai izabranih stakala

Staklarska smeša za dobijanje odabranog sastava stakla topljena je u električnoj peći sa programiranim režimom topljenja. Dobijeni rastopi izlivani su između dve metalne ploče. Tokom hlađenja rastop je očvrsnuo u prozirno, homogeno i bezbojno staklo.

Za određivanje sadržaja oksida  $K_2O$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $GeO_2$ ,  $Li_2O$ ,  $Al_2O_3$  u staklu korišćena je metoda atomske apsorpcione spektroskopije (AAS), dok je  $P_2O_5$  određen spektrofotometrijski.

Zadati i eksperimentalno određeni sastavi dobijenih stakala prikazani su u tabelama 12 i 13.

Tabela 12. Zadati i eksperimentalno određeni sastav  $K_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot GeO_2$  stakla

Sastav stakla	Oksid, $x_i$ [mol %]		
	$K_2O$	$Nb_2O_5$	$GeO_2$
Zadati sastav	30	34	36
Analizirani sastav	30,22	33,64	36,14

Analizirano trokomponentno germanatno staklo u daljem tekstu biće označeno kao KNG.

Tabela 13. Zadati i eksperimentalno određeni sastav  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot GeO_2 \cdot P_2O_5$  stakla

Sastav stakla	Oksid, $x_i$ [mol %]			
	$Li_2O$	$Al_2O_3$	$GeO_2$	$P_2O_5$
Zadati sastav	22,5	10	30	37,5
Analizirani sastav	21,98	9,37	32,54	36,11

Analizirano četvorokomponentno staklo u daljim ispitivanjima biće označeno kao LAGP. Rezultati prikazani u tabelama pokazuju da je dobijeno staklo željenog sastava, uzimajući u obzir eksperimentalne greške i mernu nesigurnost metoda koje su korišćene za analizu hemijskog sastava stakla.

## 8.2. IC spektroskopija

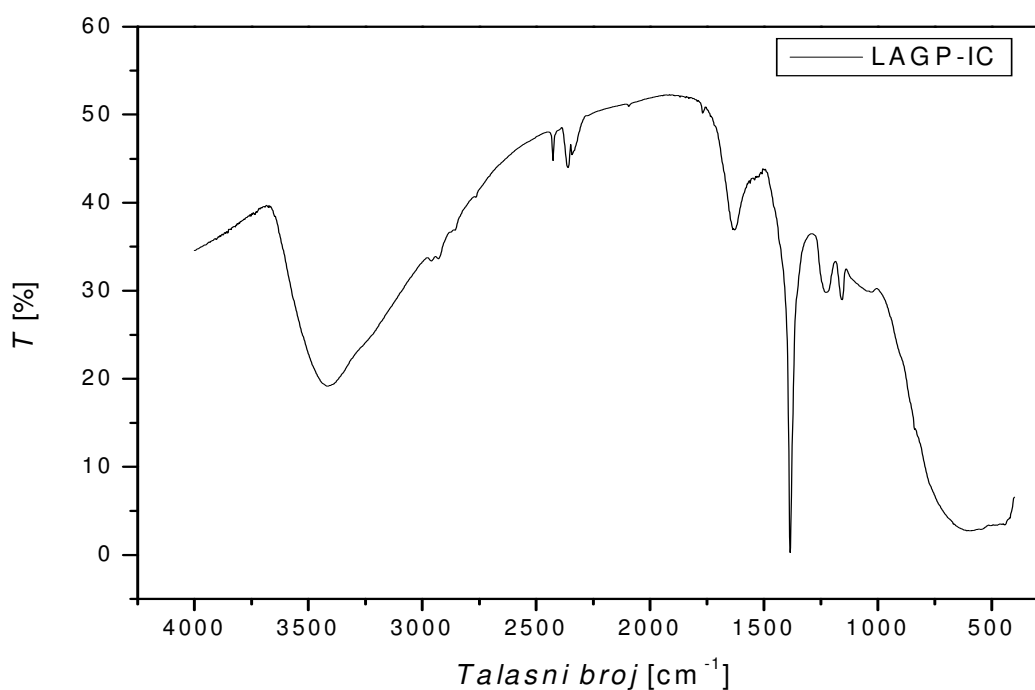
Određivanje strukture stakla na kratkom rastojanju izvedeno je primenom infracrvene spektroskopske analize (IC).

Sprašeni uzorak je pripremljen u obliku pilule sa KBr kao vezivnim sredstvom i snimanje je izvršeno u rasponu frekvencija  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .

Spektar spraćenog uzorka četvorokomponentnog LAGP stakla prikazan je na slici 22.

Na slici se mogu primetiti tri karakteristične oblasti:  $3700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ ,  $1800\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1400\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .

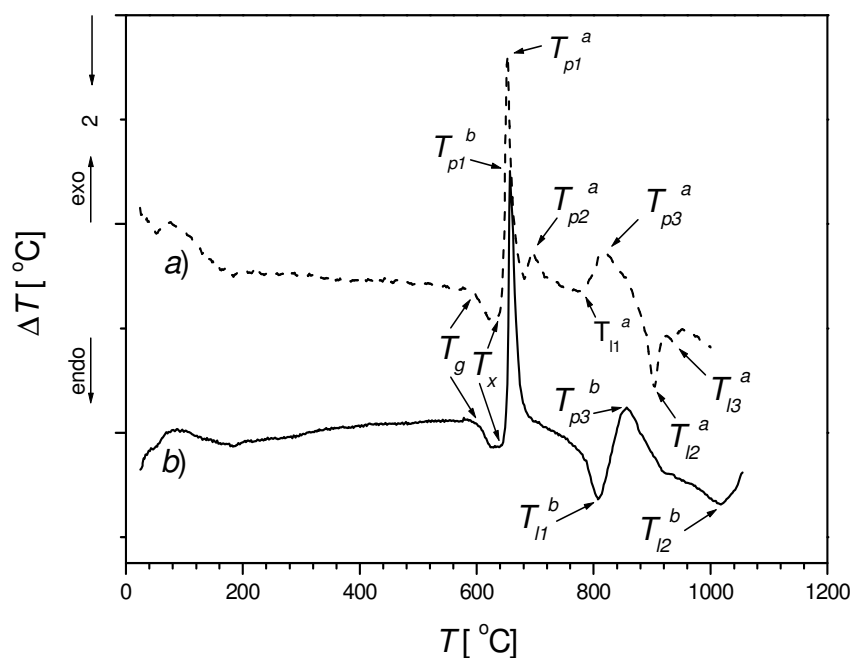
U prvoj oblasti uočava se široka apsorpciona traka na  $3420\text{ cm}^{-1}$ , za drugu oblast karakteristična je traka na  $1630\text{ cm}^{-1}$  i u trećoj oblasti javljaju se trake na  $1384$ ,  $1230$ ,  $1160\text{ cm}^{-1}$ , kao i široka traka u oblasti  $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .



Slika 22. IC spektar spraćenog LAGP stakla.

## 8.3. Diferencijalno-termijske analize

DTA krive KNG stakla, stalne mase  $m_g=100\text{ mg}$ , zagrevanih konstantnom brzinom  $\beta=10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$  do  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  u atmosferi vazduha prikazane su na slici 23.



Slika 23. DTA krive stakla KNG, granulacije  
a) <0,048 i b) 0,5-0,65 mm.

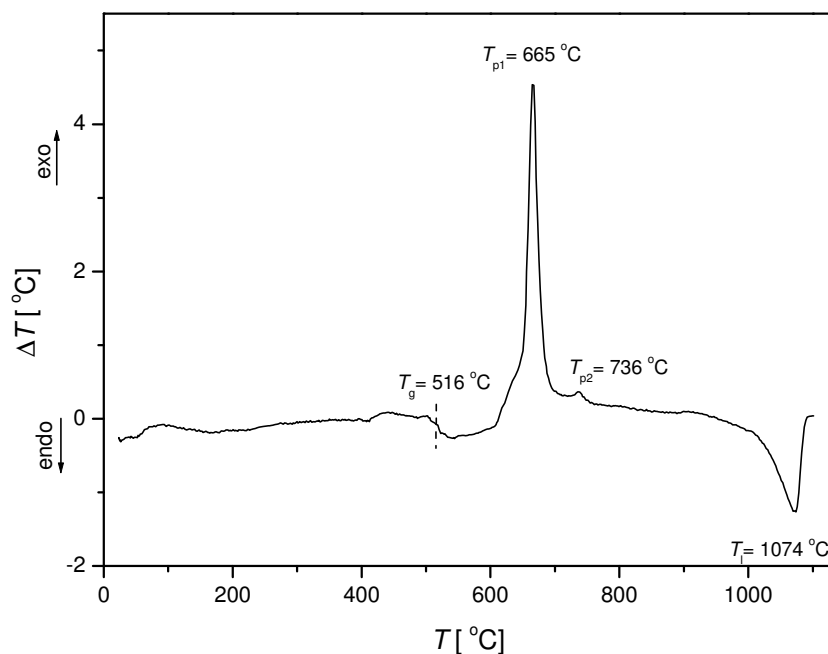
Na osnovu dijagrama na slici 23 može se zaključiti da se radi o staklu koje složeno kristališe.

Karakteristične temperature očitane sa DTA krivih prikazane su u tabeli 14.

Tabela 14. Karakteristične temperature sa DTA krivih snimljene pri brzini zagrevanja od 10 °C/min za uzorke granulacija a) <0,048 i b) 0,5-0,65 mm

DTA kriva	$T_g$ [°C]	$T_x$ [°C]	$T_{p1}$ [°C]	$T_{p2}$ [°C]	$T_{p3}$ [°C]	$T_{l1}$ [°C]	$T_{l2}$ [°C]	$T_{l3}$ [°C]
<i>a</i>	591	639	654	695	816	782	904	937
<i>b</i>	595	643	657	-	856	808	1018	-

DTA kriva praha stakla LAGP sastava granulacije 0,50-0,65 mm zagrevanog konstantnom brzinom  $\beta=10 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$  do 1100 °C prikazana je na slici 24.



Slika 24. DTA kriva praha LAGP stakla granulacije 0,5-0,65 mm,  $m_g = 100$ mg,  $\beta = 10$  °Cmin<sup>-1</sup>.

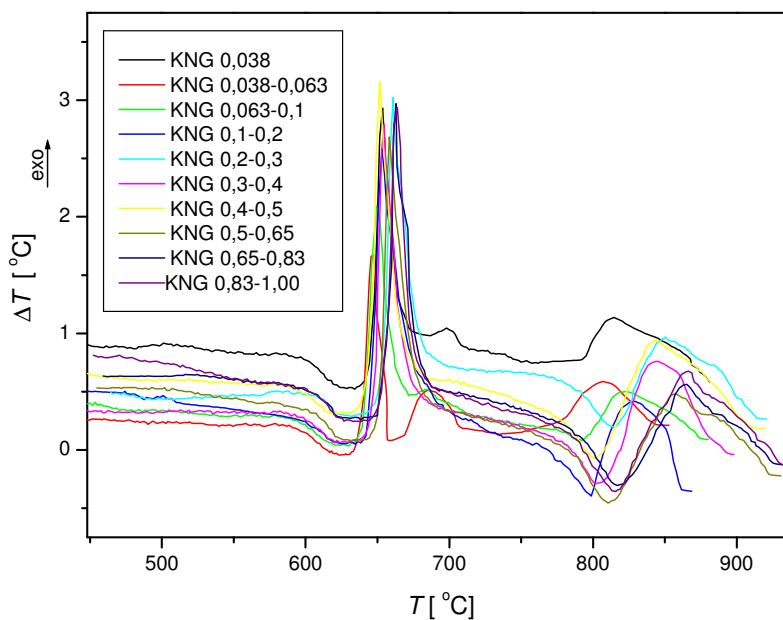
Na DTA krivoj sa slike 24, uočava se: prevoj koji odgovara temperaturi transformacije stakla,  $T_g = 516$  °C, egzotermni pikovi u oblasti 640-750 °C sa maksimumom na  $T_{pi1} = 665$  °C koji označava kristalizaciju stakla i širi endotermni pik u oblasti 1020-1090 °C koji predstavlja topljenje prisutne kristalne faze u staklu sa minimumom na  $T_i = 1074$  °C.

Manji egzotermni pik na 736 °C ukazuje na nastajanje još jedne faze u uzorku u veoma maloj količini (ili je u pitanju mala promena entalpije pri kristalizaciji prisutne faze).

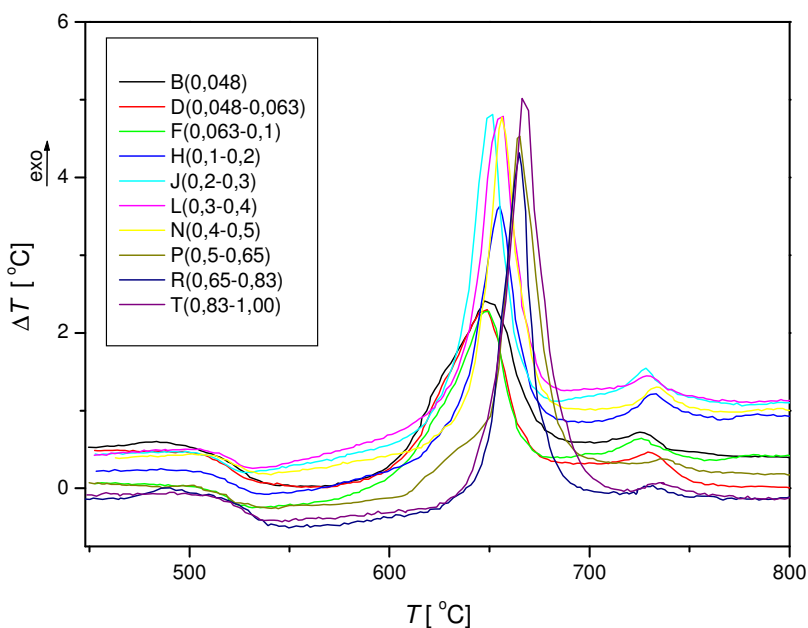
U ovom delu prikazani su rezultati ispitivanja kristalizacije prahova stakla na DTA pri neizotermnim uslovima.

Analizirani prahovi stakla bili su u opsegu granulacija 0-1 mm (tabela 9).

DTA analize uzoraka različitih granulacija predstavljeni na slikama 25 (KNG staklo) i 26 (LAGP staklo) treba da omoguće određivanje mehanizma kristalizacije u izabranim staklima.



Slika 25. DTA dijagrami KNG stakla mase  $m_g = 100$  mg, različitih granulacija pri brzini zagrevanja  $\beta = 10$  °Cmin<sup>-1</sup>.

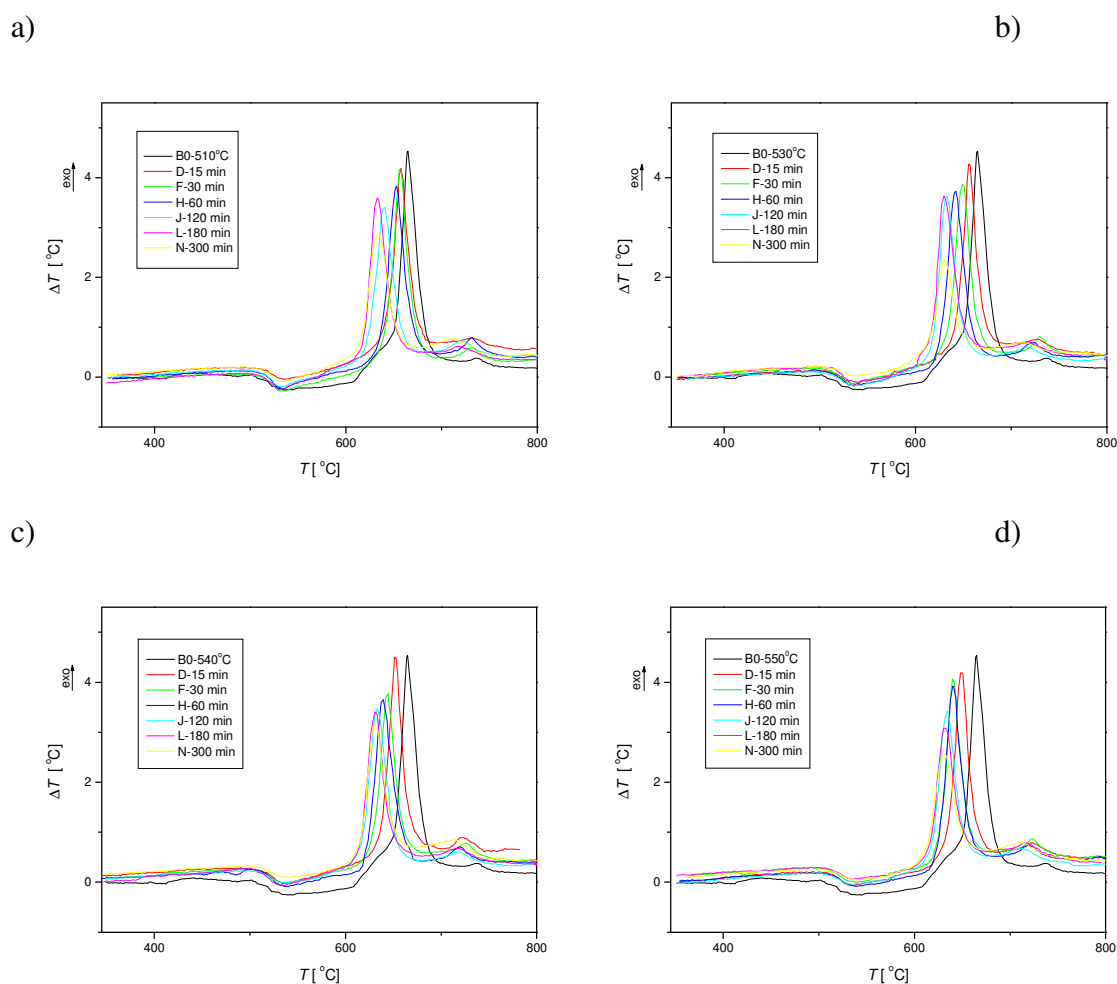


Slika 26. DTA dijagrami LAGP stakla mase  $m_g = 100$  mg, različitih granulacija pri brzini zagrevanja  $\beta = 10$  °Cmin<sup>-1</sup>.

Temperaturna oblast nukleacije i temperatura maksimalne brzine nukleacije određivana je DTA metodom za LAGP staklo (slika 27). Uzorci granulacije 0,50-0,65 mm, konstantne mase  $m_g=100$  mg, zagrevani su brzinom  $\beta=10$  °Cmin<sup>-1</sup>.

Pre DTA merenja uzorci su zagrevani na izabranoj temperaturi nukleacije u toku različitog vremena  $t = 15, 30, 60, 120, 180$  i  $300$  minuta. Temperature nukleacije bile su od 500-620 °C sa korakom od 10 °C (tabela 10).

Na slici 27, predstavljeni su DTA dijagrami za uzorke koji su pre DTA eksperimenta toplotno obrađeni tokom različitog vremena (15, 30, 60, 120, 180 i 300 minuta) na istoj temperaturi nukleacije.

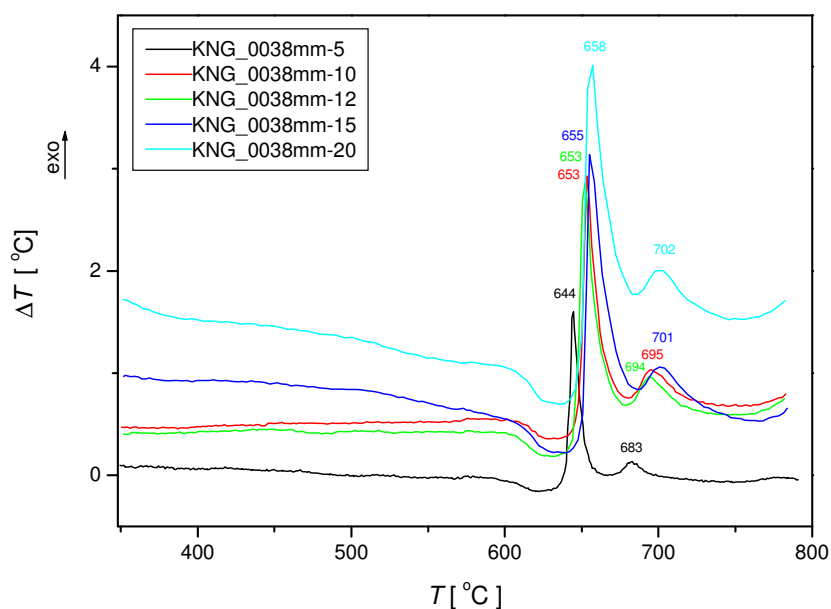


Slika 27. Zavisnost temperature kristalizacionih pikova,  $T_p$  od vremena toplotne obrade stakla LAGP, a)  $T_n = 510$  °C, b)  $T_n = 530$  °C, c)  $T_n = 540$  °C, d)  $T_n = 550$  °C.

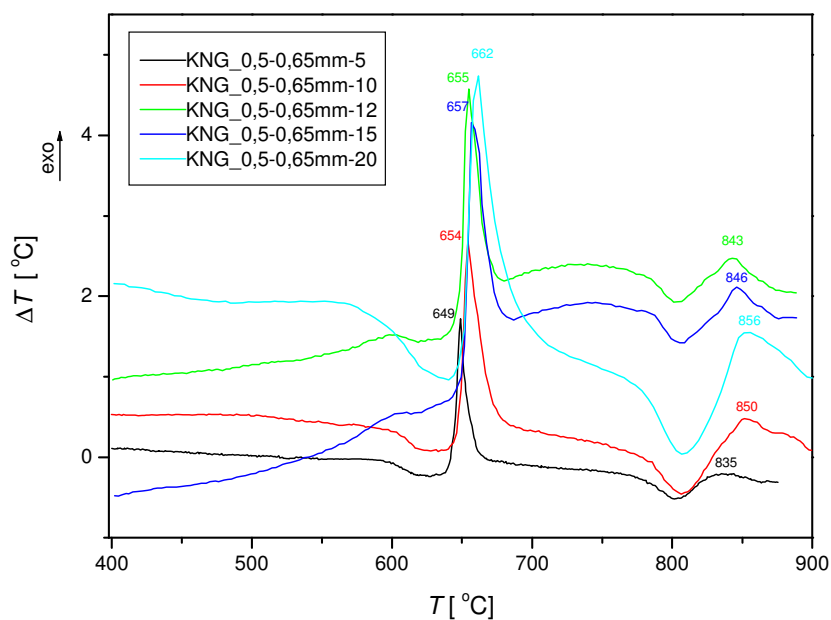
DTA metoda je korišćena i za određivanje energije aktivacije kristalizacije stakla. Snimani su uzorci pri različitim brzinama zagrevanja ( $5-20$  °Cmin<sup>-1</sup>), mase  $m_g=100$  mg i granulacije čestica 0,038 (0,048 mm) i 0,5-0,65 mm.



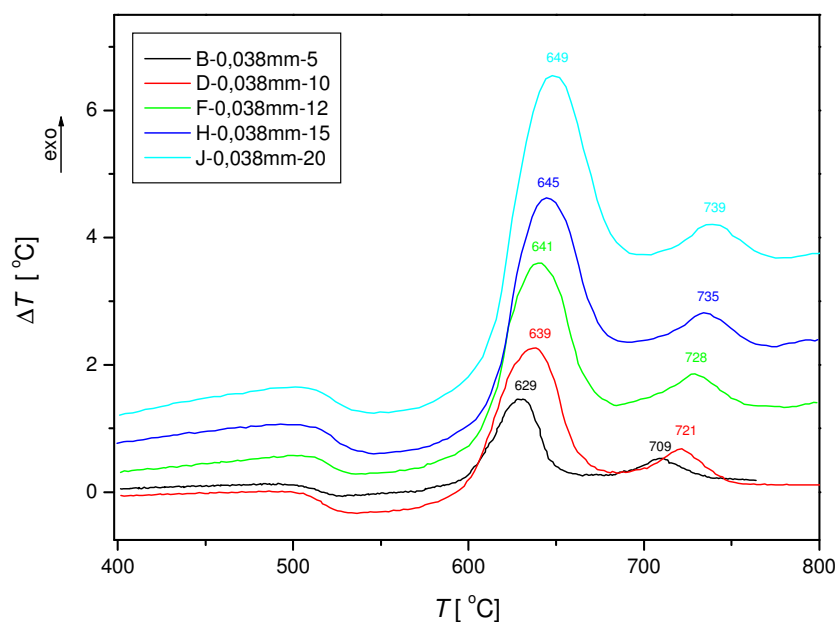
Dobijeni DTA dijagrami za oba sastava stakla prikazani su na slikama 28-31.



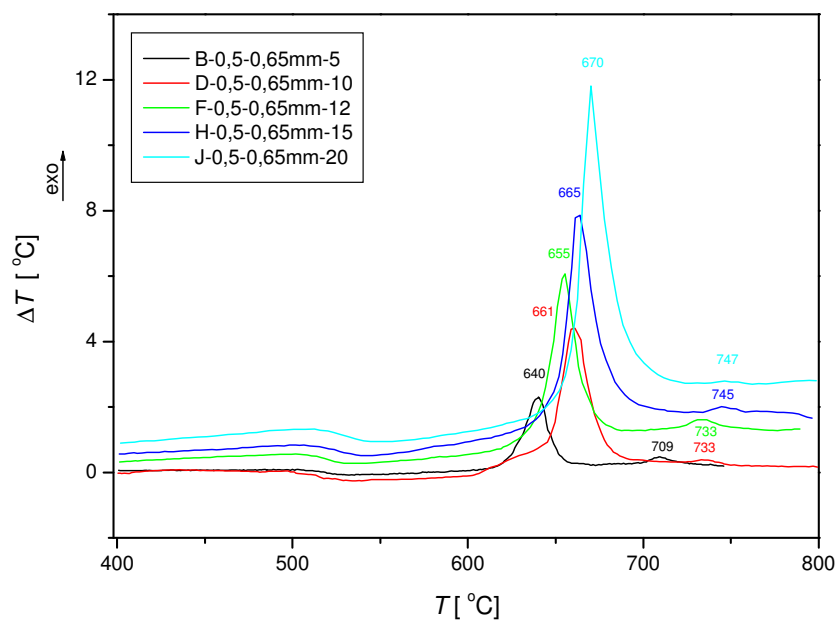
Slika 28. DTA dijagrami KNG stakla veličine čestice  $<0,038\text{ mm}</math>, pri različitim brzinama zagrevanja  $5\text{-}20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ .$



Slika 29. DTA dijagrami KNG stakla veličine čestica  $0,5\text{-}0,65\text{ mm}</math>, pri različitim brzinama zagrevanja  $5\text{-}20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ .$



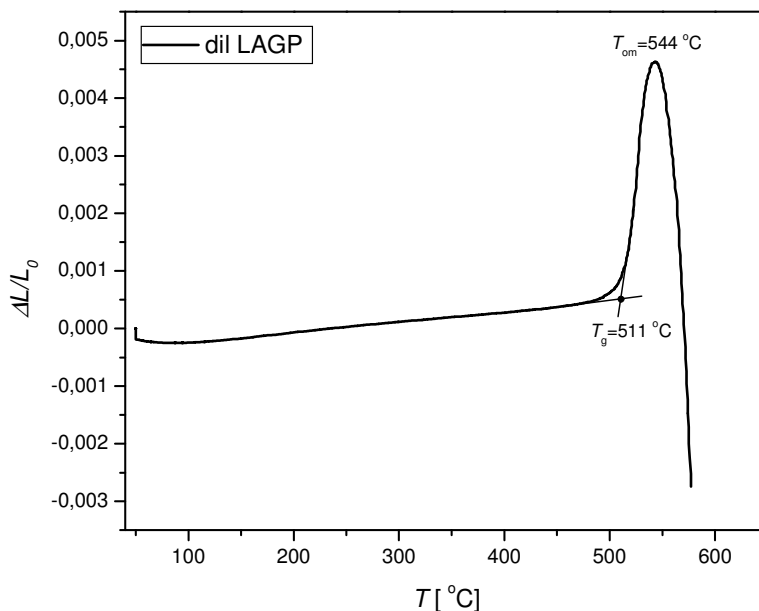
Slika 30. DTA krive LAGP stakla granulacije  $<0,048\text{ mm}$  snimljene pri različitim brzinama zagrevanja ( $5\text{-}20\text{ °Cmin}^{-1}$ ).



Slika 31. DTA krive LAGP stakla granulacije  $0,5\text{-}0,65\text{ mm}$  snimljene pri različitim brzinama zagrevanja ( $5\text{-}20\text{ °Cmin}^{-1}$ ).

#### 8.4. Dilatometrijska analiza

Dilatometrijska kriva uzorka LAGP stakla zagrevanog do  $T=600$  °C, pri brzini  $\beta=5$  °Cmin<sup>-1</sup> prikazana je na slici 32. Na krivoj su definisane temperatura transformacije,  $T_g=511$  °C i dilatometrijska temperatura omekšavanja,  $T_{om}=544$  °C.



Slika 32. Dilatometrijska kriva LAGP stakla.

Dilatometrijska temperatura transformacije  $T_g$  određena na osnovu dijagrama na slici 32 odgovara vrednosti određenoj sa DTA krive uzimajući u obzir i eksperimentalnu grešku prilikom određivanja.

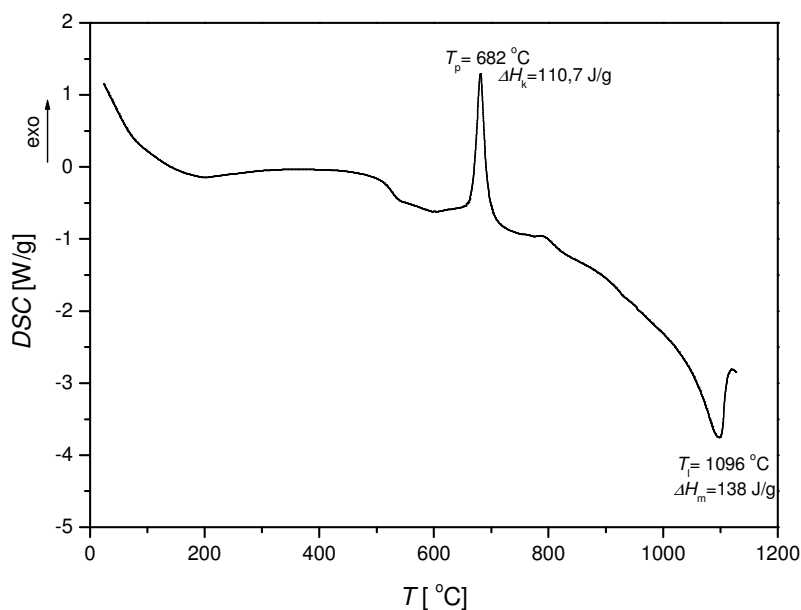
#### 8.5. Diferencijalno-skenirajuća kalorimetrija (DSC)

DSC kriva LAGP stakla granulacije 0,5-0,65 mm prikazana je na slici 33. Kriva je snimana do  $T=1130$  °C, sa masom uzorka od 10 mg i pri brzini zagrevanja  $\beta=20$  °Cmin<sup>-1</sup>.

Na krivoj su određene karakteristične temperature i entalpije kristalizacije i topljenja prisutne faze.

Izmerene temperature kristalizacije,  $T_p=681,7$  °C i topljenja  $T_f=1095,5$  °C su nešto više nego na DTA krivoj zbog veće brzine zagrevanja prilikom snimanja. Brzina zagrevanja uzorka nema nikakvog uticaja na određivanje molarnih entalpija kristalizacije i topljenja kristalne faze. Određena je entalpija kristalizacije (za egzotermni maksimum na slici 33)

koja iznosi 110,7 J/g i entalpija topljenja kristalne faze (endotermni maksimum na slici) od 138 J/g.



Slika 33. DSC kriva LAGP stakla granulacije 0,5-0,65 mm.

### 8.6. Rendgenska difrakciona analiza

Prilikom izbora sastava iz sistema  $K_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot GeO_2$  za detaljna ispitivanja kristalizacionog ponašanja izvršena su preliminarna ispitivanja nekoliko sastava iz ovog sistema. U tabeli 15, dati su fazni sastavi stakala kristalisanih na  $T=800$  °C, tokom  $t=100$  h, određeni na osnovu XRD analize u preliminarnim ispitivanjima.

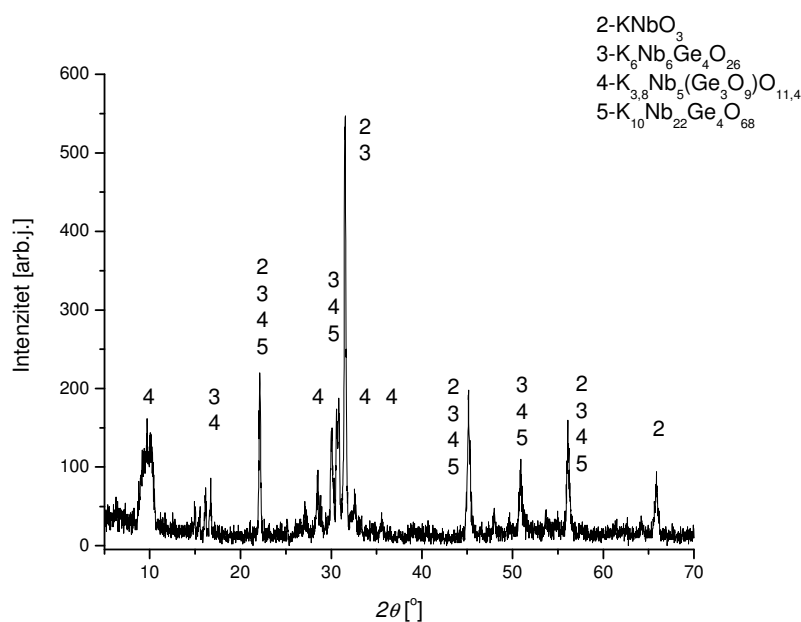
Tabela 15. Fazni sastavi  $K_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot GeO_2$  stakala na osnovu XRD analiza u preliminarnim ispitivanjima

Sastav stakla (mol%)	Oznaka kristalne faze i maseni udeo				
	5-	4-	3-	2-	1-
	$K_{10}Nb_{22}Ge_4O_{68}$	$K_{3,8}Nb_5Ge_3O_{20,4}$	$K_6Nb_6Ge_4O_{26}$	$KNbO_3$	$K_4Nb_6O_{17}$
25,1 $K_2O$ ·25,5 $Nb_2O_5$ ·49,4 $GeO_2$	7,9%	43,8%	1,4%	46,9%	
27,1 $K_2O$ ·36,8 $Nb_2O_5$ ·36,1 $GeO_2$	2,3%	55,6%	0,0%	42,2%	
30 $K_2O$ ·34 $Nb_2O_5$ ·36 $GeO_2$	13,56%	22,04%	64,4%		
33,5 $K_2O$ ·32 $Nb_2O_5$ ·34,5 $GeO_2$		3,0%		97,0%	

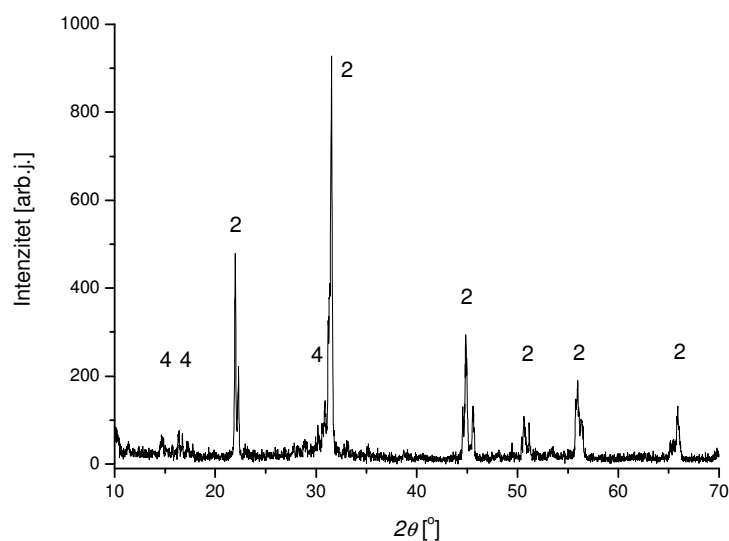
Za određivanje kvantitativnih udela formiranih kristalnih faza korišćena je Ritveldova metoda.

Osetljivost sastava KNG na sadržaj alkalnog oksida modifikatora ( $K_2O$ ), otkrivena je tokom preliminarnih eksperimenata prilikom izbora sastava. Povećanje sadržaja alkalnog oksida u staklu od 25-34 mol% dovodi do povećanja sadržaja  $KNbO_3$ , a nestanka germanatne faze u staklu (slike 34 a-b).

a)



b)



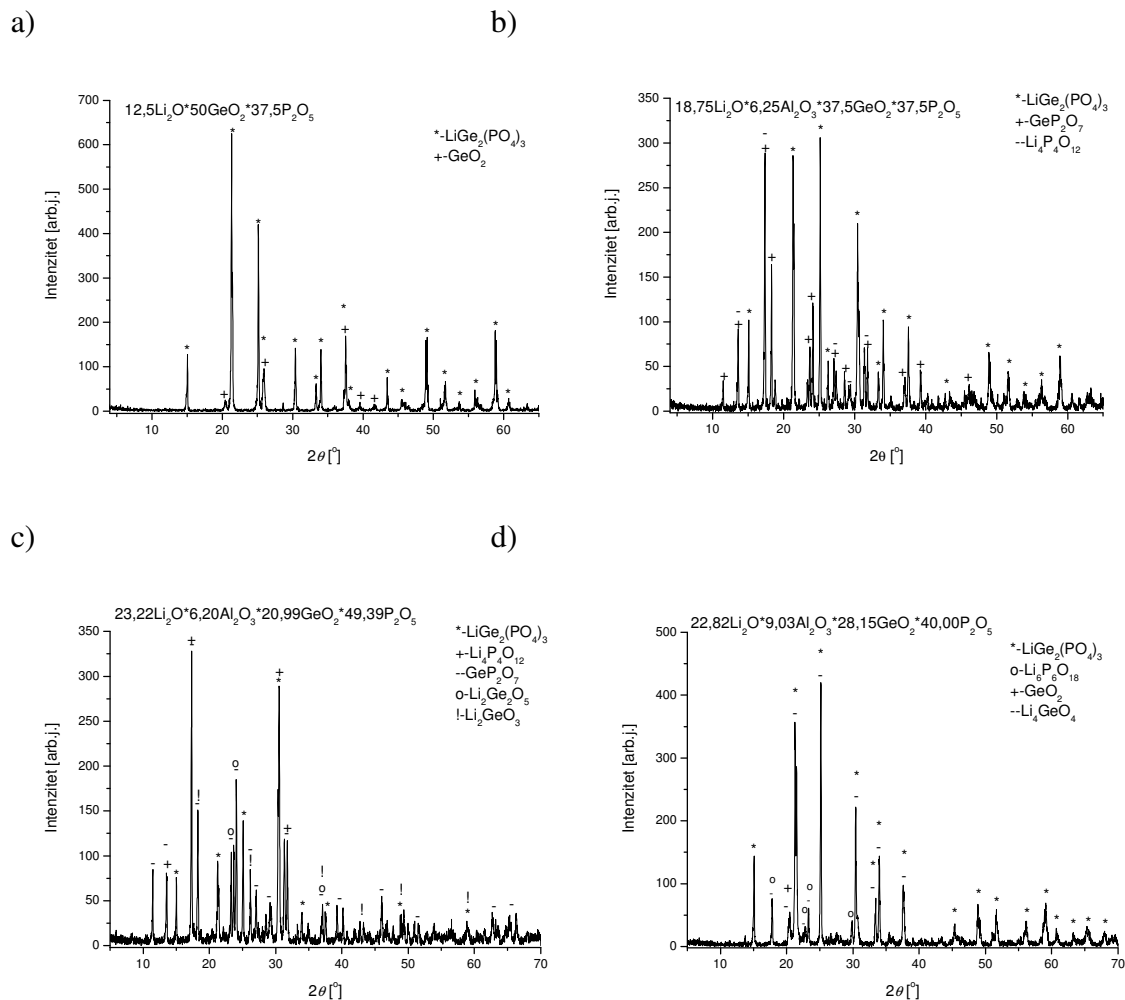
Slika 34. XRD analiza uzoraka stakala a)  $25,1K_2O \cdot 25,5Nb_2O_5 \cdot 49,4GeO_2$  mol%; b)  $33,5K_2O \cdot 32Nb_2O_5 \cdot 34,5GeO_2$  mol%, kristalisanih tokom 100 sati na  $T=800$  °C.



Sa slike 35, uočava se da se radi o složenom sastavu koji primarno kristališe u više faza na temperaturama kristalizacionih pikova.

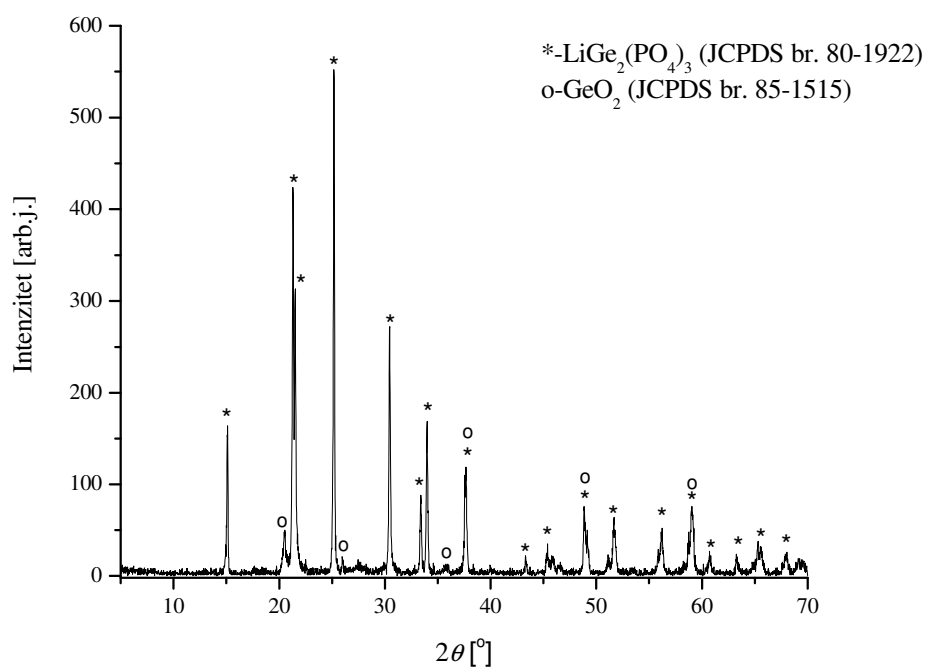
Takođe, radi izbora sastava iz sistema  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  za detaljna ispitivanja kristalizacije, izvršena su preliminarna ispitivanja nekoliko sastava.

Rezultati ovih ispitivanja su prikazani na slici 36 (a-d), 37 i u tabeli 16.



Slika 36. XRD analize uzoraka stakla  $\text{Li}_2\text{O}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ : a) sastav LGP1, b) sastav LGP2, c) sastav LGP3, d) sastav LGP5, svi sastavi kristalisani su na  $T=800\text{ }^\circ\text{C}$  u toku  $t=100\text{ h}$ .

Dobijeni difraktogram toplotno obrađenog staklenog praha LGP4 sastava  $22,5\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 30\text{GeO}_2\cdot 37,5\text{P}_2\text{O}_5\text{ mol\%}$  prikazan je na slici 37.



Slika 37. XRD analiza uzorka stakla  $22,5\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 30\text{GeO}_2\cdot 37,5\text{P}_2\text{O}_5$  kristalisanog na  $T=800\text{ °C}$  za  $t=100\text{ h}$ .

XRD analiza ukazuje (slika 37) na visok sadržaj  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  faze kao primarne, koja prema dosadašnjim ispitivanjima poseduje svojstva čvrstih elektrolita, i prisustvo  $\text{GeO}_2$  kao sekundarne faze u kristalisanom uzorku stakla.

Kristalne faze formirane tokom toplotne obrade identifikovane su korišćenjem Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) kartica [111].

Prikazani preliminarni rezultati XRD analize kristalisanih  $\text{Li}_2\text{O}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  stakala i odgovarajući sastavi smeša stakla (mol%) analizirani su radi izbora optimalnog sastava za dalja ispitivanja.

U tabeli 16, dat je fazni sastav uzoraka stakala na osnovu XRD analize, tokom kristalizacije na  $T=800\text{ °C}$ ,  $t=100\text{ h}$ .



Tabela 16. Fazni sastavi  $\text{Li}_2\text{O}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  stakala na osnovu XRD analiza u preliminarnim ispitivanjima

Oznaka kristalne faze	Sastav uzorka stakla (mol%)				
	LGP1- 12,5 $\text{Li}_2\text{O}$ 50 $\text{GeO}_2$ 37,5 $\text{P}_2\text{O}_5$	LGP2- 18,75 $\text{Li}_2\text{O}$ ·6,25 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ·37,5 $\text{GeO}_2$ ·37,5 $\text{P}_2\text{O}_5$	LGP3- 23,22 $\text{Li}_2\text{O}$ ·6,20 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ·20,99 $\text{GeO}_2$ ·49,39 $\text{P}_2\text{O}_5$	LGP4- 21,98 $\text{Li}_2\text{O}$ ·9,37 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ·32,54 $\text{GeO}_2$ ·36,11 $\text{P}_2\text{O}_5$	LGP5- 22,82 $\text{Li}_2\text{O}$ ·9,03 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ·28,15 $\text{GeO}_2$ ·40,00 $\text{P}_2\text{O}_5$
$\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$	+	+	+	+	+
$\text{GeO}_2$	+	-	-	+	+
$\text{GeP}_2\text{O}_7$	-	+	+	-	-
$\text{Li}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$	-	+	+	-	-
$\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$	-	-	+	-	-
$\text{Li}_2\text{GeO}_3$	-	-	+	-	-
$\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$	-	-	-	-	+
$\text{Li}_4\text{GeO}_4$	-	-	-	-	+

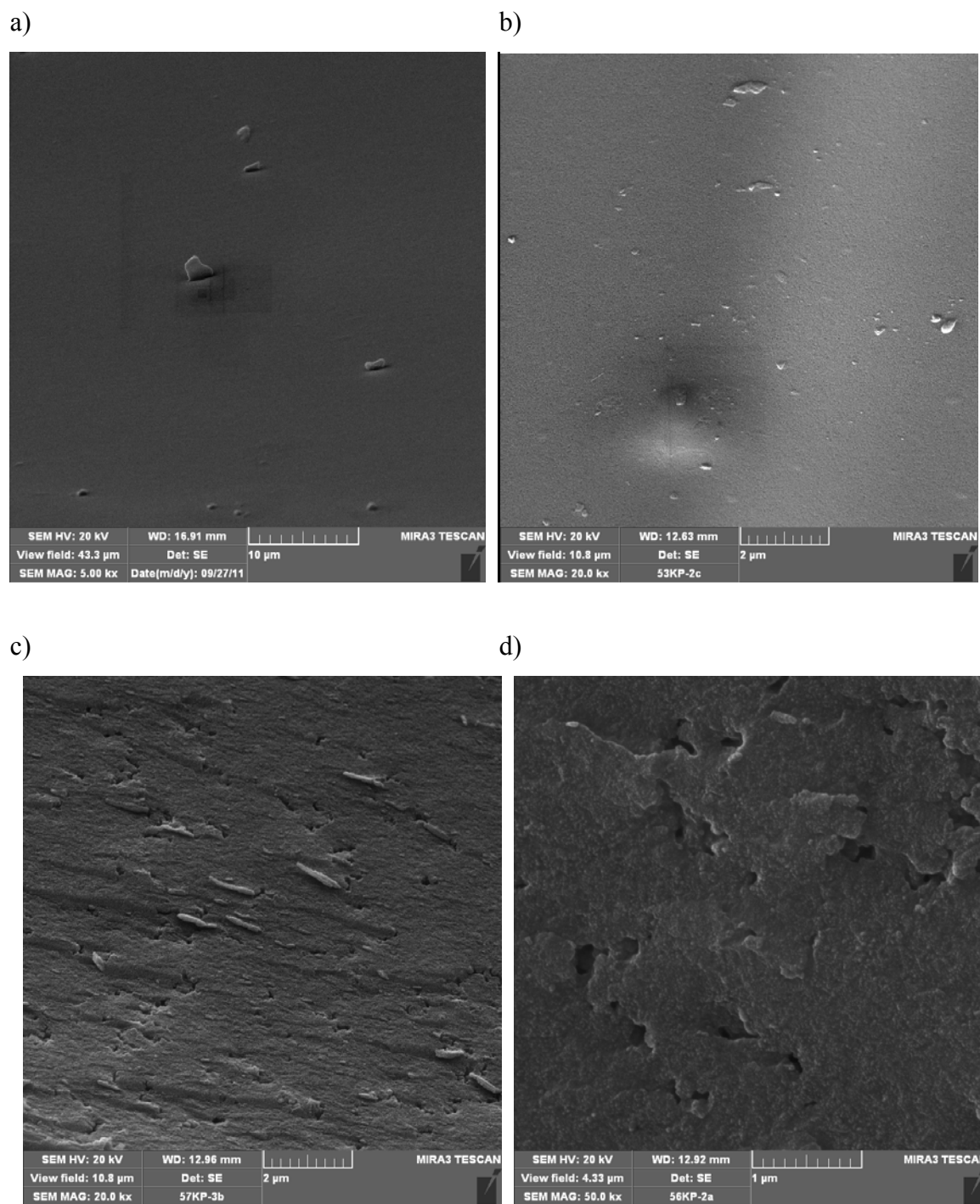
Nakon ovih preliminarnih rezultata izabran je sastav LGP4 stakla: 21,98 $\text{Li}_2\text{O}$ ·9,37 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ·32,54 $\text{GeO}_2$ ·36,11 $\text{P}_2\text{O}_5$  mol% (LAGP) za dalja ispitivanja.

XRD i DTA metoda potvrdile su primarnu transformaciju ovog uzorka sa visokim sadržajem  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  faze.

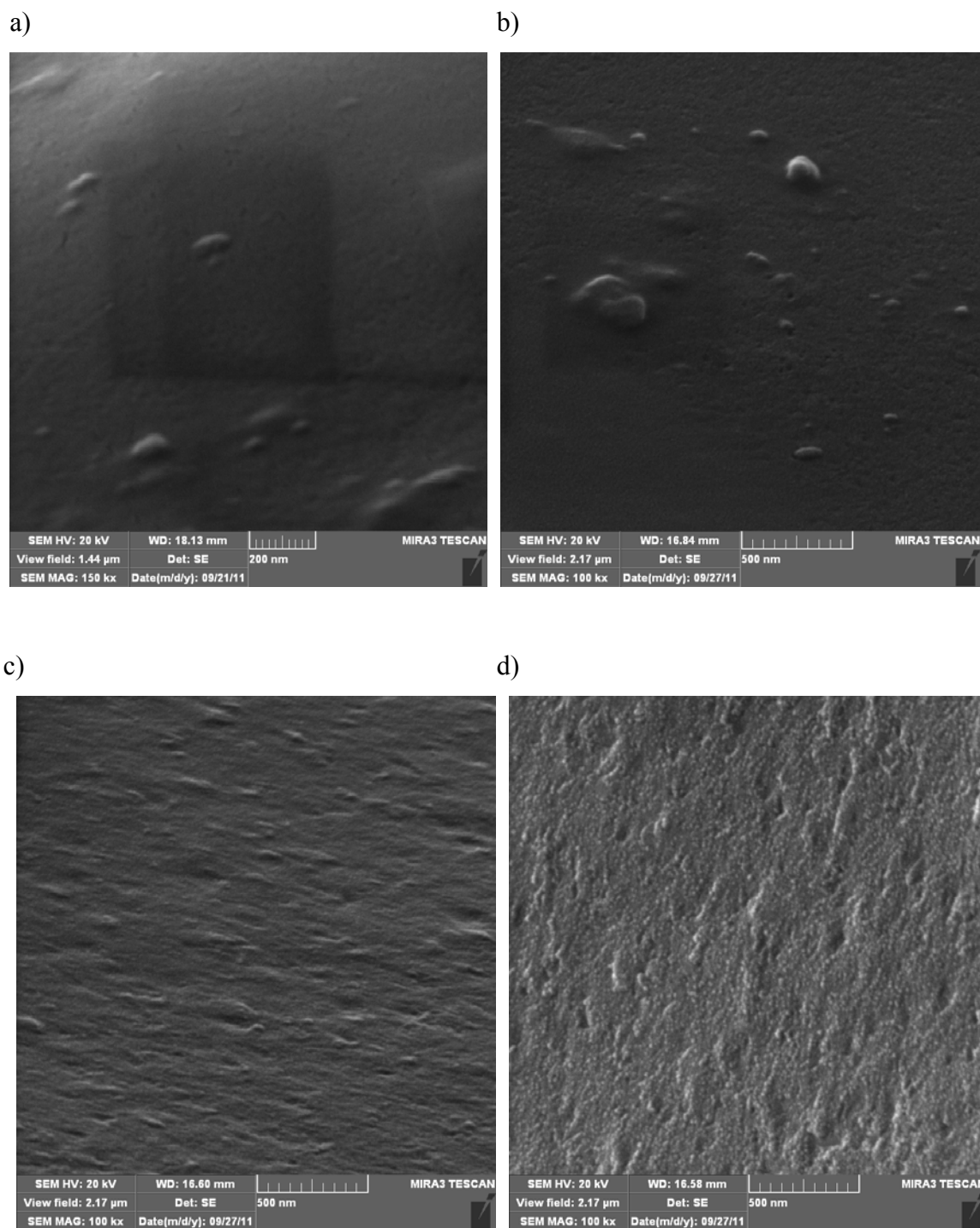
Treba napomenuti da je i uzorak pod brojem 1 (LGP1) imao visok sastav tražene faze (>95%)  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  ali veoma brzo kristališe, odmah nakon postupka livenja stakla. Takav uzorak nije pogodan za određivanje kristalizacionog ponašanja.

### 8.7. SEM analiza

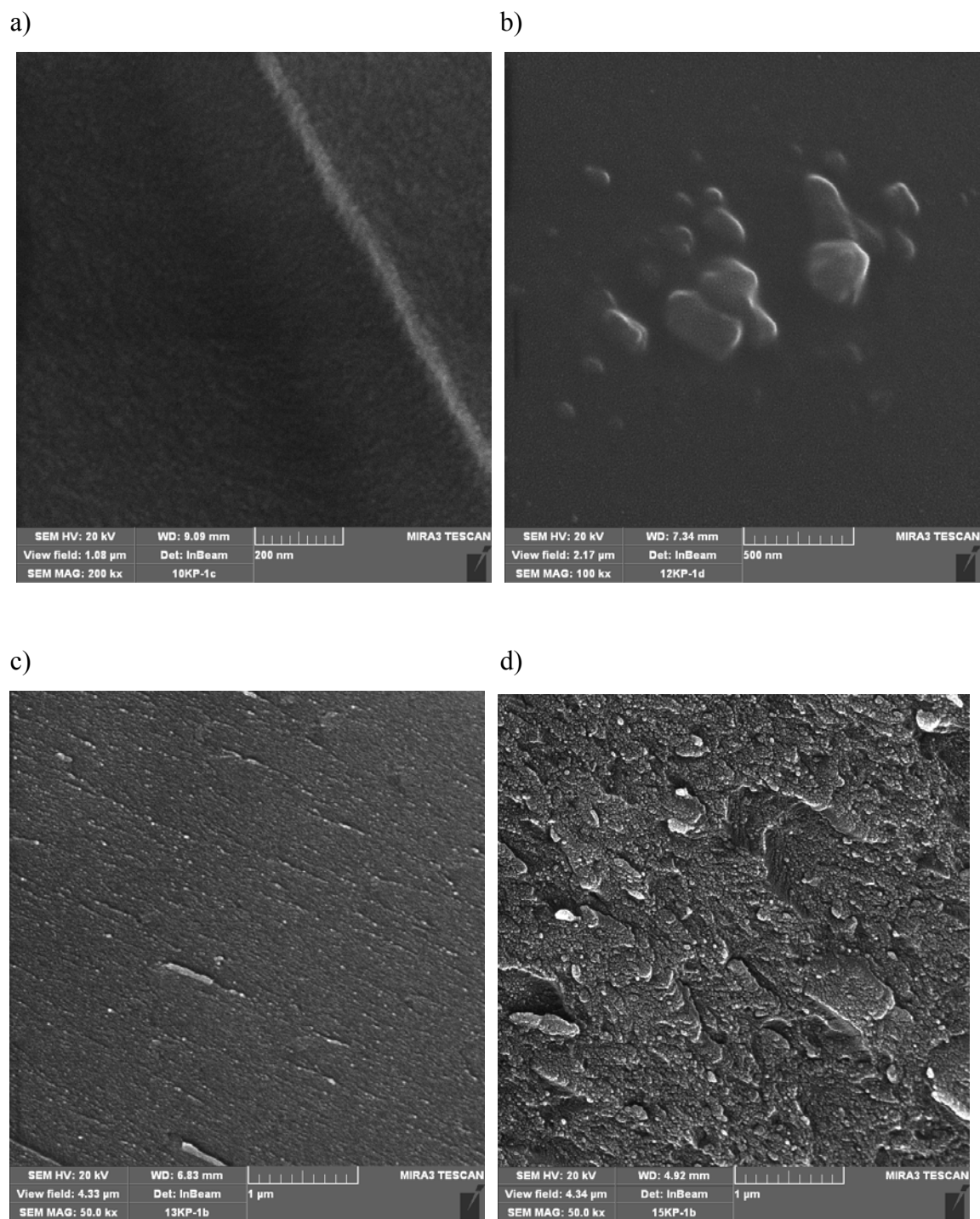
Na slikama 38-42, prikazane su SEM mikrografije kompaktnih uzoraka četvorokomponentnog LAGP stakla obrađenih na temperaturama nukleacije (510, 520, 535, 550 i 565 °C) u toku različitih vremena (tabela 11).



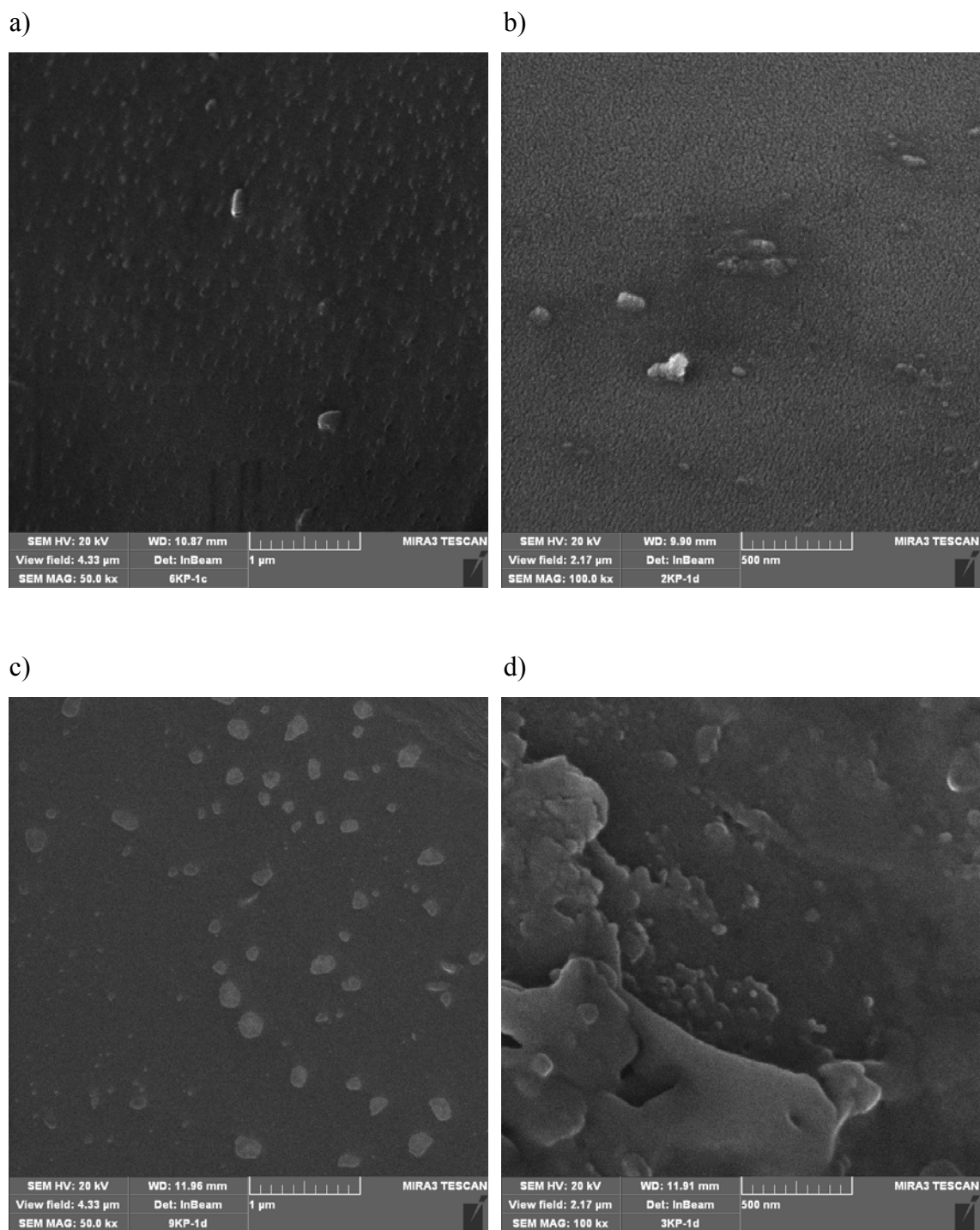
Slika 38. SEM mikrografije površine preloma stakla obrađenog na temperaturi  $T=510\text{ }^{\circ}\text{C}$  u toku a) 7 h, b) 18 h, c) 26 h i d) 30 h, dužina bara data je na slikama.



Slika 39. SEM mikrografija površine preloma stakla obrađenog na temperaturi  $T=520\text{ }^{\circ}\text{C}$  u toku a) 2 h, b) 6 h, c) 7 h i d) 8 h, dužina bara data je na slikama.

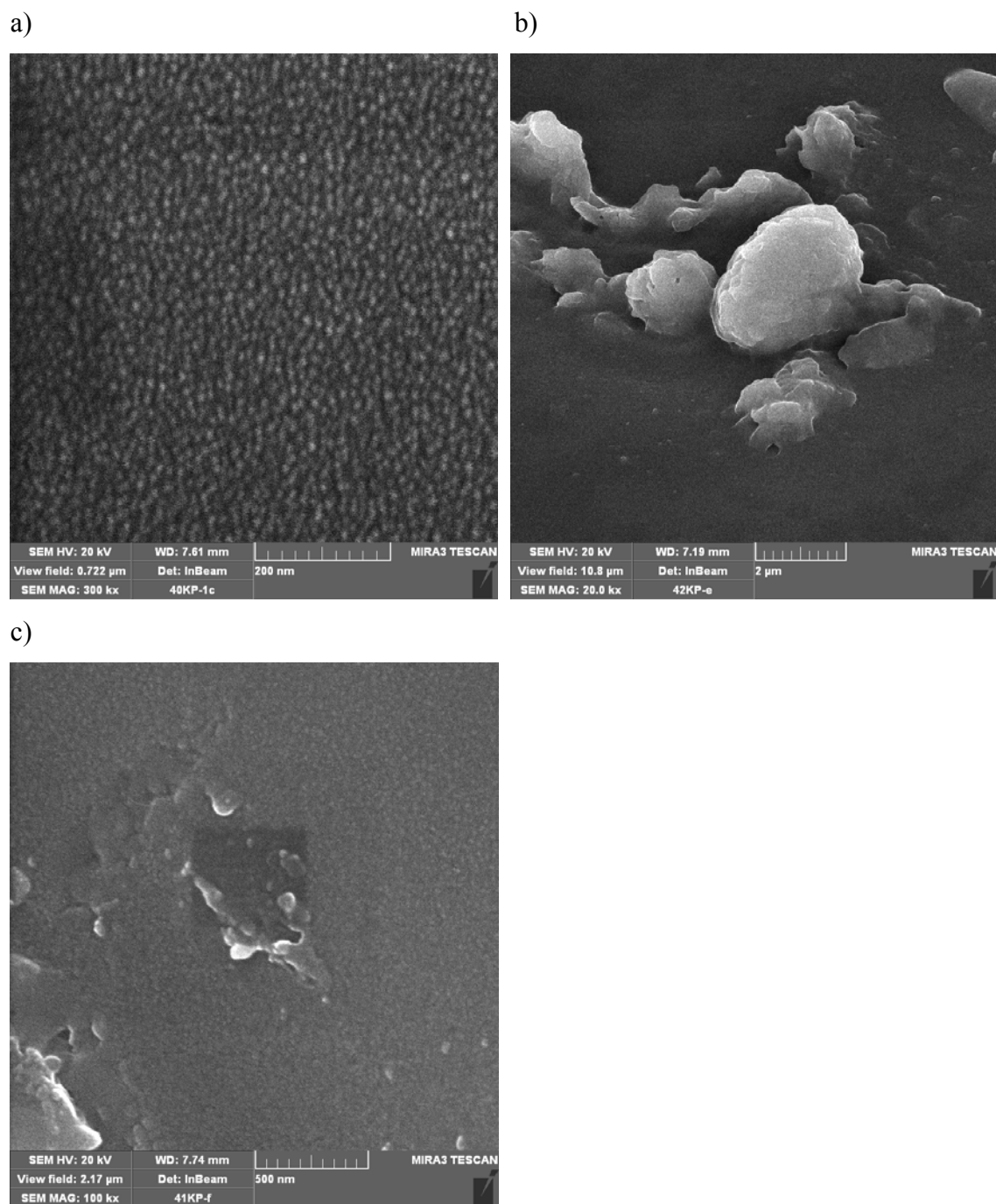


Slika 40. SEM mikrografija površine preloma stakla obrađenog na temperaturi  $T=535\text{ °C}$  u toku a) 1 h, b) 3 h, c) 4 h i d) 5 h, dužina bara data je na slikama.



Slika 41. SEM mikrografija površine preloma stakla obrađenog na temperaturi  $T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$  u toku a) 2 h, b) 3 h, c) 4 h i d) 8 h, dužina bara data je na slikama.

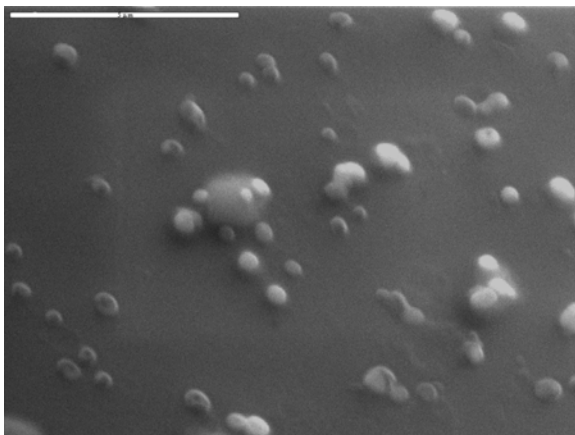
Očigledno je da veličina i gustina kristala rastu sa vremenom toplotne obrade, slike 38-41 (a-d).



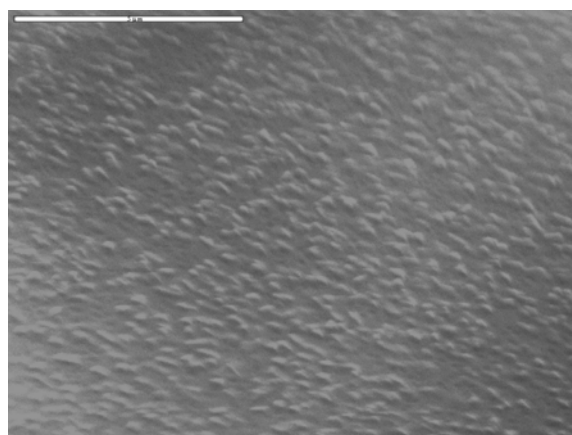
Slika 42. SEM mikrografija površine preloma stakla obrađenog na temperaturi  $T=565\text{ }^{\circ}\text{C}$  u toku a) 30 min, b) 45 min i c) 60 min, dužina bara data je na slikama.

Na slici 43, prikazane su SEM mikrografije kompaktnih uzoraka trokomponentnog KNG sastava stakla obrađenih na temperaturama nukleacije (630, 650 i 800 °C) u toku različitih vremena toplotne obrade.

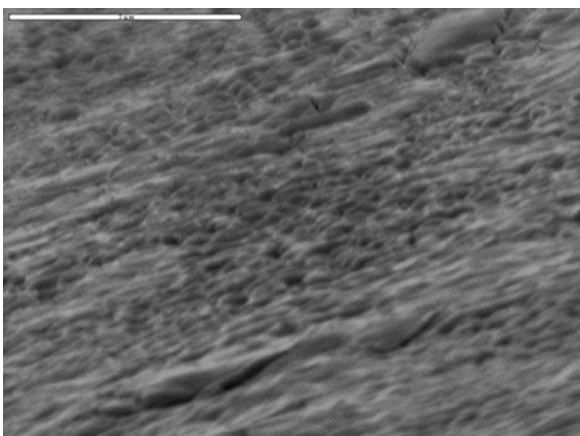
a)



b)



c)



Slika 43. SEM mikrografija površine preloma stakla KNG obrađenog na temperaturi a)  $T=630\text{ °C}$  u toku  $t=5\text{ h}$ , dužina bara iznosi  $5\text{ }\mu\text{m}$ , b)  $T=650\text{ °C}$  u toku  $t=24\text{ h}$ , dužina bara iznosi  $5\text{ }\mu\text{m}$  i c)  $T=800\text{ °C}$  u toku  $t=200\text{ h}$ , dužina bara iznosi  $5\text{ }\mu\text{m}$ .

## 9. OBRADA I DISKUSIJA REZULTATA

Prikazani rezultati eksperimentalnog ispitivanja višekomponentnih germanatnih stakala u ovom poglavlju su obrađeni i detaljno analizirani.

### *9.1. Analize sastava i strukture ispitivanih stakala*

#### *9.1.1. Izbor sastava i dobijanje stakla*

Sastavi stakla izabrani su na osnovu rezultata probne serije topljena staklarskih smeša (tabele 15 i 16). Topljeni su sastavi trokomponentnih i četvorokomponentnih germanatnih stakala.

Sastavi trokomponentnih  $K_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot GeO_2$  smeša potpuno su stapani na  $T=1200$  °C, a četvorokomponentni sastavi  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot GeO_2 \cdot P_2O_5$  na  $T=1400$  °C tokom jednog sata. Prilikom hlađenja rastopi oba sastava pokazivali su težnju ka kristalizaciji i to potpuno u celoj zapremini. Zato su rastopi hlađeni izlivanjem između dve čelične ploče i dobijeno je transparentno i bezbojno staklo.

Rezultati ispitivanja metodom XRD pokazali su da su dobijeni staklasti materijali (karakterističan difuzioni oblik spektra amornog materijala (slike 35 i 37). Hemijska analiza potvrdila je da dobijeni sastavi odgovaraju zadatom sastavu stakla u granicama eksperimentalne greške prilikom analiza (tabele 12 i 13).

#### *9.1.2. Analize faznog sastava kristalisanih stakala*

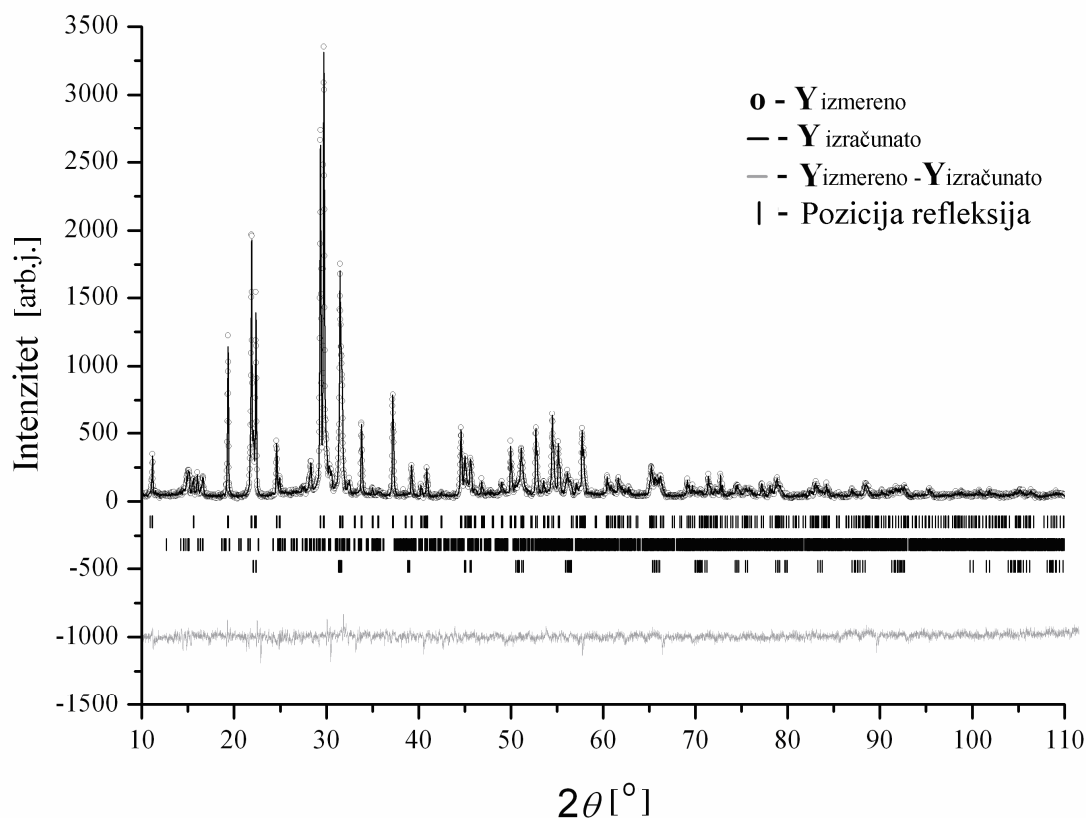
Analize faznog sastava dobijenih germanatnih stakala KNG i LAGP sastava izvršene su na osnovu hemijske, XRD i DTA analize. Za oba sastava urađena je kvantitativna fazna analiza Ritveldovom metodom.

##### *9.1.2.1 Analiza faznog sastava kristalisanog KNG stakla*

Fazni sastav određen je prema XRD analizi uzorka (slika 35 i tabela 15) i Ritveldovoj metodi (slika 44 i tabela 17).

Na slici 44 i u tabeli 17 dati su rezultati Ritveldove analize određivanja kvantitativnih udela kristalisanih faza uzorka čiji je XRD prikazan na slici 35 d.





Slika 44. Difraktogram praša i Ritveldova analiza kristalisanog uzorka KNG stakla na  $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$  tokom  $t=200\text{ h}$ .

Tabela 17. Parametri jedinične ćelije, faktori pouzdanosti, kvantitativna fazna analiza i veličina kristalita, dobijeni Ritveldovom metodom za uzorak KNG stakla kristalisanog na  $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$  tokom  $t=200\text{ h}$

Faktori pouzdanosti (%)			Parametri jedinične ćelije			Kvantitativni udeo (%)		Mikrostruktura
Rwp	Rb	Rp	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	Zapr.	Maseni	Veličina kristalita (Å)
14,66	11,15	9,71						
Faza								
K <sub>6</sub> Nb <sub>6</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>26</sub>			9,190(2)	9,190(2)	8,132(2)	64,63	64,40	7586
K <sub>3,8</sub> Nb <sub>5</sub> (Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> )O <sub>11,4</sub>			7,005(2)	12,387(4)	22,113(6)	23,07	22,04	521
KNbO <sub>3</sub>			3,9772(6)	5,686(1)	5,709(1)	12,29	13,56	1306

Analiza DTA dijagrama sa slike 23 *b* na osnovu faznog sastava:

### **Pik-1, $T=654\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Formiraju se sledeće faze: K<sub>3,8</sub>Nb<sub>5</sub>(Ge<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)O<sub>11,4</sub> – kao glavna – dominantna faza

$K_4Nb_6O_{17}$  – kao sekundarna faza

U temperaturnom intervalu 640-700 °C prisutne su:

1.  $K_{3,8}Nb_5(Ge_3O_9)O_{11,4}$  – kao glavna faza
2.  $K_4Nb_6O_{17}$  – kao sekundarna faza

### **Pik-2, ~ T=700 °C**

Dodatno počinju da se stvaraju sledeće faze:  $K_6Nb_6Ge_4O_{26}$

$KNbO_3$

Iznad  $T = 700$  °C prisutne su sledeće faze:

1.  $K_{3,8}Nb_5(Ge_3O_9)O_{11,4}$
2.  $K_4Nb_6O_{17}$
3.  $K_6Nb_6Ge_4O_{26}$
4.  $KNbO_3$

U temperaturnom intervalu 700-808 °C u uzorku se dešava sledeće:

Rastu faze: 1.  $K_6Nb_6Ge_4O_{26}$

2.  $KNbO_3$

Nestaje faza:  $K_4Nb_6O_{17}$

Dokaz ovoj tvrdnji je Ritveldova analiza na  $T=800$  °C,  $t=200$  h

Prisutne su faze: 1.  $K_6Nb_6Ge_4O_{26}$  ~ 65 zapr.% – glavna faza

2.  $K_{3,8}Nb_5(Ge_3O_9)O_{11,4}$  ~ 23 zapr.%

3.  $KNbO_3$  ~ 12 zapr.%

### **Liquidus $T_{11} = 808$ °C, pokazuje nestanak faze: $K_4Nb_6O_{17}$**

### **Pik-3, T=856 °C**

Formira se nova faza:  $K_{10}Nb_{22}Ge_4O_{68}$

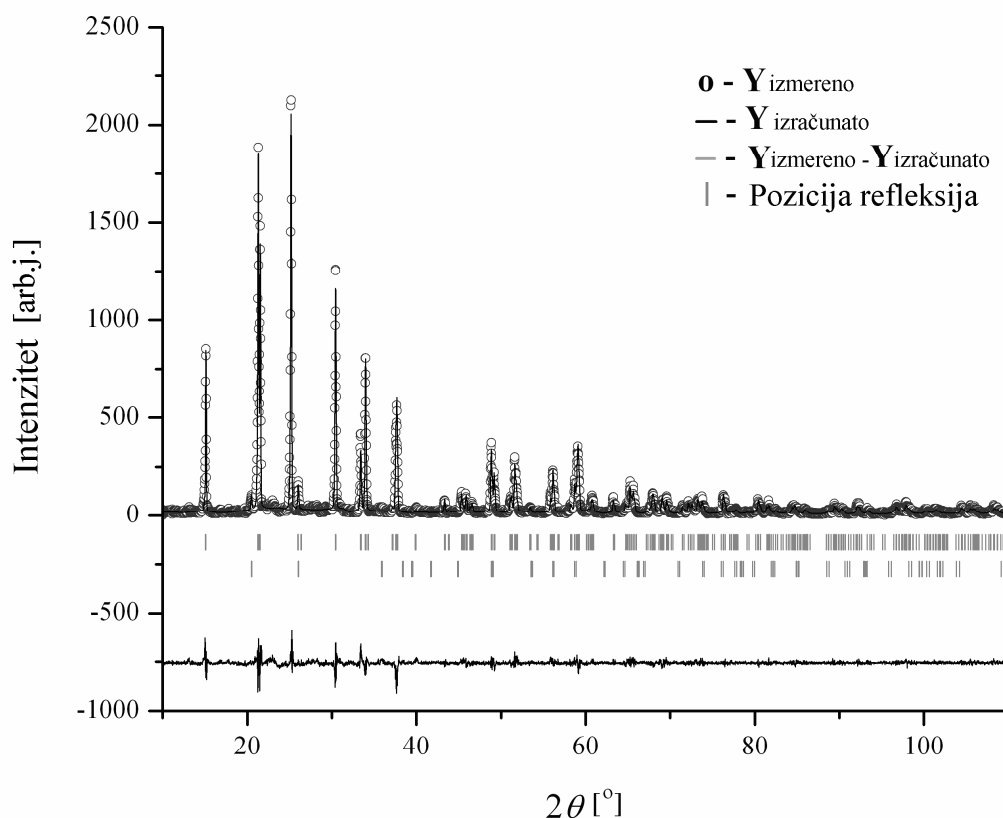
### **U intervalu 808-1018 °C prisutne su faze:**

1.  $K_6Nb_6Ge_4O_{26}$
2.  $K_{3,8}Nb_5(Ge_3O_9)O_{11,4}$
3.  $K_{10}Nb_{22}Ge_4O_{68}$
4.  $KNbO_3$

**Na  $T_{12} = 1018$  °C,** počinje da se topi jedna od ovih faza, a zatim na višim temperaturama od  $T_{12} > 1018$  °C očekuje se pojava i ostala tri endotermna pika (liquidusa); na ovaj zaključak upućuje DTA liquidus kriva (slika 23 a) za uzorak stakla KNG ( $T_{13} = 937$  °C).

## 9.1.2.2. Analiza faznog sastava kristalisanog LAGP stakla

Fazni sastav određen je Ritveldovom metodom za uzorak LAGP (slika 45 i tabela 18). Uzorci stakla su zagrevani na temperaturi kristalizacionog pika  $T=800$  °C tokom  $t=100$  sati i postignut je visoki stepen kristaliniteta. Konstatovano je da uzorak stakla LAGP primarno kristališe. Za određivanje kvantitativnih udela kristalnih faza korišćena je takođe Ritveldova analiza kristalisanog uzorka čiji su rezultati prikazani na slici 45 i u tabeli 18.



Slika 45. Difraktogram praha i Ritveldova analiza uzorka stakla LAGP kristalisanog na  $T=800$  °C za  $t=100$  h.

Tabela 18. Parametri jedinične ćelije, faktori pouzdanosti i kvantitativna fazna analiza dobijeni Ritveldovom metodom za LAGP uzorak,  $T=800$  °C;  $t=100$  h

Faza	Parametri jedinične ćelije			Faktori pouzdanosti		Kvantit. zapr. udeo (%)
	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$R_B$ (%)	$R_F$ (%)	
$\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$	8,2648(2)	8,2648(2)	20,5696(7)	7,83	6,58	97,59
$\text{GeO}_2$	5,003(2)	5,003(2)	5,580(5)	8,83	18,80	2,41

Ritveldova analiza pokazala je prisustvo dve faze u uzorku:  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  i  $\text{GeO}_2$ . Prva faza je zastupljenija (~97,6 %) od druge faze.

Na osnovu njihovih kvantitativnih udela lako se zaključuje da sastav stakla ne odgovara stehiometrijskom sastavu kristalne faze  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  koja se javlja kao primarna faza uz prisustvo  $\text{GeO}_2$  kao sekundarne faze.

Analiza DTA krive sa slike 24 na osnovu faznog sastava:

#### **Pik-1, $T=665$ °C**

Egzotermni maksimum ukazuje na formiranje faze:  $\text{LiGe}_2[\text{PO}_4]_3$  kao glavne, dominantne faze sa udelom od 97,6 zapr. %.

#### **Pik-2, ~ $T=736$ °C**

Dodatno počinje kristalizacija sekundarne faze  $\text{GeO}_2$  (2,4 zapr. %).

#### **Liquidus $T_l = 1074$ °C, pokazuje nestanak (topljenje) glavne faze $\text{LiGe}_2[\text{PO}_4]_3$**

Polimorfna struktura sekundarne faze,  $\beta\text{-GeO}_2$  određena je na osnovu XRD analize.

Naime,  $\text{GeO}_2$  se na sobnoj temperature može naći u dva polimorfna oblika  $\alpha\text{-GeO}_2$  i  $\beta\text{-GeO}_2$  [112]. Prva kristališe tetragonalno i topi se na 1033 °C, a stabilnija  $\beta$ -modifikacija kristališe heksagonalno i topi se na 1116 °C. Na osnovu ovoga može se zaključiti da se topljenje sekundarne faze  $\text{GeO}_2$  očekuje na  $T > 1074$  °C, jer je u pitanju  $\beta\text{-GeO}_2$ .

### *9.1.3. Strukturne karakteristike*

Struktura trokomponentnog KNG stakla može se opisati kao mešovita mreža formirana od  $[\text{GeO}_4]$  tetraedara i  $[\text{NbO}_6]$  oktaedara. Joni  $\text{K}^+$  se nalaze u blizini  $[\text{NbO}_6]$  oktaedara kompenzujući višak negativnog naelektrisanja (slika 6).

Dodatak  $\text{Li}_2\text{O}$  i  $\text{P}_2\text{O}_5$  germanatnim staklima utiče na veći koordinacioni broj germanijuma u sistemima alkalno-germanatnofosfatnih stakala formirajući  $\text{GeO}_n$  poliedre ( $n = 4, 5, 6$ ). Ovakve strukture nemaju terminalne atome kiseonika i katjoni alkalnih metala se nalaze u šupljinama u prostoru između P-O-Ge (ili Ge-O-Ge) vezujućih kiseonika. Male frakcije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mogu biti ugrađene u strukturu kao  $\text{AlO}_n$  jedinice, najčešće formirajući  $[\text{AlO}_4]$  tetraedre [113].

U slučaju četvorokomponentnog LAGP stakla (tabela 13), germanijum se nalazi u obliku  $[\text{GeO}_6]$  oktaedara, a fosfor u obliku  $[\text{PO}_4]$  tetraedra. Joni  $\text{Li}^+$  se nalaze u šupljinama između ovih poliedara.

Strukturna jedinica sastoji se od dva  $[\text{GeO}_6]$  oktaedara i tri  $[\text{PO}_4]$  tetraedra koji dele zajedničke atome kiseonika. Svaki  $[\text{PO}_4]$  tetraedar deli zajedničke atome kiseonika sa četiri  $[\text{GeO}_6]$  oktaedara od tri  $\text{Ge}_2[\text{PO}_4]_3$  jedinice. Na taj način formira se provodna struktura NASICON tipa (slika 46 *a, b*). Kristalografska struktura NASICON tipa  $\text{NaA}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ , ( $\text{A}^{\text{IV}}=\text{Ge, Ti ili Zr}$ ) identifikovana je 1968. godine [114].

Ime ove karakteristične strukture izvedeno je od engleske skraćenice za natrijum superjonske provodnike (NASICON). Jedinjenja ovog strukturnog tipa imaju visoke provodljivosti često uporedive sa provodljivošću tečnih elektrolita pri višim temperaturama ( $>10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ).

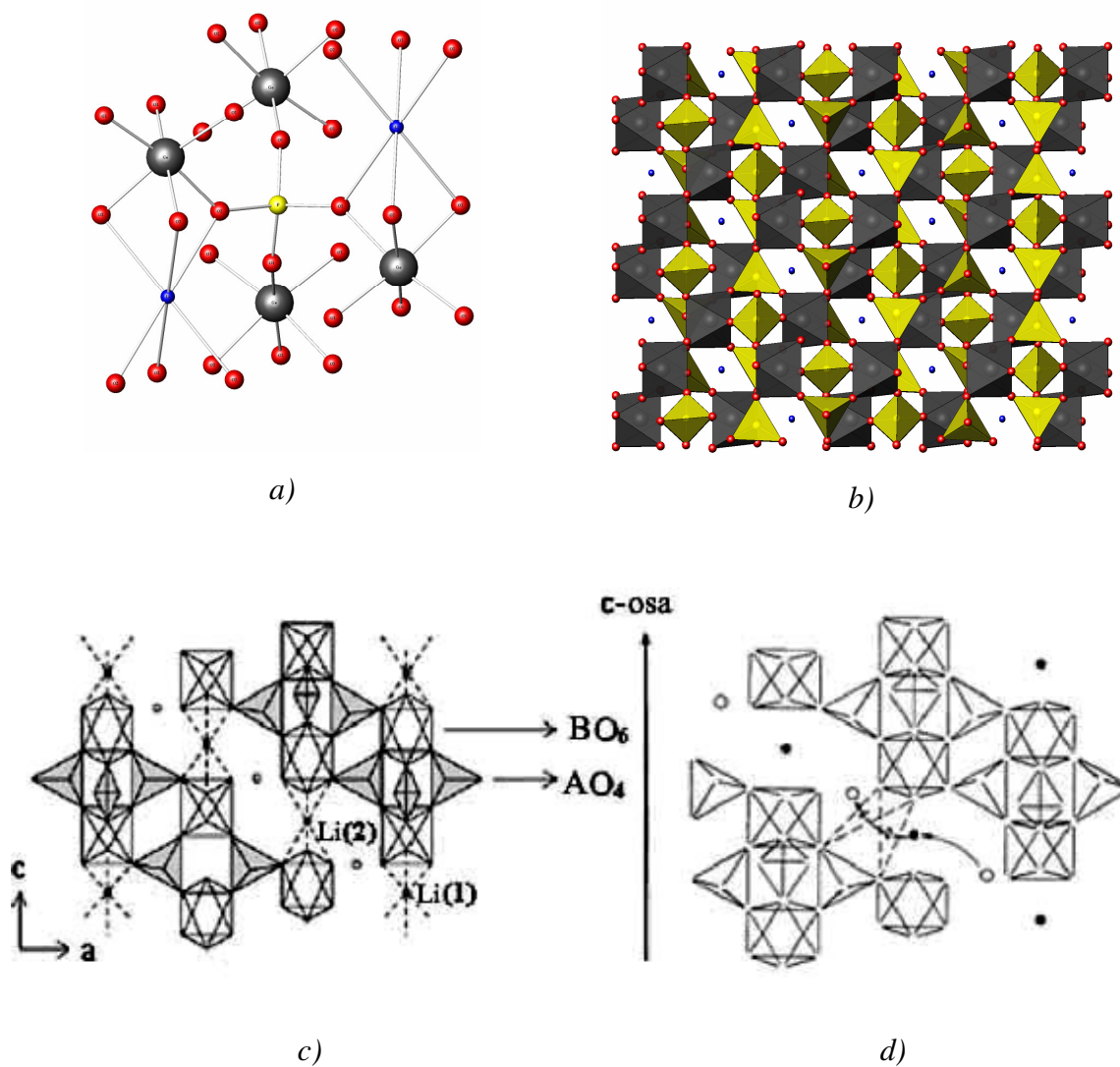
Opšta formula za jedinjenja NASICON tipa je  $(\text{M}')_n(\text{M}'')_m[\text{A}_2\text{B}_3\text{O}_{12}]$  sa  $n=0-1$  i  $m=0-3$ , gde  $\text{M}'$  može predstavljati  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  ili alkalne metale,  $\text{M}''$  zemnoalkalne ili prelazne metale, A predstavlja prelazne metale (npr. Fe, Cr, Ti, Ga, Ge, Nb), B predstavlja fosfor (P) ali može biti delimično supstituisan sa Si, As, S ili Se [115, 116]. Shodno tome, struktura i provodne osobine jedinjenja NASICON tipa zavise od hemijskog sastava i strukture skeleta.

Ova kristalna struktura se najjednostavnije može opisati kao kovalentni skelet  $[\text{A}_2\text{B}_3\text{O}_{12}]$  koji se sastoji od  $[\text{AO}_6]$  oktaedara i  $[\text{BO}_4]$  tetraedara koji čine povezane kanale duž tri kristalografska pravca. Mobilni joni popunjavaju kristalografske položaje (šupljine, Li(1) i Li(2)), u odnosu 1:3, koji se nalaze duž ovih pravaca (slika 46 *c*) [117]. Alkalni i zemnoalkalni katjoni kompenzuju negativno naelektrisanje strukturne mreže [118]. Takođe, ovi katjoni daju provodnost NASICON strukturi.

Katjoni koji daju provodnost mogu difundovati sa jednog mesta na drugo kroz uska grla čija priroda zavisi od prirode jona koji čine mrežu i koncentracije u kristalografskim položajima Li(1) i Li(2) (slika 46 *c, d*). Li(1) mesto je koordinisano od strane kiseonika u obliku trigonalne prizme, dok je Li(2) mesto koje okružuje šest jona kiseonika.

Katjoni  $\text{Li}^+$  se nalaze u šupljinama između  $[\text{GeO}_6]$   $[\text{PO}_4]_3$   $[\text{GeO}_6]$  poliedara koji čine provodne kanale [119].

Prema rezultatima XRD analize (slika 45, tabela 18) kristalna faza sa aluminijumom (Al) nije identifikovana. U tom slučaju Al je raspoređen ili u tragovima amorfne faze kristalisanog uzorka ili, ako je formirana kristalna faza sa Al, njen sadržaj je tako mali da nije detektovan ili su pak njene refleksije prekrivene refleksijama prisutnih faza  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  i  $\text{GeO}_2$ .



Slika 46. a) Strukturna jedinica  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  faze, (atomi fosfora shematski su predstavljeni žutim, germanijuma sivim, kiseonika crvenim, a litijuma plavim sferama)  
 b) shematski prikaz provodne strukture četvorokomponentnog LAGP sastava duž  $b$ -ose na kojoj se vidi poliedarski prikaz: sivi  $[\text{GeO}_6]$  oktaedari, žuti  $[\text{PO}_4]$  tetraedri i provodni kanali sa šupljinama u kojima se nalaze joni litijuma c) Li(1) i Li(2) provodna mesta u strukturi; d) provodni kanali  $[115]$ .

IC spektri omogućavaju da se bolje razume struktura ispitivanog stakla na kratkom rastojanju. Prilikom analize IC spektra LAGP stakla na slici 22 mogu se приметiti tri karakteristične oblasti:  $3700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ ,  $1800\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1400\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .

Široka apsorpciona traka na  $3420\text{ cm}^{-1}$  u prvoj oblasti pripisuje se  $-\text{OH}$  grupi (savijajuće vibracije) prisutne vode u staklu [120]. Traka na  $1630\text{ cm}^{-1}$ , predstavlja oblast H-O-H savijanja molekula vode [121]. Frekvencije koje se javljaju u prvoj oblasti karakteristične su za sisteme koji sadrže vezanu vodu. Oštra apsorpciona traka na  $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$  može se naći u higroskopskim staklima i ona potiče od P-OH deformacija adsorbovane vode na uzorku stakla [122].

U drugoj oblasti javlja se vibracija slobodnih molekula vode.

Vibracioni modovi koji se javljaju u oblasti  $1250\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  predstavljaju intramolekularno istezanje  $[\text{PO}_4]$  tetraedara [118]. Takođe u oblasti  $650\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  javlja se traka koja potiče od deformacije O-P-O ugla u tetraedru. U oblasti između  $800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  vibracije traka koje se javljaju potiču od asimetričnih i simetričnih istezanja Ge-O-Ge mostova koji povezuju  $[\text{GeO}_6]$  oktaedre [123].

Može se zaključiti da široka traka koja se javlja u oblasti  $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  predstavlja oblast vibracija  $[\text{PO}_4]$  i  $[\text{GeO}_6]$  strukturnih jedinica stakla i karakteristična su za germanatna stakla i jedinjenja sa ortofosfornim grupama.

## 9.2. Analiza osnovnih karakteristika faze $\text{LiGe}_2[\text{PO}_4]_3$

Osnovna faza prisutna u četvorokomponentnom germanatnofosfatnom staklu je  $\text{LiGe}_2[\text{PO}_4]_3$ .

Molska masa faze  $\text{LiGe}_2[\text{PO}_4]_3$  iznosi  $M_r_{\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3} = 437,14\text{ g/mol}$ , a gustina ispitivane faze je  $\rho = 3,61\text{ g/cm}^3$  [124].

Molarna zapremina iznosi  $V_m = 121,09 \cdot 10^{-6}\text{ m}^3$ .

Dominantno rastojanje jedinične ćelije pri difuziji (skoku atoma/molekula) iznosi  $\lambda = 20,57 \cdot 10^{-10}\text{ m}$  (Ritveld analiza). Srednja dužina veze fosfor-vezujući kiseonik u  $[\text{PO}_4]$  tetraedru iznosi  $l_{\text{P-O}} = 1,58 \cdot 10^{-10}\text{ m}$  [50].

Termodinamički podaci za kristalnu fazu  $\text{LiGe}_2[\text{PO}_4]_3$  određeni su na osnovu DSC dijagrama (slika 33).

Molarna entalpija kristalizacije iznosi  $\Delta H_k = 48,391\text{ kJ/mol}$  za egzotermni pik ( $110,7\text{ J/g}$ ), a molarna entalpija topljenja  $\Delta H_m = 60,325\text{ kJ/mol}$  za endotermni pik ( $138,0\text{ J/g}$ ).

Promena toplotnog kapaciteta pri transformaciji pothlađenog rastopa i kristala faze  $\text{LiGe}_2[\text{PO}_4]_3$  određena je pomoću jednačine :

$$\Delta C_p = (\Delta H_m - \Delta H_k) / (T_m - T_p) \quad (42)$$

Izračunata vrednost promene toplotnog kapaciteta iznosi  $\Delta C_p = 28,84 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Potrebni parametri za izračunavanje su očitani i izračunati sa DSC dijagrama.

Entropija topljenja ispitivanog stakla, iznosi  $\Delta S_m = 44,08 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  i izračunata je iz molarne entalpije topljenja ( $\Delta H_m$ ).

Promena slobodne energije transformacije tečnost/čvrsta faza ( $\Delta G$ ) u zavisnosti od temperature određena je pomoću jednačine (43):

$$\Delta G = -\frac{\Delta H_m}{T_m} \cdot (T_m - T) + \Delta C_p \left[ (T_m - T) + T \ln \left( \frac{T_m}{T} \right) \right] \quad (43)$$

$$\Delta G(T) = -44,08 \cdot (1368,65 - T) + 28,84 \cdot [(1368,65 - T) - T \cdot (\ln(1368,65/T))], \text{ [J/mol]}$$

pri čemu je temperatura ( $T$ ) data u kelvinima [K].

Kriva viskoznosti LAGP stakla određena je korišćenjem Vogel - Fulčer - Taman (VFT) jednačine u obliku [22] :

$$\log \eta = A + \frac{B}{(T - T_o)} \quad (44)$$

gde su A, B i  $T_o$  parametri koji se izračunavaju iz tri eksperimentalno određene temperature –  $T_g$  (temperatura transformacije),  $T_{om}$  (temperatura omekšavanja) i  $T_l$  (temperatura likvidusa) kojima odgovaraju referentne vrednosti viskoznosti ( $\log \eta$ ). Karakteristične temperature određene su DTA i dilatometrijskom metodom (slike 24 i 32). Podaci koji su korišćeni za izračunavanje konstanti prikazani su u tabeli 19.

Tabela 19. Podaci za izračunavanje A, B i  $T_o$  parametara iz jednačine (44)

Metoda određivanja	Dilatacija	Dilatacija	DTA
Karakteristična temperatura	$T_g$	$T_{om}$	$T_l$
$T$ [°C]	511	544	1074
$\log \eta$ [Pa·s]	12,2	10,3	2,5

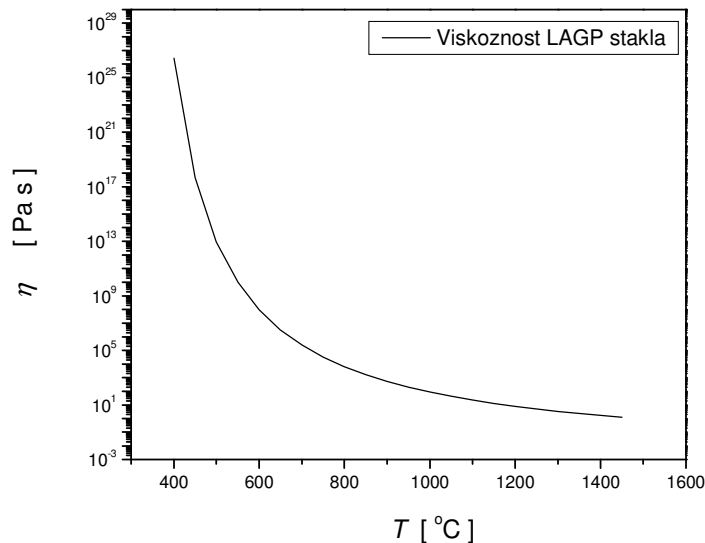
VFT jednačina ispitivanog stakla je:

$$\log \eta = -2,84 + \frac{3430,60}{(T - 555,85)} \quad (45)$$



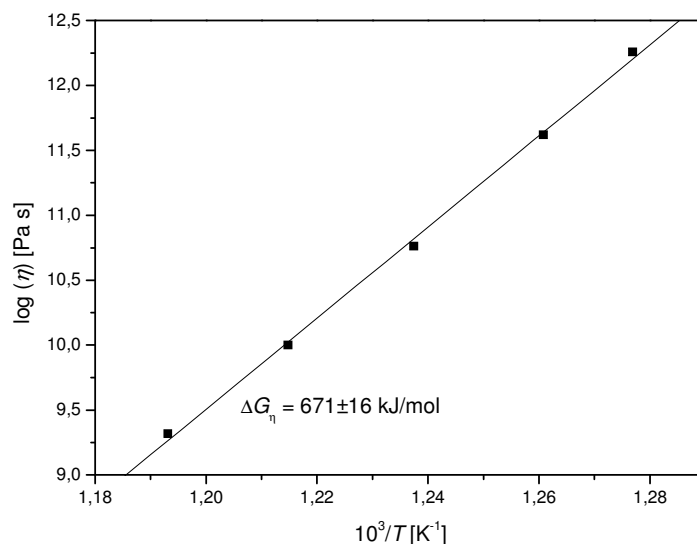
gde su odgovarajuće jedinice date u SI sistemu: viskoznost ( $\eta$ ) je data u [Pa·s], a temperatura ( $T$ ) u kelvinima [K].

Odgovarajuća kriva viskoznosti LAGP sastava stakla u zavisnosti od temperature data je na slici 47.



Slika 47. Kriva viskoznosti za ispitivano četvorokomponentno LAGP staklo.

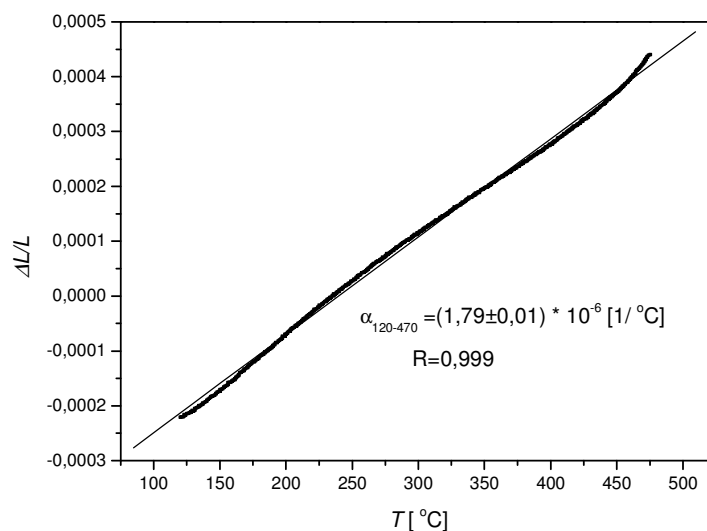
Na osnovu dobijene temperaturne zavisnosti viskoznosti izračunata je energija aktivacije viskoznog toka  $E_\eta = \Delta G_\eta$  [125] iz nagiba prave  $\log(\eta) = f(1/T)$  koja je prikazana na slici 48.



Slika 48. Energija aktivacije viskoznog toka LAGP stakla u intervalu 500-570 °C.

Energija aktivacije viskoznog toka u temperaturnom intervalu 500 – 570 °C iznosi  $\Delta G_{\eta}=671\pm 16$  KJ/mol.

Na osnovu dilatometrijske analize određen je i koeficijent linearnog termičkog širenja stakla koji iznosi  $\alpha_{1gp}=(1,79\pm 0,01)\cdot 10^6$  1/°C u temperaturnom intervalu od 120-470 °C (slika 49).



Slika 49. Određivanje koeficijenta linearnog termičkog širenja LAGP stakla.

Dobijeni rezultat je u saglasnosti sa podacima iz literature za srednji koeficijent linearnog termičkog širenja faze  $\text{LiGe}_2[\text{PO}_4]_3$  koja iznosi  $7,0 \cdot 10^6$  1/°C u intervalu od 600-1000 °C [126].

### 9.3. Određivanje mehanizma kristalizacije ispitivanih stakala

Ispitivanjem kristalizacije oba stakla pri neizotermnim uslovima dobijeni su podaci na osnovu kojih su određeni mehanizam kristalizacije stakla i energija aktivacije procesa kristalizacije stakla (poglavlje 9.4).

Određivanja navedenih karakteristika stakla bila su zasnovana na analizi promene visine egzotermnog pika  $(\delta T)_p$  i odnosa  $T_p^2/(\Delta T)_p$  u funkciji veličine čestica stakla pri istoj brzini zagrevanja uzorka [93, 101, 102].

Za ovu vrstu analize neophodan je uslov da maksimalna visina kristalizacijskog pika bude linearno proporcionalna ukupnom broju nukleusa (površinskih i zapreminskih) u staklu [21, 93, 103].

### 9.3.1. Određivanje mehanizma kristalizacije KNG stakla

Pri određivanju mehanizma kristalizacije grupa eksperimenata izvedena je sa uzorcima u opsegu granulacija 0-1 mm (11 prahova) koji su zagrevani konstantnom brzinom od  $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  do  $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$  (veličine čestica i oznake uzoraka date su u tabeli 9). Pri tome je korišćena metoda koja se zasniva na matematičkoj analizi dobijenih kristalizacionih maksimuma koja je objašnjena u poglavlju 6.2.

Vrednost parametara  $(\delta T)_p$  i  $T_p^2/(\Delta T)_p$  dobijene analizom kristalizacionih pikova prikazane su tabelarno.

U tabeli 20 i 21, prikazani su karakteristični parametri određeni sa DTA dijagrama sa slike 25, za uzorak KNG stakla: temperatura kristalizacionog pika ( $T_p$ ), maksimalna visina kristalizacionog pika ( $\delta T)_p$ , širina na polovini maksimalne visine pika,  $(\Delta T)_p$  za svaku granulaciju.

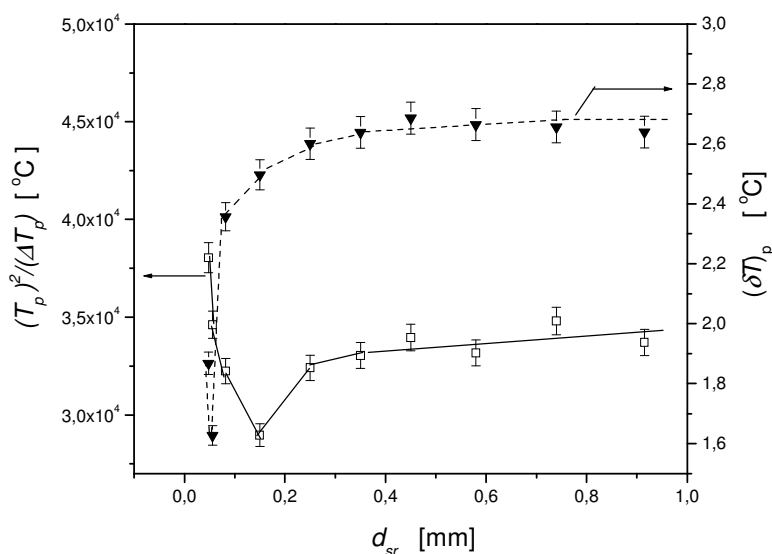
Tabela 20. Karakteristični parametri očitani sa DTA dijagrama za pikove  $T_{p1}$  kod uzoraka granulacije (0-1) mm KNG stakla

Red.br. uzorka	$d_{sr}$ [ mm]	$T_{p1}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$(\Delta T)_{p1}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$(\delta T)_{p1}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$\frac{T_p^2}{(\Delta T)_p} \times 10^{-4}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]
1	0,024	653	11,21	1,868	3,8048
2	0,056	646	12,06	1,627	3,4615
3	0,082	659	13,47	2,357	3,2243
4	0,150	653	14,77	2,497	2,8966
5	0,250	661	13,48	2,601	3,2415
6	0,350	655	12,98	2,638	3,3050
7	0,450	651	12,34	2,567	3,4338
8	0,58	658	14,56	2,564	3,3175
9	0,74	663	12,28	2,656	3,5804
10	0,915	664	13,48	2,61	3,2707

Tabela 21. Karakteristični parametri očitani sa DTA dijagrama za pikove  $T_{p3}$  kod uzoraka granulacije (0-1) mm KNG stakla

Red.br. uzorka	$d_{sr}$ [ mm ]	$T_{p3}$ [ °C ]	$(\Delta T)_{p3}$ [°C]	$(\delta T)_{p3}$ [ °C ]	$\frac{T_p^2}{(\Delta T)_p} \times 10^{-4}$ [ °C ]
1	0,024	815	47,20	0,352	1,4037
2	0,056	807	44,57	0,368	1,4291
3	0,082	823	48,77	0,382	1,3888
4	0,150	823	40,04	0,428	1,7122
5	0,250	850	46,57	0,432	1,5514
6	0,350	842	39,87	0,527	1,7781
7	0,450	844	41,30	0,489	1,7248
8	0,58	858	42,84	0,475	1,7184
9	0,74	863	38,88	0,470	1,9155
10	0,915	865	42,84	0,504	1,7466

Zavisnost visine kristalizacionog pika  $(\delta T)_p$  i parametra  $T_p^2/(\Delta T)_p$  od srednje veličine čestica stakla  $d_{sr}$ , prikazana je grafički na slikama 50 i 51.



Slika 50. a)  $T_p^2/(\Delta T)_p$  i b)  $(\delta T)_p$  u funkciji srednjeg prečnika  $d_{sr}$  čestica KNG stakla za pik 1.

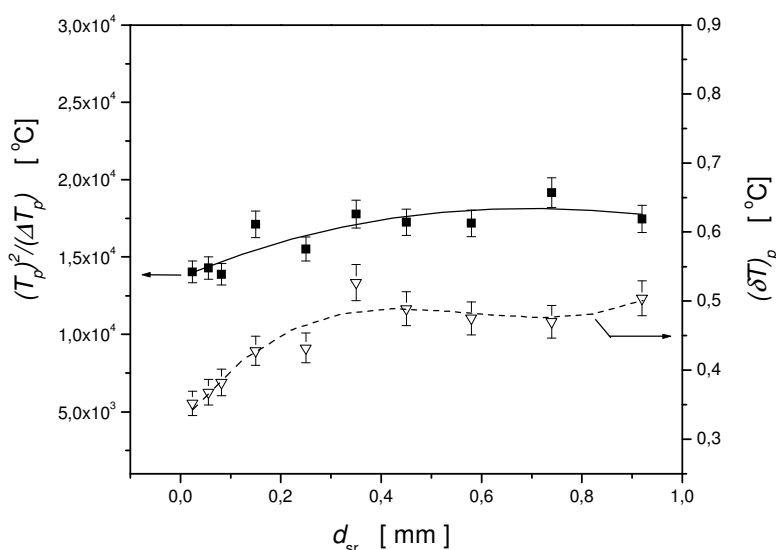
Parametar  $T_p^2/(\Delta T)_p$  opada sa porastom veličine čestica stakla sve do prečnika  $d_{sr}=0,05$  mm, odnosno parametar  $(\delta T)_p$  opada sa porastom veličine čestica stakla sve do prečnika  $d_{sr}=0,15$  mm, sa daljim porastom veličine čestica oba parametra rastu do vrednosti  $d_{sr}=0,35$  mm, približavajući se asimptotskim vrednostima.

Početno smanjenje parametara  $(\delta T)_p$ , sa porastom veličine čestica ukazuje da je u ovoj oblasti dominantan mehanizam površinske kristalizacije. Za istu masu uzorka odnos zapremine i ukupne efektivne površine za sve čestice stakla raste sa porastom njihovih dimenzija ( $d_{sr}$ ). Smanjenjem ukupne efektivne površine smanjuje se i broj površinskih nukleusa koji određuju dominantni mehanizam kristalizacije, što dovodi do opadanja vrednosti  $(\delta T)_p$  kada dimenzije čestica stakla rastu.

Porast  $T_p^2/(\Delta T)_p$  i  $(\delta T)_p$  za veličine čestica stakla u oblasti  $0,15 \text{ mm} < x < 0,35 \text{ mm}$  ukazuje da se pored površinske javlja i zapreminska kristalizacija, jer sa porastom srednje veličine čestica stakla raste broj zapreminskih nukleusa uslovljavajući povećanje ukupnog broja nukleusa. Iznad vrednosti  $0,35 \text{ mm}$  parametri ostaju praktično nepromenjeni jer zapreminska kristalizacija postaje dominantan proces kristalizacije i sa povećanjem veličine čestica stakla ne dolazi do značajnog povećanja  $(\delta T)_p$ .

Može se zaključiti sa dijagrama uzorka KNG stakla (sl. 50), za veličine čestica  $< 0,15 \text{ mm}$  da je dominantan mehanizam površinske kristalizacije. Mehanizam kristalizacije se menja od površinske u zapreminsku kristalizaciju u oblasti  $d_{sr} > 0,15 \text{ mm}$  i da je zapreminska kristalizacija dominantan proces u oblasti veličina čestica stakla  $> 0,35 \text{ mm}$ .

Određeni mehanizam zapreminske kristalizacije trokomponentnog KNG stakla potvrđen je rezultatima skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) uzoraka stakla izotermiski toplotno obrađenih u toku različitog vremena nukleacije (slika 43). Na slici 51, prikazana je zavisnost parametara  $T_p^2/(\Delta T)_p$  i  $(\delta T)_p$  od veličine čestica praha stakla KNG za pik 3.



Slika 51. a)  $T_p^2/(\Delta T)_p$  i b)  $(\delta T)_p$  u funkciji srednjeg prečnika  $d_{sr}$  čestica KNG stakla za pik 3.

Uočava se da su obe dobijene krive sličnog oblika. Sa DTA dijagrama (slika 23 *a, b*) vidi se da je pik 3 znatno manji u visini i širini u odnosu na pik 1 tako da su i rezultati manje pouzdani.

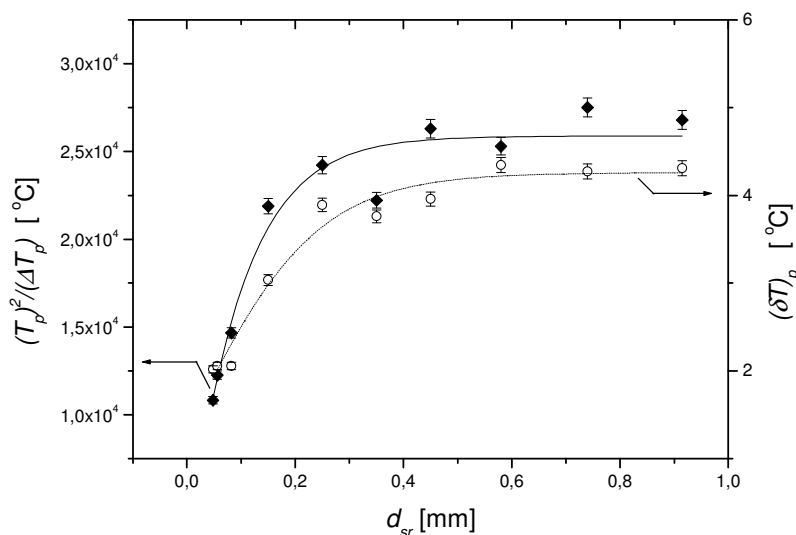
U temperaturnoj oblasti pika 3 uzorak je već iskristalisao. Formiranje nove faze na njegovom maksimumu je rezultat transformacije već postojećih faza, koje su prisutne u celoj zapremini uzorka.

Krive pokazuju da oba parametra rastu do veličine čestica od 0,35 mm, a potom za veličine čestica >0,35 mm oba parametra ostaju otprilike ista. Ovi rezultati dovode do zaključka da se površinska i zapreminska kristalizacija odvijaju istovremeno u oblasti pika 3 za čestice <0,35 mm.

Zapreminska kristalizacija preovladava za čestice >0,35 mm. Površinski mehanizam kristalizacije nije preovlađujući model za pik 3 na DTA dijagramu.

### 9.3.2. Određivanje mehanizma kristalizacije LAGP stakla

Na slici 52, je prikazana zavisnost parametara  $T_p^2/(\Delta T)_p$  i  $(\delta T)_p$  od veličine čestica praha stakla LAGP sastava za pik 1, izračunata na osnovu DTA krive sa slike 26.



Slika 52. a)  $T_p^2/(\Delta T)_p$  i b)  $(\delta T)_p$  u funkciji srednjeg prečnika  $d_{sr}$  čestica LAGP stakla za pik 1.

Obe krive su sličnog oblika i ukazuju da oba parametra  $T_p^2/(\Delta T)_p$  i  $(\delta T)_p$  rastu do vrednosti  $d_{sr}$  od 0,40 mm, a potom za vrednosti  $d_{sr} > 0,40$  mm oba parametra se gotovo ne menjaju dostižući asimptotske vrednosti.

Sa povećanjem srednje veličine čestica raste broj zapreminskih nukleusa uslovljavajući povećanje ukupnog broja nukleusa. Iznad vrednosti 0,40 mm parametri ostaju praktično nepromenjeni jer sa povećanjem veličine čestica stakla ne dolazi do značajnog povećanja  $(\delta T)_p$  pošto proces kristalizacije kontroliše zapreminska kristalizacija. Rezultati ispitivanja mehanizma kristalizacije praškastih uzoraka pokazuju da kod prahova najmanjih veličina čestica  $< 0,05$  mm prisutni su podjednako površinski i zapreminski mehanizam kristalizacije. Zamena površinskog mehanizma zapreminskim kristalizacije nastaje u oblasti veličina čestica 0,05-0,40 mm. Kod prahova veličina čestica  $> 0,40$  mm dominantan je mehanizam zapreminske kristalizacije.

Predloženi mehanizam kristalizacije određen neizotermiski DTA metodom, potvrđen je SEM analizom kompaktnih uzoraka LAGP stakla izotermiski toplotno obrađenih (slike 38-42).

#### ***9.4. Analiza otpornosti na kristalizaciju i kinetike kristalizacije ispitivanih stakala***

Ispitivanjem kristalizacije stakla pri neizotermskim uslovima dobijeni su podaci za određivanje kinetike i mehanizma kristalizacije stakla, temperaturne oblasti nukleacije i temperature maksimalne brzine nukleacije.

Analizirani su rezultati kristalizacije prahova stakla DTA metodom.

Za određivanje energije aktivacije pri procesu kristalizacije korišćena je jednačina Matusite i Sake (32), jednačina Kisindžera (31) i jednačina Ozave (Ozawa) [127].

##### ***9.4.1. Analiza otpornosti ispitivanih stakala na kristalizaciju***

Postojanost datog stakla prema procesu kristalizacije može se odrediti na osnovu promene maksimuma kristalizacionog pika i Hrubijevog parametra (Hruby). Prema Hrubiju oksidni sistemi stakla mogu da se uporede na osnovu vrednosti parametra  $K_{gl}$  (jednačina 4). Veća vrednost ovog parametra ukazuje na veću termičku otpornost ispitivanog stakla (poglavlje 2.3).

Za određivanje ovog parametra potrebno je poznavati vrednosti  $T_p$ ,  $T_g$  i  $T_m$  sa DTA krive ispitivanog sastava (slike 23 i 24, tabela 14).

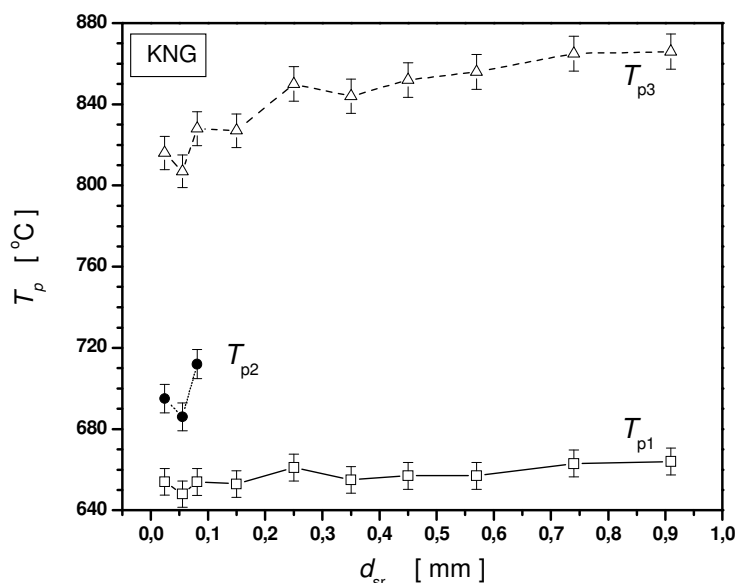
Relativna otpornost prema procesu kristalizacije analizirana je za ispitivani trokomponentni i četvorokomponentni sastav eksperimentalno i teorijski.

Na slici 53, prikazana je promena maksimuma kristalizacionog pika,  $T_p$ , u funkciji srednje veličine čestica  $d_{sr}$  prahova stakla KNG zagrevanih konstantnom brzinom.

Iz prikazane zavisnosti vidi se da otpornost ka kristalizaciji ispitivanog trokomponentnog stakla raste sa porastom veličine čestica praha.

Ovi rezultati su očekivani, jer je za nastanak kristala u staklu, kao i za njegov rast potrebna određena energija, koja zavisi od veličine čestica i temperature.

Pik  $T_{p2}$  nastaje samo pri manjim granulacijama, pa se ne može uspostaviti korelacija otpornosti i veličine čestica.



Slika 53. Promena temperature maksimuma kristalizacionog pika sa veličinom ( $d_{sr}$ ) staklenog KNG praha za pikove  $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$  i  $T_{p3}$ , pri konstantnoj masi i brzini zagrevanja.

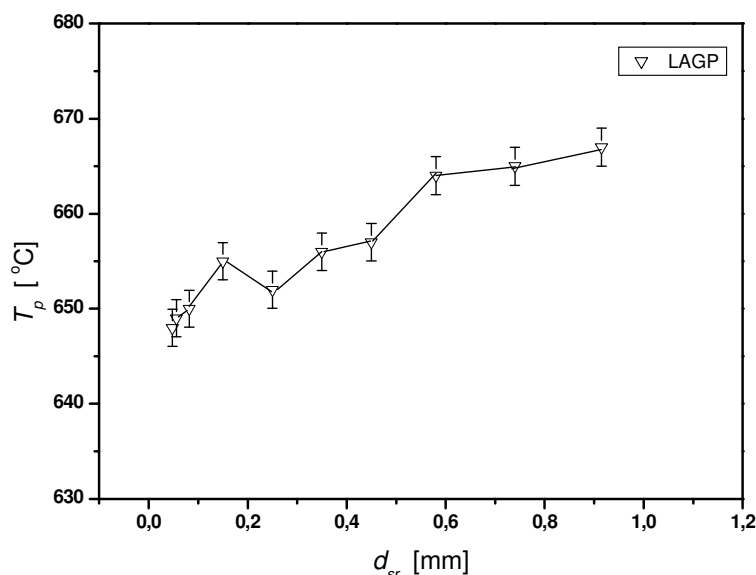
Karakteristične temperature određene sa DTA krive korišćene su za izračunavanje parametra  $K_{gl}$ , odnosno za ocenu otpornosti stakla prema procesu kristalizacije (poglavlje 2.3, jednačina 4).

Stakla sa visokim vrednostima  $K_{gl}$  trebalo bi da pokazuju veću otpornost ka kristalizaciji, pa samim tim i njihova sposobnost ka staklastom očvršćavanju rastopa tokom hlađenja treba da bude veća.

Dobijena vrednost za pik 1, KNG sastava iznosi  $K_{gl} = 0,14$ , što ukazuje da dobijeni sastav nije stabilan i pokazuje sklonost ka kristalizaciji, što je eksperimentalno i potvrđeno.



Rastopi trokomponentnog sastava su prilikom izlivanja morali biti hlađeni između dve čelične ploče da bi se ubrzalo hlađenje, onemogućila kristalizacija i dobilo prozirno bezbojno staklo. U suprotnom, hlađenjem na vazduhu rastopi su spontano kristalilisali. Zavisnost promene maksimuma kristalizacionog pika,  $T_p$ , od srednje veličine čestica praha LAGP stakla prikazana je na slici 54.



Slika 54. Promena temperature maksimuma kristalizacionog pika sa veličinom ( $d_{sr}$ ) staklenog LAGP praha pri konstantnoj masi i brzini zagrevanja.

Otpornost na kristalizaciju ispitivanog stakla raste sa porastom veličine čestica praha.

Za ispitivano LAGP staklo vrednost Hrubijevog parametra iznosi  $K_{gl} = 0,36$ .

Vrednost Hrubijevog parametra je veća za ispitivani četvorokomponentni sastav, što znači da je dobijeno četvorokomponentno staklo, stabilnije prema procesu kristalizacije u odnosu na trokomponentno zahvaljujući oksidu aluminijuma koji je dodat ovom staklu.

#### 9.4.2. Određivanje kinetičkih parametara kristalizacije pri neizotermnim uslovima

Prilikom određivanja energije aktivacije procesa kristalizacije korišćena je metoda promene brzine zagrevanja prahova stakla prilikom termičkih ispitivanja.

DTA merenja su izvođena sa prahovima konstantne mase  $m_g = 100$  mg i veličine čestica < 0,038 (0,048) mm i 0,5-0,65 mm. Brzine zagrevanja bile su 5, 10, 12, 15 i 20 °Cmin<sup>-1</sup>, u istom temperaturnom intervalu 20-900 °C.

Dobijene DTA krive za oba stakla prikazane su na slikama 28-31. Odgovarajuće vrednosti parametara  $T_p$ ,  $T_p^{-1}$  i  $\ln(\beta^n/T_p^2)$  date su u tabelama 22-27.

U tabeli 22 i 23, prikazani su karakteristični parametri očitani sa DTA kriva za egzotermne maksimume 1 i 2 pri kristalizaciji uzorka granulacija  $< 0,038$  mm.

Tabela 22. Vrednosti parametara  $T_p$ ,  $T_p^{-1}$  i  $\ln(\beta/T_p^2)$  kod uzorka stakla KNG za pik 1, veličine čestica  $< 0,038$  mm

$\beta [^{\circ}\text{Cmin}^{-1}]$	$\ln(\beta/T_p^2)$	$T_p$ [K]	$T_p^{-1} \cdot 10^3$ [ $\text{K}^{-1}$ ]
5	-12,0331	917,15	1,0903
10	-11,35949	926,15	1,0797
12	-11,17717	926,15	1,0797
15	-10,95834	928,15	1,0774
20	-10,67496	930,15	1,0750

Tabela 23. Vrednosti parametara  $T_p$ ,  $T_p^{-1}$  i  $\ln(\beta/T_p^2)$  kod uzorka stakla KNG za pik 2, veličine čestica  $< 0,038$  mm

$\beta [^{\circ}\text{Cmin}^{-1}]$	$\ln(\beta/T_p^2)$	$T_p$ [K]	$T_p^{-1} \cdot 10^3$ [ $\text{K}^{-1}$ ]
5	-12,1122	954,15	1,0480
10	-11,45027	969,15	1,0318
12	-11,25966	965,15	1,0361
15	-11,05713	975,15	1,0254
20	-10,7640	974,15	1,0265

U tabeli 24 i 25, prikazani su karakteristični parametri dobijeni sa DTA krivih za egzotermne maksimume 1 i 3 pri kristalizaciji uzorka granulacije 0,5-0,65 mm.

Tabela 24. Vrednosti parametara  $T_p$ ,  $T_p^{-1}$  i  $\ln(\beta^n/T_p^2)$  kod uzorka stakla KNG za pik 1, veličine čestica 0,5-0,65 mm

$\beta [^{\circ}\text{Cmin}^{-1}]$	$\ln(\beta^3/T_p^2)$	$T_p$ [K]	$T_p^{-1} \cdot 10^3$ [ $\text{K}^{-1}$ ]
5	-8,82727	923,15	1,0844
10	-6,75648	927,15	1,0786
12	-6,21167	928,15	1,0774
15	-5,54654	930,15	1,0751
20	-4,69421	935,15	1,0693

Tabela 25. Vrednosti parametara  $T_p$ ,  $T_p^{-1}$  i  $\ln(\beta^n/T_p^2)$  kod uzorka stakla KNG za pik 3, veličine čestica 0,5-0,65 mm

$\beta$ [°Cmin <sup>-1</sup> ]	$\ln(\beta^n/T_p^2)$	$T_p$ [K]	$T_p^{-1} \cdot 10^4$ [K <sup>-1</sup> ]
5	-7,58314	1108,15	9,024
10	-4,83745	1123,15	8,9035
12	-4,09565	1116,15	8,9594
15	-3,20845	1119,15	8,9354
20	-2,07551	1129,15	8,8562

U tabeli 26 prikazani su karakteristični parametri dobijeni sa DTA krivih za egzotermni maksimum 1 pri kristalizaciji četvorokomponentnog LAGP staklenog praha granulacije zrna <0,048 mm.

Tabela 26. Vrednosti parametara  $T_p$ ,  $T_p^{-1}$  i  $\ln(\beta/T_p^2)$  kod uzorka stakla LAGP za pik 1, veličine čestica <0,048 mm

$\beta$ [°Cmin <sup>-1</sup> ]	$\ln(\beta/T_p^2)$	$T_p$ [K]	$T_p^{-1} \cdot 10^3$ [K <sup>-1</sup> ]
5	-12,00012	902,15	1,1085
10	-11,32902	912,15	1,0963
12	-11,15108	914,15	1,0939
15	-10,93667	918,15	1,0891
20	-10,65768	922,15	1,0844

Pik 2 na DTA krivoj za LAGP staklo (slika 26) odnosi se na kristalizaciju GeO<sub>2</sub>. Sadržaj ove sekundarne faze u uzorku je < 2,5%, tako da je pik 2 znatno manji u visini i širini u odnosu na pik 1. Analizom ovog pika dobili bi se manje pouzdani rezultati, tako da ovaj pik nije analiziran.

U tabeli 27 dati su karakteristični parametri dobijeni sa DTA krive za egzotermni maksimum 1 pri kristalizaciji praha granulacije 0,5-0,65 mm.

Tabela 27. Vrednosti parametara  $T_p$ ,  $T_p^{-1}$  i  $\ln(\beta^n/T_p^2)$  kod uzorka stakla LAGP za pik 1, veličine čestica 0,5-0,65 mm

$\beta$ [°Cmin <sup>-1</sup> ]	$\ln(\beta^n/T_p^2)$	$T_p$ [K]	$T_p^{-1} \cdot 10^3$ [K <sup>-1</sup> ]
5	-7,19605	913,15	1,0951
10	-4,46893	934,15	1,0705
12	-3,72676	928,15	1,0774
15	-2,85562	938,15	1,0659
20	-1,71552	943,15	1,0603

Prikazani rezultati faznog sastava i mehanizma ukazuju da je kristalizacija stakla KNG sastava veoma složena. Zbog toga i analiza kinetike kristalizacije zahteva dodatna razmatranja.

Neizotemske metode analize su pogodne, zahtevaju malo uzorka i relativno laku pripremu. Međutim, većina neizotermkih metoda pretpostavlja Arenijusovu (Arrhenian) temperaturnu zavisnost kinetike zbog čega su i kritikovane [59, 128].

Ipak, Arenijusova zavisnost može se izvesti pri sledećoj pretpostavci o zanemarljivoj brzini nukleacije, odnosno uslov zasićenja. Ovaj uslov omogućava da se proces kristalizacije posmatra kao izokinetička reakcija, odnosno brzina kristalizacije zavisi samo od temperature, a ne od prethodne toplotne istorije uzorka.

Prikazani rezultati ukazuju da su nukleusi na površini dominantni pri najmanjim granulacijama. Zbog toga se broj nukleusa neće značajnije menjati prilikom zagrevanja uzorka, dok je brzina rasta kristala značajna.

Rezultati SEM analize (poglavlje 8.7) pokazuju sfeluritni rast kristala. Takva morfologija kontinuiranog rasta povezuje se sa mehanizmom zavojne dislokacije na granici kristal-rastop i kontrolisana je reakcijama preuređenja atoma (ili grupa atoma) na granici kristal-rastop.

Za slučaj, kontinualne promene broja nukleusa pri zagrevanju Matusita (Matusita) i Saka (Saka) predlažu jednačinu (32).

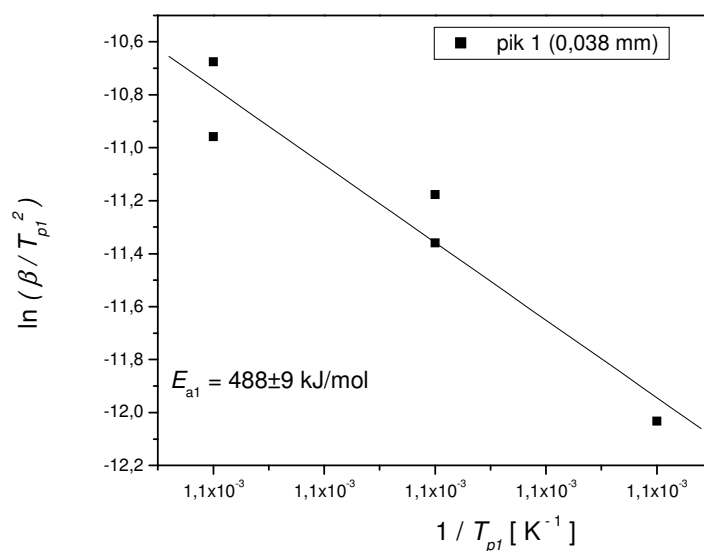
Shodno tome, da bi se zadovoljio uslov konstantnog broja nukleusa tokom zagrevanja i rasta kristala, izabran je prah najfinije granulacije.

Kako se rast kristala tokom DTA eksperimenta dešava pri konstantnom broju nukleusa, za izračunavanje energije kristalizacije  $E_a$  korišćena je Kisindžerova jednačina (31) za prah stakla  $< 0,038$  mm jer je obezbeđen uslov  $m = n = 1$ .

Za prah stakla granulacije 0,50-0,65 mm, gde je zapreminska kristalizacija preovlađujući model rasta kristala KNG stakla, prilikom izračunavanja energije aktivacije korišćene su jednačina Matusite i Sake (32) i jednačina Ozave [127].

U tabeli 22 i 23, date su vrednosti parametara  $T_p$ ,  $T_p^{-1}$  i  $\ln(\beta / T_p^2)$  za prah stakla veličine čestica  $< 0,038$  mm za pikove 1 i 2, a u tabeli 23 i 24 za prah KNG stakla veličine čestica 0,50 - 0,65 mm za pikove 1 i 3.

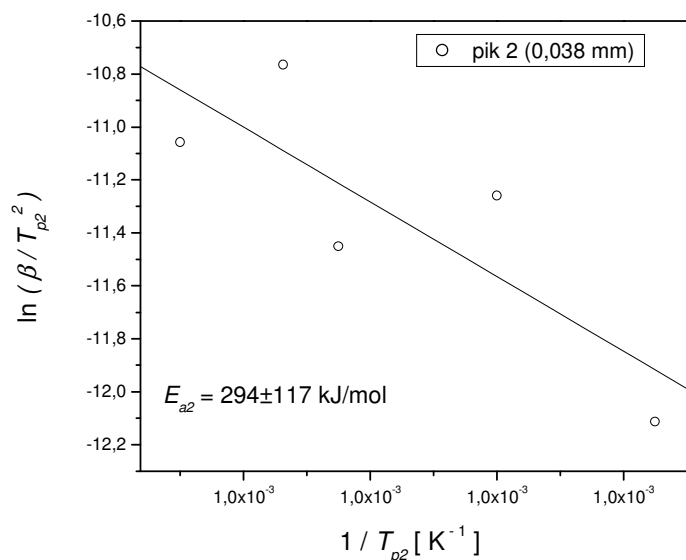
Energija aktivacije izračunata je iz nagiba prave koja prikazuje zavisnost  $\ln(\beta / T_p^2)$  u funkciji  $1 / T_p$  za uzorak veličine čestica  $< 0,038$  mm (slike 55 i 56) i 0,50 – 0,65 mm (slika 57).



Slika 55. Zavisnost  $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$  za uzorak veličine čestica  $< 0,038$  mm KNG stakla za pik 1.

Iz zavisnosti sa slike 55, određena je energija aktivacije rasta kristala,  $E_{a,g} = 488 \pm 9$  kJ/mol za pik 1. U ovom slučaju može se primeniti i Ozavina metoda [127] i izračunata energija aktivacije je  $E_{a,oz} = 510 \pm 68$  kJ/mol.

Dobijeni rezultati energije aktivacije za pik 1, granulacije  $< 0,038$  mm KNG sastava po metodama Kisindžera i Ozave pokazuju dosta dobro slaganje ( $\pm 4\%$ ).



Slika 56. Zavisnost  $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$  za uzorak veličine čestica  $< 0,038$  mm KNG stakla za pik 2.

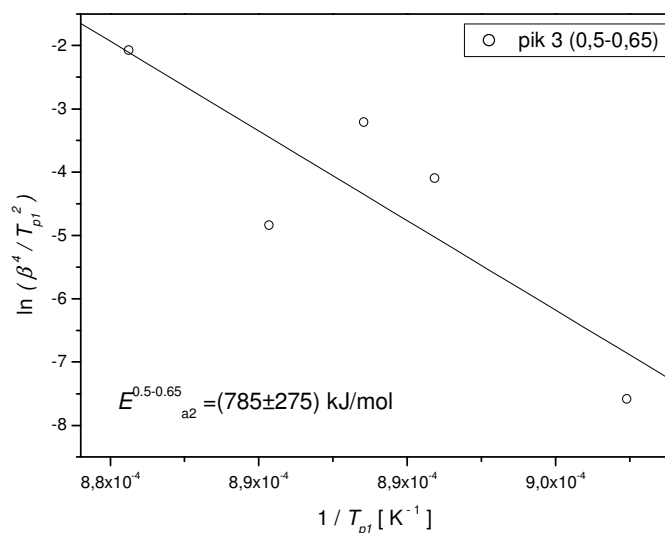
Pik 2 javlja se samo pri najmanjim granulacijama i znatno je manji u visini i širini od ostalih pikova, zato je i greška prilikom određivanja energija aktivacije velika ~ 40 % (slika 56). Da bi se odredila kinetika kristalizacije KNG stakla ispitana je granulacija čestica 0,5–0,65 mm zagrevanjem različitim brzinama na DTA.

Određen je Avramijev parametar za pik 1 koji iznosi  $2,99 \pm 0,42$ .

Određene energije aktivacije rasta KNG kristala pri procesu kristalizacije za pik 1, pri veličini zrna 0,5-0,65 mm, iznose  $1147 \pm 159$  kJ/mol (primenom jednačine Matusite i Sake), odnosno  $1154 \pm 158$  kJ/mol (primenom jednačine Ozave). Međutim, ovi rezultati ne mogu se smatrati pouzdanim.

XRD rezultati analize za ovaj sastav pokazuju da se u ovoj oblasti istovremeno formira više kristalnih faza, zbog čega se može pretpostaviti da se njihove temperaturne oblasti nukleacije i rasta kristala preklapaju. Shodno tome, u toku DTA eksperimenta dolazi do složene situacije gde se stalno menja broj nukleusa i brzina rasta kristala što uslovljava da je analiza rezultata u ovom slučaju nedovoljno pouzdana.

Za pik 3 KNG stakla Avramijev parametar iznosi  $3,67 \pm 0,55$  ( $n \approx 4$ ). Ovaj rezultat je potvrda da je zapreminska kristalizacija preovlađujući model rasta kristala KNG sastava u ovoj oblasti. Iz zavisnosti na slici 57, određena je energija aktivacije rasta kristala koja iznosi  $E_{a,g} = 785 \pm 275$  kJ/mol za pik 3, pri veličini zrna 0,5-0,65 mm.



Slika 57. Zavisnost  $\ln(\beta^4 / T_p^2) - 1 / T_p$  za uzorak veličine čestica < 0,5-0,65 mm KNG stakla za pik 3.

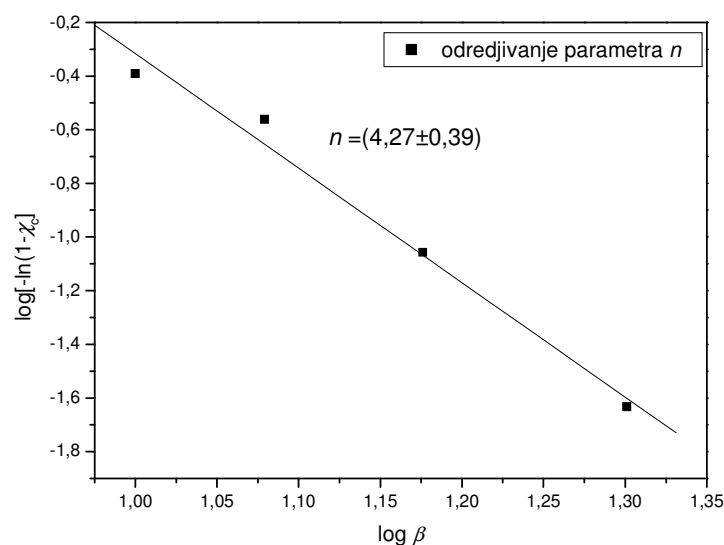
Relativno visoke vrednosti energije aktivacije rasta kristala KNG sastava pokazuju da je proces kristalizacije ovog stakla veoma zavistan od temperature na kojoj se kristalizacija odvija.

Analizirani rezultati sastava i mehanizma ukazuju da je kristalizacija četvorokomponentnog LAGP stakla jednostavnija u odnosu na prethodni sastav. U prilog ovome ide i zavisnost temperature kristalizacionog pika od vremena toplotne obrade LAGP stakla (slika 27 a-d). Sa slike se jasno uočava da se temperature kristalizacionih pikova,  $T_p$ , LAGP stakla pomeraju ka nižim temperaturama sa porastom vremena toplotne obrade. Prema podacima iz literature ovakva zavisnost temperature kristalizacionog pika od vremena toplotne obrade na nekoj temperaturi odgovara kristalizacionom procesu koji je kontrolisan reakcijama na granici faza [103, 129, 130].

U tom slučaju može se za određivanje  $E_a$  koristiti jednačina Matusite i Sake (jed. 32), koja zahteva poznavanje parametara  $n$  i  $m$ .

Parametar  $n$  može se odrediti korišćenjem jednačine Ozave [127] iz nagiba prave koja prikazuje zavisnost  $\log[-\ln(1-\chi_c)]$  u funkciji  $\log \beta$ .

Zapreminski udeo kristalne faze  $\chi$ , izračunat je iz odnosa  $\chi_c = A_T/A_o$ , gde je  $A_o$  ukupna površina DTA pika pri određenoj brzini zagrevanja  $\beta$ , a  $A_T$  površina pika koja odgovara temperaturi  $T = 650$  °C (slika 31). Na slici 58, grafički je prikazano određivanje Avramijevog parametra  $n$ .



Slika 58. Zavisnost  $\log[-\ln(1-\chi_c)] - \log \beta$  pri  $T = 650$  °C za LAGP staklo.

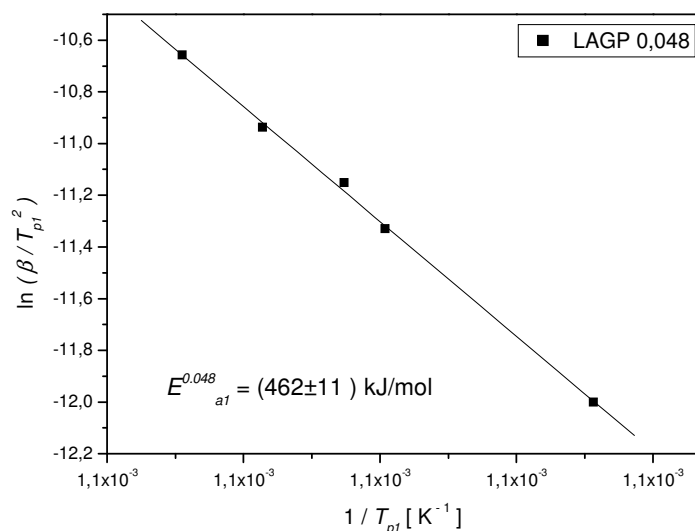
Dobijena vrednost ( $n=4,27$ ) odgovara trodimenzionalnom (sfeluritnom) rastu kristala kontrolisanom reakcijama na granici faza (rezultati SEM analize, poglavlje 8.7.).

Za eksperimentalne uslove pri kojima je broj nukleusa bio obrnuto proporcionalan brzini zagrevanja  $N = \beta^{-1}$  važi relacija  $m = n - 1$  (tabela 4).

Na osnovu dobijenih vrednosti za  $n$ ,  $m$  i  $T_p$  za različite brzine zagrevanja  $\beta$ , energija aktivacije rasta  $\text{LiGe}_2[\text{PO}_4]_3$  kristala pri zapreminskoj kristalizaciji dobijena je iz nagiba prave koja prikazuje zavisnost  $\ln(\beta^4/T_p^2) - 1/T_p$ .

Na slici 30 i 31, prikazani su DTA dijagrami veličine čestica  $<0,048$  mm, odnosno 0,5-0,65 mm LAGP stakla, a u tabeli 25 i 26 date su vrednosti parametara  $T_p$ ,  $T_p^{-1}$  i  $\ln(\beta^n / T_p^2)$  određenih sa DTA krivih.

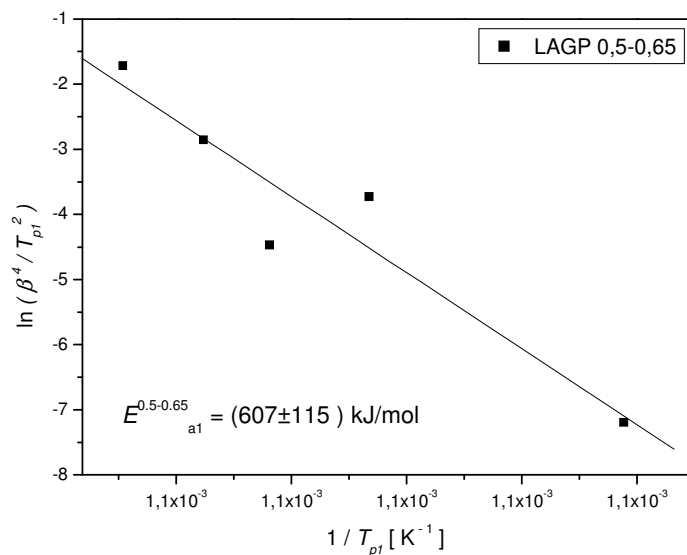
Energija aktivacije određena je iz zavisnost  $\ln(\beta / T_p^2)$  u funkciji  $1 / T_p$  za uzorak veličine čestica  $<0,048$  mm (slika 59).



Slika 59. Zavisnost  $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$  za uzorak veličine čestica  $<0,048$  mm LAGP stakla za pik 1.

Za uzorak stakla granulacije 0,50 – 0,65 mm koji zapreminski kristališe određivanje energije aktivacije rasta kristala predstavljeno je grafički na slici 60.





Slika 60. Zavisnost  $\ln(\beta^4 / T_p^2) - 1 / T_p$  za uzorak veličine čestica 0,5-0,65 mm LAGP stakla za pik 1.

Određena energija aktivacije četvorokomponentnog stakla za granulaciju <0,048 mm iznosi  $E_{a,g} = (462 \pm 11)$  kJ/mol, a za krupniju frakciju (0,5-0,65mm)  $E_{a,g} = (607 \pm 115)$  kJ/mol. Vrednost energije aktivacije rasta  $\text{LiGe}_2[\text{PO}_4]_3$  kristala dobijena u neizotermnim uslovima na osnovu DTA merenja pokazala je dobro slaganje sa energijom aktivacije viskoznog toka  $E_\eta = (671 \pm 16)$  kJ/mol prethodno određenom u poglavlju 9.2.

### 9.5. Analiza procesa nukleacije ispitivanih stakala

Proces nukleacije ispitivanog stakla može se analizirati praćenjem postupka obrazovanja nukleusa tokom kontinualnog zagrevanja ispitivanog uzorka (neizotermiski) i/ili posmatranjem procesa tokom vremena  $t$ , na izabranoj temperaturi nukleacije (izotermiski).

#### 9.5.1. Neizotemska analiza temperaturne oblasti nukleacije i temperature maksimalne brzine nukleacije stakla

Za određivanje temperaturne oblasti nukleacije i temperature maksimalne brzine nukleacije koristi se metoda analize promena parametara uzorka očitanih sa DTA kristalizacionog egzotermnog maksimuma,  $T_p$  i  $(\delta T)_p$  (slika 17) u zavisnosti od temperature nukleacije  $T_n$ .

Procedura uključuje nukleaciju uzorka stakla na izabranoj temperaturi  $T_n$  u toku vremena  $t_n$  (izotermsko zagrevanje), a zatim se uzorak neizotermiski zagreva određenom brzinom  $\beta$  (npr.  $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ) i prati promena temperature i visine egzo maksimuma na DTA krivoj.

Postupak se zatim ponavlja na drugoj temperaturi nukleacije, ali sa istim vremenom toplotne obrade, pri istoj granulaciji, masi ispitivanog uzorka i brzini zagrevanja.

Na ovaj način postiže se da broj nukleusa koji nastaju u staklu tokom DTA ispitivanja bude što manji ili sličan za sve uzorke tokom eksperimenta, odnosno da ukupan broj nukleusa zavisi samo od temperature nukleacije. Na taj način promena broja nukleusa u uzorku je posledica diskretne osobine samog uzorka, odnosno različitih brzina nukleacije na različitim temperaturama.

Postupak se zatim ponavlja uz iste eksperimentalne uslove menjajući temperature toplotne obrade. Iz kristalizacionog pika (egzotermnog maksimuma) prethodno toplotno obrađenog stakla na izabranoj temperaturi tokom vremena dobijaju se vrednosti  $(\delta T)_p$ ,  $T_p^{-1}$  i  $\Delta T_p$  (razlika u temperaturi kristalizacionog pika toplotno neobrađenog i toplotno obrađenog uzorka) u zavisnosti od vremena toplotne obrade  $t_n$ .

Prilikom analize faznog sastava i mehanizma kristalizacije pokazano je da trokomponentni sastav germanatnog stakla KNG kristališe veoma složeno, a analizirati sastav koji primarno kristališe ovom metodom nema smisla.

U slučaju četvorokomponentnog stakla LAGP situacija je sasvim drugačija. Naime XRD analize (9.1.2) pokazuju da ovo staklo kristališe primarno, što pruža mogućnost korišćenja neizotemske metode za proučavanje procesa nukleacije u ovom slučaju.

U tabeli 10, date su temperature i vremena toplotne obrade, a u tabelama 28-30, vrednosti  $(\delta T)_p$ ,  $T_p^{-1}$  i  $\Delta T_p$  očitane sa DTA dijagrama za četvorokomponentni sastav LAGP stakla.

Izvedeno je šest serija eksperimenata pri istim uslovima ( $m_g=100$  mg,  $\beta =10$  °Cmin<sup>-1</sup>,  $g_R=0,5-0,65$  mm) pri sledećim vremenima toplotne obrade  $t=15, 30, 60, 120, 180$  i  $300$  minuta sa ciljem dobijanja potpune krive nukleacije. Izabrane temperature nukleacije bile su u opsegu  $500-620$  °C sa korakom od  $10$  °C.

Tabela 28. Vrednosti visine kristalizacionog pika  $(\delta T)_p$  prethodno toplotno obrađenog uzorka na različitim temperaturama u toku vremena  $t$

$T_n$ [°C]	$(\delta T)_p$					
	$t=15$ min	$t=30$ min	$t=60$ min	$t=120$ min	$t=180$ min	$t=300$ min
500	3,568	3,849	3,688	3,275	3,117	2,148
510	3,632	3,903	3,530	3,112	3,282	2,475
515	-	-	-	3,198	3,101	3,127
520	4,012	3,804	3,231	3,262	3,375	2,987
530	3,765	3,540	3,493	3,416	3,292	1,977
535	-	-	3,333	-		
540	4,011	3,367	3,381	3,176	3,066	2,676
545	-	3,711	3,777	-		
550	3,790	3,614	3,591	3,106	2,684	2,145
555	-	3,703	-	-		
560	2,728	3,762	3,754	2,495	2,026	
565	4,199	-	-			
570	2,584	3,714	3,608			
580	2,892	3,504	3,224			
590	3,939	3,475	2,827			
600	3,477	3,284	2,339			
610	3,484	2,918				
620	3,352					

Tabela 29. Recipročna vrednost temperature kristalizacionog pika ( $T_p^{-1}$ ) prethodno toplotno obrađenog uzorka na različitim temperaturama u toku vremena  $t$

$T_n$ [°C]	$1000/T_p$ [°C <sup>-1</sup> ]					
	$t=15$ min	$t=30$ min	$t=60$ min	$t=120$ min	$t=180$ min	$t=300$ min
500	1,5244	1,5267	1,5244	1,5337	1,5504	1,5504
510	1,5221	1,5244	1,5314	1,5601	1,5798	1,5773
515	-	-	-	1,5798	1,5923	1,5873
520	1,5244	1,5267	1,5456	1,5848	1,5898	1,5873
530	1,5267	1,5408	1,5576	1,5798	1,5873	1,5848
535	-	-	1,5698	-		
540	1,5337	1,5528	1,5649	1,5773	1,5847	1,5848
545	-	1,5601	1,5625	-		
550	1,5408	1,5625	1,5601	1,5773	1,5823	1,5848
555	-	1,5601	-	-		
560	1,5456	1,5576	1,5552	1,5773	1,5798	
565	1,548	-	-			
570	1,5456	1,5528	1,5527			
580	1,5408	1,5479	1,5504			
590	1,5361	1,5456	1,5480			
600	1,5314	1,5432	1,5480			
610	1,5291	1,5432				
620	1,5267					

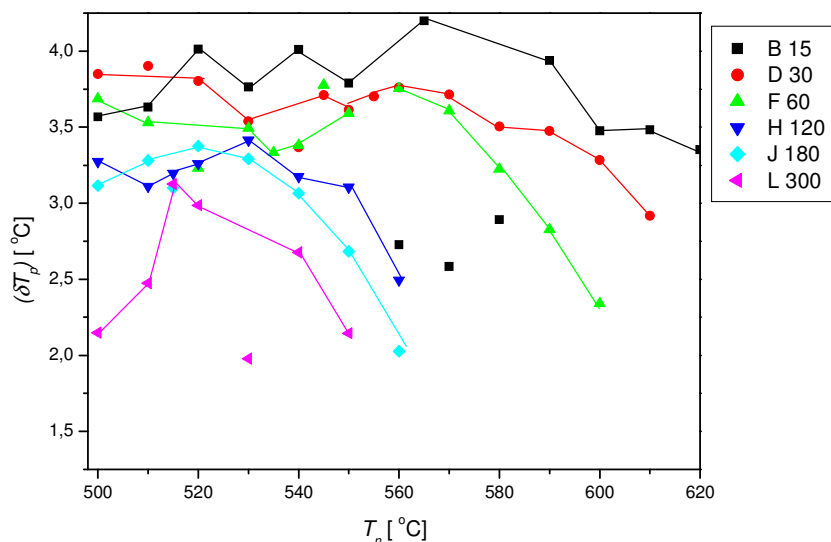
Iz tabele 29 vidi se da vrednosti parametra  $1000/T_p$  raste u svakoj koloni dostižući maksimalnu vrednost za određenu temperaturu i vreme toplotne obrade, a zatim opadaju.

Tabela 30. Razlika u temperaturi kristalizacionog pika prethodno toplotno neobrađenog i toplotno obrađenog uzorka na različitim temperaturama  $\Delta T_p$  tokom datog vremena

$T_n$ [°C]	$\Delta T_p$					
	$t=15$ min	$t=30$ min	$t=60$ min	$t=120$ min	$t=180$ min	$t=300$ min
500	9	10	9	13	20	20
510	8	9	12	24	32	31
515	-	-	-	32	37	35
520	9	10	18	34	36	35
530	10	16	23	32	35	34
535	-	-	28	-		
540	13	21	26	31	34	34
545	-	24	25	-		
550	16	25	24	31	33	34
555	-	24	-	-		
560	18	23	22	31	32	
565	19	-	-			
570	18	21	21			
580	16	19	20			
590	14	18	19			
600	12	17	19			
610	11	17				
620	10					

Takođe, iz tabele 30 zapaža se da vrednosti  $\Delta T_p$  rastu sa temperaturom toplotne obrade u svakoj koloni dostižući maksimum vrednosti, a zatim opadaju.

Na slici 61, prikazana je zavisnost  $(\delta T)_p$  od temperature nukleacije  $T_n$  za različita vremena toplotne obrade uzorka.



Slika 61. Zavisnost parametra  $(\delta T)_p$ , od temperature nukleacije  $T_n$  za različita vremena toplotne obrade (15-300 minuta) za LAGP sastav.

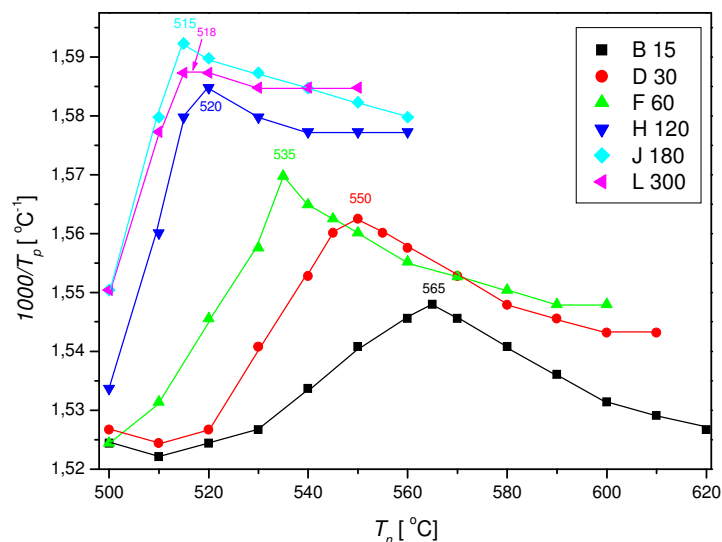
Zavisnost visine kristalizacionih pikova od temperature nukleacije nepravilno raste dostižući maksimum.

Oblik krivih zavisnosti  $(\delta T)_p$  u funkciji  $T_n$  sa slike 61, ukazuje na mogućnost da se u posmatranom LAGP staklu u ispitivanoj temperaturnoj oblasti istovremeno dešavaju nukleacija i rast kristala ili naglašenu zavisnost brzine nukleacije od vremena.

Na ovu mogućnost ukazuje različit oblik zavisnosti  $(\delta T)_p$  (slika 61) u odnosu na zavisnost  $T_p^{-1}$  i  $\Delta T_p$  od temperature toplotne obrade (slika 62 i 63). Visine kristalizacionih pikova se smanjuju sa vremenom toplotne obrade.

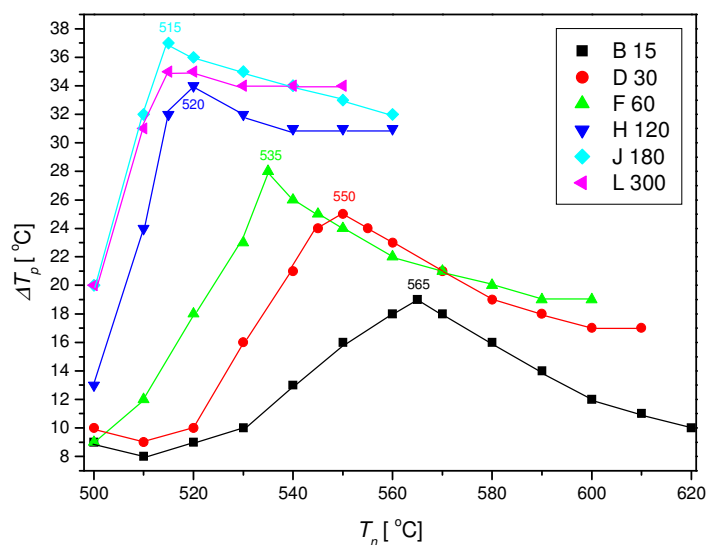
Tokom toplotne obrade na temperaturi  $T_n$  deo uzorka kristališe, čime se smanjuje zapremina stakla u kojoj može doći do kristalizacije i dovodi do smanjenja visine kristalizacionog pika tokom DTA eksperimenata.

Na slici 62, prikazana je zavisnost recipročne vrednosti temperature kristalizacionog pika  $T_p^{-1}$  prethodno toplotno obrađenog uzorka u toku vremena toplotne obrade ( $t_n$ ), od temperature nukleacije ( $T_n$ ).



Slika 62. Zavisnost  $T_p^{-1}$  od  $T_n$  za različita vremena toplotne obrade (15-300 minuta) za LAGP staklo.

Može se primetiti da temperaturna zavisnost  $T_p^{-1}$  raste dostižući maksimum, a zatim opada opisujući za stakla karakterističan oblik „zvona” (slika 62).



Slika 63. Zavisnost  $\Delta T_p$  od  $T_n$  sastava LAGP za različita vremena toplotne obrade (15-300 minuta).

Sa slika 62 i 63, očigledno je da parametri  $T_p^{-1}$  i  $\Delta T_p$  LAGP stakla pokazuju istu zavisnost od  $T_n$  u toku vremena toplotne obrade  $t_n$ .

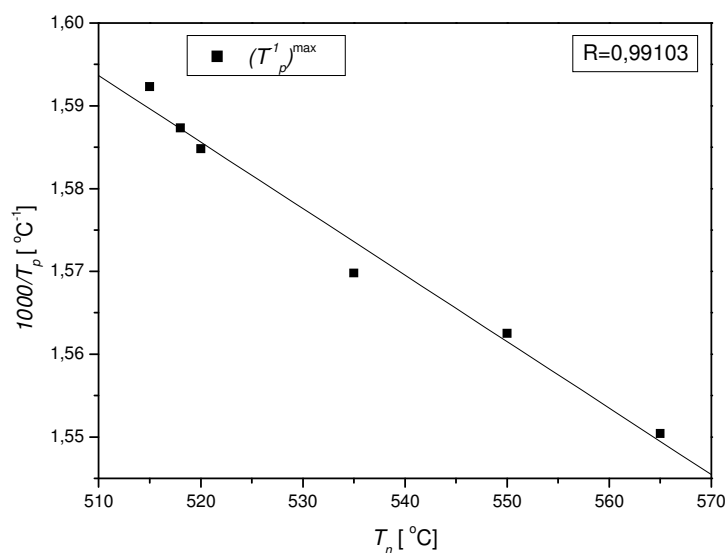
U tabeli 31, date su maksimalne vrednosti parametara  $T_p^{-1}$ ,  $\Delta T_p$  i  $(\delta T)_p$  za LAGP staklo na temperaturi nukleacije  $T_n^{\max}$  kao funkcija  $f(T, t)$ .

Tabela 31. Maksimalne temperature nukleacije u funkciji temperature i vremena toplotne obrade

$T_n^{\max}$ [°C]	$t$ [min]	$(T_p^{-1})^{\max}$	$\Delta T_p$	$(\delta T)_p$
515 °C	180	1,5923	37	3,101
520 °C	120	1,5848	34	3,262
535 °C	60	1,5618	28	3,333
550 °C	30	1,5625	25	3,614
565 °C	15	1,5480	19	4,199

Iz date tabele može se primetiti da sa porastom temperature dolazi do pomeranja kristalizacionih pikova ka nižim temperaturama. Sa porastom vremena toplotne obrade dolazi do povećanja razlike u temperaturi između pikova i smanjenja visine kristalizacionog pika.

Zavisnost maksimalnih  $T_p^{-1}$  od  $T_n$  prikazana je na slici 64.



Slika 64. Zavisnost maksimuma  $(T_p^{-1})^{\max}$  od  $T_n$  za različita vremena toplotne obrade LAGP sastava.

Određeno je sa slike 64 da se zavisnost maksimuma  $T_p^{-1}$  u funkciji  $T_n$  može predstaviti jednačinom prave  $Y=2,00324+(-8,0311 \cdot 10^{-4} \cdot X)$  za LAGP sastav.



### 9.5.2. Izotemska analiza procesa nukleacije ispitivanih stakala

Za ispitivanje kristalizacije stakla pri izotermnim uslovima korišćeni su komadi stakla zagrevani konstantnom brzinom,  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$  do temperature nukleacije na kojoj su zadržani tačno određeno vreme u električnoj peći. Eksperimentalni uslovi kristalizacije kompaktnih uzoraka stakla prikazani su u tabeli 11. Toplotno tretirani uzorci analizirani su korišćenjem SEM i XRD metode. Rezultati SEM analize omogućili su da se odredi mehanizam kristalizacije stakla, morfologija rasta kristala, brzina rasta kristala i nukleacije i njihove temperaturne zavisnosti.

#### 9.5.2.1 Nukleacija KNG stakla

Rezultati SEM analize KNG stakla upućuju na zaključak da uzorak zapreminski kristališe sa sfernom morfologijom rasta kristala.

Na slici 43 *a*, primećuju se sferni kristali prečnika od 20-100 nm. Broj kristala se povećava sa povećanjem temperature i vremena kristalizacije (slika 43 *b*). Na slici 43 *c* prikazana je mikrostruktura iskristalisanog uzorka na  $T=800 \text{ }^\circ\text{C}$  tokom 200 sati.

Rezultati SEM analize su korišćeni za izračunavanje brzine nukleacije KNG uzorka stakla na  $T=650 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Trokomponentno KNG staklo je složeno staklo sa primarnom kristalizacijom (DTA, XRD analiza), tako da nije bilo moguće odrediti temperaturnu zavisnost brzine rasta i nukleacije za svaku fazu. Određena je brzina nukleacije ovog složenog sastava na jednoj temperaturi.

U tabeli 32, prikazan je broj nukleusa po jedinici zapremine ( $N_v$ ) za uzorak praha stakla KNG na temperaturi nukleacije ( $T_n$ ) od  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ , tokom vremena kristalizacije ( $t_n$ ) 0-24 sata.

Tabela 32. Broj nukleusa u jedinici zapremine za KNG staklo na temperaturi nukleacije

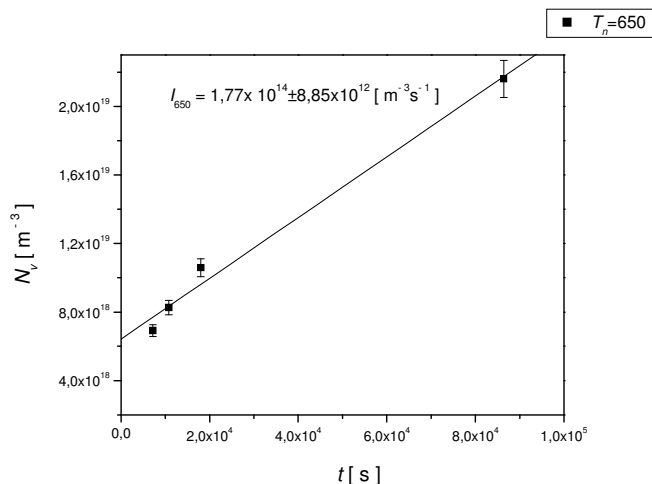
$$T_n=650 \text{ }^\circ\text{C}$$

Oznaka uzorka	$t_k$ (h)	$N_v$ ( $\text{m}^{-3}$ )
0	-	$2,91 \cdot 10^{18}$
4	2	$6,92 \cdot 10^{18}$
7	3	$8,26 \cdot 10^{18}$
8	5	$10,59 \cdot 10^{18}$
9	24	$21,60 \cdot 10^{18}$

Vidi se da uzorak KNG stakla veoma brzo kristališe, čak i u polaznom uzorku stakla (0-nulti uzorak) postoji značajan broj nukleusa ( $N_v$ ).

Sklonost ovog trokomponentnog stakla ka kristalizaciji potvrđena je i niskom vrednošću Hrubijevog parametra.

Na slici 65, prikazana je zavisnost broja nukleusa po jedinici zapremine ( $N_v$ ) od vremena toplotne obrade za uzorak KNG stakla na temperaturi nukleacije od 650 °C. Na ovoj temperaturi kao dominantna javlja se nanokristalna faza  $K_{3,8}Nb_5(Ge_3O_9)O_{11,4}$  (slika 35).



Slika 65. Zavisnost  $N_v$  od vremena toplotne obrade stakla KNG na temperaturi nukleacije  $T=650$  °C.

Iz nagiba zavisnosti  $N_v=f(t)$  određena je brzina nukleacije u KNG staklu na temperaturi od 650 °C koja iznosi  $I_{exp}=(1,77 \pm 0,09) \cdot 10^{14} m^{-3} s^{-1}$ .

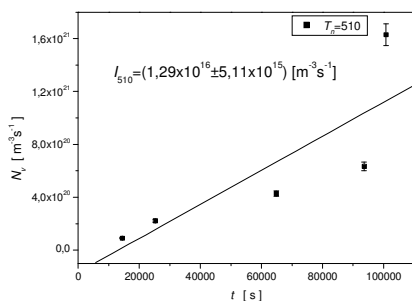
#### 9.5.2.2 Nukleacija LAGP stakla

Fazni sastav LAGP stakla kristalisanog na 800 °C u toku 100 h, određen je na osnovu Ritveldove analize (slika 45 i tabela 18). Konstatovana je primarna kristalizacija stakla sa kristalnom fazom  $LiGe_2(PO_4)_3$ . Nukleacije faze  $LiGe_2(PO_4)_3$  ispitivana je pomoću SEM analize.

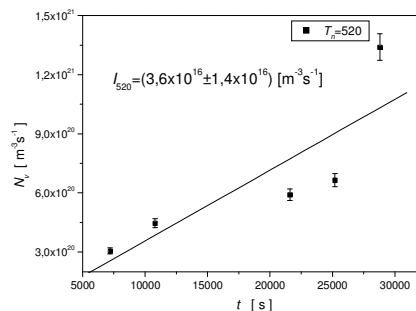
Rezultati prikazani na slikama 38-42 ukazuju da je morfologija rasta kristala u staklu sferna. Dimenzije kristalita utvrđene SEM analizom bile su 30-500 nm. Na slikama 39 a, b, 40 b i 41 b uočavaju se sferni kristali dimenzija  $< 150$  nm.

Na slici 66, prikazane su zavisnosti broja nukleusa po jedinici zapremine ( $N_v$ ) od vremena toplotne obrade na temperaturama nukleacije.

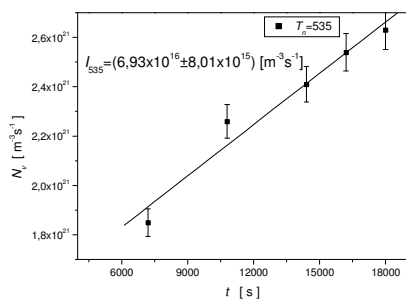
Iz nagiba pravih određene su brzine nukleacije kristala u LAGP staklu za svaku temperaturu nukleacije.



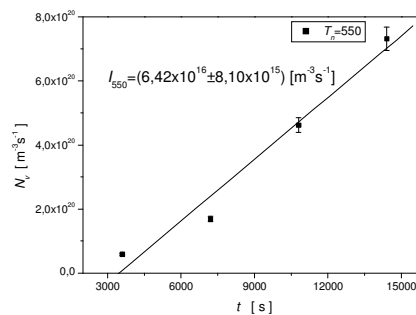
a)



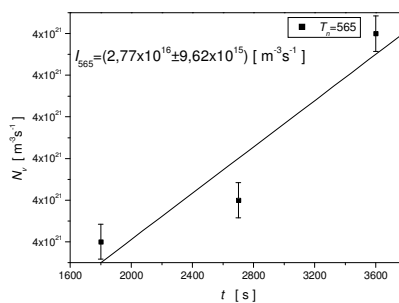
b)



c)



d)



e)

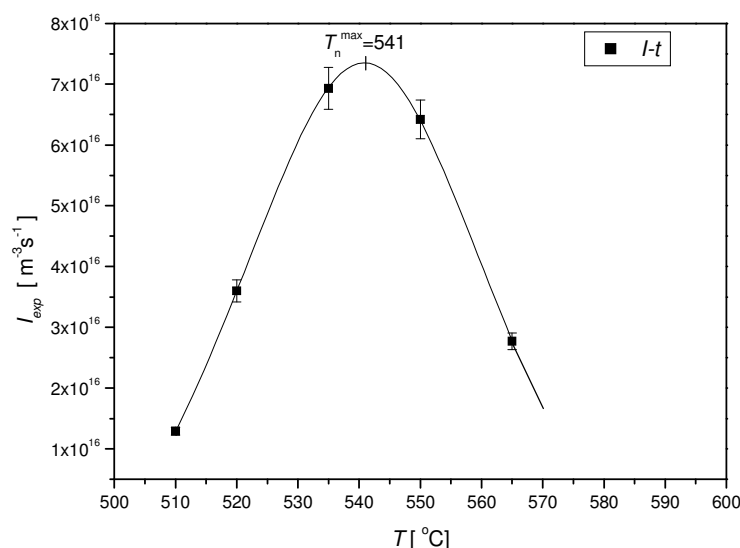
Slika 66. Zavisnost  $N_v$  od vremena toplotne obrade na temperaturama nukleacije kristala u staklu LAGP sastava na 510, 520, 535, 550 i 565 °C.

U tabeli 33, prikazane su brzine nukleacije LAGP sastava na različitim temperaturama, određene izotermskom metodom.

Tabela 33. Brzine nukleacije ( $I$ ) na različitim temperaturama  $T_n$ 

Redni broj	$T_n$ [°C]	$I$ [ $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ]
1	510	$7,92 \cdot 10^{15}$
2	520	$3,6 \cdot 10^{16}$
3	535	$6,93 \cdot 10^{16}$
4	550	$6,42 \cdot 10^{16}$
5	565	$2,77 \cdot 10^{16}$

Na osnovu dobijenih rezultata prikazana je zavisnost brzine nukleacije kristala od temperature u LAGP staklu, na slici 67, koja ima oblik „zvona”.

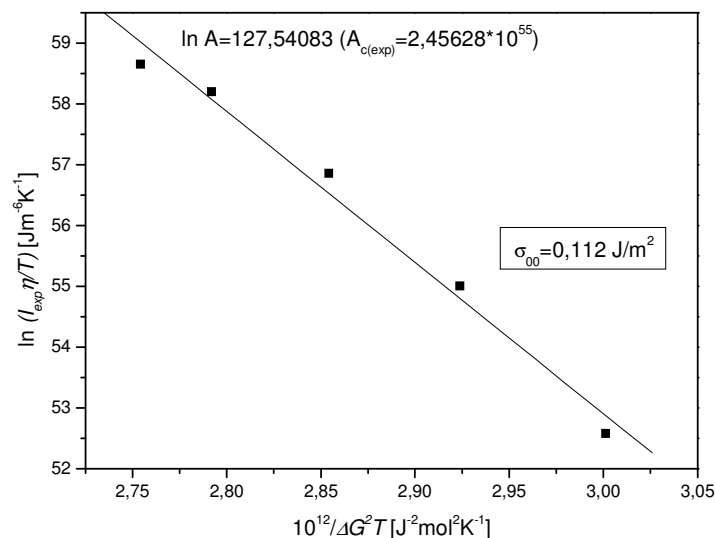


Slika 67. Temperaturna zavisnost brzine nukleacije u LAGP staklu.

Može se primetiti da brzina nukleacije raste sa povišenjem temperature nukleacije dostižući maksimum  $T_n^{max}$ , (slika 67), a zatim opada. Temperatura maksimalne brzine nukleacije ( $I_{exp}=7,34 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ) je  $T_n^{max}=541 \pm 5$  °C. Sastav LAGP poseduje veliku brzinu nukleacije u odnosu na do sada poznate neorganske sisteme stakla [56].

Eksperimentalno određene brzine nukleacije korišćene su za proveru primenljivosti klasične teorije nukleacije (KTN) za opisivanje kinetike nukleacije LAGP stakla u temperaturnom intervalu 510-565 °C. Prema klasičnoj teoriji nukleacije stacionarna brzina ( $I_0$ ) može se izračunati korišćenjem jednačine (15). Pretpostavke za primenu klasične teorije nukleacije su da je sastav kristalne faze i stakla isti, tj. da je sistem homogen, da su embrioni koji nastaju sfernog oblika, da su istog sastava kao i matična (makro) faza i da površinski napon na granici kristal-rastop ne zavisi od temperature i prečnika nastalog

nukleusa,  $\sigma_\infty$ , odnosno da je konstantan. Ukoliko su ispunjeni ovi uslovi tada se iz jednačina (12) i (15) dobija zavisnost  $\ln(I_{exp}\cdot\eta/T)$  od  $1/(T\cdot\Delta G^2)$  koja treba da je linearna. Konstrukcijom dijagrama može se odrediti površinski napon  $\sigma_\infty$  iz nagiba prave, a iz odsečka na ordinati predeksponencijalna konstanta  $A_c$ . Eksperimentalno određene brzine stacionarne nukleacije date su u tabeli 33, odgovarajuće vrednosti viskoznosti, molarne zapremine, kao i energije kristalizacije prikazane su u poglavlju 9.2. i korišćeni su za dobijanje zavisnosti na slici 68.



Slika 68. Zavisnost  $\ln(I_{exp}\cdot\eta/T)$  od  $1/(T\cdot\Delta G^2)$  za LAGP staklo.

Na osnovu dijagrama sa slike 68, izračunat je površinski napon  $\sigma_\infty=0,112 Jm^{-2}$ , kao i predeksponencijalna konstanta  $A_{c(exp)}\sim 2,46\cdot 10^{55} Jm^{-6}K^{-1}$ . Određena vrednost predeksponencijalne konstante  $A_c$  je za 27 redova veličine veća od izračunate teorijske vrednosti  $A_{ck}=1,935\cdot 10^{28} Jm^{-6}K^{-1}$  (konstanta u jednačina 15). Ovakvo neslaganje između eksperimentalnih i teorijskih vrednosti nije neuobičajeno [91].

Na osnovu izračunatog površinskog napona ( $\sigma_\infty$ ) na granici kristal-rastop i iz odnosa:

$$\sigma_\infty = \alpha_r \cdot \Delta H_m \cdot V_m^{-2/3} \cdot N_A^{-1/3} \quad (46)$$

gde je:  $\alpha_r$ -empirijski koeficijent, redukovani površinski napon,  $N_A$ -Avogadrov broj može se izračunati vrednost redukovanog površinskog napona.

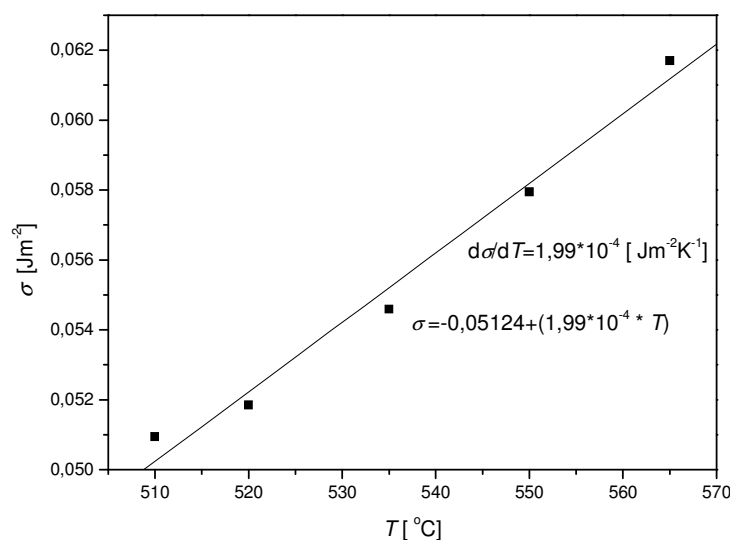
Za ispitivano četvorokomponentno staklo iznosi  $\alpha_r=0,38$ . Ovaj rezultat nalazi se na donjoj granici u slučaju homogene nukleacije za silikatna stakla (0,40-0,55) [55]. Redukovani

površinski napon predstavlja empirijski koeficijent čija je vrednost manja od jedinice kao posledica stanja da atomi na površini imaju manje susednih atoma od onih u zapremini. Do sada, najmanja vrednost koeficijenta  $\alpha_r$  kod neorganskih stakala nađena je za trokomponentno germanatno staklo  $K_2O \cdot TiO_2 \cdot 3GeO_2$  (0,267) [103]. Za manje vrednosti koeficijenta  $\alpha_r$  očekivane su manje termodinamičke barijere za nukleaciju i veće brzine nukleacije uz uslov da kinetička barijera za nukleaciju nije velika.

Relativno mala vrednost površinskog napona na granici kristal/rastop i niža vrednost redukovano površinskog napona mogla bi da ukaže na manju razliku u strukturi kristalne faze i polaznog stakla. Brzine nukleacije koje su eksperimentalno određene na različitim temperaturama (tabela 32), odgovarajuće vrednosti viskoznosti, promena slobodne energije, molarne zapremine i teorijska vrednost predeksponencijalne konstante ( $A_{ck}$ ) (jednačina 15) korišćene su za izračunavanje vrednosti površinskog napona granice kristal/rastop u zavisnosti od temperature (jednačine 12 i 15). Na slici 69, prikazana je zavisnost površinskog napona granice kristal/rastop od temperature, koja se može predstaviti izrazom:

$$\sigma = -0,05124 + (1,98958 \cdot 10^{-4} \cdot T), \text{ [Jm}^{-2}\text{]}, \quad (47)$$

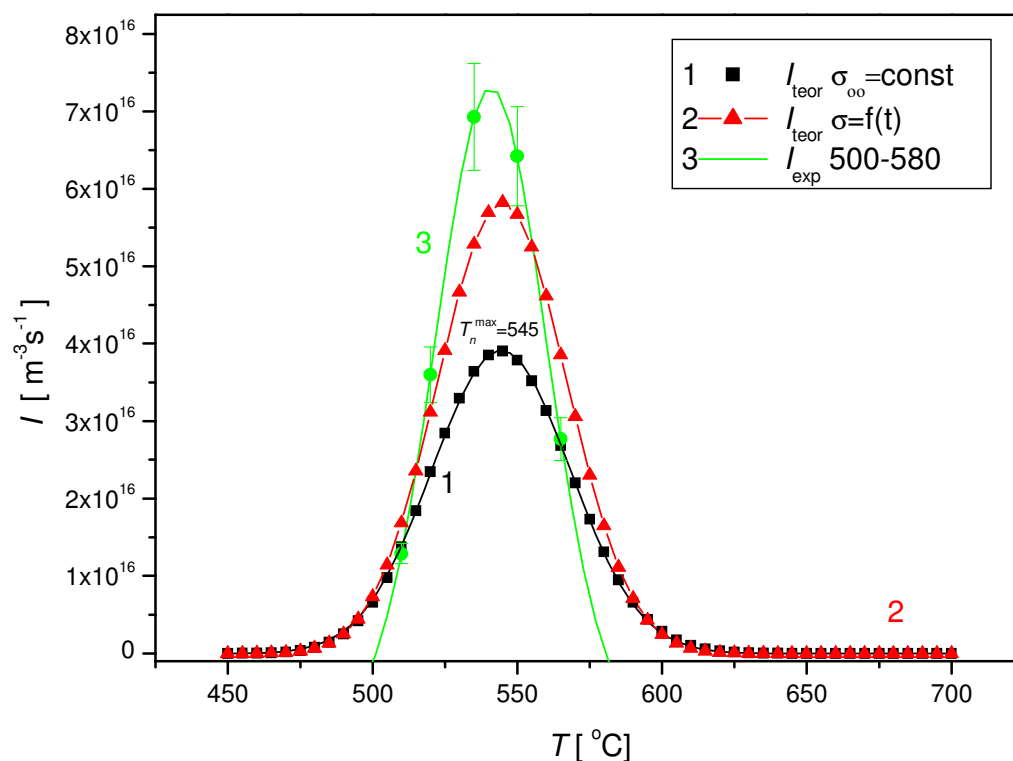
pri čemu je temperatura ( $T$ ) u  $^{\circ}\text{C}$ .



Slika 69. Zavisnost izračunatog površinskog napona granice kristal/rastop ( $\sigma$ ) od temperature za LAGP staklo.

Sa slike 69, uočava se da površinski napon raste sa porastom temperature sa korakom  $d\sigma/dT=0,199 \cdot 10^{-3} \text{ Jm}^{-2}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  u temperaturnom intervalu od 510-565  $^{\circ}\text{C}$ .

Dobijena vrednost porasta površinskog napona u zavisnosti od temperature konstatovana je i u drugim staklima [103, 131]. Određene vrednosti površinskog napona na različitim temperaturama korišćene su za izračunavanje teorijskih brzina nukleacije (po jednačini 15), ostali parametri neophodni za izračunavanje dati su u tabeli 35. Na slici 70, prikazana je uporedna zavisnost od temperature, brzine nukleacije ( $I_{teor}$ ) izračunate sa konstantnom vrednošću površinskog napona  $\sigma_{\infty}$  (slika 68), sa promenljivom vrednošću  $\sigma$  u zavisnosti od temperature (slika 69) i eksperimentalno određenim vrednostima  $I_{exp}$  (tabela 32 i slika 67).



Slika 70. Zavisnost teorijske brzine nukleacije  $I_{teor}$  i eksperimentalne  $I_{exp}$  od temperature kod LAGP stakla.

Dobijene eksperimentalne vrednosti  $I_{exp}$  brzine nukleacije (kriva 3) su nešto veće u odnosu na teorijske vrednosti  $I_{teor}$  brzine (krive 1 i 2). Bolje slaganje eksperimentalnih i teorijskih vrednosti dobija se primenom promenljivih vrednosti površinskog napona u zavisnosti od temperature (kriva 2) prilikom proračuna u jednačini (15).

Izračunate vrednosti temperature  $T_n^{max}=545$  °C maksimalne brzine stacionarne nukleacije ( $I_{teo}=5,83 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ) pokazuju veoma dobro slaganje sa eksperimentalno određenim  $T=541$  °C.

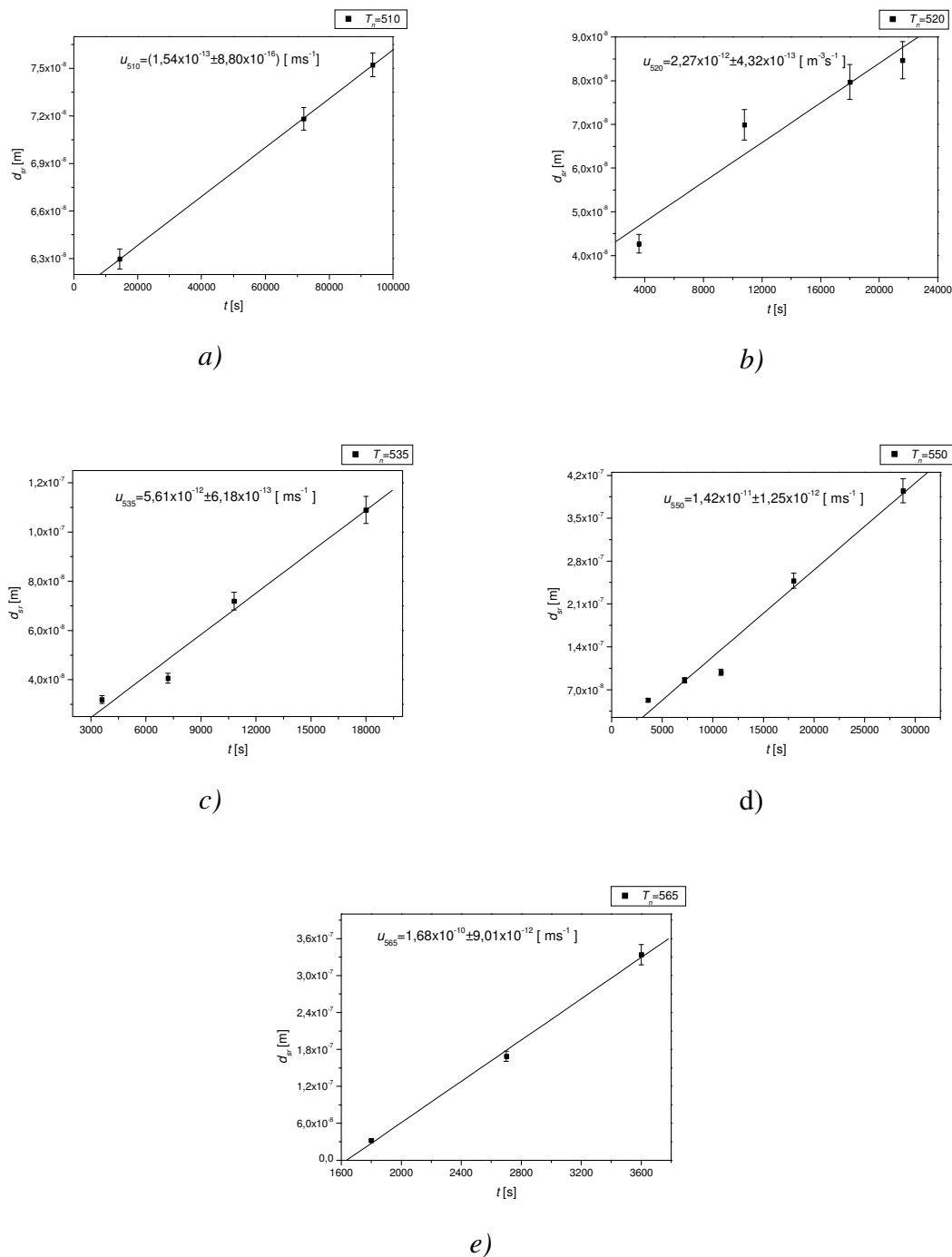
Velike brzine nukleacije četvorokomponentnog sastava stakla  $\sim 10^{16} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  u ispitivanom temperaturnom intervalu 510-565 °C posledica su malih kinetičkih i termodinamičkih barijera (poglavlje 5.1), jer proces rasta kristalne faze stakla određuju procesi na granici faza.

Entropija topljenja ispitivanog stakla iznosi  $\Delta S_m = 44,08 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  (poglavlje 9.2). Na osnovu ove vrednosti koja je veća od  $4R$ , može se smatrati da je promena entropije velika (poglavlje 5.2) i proces rasta kristala može se opisati kao rast na „glatkoj” granici modelom zavojne dislokacije.



## 9.5.2.3 Brzina rasta kristala LAGP stakla

Za uzorak LAGP stakla zavisnost srednjeg prečnika kristala od vremena toplotne obrade na temperaturama nukleacije (510, 520, 535, 550 i 565 °C) prikazana je na slici 71.



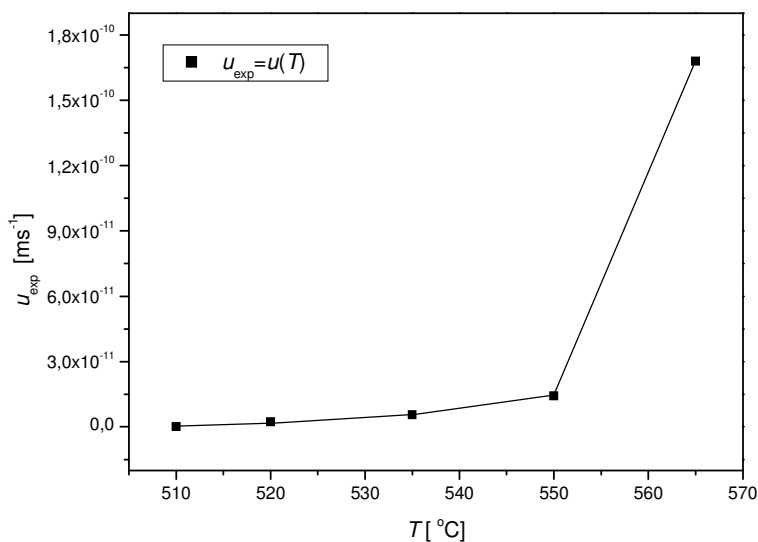
Slika 71. Zavisnost  $d_{sr}$  od vremena toplotne obrade na temperaturama 510, 520, 535, 550 i 565 °C za LAGP staklo.

Iz nagiba pravih ( $d_{sr})=f(t)$  određene su brzine rasta kristala za svaku temperaturu nukleacije  $T_n$ . U tabeli 34, prikazane su brzine rasta kristala stakla LAGP na različitim temperaturama  $T_n$  određene izotermnom metodom.

Tabela 34. Eksperimentalno određene brzine rasta kristala ( $u_{exp}$ ), na različitim  $T_n$

Redni broj	$T_n$ [°C]	$u_{exp}$ [ms <sup>-1</sup> ]
1	510	$1,54 \cdot 10^{-13}$
2	520	$2,27 \cdot 10^{-12}$
3	535	$5,61 \cdot 10^{-12}$
4	550	$1,42 \cdot 10^{-11}$
5	565	$1,68 \cdot 10^{-11}$

Temperaturna zavisnost brzine rasta kristala faze  $\text{LiGe}_2[\text{PO}_4]_3$  ( $u_{exp}$ ) u temperaturnom intervalu 510-565 °C za LAGP staklo prikazana je na slici 72.

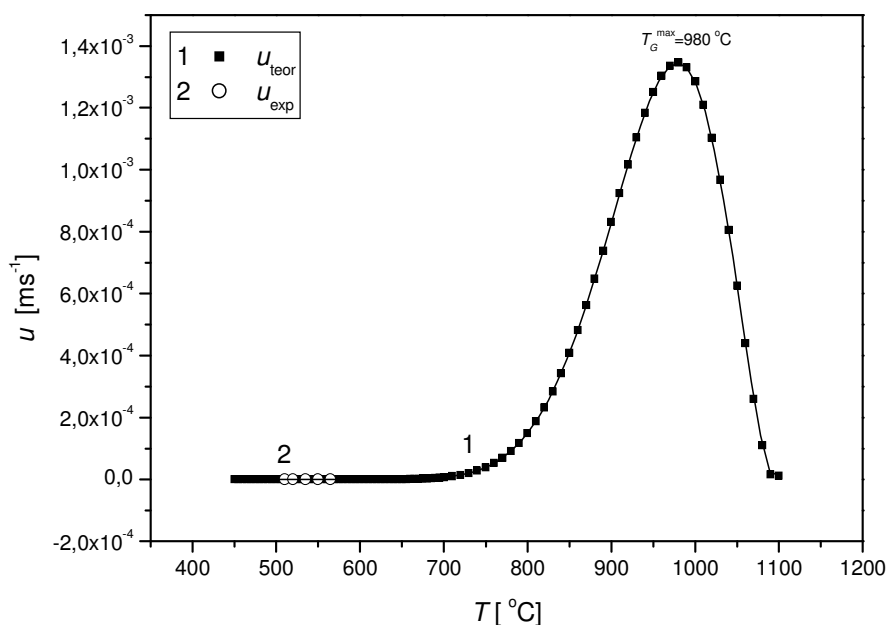


72. Temperaturna zavisnost eksperimentalno određene brzine rasta kristala faze  $\text{LiGe}_2[\text{PO}_4]_3$  u LAGP staklu.

U prikazanoj oblasti brzina rasta kristala raste naglo sa temperaturom na  $T > 550$  °C (slika 72). Ovo ukazuje na mogućnost delimičnog preklapanja oblasti nukleacije i rasta kristala. Sličan zaključak primećen je i na osnovu DTA analize (slika 61). Temperaturna zavisnost eksperimentalne i teorijske brzine rasta kristala  $u_{teo}$ , koja je izračunata korišćenjem jednačine (23) i parametara prikazanim u tabeli 35, prikazana je na slici 73.

Tabela 35. Parametri za izračunavanje brzine nukleacije i rasta kristala

$k=1,380622 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	$A = -2,84$
$l_{p-o} = 1,58 \cdot 10^{-10} \text{ m}$	$B = 3430,60$
$\lambda = 20,57 \cdot 10^{-10} \text{ m}$	$T_o = 555,85 \text{ [K]}$
$T_m = 1368,65 \text{ K}$	$\Delta S_m = 44,08 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\Delta H_m = 60,325 \text{ kJmol}^{-1}$	$V_m = 121,09 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
$\Delta C_p = 28,84 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$n_v = 1,149 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$
$R = 8,314 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\pi = 3,14159265$

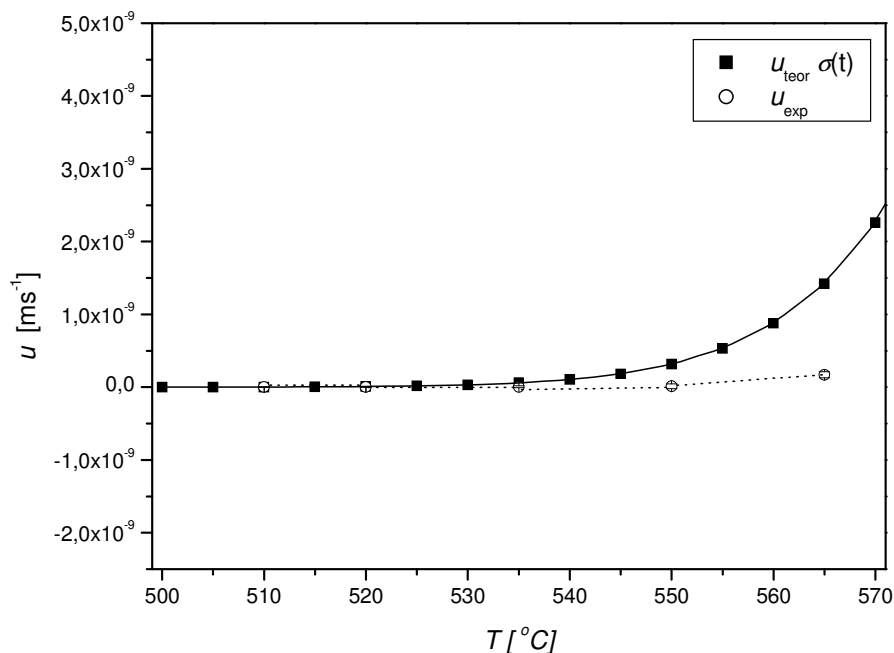


Slika 73. Zavisnost teorijske i eksperimentalne brzine rasta kristala u LAGP staklu.

Može se uočiti sa slike 73, da postoji dobro slaganje između računskih (kriva 1) i eksperimentalnih vrednosti (tačke na pravoj 2), što ukazuje da predloženi teorijski model dobro opisuje brzinu rasta kristala kod ovog stakla.

Teorijska temperatura maksimalne brzine rasta kristala faze  $\text{LiGe}_2[\text{PO}_4]_3$  je  $T_{G \text{ teo}}^{\max} = 980$  °C, a maksimalna brzina rasta je  $u_{\text{teo}}^{\text{Tmax}} = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ ms}^{-1}$ .

Na slici 74, prikazana je uporedno teorijska i eksperimentalna brzina rasta kristala faze  $\text{LiGe}_2[\text{PO}_4]_3$  u LAGP staklu u ispitivanoj temperaturnoj oblasti (500-570 °C).



Slika 74. Uporedni prikaz teorijske i eksperimentalne brzine rasta kristala u temperaturnoj oblasti 500-570 °C.

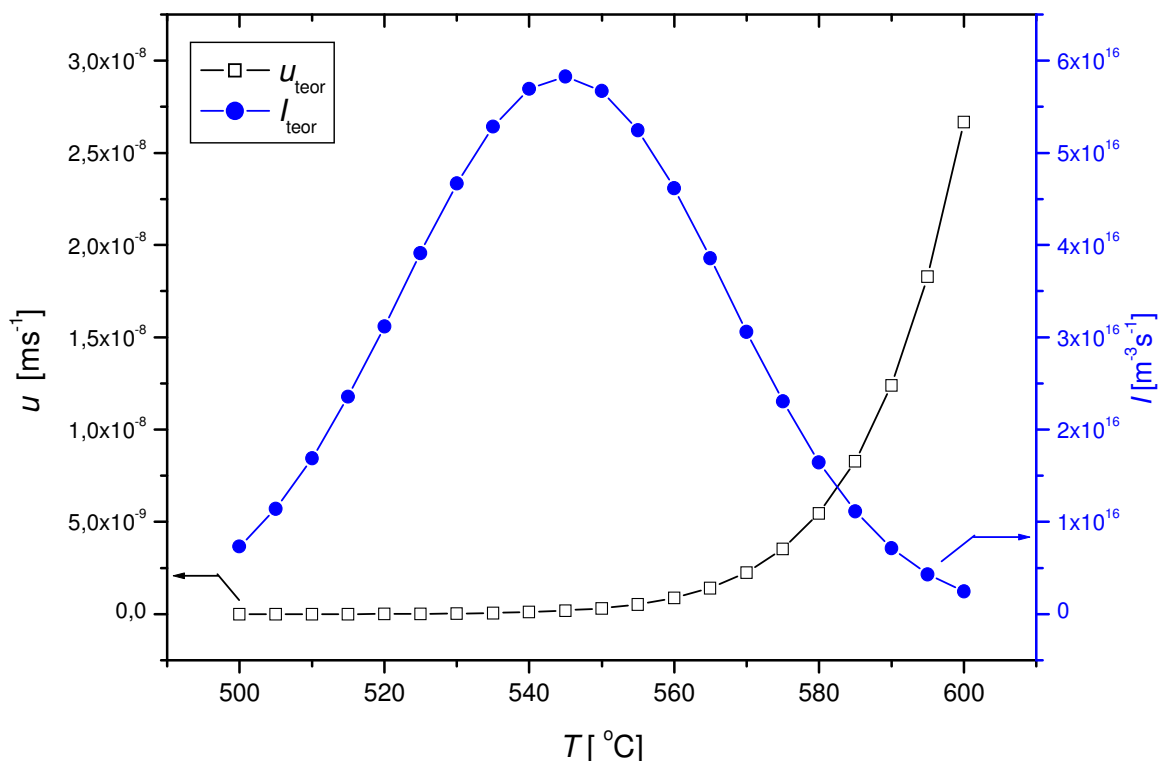
Sa slike 74, uočava se da između teorijskih ( $u_{teor}$ ) i eksperimentalnih vrednosti ( $u_{exp}$ ) postoji dobro slaganje do temperature od 540 °C posle čega teorijska kriva počinje nešto brže da raste.

Prilikom eksperimentalnog određivanja brzine rasta treba imati u vidu moguću promenu dimenzija uzorka i grešku tokom rada s obzirom na dilatometrijski određenu temperaturu omekšavanja ovog stakla  $T_{om}=544$  °C.

Na slici 75, prikazana je oblast nukleacije i rasta kristala LAGP stakla u temperaturnoj oblasti 500-600 °C.

Poređenjem teorijski dobijenih krivih za brzinu nukleacije  $I_{teor}$  i brzinu rasta kristala  $u_{teor}$  može se tvrditi da se oblasti nukleacije i rasta kristala ispitivanog stakla delimično preklapaju tj. oblast istovremenog rasta kristala i nukleacije dešava se na temperaturama višim od 570 °C.

Sa slike se može primetiti da su brzine rasta veće na temperaturi > 600 °C, kada brzina nukleacije opada.



Slika 75. Uporedni prikaz teorijske brzine rasta kristala i nukleacije LAGP stakla u temperaturnoj oblasti 500-600 °C.

U ispitivanoj oblasti ne dolazi do značajnije istovremene nukleacije i rasta kristala, što se može pripisati dodatku aluminijum-oksida staklu. Prema tome, objašnjenje za neslaganje zavisnosti parametara  $(\delta T)_p$ ,  $T_p^{-1}$  i  $\Delta T_p$  od  $T_n$  (slike 61-63), je naglašena zavisnost brzine nukleacije od vremena.

Na osnovu eksperimentalnih podataka za viskoznost (jednačina 45), površinski napon (jednačine 47) i slobodnu energiju (jednačine 43) kao i podataka u tabeli 35 izračunato je prelazno vreme nukleacije  $\tau$  (poglavlje 5.1, jednačina 17) rešenjem Zeldovič-Frenkelove (Zeldovich-Frenkel) jednačine od strane Kaščieva (Kashchiev) i za ispitivani sastav iznosi  $\tau = 134,4$  h na  $T_n^{max} = 545$  °C. Na osnovu izračunatog prelaznog vremena određeno je vreme indukcije  $t_{ind} = 221,1$  h za ispitivani sastav (jednačina 18).

Polazeći od jednačine za brzinu rasta kristala (jed. 23) i njenim preuređenjem, razvijanjem eksponencijalnog niza i logaritmovanjem dobija se sledeća jednačina [132]:

$$\ln \left[ \frac{u}{(\Delta T)^2} \right] = \ln K - \frac{\Delta G_D}{RT} \quad (48)$$

gde je konstanta  $K = \lambda^2 \Delta H_m^2 / (4\pi\sigma V_m h N_A T_m^2)$ ,

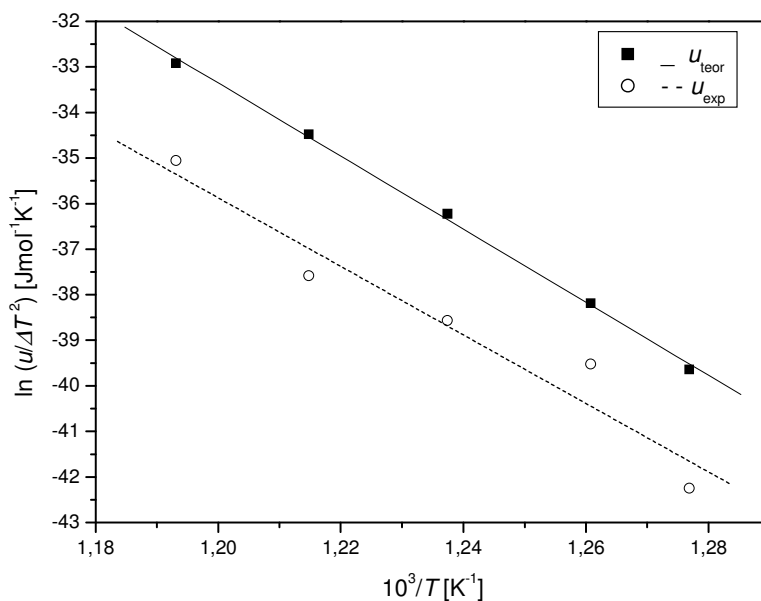
$\Delta T = T_m - T$ ,  $T_m$  – temperatura topljenja kristala;

$T$  – temperatura na kojoj se određuje zavisnost.

Iz ove jednačine može se odrediti energija aktivacije rasta kristala  $\Delta G_D$  koristeći vrednosti za brzinu rasta kristala ( $u$ ) i temperaturu topljenja kristalisane faze određenu DSC metodom (slika 33).

Iz zavisnosti  $\ln[u/(\Delta T)^2]$  od  $1/T$  određuje se  $\Delta G_D$ .

Na slici 76, prikazana je zavisnost  $\ln[u/(\Delta T)^2]$  u funkciji ( $1/T$ ) sa teorijskim  $u_{teor}$  i eksperimentalnim  $u_{exp}$  vrednostima brzine rasta kristala.



Slika 76. Zavisnost  $\ln[u/(\Delta T)^2]$  od ( $1/T$ ) kod LAGP stakla.

Energija aktivacije rasta kristala u ispitivanom temperaturnom intervalu (500-575 °C) su  $\Delta G_{uD,teor} = (665 \pm 16)$  kJ/mol, odnosno eksperimentalno  $\Delta G_{uD,exp} = (628 \pm 92)$  kJ/mol pri izotermkim uslovima. Poređenjem sa energijom aktivacije rasta kristala faze  $LiGe_2[PO_4]_3$  pri neizotermkim uslovima ( $607 \pm 115$ ) kJ/mol vidi se dobro slaganje.

## 10. ZAKLJUČAK

U ovoj doktorskoj disertaciji prikazani su rezultati proučavanja kristalizacije višekomponentnih neorganskih stakala: **trokomponentnog germanatnog  $30\text{K}_2\text{O}\cdot 34\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 36\text{GeO}_2$  mol% (KNG)** i **četvorokomponentnog germanatnofosfatnog  $22,5\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 30\text{GeO}_2\cdot 37,5\text{P}_2\text{O}_5$  mol% (LAGP)**. U ispitivanjima su korišćene metode: atomske apsorpcione (emisione) spektrometrije, spektrofotometrije, dilatometrije, DTA i DSC, infracrvene spektroskopije, rendgenske i SEM analize. Ispitivanja su izvršena pri izotermnim i neizotermnim uslovima kristalizacije. Na osnovu dobijenih rezultata i njihove analize mogu se izvesti sledeći zaključci:

**1. Struktura trokomponentnog KNG sastava stakla** može se opisati kao mešovita mreža formirana od  $[\text{GeO}_4]$  tetraedara i  $[\text{NbO}_6]$  oktaedara. **Joni  $\text{K}^+$**  se nalaze u blizini  $[\text{NbO}_6]$  oktaedara kompenzujući višak negativnog naelektrisanja.

1.1. Temperatura transformacije ovog stakla iznosi  $T_g = 595\text{ }^\circ\text{C}$ , određena metodom DTA.

1.2. Vrednost Hrubijevog parametra iznosi  $K_{gl} = 0,14$  što ukazuje da ovo staklo nije stabilno pri zagrevanju i pokazuje sklonost ka kristalizaciji.

1.3. Pri zagrevanju sprášenih uzoraka ovog stakla u DTA ili DSC uređaju na različitim brzinama zagrevanja javljaju se na krivama **tri egzotermna (kristalizaciona) i tri endotermna pika**. Prvi kristalizacioni pik pojavljuje se na temperaturama u oblasti **550-570  $^\circ\text{C}$** , drugi u temperaturnoj oblasti **680-720  $^\circ\text{C}$**  i treći kristalizacioni pik javlja se u temperaturnoj oblasti **800-870  $^\circ\text{C}$** . Endotermni pikovi odgovaraju temperaturama topljenja kristalnih faza koje nastaju pri zagrevanju uzoraka stakla. Prvi endotermni pik javlja se u temperaturnoj oblasti **780-810  $^\circ\text{C}$** , drugi u temperaturnoj oblasti **900-1020  $^\circ\text{C}$**  i treći endotermni pik nastaje na temperaturama **>1000  $^\circ\text{C}$** .

1.4. XRD rezultati pokazuju da staklo KNG kristališe primarnom kristalizacijom, pri čemu fazni sastav kristalisanog uzorka kao i nastajanje pojedinih kristalnih faza zavise od temperature kristalizacije. Na temperaturama kristalizacije **<800  $^\circ\text{C}$**  kao primarna faza javlja se  **$\text{K}_{3,8}\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{20,4}$** , a kao sekundarne faze javljaju se  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  i  $\text{K}_6\text{Nb}_6\text{Ge}_4\text{O}_{26}$ . Na temperaturama kristalizacije **>800  $^\circ\text{C}$**  kao primarna faza javlja se  **$\text{K}_6\text{Nb}_6\text{Ge}_4\text{O}_{26}$** , a kao sekundarne faze javljaju se:  $\text{K}_{3,8}\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{20,4}$ ,  $\text{K}_{10}\text{Nb}_{22}\text{Ge}_4\text{O}_{68}$  i  $\text{KNbO}_3$  faza. Endotermni pik 1 na DTA krivoj zagrevanja odgovara temperaturi topljenja faze  **$\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$** , a endotermni pik 2 odgovara temperaturi topljenja faze  **$\text{KNbO}_3$** , dok endotermni pik 3 odgovara temperaturi topljenja faze  **$\text{K}_6\text{Nb}_6\text{Ge}_4\text{O}_{26}$** .

1.5. Rezultati ispitivanja mehanizma kristalizacije KNG praškastih uzoraka pokazuju da kod prahova veličina čestica **<0,15 mm** na temperaturama **pika 1** dominantan je mehanizam površinske kristalizacije. Promena mehanizma kristalizacije iz površinskog u zapreminski nastaje u oblasti veličina čestica **0,15-0,35 mm**. Kod veličina čestica **>0,35 mm** dominantan je mehanizam zapreminske kristalizacije. Na temperaturama kristalizacionog **pika 3** površinski mehanizam kristalizacije praha nije dominantan, već kod prahova veličina čestica **<0,35 mm** podjednako deluju površinski i zapreminski mehanizmi kristalizacije. Kod prahova veličina čestica **>0,35 mm** dominantan je zapreminski mehanizam kristalizacije.

1.6. Analize kinetike kristalizacije ovog stakla pokazuju da su energije aktivacije rasta kristala koje odgovaraju **piku 1** pri površinskom mehanizmu kristalizacije  $E_{a,g1} = (488 \pm 9)$  **kJ/mol**, na **piku 2**  $E_{a,g2} = (294 \pm 117)$  **kJ/mol** (javlja se samo kod granulacija <0,063 mm). U slučaju dominantnog zapreminskog mehanizma kristalizacije energija aktivacije za pik 1 iznosi  $E_{a,gz1} = (1150 \pm 160)$  **kJ/mol**, a na piku 3  $E_{a,gz3} = (785 \pm 275)$  **kJ/mol**. Relativno visoke energije aktivacije rasta kristala takođe pokazuju da je proces kristalizacije ovog stakla veoma zavistan od temperature na kojoj se odvija.

1.7. Pri izotermnim uslovima na temperaturi 650 °C, eksperimentalno je određena brzina nukleacije KNG kristala od  $I_{exp} = 1,77 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Pošto se radi o primarnoj kristalizaciji ova brzina nukleacije se ne može pripisati samo jednoj kristalnoj fazi. Njena vrednost spada među najvećim do sada eksperimentalno određenim brzinama nukleacije kod stakala i još jedan je pokazatelj sklonosti ovog stakla ka kristalizaciji.

1.8. Rezultati SEM analize KNG stakla pokazuju da kompaktni uzorci kristališu zapreminskim mehanizmom kristalizacije sa sferulitskom morfologijom rasta kristala. Dimenzije kristalita su u oblasti **20-100 nm**.

**2. Struktura četvorokomponentnog LAGP stakla** može se opisati kao mešovita mreža formirana od  $[\text{GeO}_6]$  oktaedara i  $[\text{PO}_4]$  tetraedara. **Joni  $\text{Li}^+$**  se nalaze u šupljinama između ovih poliedara.

2.1. Temperatura transformacije ovog stakla i temperatura dilatometrijske tačke omekšavanja, određene su dilatometrijskom metodom i iznose:  $T_g = 511$  °C,  $T_{om} = 544$  °C.

2.2. Kriva viskoznosti stakla određena je korišćenjem Vogel - Fulčer - Taman (VFT) jednačine:  $\log \eta = -2,84 + 3430,60 / (T - 555,85)$ , gde su odgovarajuće jedinice date u SI sistemu: viskoznost ( $\eta$ ) je data u [Pa·s], a temperatura ( $T$ ) u kelvinima [K].



2.3. Koeficijent linearnog toplotnog širenja stakla koji iznosi  $\alpha_{lgp} = (1,79 \pm 0,01) \cdot 10^6 \text{ 1/}^\circ\text{C}$  u temperaturnom intervalu od **120-470 °C**, određen je dilatometrijskom metodom.

2.4. Vrednost Hrubijevog parametra za LAGP staklo iznosi od  $K_{gl} = 0,36$  što ukazuje da je ovo staklo stabilnije prema procesu kristalizacije u odnosu na KNG staklo.

2.5. Pri zagrevanju praškastih uzoraka ovog stakla u DTA ili DSC uređaju na različitim brzinama zagrevanja pojavljuju se na krivama dva egzotermna (kristalizaciona) i jedan endotermni pik. Prvi izraženi kristalizacioni pik pojavljuje se na temperaturama u oblasti **640-690 °C**, drugi znatno manji i na nekim krivama zagrevanja jedva primetan javlja se u temperaturnoj oblasti **710-740 °C**. Endotermni pik koji odgovara temperaturi topljenja kristalne faze javlja se u temperaturnoj oblasti **1070-1100 °C**.

2.6. XRD rezultati pokazuju da pri kristalizaciji stakla LAGP nastaje faza **LiGe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (97,6 zapr.%)** i faza **GeO<sub>2</sub> (2,4 zapr.%)**. Na osnovu njihovih kvantitativnih udela zaključeno je da sastav stakla ne odgovara stehiometrijskom sastavu kristalne faze LiGe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> koja se javlja kao primarna faza i GeO<sub>2</sub> kao sekundarna faza. Na osnovu ovih rezultata može se pouzdano zaključiti da staklo LAGP kristališe primarno.

2.7. Kristalna faza **LiGe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>** sastoji se [**GeO<sub>6</sub>**] oktaedara i [**PO<sub>4</sub>**] tetraedara i [**LiO<sub>6</sub>**] trigonalne prizme.

Strukturna jedinica Ge<sub>2</sub>[PO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> sastoji se od dva [GeO<sub>6</sub>] oktaedara i tri [PO<sub>4</sub>] tetraedra koji dele zajedničke atome kiseonika.

2.8. Na osnovu DSC merenja određeni su podaci za kristalnu fazu LiGe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: molarna entalpija topljenja  $\Delta H_m = 60,325 \text{ kJ/mol}$ , molarna entalpija kristalizacije  $\Delta H_k = 48,391 \text{ kJ/mol}$  i promena slobodne energije transformacije tečnost/čvrsta faza ( $\Delta G$ ) u zavisnosti od temperature  $\Delta G(T) = -44,08 \cdot (1368,65 - T) + 28,84 \cdot [(1368,65 - T) - T \cdot (\ln(1368,65/T))]$ , [J/mol], pri čemu je temperatura ( $T$ ) data u kelvinima [K].

2.9. Rezultati ispitivanja mehanizma kristalizacije praškastih uzoraka pokazuju da kod prahova najmanjih veličina čestica (**<0,05 mm**) prisutni su podjednako površinski i zapreminski mehanizam kristalizacije. Promena površinskog mehanizma kristalizacije u zapreminski nastaje u oblasti veličina čestica **0,05-0,4 mm**. Kod prahova veličina čestica **>0,4 mm** dominantan je mehanizam zapreminske kristalizacije.

2.10. Analiza kinetike kristalizacije ovog stakla pokazuje da su energija aktivacije rasta kristala pri površinskom mehanizmu kristalizacije  $E_{a,g} = (462 \pm 11) \text{ kJ/mol}$ . U slučaju dominantnog zapreminskog mehanizma kristalizacije energija aktivacije iznosi  $E_{a,g} = (607$

$\pm 115$ ) kJ/mol. Visoke energije aktivacije rasta kristala takođe pokazuju da je proces kristalizacije ovog stakla veoma osetljiv na uticaj temperature.

2.11. Rezultati ispitivanja procesa nukleacije pri neizotermnim uslovima pokazuju da parametri  $T_p^{-1}$  i  $\Delta T_p$  u zavisnosti od temperature pokazuju krive slične nukleacionoj krivoj. Međutim, sa porastom vremena toplotne obrade uzoraka pre DTA eksperimenta ove krive se pomeraju prema nižim temperaturama, a visine ovih krivih rastu. Slično ponašanje se uočava i kod parametra  $(\delta T)_p$ , međutim oblik ovih krivih je manje sličan nukleacionoj krivoj. Zbog toga određivanje oblasti nukleacije i temperature maksimalne brzine nukleacije ovom metodom nije pouzdano.

2.12. Rezultati ispitivanja procesa nukleacije faze  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  u staklu pri izotermnim uslovima pokazuju da ovo staklo podleže homogenoj nukleaciji sledećih karakteristika:

- proces nukleacije ovog stakla nastaje u temperaturnoj oblasti **500-600 °C**,
- temperatura maksimalne brzine nukleacije iznosi  $T_n^{max} = 541 \pm 5$  °C,
- eksperimentalno izmerene brzine nukleacije određene su u intervalu **510-565 °C**,
- eksperimentalno određene vrednosti brzine nukleacije su u intervalu  **$7,92 \cdot 10^{15}$  -  $6,93 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$** ,
- eksperimentalno određena kriva nukleacije nalazi se iznad teorijski izračunate krive,
- zavisnost površinskog napona od temperature određena na osnovu eksperimentalnih rezultata može se predstaviti izrazom:  $\sigma(T) = -0,05124 + (1,99 \cdot 10^{-4} T)$  [J·m<sup>-2</sup>],  $T$  [°C],
- eksperimentalno određena vrednost predeksponencijalne konstante u izrazu za brzinu nukleacije je za **27** redova veličine veća od teorijski izračunate vrednosti,
- eksperimentalno određena stacionarna brzina nukleacije  $I_{exp} = 7,34 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$  pokazuje dobru saglasnost sa teorijski izračunatom vrednošću stacionarne brzine nukleacije  $I_{teo} = 5,83 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,
- brzina nukleacije pokazuje naglašenu zavisnost od vremena. Izračunato prelazno vreme nukleacije na  $T_n^{max} = 545$  °C iznosi  **$\tau = 134,4$  h**.

2.13. Rezultati ispitivanja procesa rasta kristala faze  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  u staklu pri izotermnim uslovima pokazuju sledeće karakteristike:

- eksperimentalno izmerene brzine rasta kristala su u intervalu **510-565 °C**,
- eksperimentalno određene vrednosti brzine rasta kristala su u intervalu  **$1,54 \cdot 10^{-13}$  -  $1,68 \cdot 10^{-11} \text{ m s}^{-1}$** ,
- teorijski izračunata brzina rasta kristala  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  u ovom staklu na osnovu mehanizma rasta zavojnim dislokacijama pokazuje da se rast kristala odvija u temperaturnom intervalu

**500-1100 °C**. Temperatura maksimalne brzine rasta je na  $T_{G_{teo}}^{max} = 980$  °C, a maksimalna brzina rasta je  $u_{teo}^{Tmax} = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ ms}^{-1}$ ,

- poređenje eksperimentalno određenih brzina rasta i teorijski izračunatih brzina rasta kristala  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  u ovom staklu, pokazuje dobru saglasnost ovih podataka što ukazuje da se rast ovih kristala odvija mehanizmom zavojne dislokacije,

- rezultati SEM ispitivanja pokazuju da su kristali  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  u ovom staklu u obliku sferulita za koje je utvrđeno da se rast odvija mehanizmom zavojne dislokacije. Dimenzije formiranih kristalita su **30-500 nm**,

- kinetika rasta kristala određena na osnovu eksperimentalnih rezultata dobijenih pri izotermnim uslovima, pokazuje da energija aktivacije rasta kristala iznosi  $\Delta G_{ud,exp} = (628 \pm 92) \text{ kJ/mol}$  i dobro se slaže sa energijom aktivacije rasta kristala pri neizotermnim uslovima ( $E_{a,g} = (607 \pm 115) \text{ kJ/mol}$ ).

2.14. Poređenje određenih temperaturnih oblasti nukleacije i brzine rasta kristala pokazuje da se kod ovog stakla ove dve oblasti delimično preklapaju i to na temperaturama  $T > 570$  °C.

## 11. LITERATURA

1. P. Birke, F. Salam, S. Döring, W. Weppner, *Solid State Ionics* 118 (1999) 149-157.
2. M. Cretin, P. Fabry, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19 (1999) 2931-2940.
3. W. Vogel, W. Höland, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 527-544.
4. T. Höche, *J. Mater. Sci.*, 45 (2010) 3683-3696.
5. Eric Le Bourhis, *Glass, Mechanics and Technology*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
6. J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, 2<sup>nd</sup> edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
7. G. Tammann, *The states of aggregation*, Van Nostrand, New York, 1925.
8. W. Vogel, *Kemija Stakla, SKHT/Kemija u industriji*, Zagreb, 1985.
9. P. F. James, *J. Mater. Sci.*, 10 (1975) 1802-1825.
10. W. Vogel, *J. Non-Cryst. Solids*, 25 /1-3/ (1977) 170-214.
11. J. Barton, C. Guillemet, *Le verre, science et technologie*, EDP Sciences, Les Ulis, France, 2005.
12. G. O. Jones, *Glass, Methuen's Monographs on Physical Subjects*, Methuen & Co. LTD, London, 1956.
13. A. Dietzel, *Z. Electrochem.*, 48 (1942) 9-22.
14. D. R. Uhlmann, D. J. Kreidl, *Glass Science and Technology, Vol.1, Glass-Forming Systems*, Acad. Press, New York, 1983.
15. J. C. Dyre, T. Hechsher, K. Niss, *J. Non-Cryst. Solids*, 355 (2009) 624-627.
16. G. S. Grest, M. H. Cohen, *Phys. Rev.*, 21 (1980) 4113-4117.
17. D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids*, 7 (1972) 337-348.
18. H. Yinnon, D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids*, 44 (1981) 37-55.
19. V. Erukhimovitch, J. Baram, *J. Non-Cryst. Solids*, 208 /3/ (1996) 288-293.
20. R. W. Hopper, G. Scherr, D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids*, 15 (1974) 45-62.
21. V. D. Živanović, *Kristalizaciono ponašanje invertnog fosfatnog stakla koje sadrži vanadijum*, doktorska disertacija, TMF, Beograd, 2009.
22. C. Guillemet, R. Gy, *Rev. Metall*, 93 /5/ (1996) 701-709.
23. A. Hruby, *Czech. J. Phys.*, 22 /11/ (1972) 1187-1192.
24. Ž. D. Živković, B. Dobovišek, *Diferencijalno termijska analiza*, Tehnički fakultet, Bor, 1984.

25. P. I. Onorato, D. R. Uhlmann, R. W. Hopper, *J. Non-Cryst. Solids*, 41 /2/ (1980) 189-200.
26. C. Winkler, *J. Prak. Chem.*, 36 /1/ (1887) 177-209.
27. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements* (2nd ed.), Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.
28. D. E. Guberman, Germanium, in *Metals and minerals: U.S. Geological Survey Minerals Yearbook-2008*, v. I, 30.1-30.7, 2009.  
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/germanium/myb1-2009-germa.pdf>
29. A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102<sup>nd</sup> ed., Walter de Gruyter, Berlin, 2007.
30. A. Margaryan, M. A. Piliavin, *Germanate Glasses: Structure, Spectroscopy and Properties*, Artech House, Boston•London, 1993.
31. G. H. Rieke, *Annu. Rev. Astro. Astrophys.*, 45 /1/ (2007) 77-115.
32. R. V. Germano, ed., *Germanium: Properties, production and application*, Nova Science Pub Inc, New York, 2011.
33. A. O. Ivanov, K. S. Evstropov, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, 145 (1962) 797-800.
34. H. Scholze, *Glass*, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1965.
35. K. Kamiya, S. Sakka, *Phys. Chem. Glasses*, 20 (1979) 60-64.
36. G. S. Henderson, M. E. Fleet, *J. Non-Cryst. Solids*, 134 (1991) 259-269.
37. G. S. Henderson, *J. Non-Cryst. Solids*, 353 (2007) 1695-1704.
38. S. Rada, E. Culea, M. Rada, *J. Non-Cryst. Solids*, 356 (2010) 1277-1281.
39. Y. Takahashi, M. Osada, H. Masai, R. Ihara, T. Fujiwara, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Academic Journal*, 18 (2011) 112009, 1-5.
40. Y. Hu, C.-L. Huang, *Mater. Res. Bull.*, 35 (2000) 1999-2008.
41. H. Yamamoto, M. Tabuchi, T. Takeuchi, H. Kageyama, O. Nakamura, *J. Power Sources*, 68 (1997) 397-401.
42. B. Kang, G. Ceder, *Nature*, 458 (2009) 190-193.
43. X. L. Yao, S. Xie, H. Q. Nian, C. H. Chen, *J. Alloys Compd.*, 465 (2008) 375-379.
44. B. V. R. Chowdari, G. V. Subba Rao, G.Y.H. Lee, *Solid State Ionics*, 136-137 (2000) 1067-1075.
45. J. Fu, *Solid State Ionics*, 104 (1997) 191-194.
46. J. Feng, H. Xia, M. O. Lai, L. Lu, *J. Phys. Chem. C*, 113 /47/ (2009) 20514-20520.
47. M. W. Valenta, C. Ramasastry, *Phys. Rev.*, 106 (1957) 73-75.

48. J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami, B. J. Fultz, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A698-A702.
49. J. Fu, *J. Mater. Sci.*, 33 /6/ (1998) 1549-1553.
50. R. K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids*, 263&264 (2000) 1-28.
51. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb*, 1985.
52. U. Hoppe, G. Walter, A. Braz, D. Stachel, C. S. Hannon, *J. Phys:Condens. Matter.*, 10 (1998) 261-270.
53. W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932) 3841-3851.
54. A. Bereznoi, „Sitalli i fotositalli”, Mashinostroenie, Moskva, 1981.
55. E. D. Zanotto, P. F. James, *J. Non-Cryst. Solids*, 124 (1990) 86-90
56. V. M. Fokin, E. D. Zanotto, N. S. Yuritzyn, J. W. P. Schmelzer, *J. Non-Cryst. Solids*, 352 (2006) 2681-2714.
57. C. R. J. Gonzalez Oliver, P. F. James, *Thermochim. Acta*, 280&281 (1996) 223-236.
58. M. C. Weinberg, D. P. Birnie, V. A. Shneidman, *J. Non-Cryst. Solids*, 219 (1997) 89-99.
59. H. Yinnon, D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids*, 54 (1983) 253-275.
60. C. S. Ray, D. E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 /2/ (1990) 439-442.
61. V. Erukhimovitch, J. Baram, *Phys. Rev.*, 50 (1994) 5854-5856.
62. L. Granasy, P. F. James, *J. Non-Cryst. Solids*, 253 (1999) 210-230.
63. C. Russel, R. Keding, *J. Non-Cryst. Solids*, 328 (2003) 174-182.
64. M. Tecilazić-Stevanović, „Osnovi tehnologije keramike”, TMF, Beograd, 1990.
65. W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, „Introduction to ceramics”, Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, Inc, New York, 1976.
66. P. F. James, *J. Non-Cryst. Solids*, 73 (1985) 517-540.
67. C. J. R. Gonzalez Oliver, D.O. Russo, P. F. James, *Phys. Chem. Glasses*, 45 (2004) 100-106.
68. C. J. R. Gonzalez Oliver, P. F. James, *J. Non-Cryst. Solids*, 38&39 (1980) 699-704.
69. P. F. James, *J. Non-Cryst. Solids*, 73 /1-3/ (1985) 517-540.
70. D. G. Burnett, R.W. Douglas, *Phys. Chem. Glasses*, 12 (1971) 117-124.
71. P. F. James, *Phys. Chem. Glasses*, 15 (1974) 95-105.
72. V. M. Fokin, A. M. Kalinina, V. N. Filipovich, *Fiz. Khim. Stekla*, 6 (1980) 148-152.
73. E. D. Zanotto, M. C. Weinberg, *Phys. Chem. Glasses*, 30 (1989) 186-192.
74. D. Kashciev, *Surface Sci.*, 14 (1969) 209-220.

75. A. M. Kalinina, V. M. Fokin, V. N. Filipovich, *Fiz. Khim. Stekla*, 3 (1977) 122-129.
76. P. W. McMillan, „Glass-Ceramics“ 2<sup>nd</sup> ed., Non – Metallic solids: A Series of Monographs No 1., Edited by J. P. Roberts and P. Popper, Academic Press, London, 1979, 7-11.
77. A. C. Zettlemoyer, „Nucleation“, Marcel Dekker, New York, 1969.
78. M. F. Barker, Tian-He Wang, P. F. James, *Phys. Chem. Glasses*, 29 (1988) 240-248.
79. D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids*, 73 /1–3/ (1985) 585-592.
80. V. M. Fokin, M. F. Nascimento, E. D. Zannoto, *J. Non-Cryst. Solids*, 351 (2005) 789-794.
81. D. R. Macfarlane, M. Matecki, M. Poulan, *J. Non-Cryst. Solids*, 64 (1984) 351-362.
82. V. Erukhimovitch, J. Baram, *Phys. Rev.*, 51 (1995) 6221-6230.
83. C. S. Ray, Q. Yang, W. Huang, D. E. Day, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1996) 3155-3160.
84. X. J. Xu, C. S. Ray, D. E. Day, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1991) 909-914.
85. K. Matusita, S. Sakka, Y. Matsui, *J. Mater. Sci.*, 10 (1975) 961-966.
86. K. Matusita, S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, 38&39 (1980) 741-746.
87. K. Matusita, S. Sakka, *Phys. Chem. Glasses*, 20 (1979) 81-84.
88. D. R. MacFarlane, M. Fragoulis, *Phys. Chem. Glasses*, 27 (1986) 228-234.
89. A. Marota, A. Buri, P. Pernice, *Phys. Chem. Glasses*, 21 (1980) 94-96.
90. M. C. Weinberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 /8/ (1991) 1905-1909.
91. S. Grujić, N. Blagojević, M. Tošić, V. Živanović, J. Nikolić, *Ceram.-Silikaty*, 53 /2/ (2009) 128-136.
92. A. Marota, A. Buri, F. Branda, *J. Mater. Sci.*, 16 (1981) 341-344.
93. C. S. Ray, D. E. Day, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1997) 3100-3108.
94. M. B. Tošić, S. R. Grujić, V. D. Živanović, J. D. Nikolić, S. D. Matijašević, *J. Non-Cryst. Solids*, 356 (2010) 1385-1391.
95. C. S. Ray, X. Fang, D. E. Day, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 /4/ (2000) 865-872.
96. K. S. Ransinghe, X. Fang, D. E. Day, *J. Mater. Sci.*, 37 (2002) 547-555.
97. V. M. Fokin, A. A. Cabral, R. M. C. V. Reis, M. L. F. Nascimento, E. D. Zannoto, *J. Non-Cryst. Solids*, 356 /6-8/ (2010) 358–367.
98. A. A. Cabral, V. M. Fokin, E. D. Zannoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 /9/ (2010) 2438-2440.
99. T. J. W. De Bruijn, W. A. De Jong, P. J. Van der Berg, *Thermochim. Acta*, 45 (1981) 315-325.
100. J. A. Augis, J. E. Bennett, *J. Therm. Anal.*, 13 (1978) 283-292.

101. V. M. Fokin, E. D. Zanutto, J. W. Schmeizer, *J. Non-Cryst. Solids*, 278 (2000) 24-34.
102. M. B. Tošić, V. D. Živanović, S. R. Grujić, J. N. Stojanović, J. D. Nikolić, *J. Non-Cryst. Solids*, 354 (2008) 3694-3704.
103. S. R. Grujić, Kristalizaciono ponašanje trokomponentnih germanatnih stakala, doktorska disertacija, TMF, Beograd, 2007.
104. A. Marotta, P. Pernice, A. Aronne, M. Catauro, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 40 (1993) 181-188.
105. G. Laudisio, M. Catauro, A. Aronne, P. Pernice, *Thermochim. Acta.*, 294 (1997) 173-178.
106. C. Tomasi, M. Scavini, A. Speghini, M. Bettinelli, M. P. Riccardi, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 70 (2002) 151-164.
107. International standard ISO 7884-8E (1987).
108. H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 65-71.
109. J. Rodriguez-Carvajal, Recent developments of the program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr), IUCr Newsletter 26 (2001) 12-19.
110. L. Lutterotti. (2009): Maud version 2.074, <http://www.ing.unitn.it/~maud/>.
111. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA (1988).
112. G. R. Newns, R. Hanks, *J. Chem. Soc. (A)*, (1966) 954-957.
113. U. Hoppe, G. Waltera, R. K. Brow, N. P. Wyckoff, A. Schöps, A. C. Hannon, *Solid State Commun.*, 143 (2007) 403-407.
114. L. O. Hagman, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968), 1822-1832.
115. N. Anantharamulu, K. Koteswara Rao, G. Rambabu, B. V. Kumar, V. Radha, M. Vithal, *J. Mater. Sci.*, 46 (2011) 2821-2837.
116. F. J. Berry, N. Costantini, L. E. Smart, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2889-2896.
117. C. J. Leo, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, *Solid State Ionics*, 159 (2003) 357-367.
118. P. Maldonado-Manso, E. R. Losilla, M. Martinez-Lara, M. A. G. Aranda, S. Bruque, F. E. Mouahid, M. Zahir, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 1879-1885.
119. K. Arbi, M. Ayadi-Trabelsi, J. Sanz, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 2985-2990.
120. A. J. Barbosa, L. J. Q. Maia, A. M. Nascimento, R. R. Gonçalves, G. Poirier, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, *J. Non-Cryst. Solids*, 354 (2008) 4743-4748.
121. Q. Zhang, Z. Wen, Y. Liu, S. Song, Xi. Wu, *J. Alloy. Compd.*, 479 (2009) 494-499.



122. K. J. Rao, K. C. Sobha, S. Kumar, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 113 /5-6/ (2001) 497-514.
123. G. Monteiro, L. F. Santos, J. C. G. Pereira, R. M. Almeida, *J. Non-Cryst. Solids*, 357 (2011) 2695-2701.
124. M. Alami, R. Brochu, J. L. Soubeyroux, P. Gravereau, G. L. Flem, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, 90 (1991) 185-193.
125. J. Hlavač, *The Technology of Glass and Ceramics*, Elsevier Sci. Pub. Comp., Inc., New York, 1983.
126. V. I. Petkov, A. I. Orlova, *Inorganic Materials*, 39 /10/ (2003) 1013-1023.
127. T. Ozawa, *J. Therm. Anal.*, 9 (1976) 369-373.
128. M. C. Weiberg, *J. Non-Cryst. Solids*, 127 (1991) 151-158.
129. T. Wakasugi, L. Burgner, M. C. Wienberg, *J. Non-Cryst. Solids*, 244 (1999) 63-73.
130. T. Wakasugi, T. Kadoguchi, R. Ota, *J. Non-Cryst. Solids*, 290 (2001) 64-72.
131. A. A. Cabral, V. M. Fokin, E. D. Zanotto, C. R. Chinaglia, *J. Non-Cryst. Solids*, 343 (2004) 85-90.
132. W.B. Hillig, D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, 25 (1956) 914-920.

**12. SPISAK PRIMENJENIH SIMBOLA**

$A_1$ i $A_2$	površine DTA kristalizacionih pikova
$A_c$	predeksponencijalna konstanta (jednačina 11)
$A_{ck}$	konstanta u jednačini (jed. 15)
$A_o$	ukupna površina pika
$A_T$	deo ukupne površine pika koja odgovara izabranoj temperaturi $T$
$A$	konstanta u VFT jednačini (jed. 44)
$B$	konstanta u VFT jednačini (jed. 44)
$C_s$	sastav rastopa
$C_b$	sastav rastopa na granici rastop/kristal
$\Delta C_p$	razlika specifične toplote pothlađene tečnosti i kristala pri konstantnom pritisku
$c$	konstanta (jed. 26)
$c_m$	molaritet
$c_1$ i $c_2$	konstante (jed. 36)
$D$	koeficijent difuzije
$D_o$	parametar (jed. 13)
$D_c$	konstanta (jed. 26)
$d$	prečnik
$d_{sr}$	srednja veličina čestice stakla
$E_{an}$	energija aktivacije nukleacije
$E_{a,g}$	energije aktivacije rasta kristala
$E_a$	energija aktivacije procesa kristalizacije
$E_\eta$	energija aktivacije viskoznog toka
$E_{teo}$	teorijski izračunata energija aktivacije rasta kristala
$E_{exp}$	eksperimentalno određena energija aktivacije rasta kristala
$\Delta F$	razlika jačine polja katjona
$f$	udeo mesta pogodnih za rast kristala
$\Delta G^*$	promena slobodne energije pri formiranju kritičnih nukleusa
$\Delta G_r$	promena slobodne energije sistema
$\Delta G_r^*$	maksimalna promena slobodne energije sistema
$\Delta G_{\alpha\gamma}$	promena slobodna energija po jedinici zapremine novonastale faze u procesu fazne transformacije

$\Delta G$	promena slobodne energije pri kristalizaciji
$\Delta G_D$	kinetička barijera nukleacije
$\Delta G'_D$	kinetička barijera za rast kristala
$\Delta G_\eta$	energija aktivacije viskoznog toka
$g$	geometrijski faktor koji zavisi od oblika rastućih kristala
$g_R$	granulacija uzorka
$\Delta H_k$	entalpija kristalizacije
$\Delta H_m$	entalpija topljenja
$h$	Plankova konstanta
$I$	brzina nukleacije
$I_s$	brzina formiranja dvodimenzionalnih nukleusa na granici
$I_{exp}$	eksperimentalno određena brzina nukleacije
$I_{teo}$	teorijski izračunata brzina nukleacije
$I_0$	stacionarna brzina nukleacije
$i$	broj vezujućih kiseonika po tetraedru
$K$	parametar (jed. 48)
$K_{gl}$	Hrubijev parametar
$k$	Bolcmanova konstanta
$k_e$	ukupna efektivna brzina procesa
$l_{max}$	maksimalna karakteristična dimenzija kristala
$l$	dužina
$l_{P-O}$	dužina veze P-O
$m$	konstanta koja opisuje dimenzionalnost rasta kristala
$m_g$	masa uzorka
$M_r$	molekulska masa
$M'$	oznaka za katjon
Li(1), Li(2)	kristalografski položaji šupljina u NASICON strukturi
$N_A$	Avogadrov broj
$N_V$	broj kristala po jedinici zapremine
$N$	ukupan broj nukleusa
$N_B$	zapreminski nukleusi formirani tokom DTA
$N_H$	zapreminski nukleusi formirani na temperaturi nukleacije $T_n$
$N_q$	početni broj nukleusa koji je prisutan staklu

$N_S$	površinski nukleusi
$n$	Avrami parametar
$n_v$	broj nukleusa u jedinici zapremine
$Q^i$	strukturna jedinica
$R$	univerzalna gasna konstanta
$R_c$	kritična brzina hlađenja
$r$	poluprečnik nukleusa
$r_k$	poluprečnik krivine vrha dendrita
$r_c$	rastojanje od centra kristalizacije
$r^*$	kritični poluprečnik nukleusa
$\Delta S_m$	promena entropije pri topljenju kristala
$T$	temperatura
$T_m$	temperatura topljenja kristala
$T_n$	temperatura toplotne obrade (nukleacije) stakla
$T_k$	temperatura kristalizacije stakla
$T_g$	temperatura transformacije stakla
$T_n^{\max}$	temperatura maksimalne brzine nukleacije
$T_G$	temperatura rasta kristala
$T_p$	temperatura kristalizacionog pika
$T_l$	temperatura likvidusa
$T_{om}$	dilatometrijska temperatura omekšavanja stakla
$T_r$	redukovana temperatura
$T_o$	parametar u VFT jednačini
$T_{G_{teo}}^{\max}$	teorijska temperatura maksimalne brzine rasta kristala
$T_{G_{exp}}^{\max}$	eksperimentalna temperatura maksimalne brzine rasta kristala
$T_{po}$	početna temperatura
$\Delta T$	razlika temperature topljenja i izabrane temperature
$(\Delta T)_p$	širina kristalizacionog pika na polovini visine pika
$\Delta T_p$	razlika temperatura kristalizacionih pikova toplotno neobrađenog i toplotno obrađenog uzorka
$(\delta T)_p$	visina kristalizacionog pika
$t$	vreme
$t_n$	vreme toplotne obrade na temperaturi nukleacije

$t_G$	vreme toplotne obrade na temperaturi rasta kristala
$t_o$	vreme za koje uzorak može da se zagreva bez pojave nukleusa
$t_{st}$	vreme posle koga brzina nukleacije postaje konstantna
$t_{ind}$	indukciono vreme
$t_k$	vreme kristalizacije
$u$	brzina rasta kristala
$u_{exp}$	eksperimentalno određena brzina rasta kristala
$u_{teo}$	teorijski izračunata brzina rasta kristala
$u_T$	brzina rasta kristala na temperaturi $T$
$u_{teo}^{Tmax}$	teorijski određena maksimalna brzina rasta kristala
$u_{exp}^{Tmax}$	eksperimentalno određena maksimalna brzina rasta kristala
$V$	zapremina stakla
$V_c$	zapremina stakla koja je kristalisala
$V_m$	molarna zapremina kristalne faze
$W^*$	termodinamička barijera za obrazovanje nove faze (rad nukleacije)
$x_i$	molski udeo
$x_o$	molski odnos oksida
$\alpha$	matična faza
$\alpha_r$	redukovani površinski napon
$\alpha_3$	temperaturno zavisna bezdimenziona funkcija koncentracije
$\gamma$	novonastala faza
$\chi_c$	zapreminski udeo kristalne faze
$\beta$	brzina zagrevanja
$\eta$	viskoznost stakla
$\lambda$	rastojanje pri skoku atoma/molekula
$\lambda_K, \lambda_{Li}, \lambda_{Nb}, \lambda_{Al}, \lambda_{Ge}, \lambda_P$	apsorpcione talasne dužine kalijuma, litijuma, fosfora, aluminijuma i emisione niobijuma i germanijuma, respektivno
$\nu$	faktor učestalosti za transport atoma na granici kristal/rastop
$\nu_0$	frekvencija vibracije atoma
$\theta$	kontaktni ugao
$\sigma$	površinska energija granice kristal/rastop
$\sigma_{\alpha\gamma}$	površinska energija granice faza $\alpha$ i $\gamma$

---

$\sigma_{HN}$	površinska energija granice heterogena faza/nukleus
$\sigma_{HL}$	površinska energija granice heterogena faza/tečna faza
$\sigma_{HL}$	površinska energija granice nukleus/tečna faza
$\sigma_{\infty}$	površinska energija ravne površine
$\tau$	prelazno vreme nukleacije
$\psi$	funkcija raspodele

## BIOGRAFIJA KANDIDATA

Srđan Matijašević je rođen 20. 02. 1970. godine u Skoplju. U Beogradu je završio osnovnu i srednju školu. Na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, je diplomirao 1999. godine sa prosečnom ocenom 8,06.

Poslediplomske studije upisao je na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu 2000/01. godine, gde je položio sve ispite sa prosečnom ocenom 8,75 i 2006. godine odbranio magistarsku tezu pod nazivom: „Ispitivanje adsorpcije uranil-jona na modifikovanim klinoptilolitima”.

Od 01.06.2000. godine je zaposlen u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu. Kandidat je u Institutu uključen u realizaciju niza programa iz projekata osnovnog i tehnološkog razvoja Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj u periodu 2002-2014. godine (H1814-2002-2005, 142057B 2006-2010, IN 451-01-02960/2006-38 2006-2007, TR 6702B 2005-2007, TR 34001 2011-2014, OI 172004 2011-2014).

U dosadašnjim aktivnostima u Institutu, kao član laboratorije za fizičko-hemijska ispitivanja, kandidat je učestvovao u istraživanjima pripreme, modifikacije i karakterizacije mineralnih sirovina, kao i stakala i staklokeramičkih materijala. Osim površinske modifikacije minerala bavio se i prečišćavanjem otpadnih voda kao i dekontaminacijom zemljišta. U naučnom radu kandidat se bavi istraživanjem fenomena sinteze, nukleacije, rasta kristala i kristalizacije stakala. Autor i koautor je više od 70 radova i saopštenja objavljenih u domaćim i stranim časopisima i konferencijama, od toga tri rada u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), tri rada u istaknutim međunarodnim časopisima (M22) i sedam radova u međunarodnim časopisima (M23), jedan rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja (M51), pet radova u časopisu nacionalnog značaja (M52) i pet radova u naučnom časopisu (M53). Koautor je i jednog tehničkog rešenja (M84).

**Prilog 1.**

**Izjava o autorstvu**

Potpisani Srđan Matijašević

broj indeksa \_\_\_\_\_

**izjavljujem**

da je doktorska disertacija pod naslovom

Kristalizaciono ponašanje višekomponentnih germanatnih stakala

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio autorska prava i koristio intelektuanu svojinu drugih lica.

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, 10.10.2012. godine

Matijašević



**Prilog 2.**

**Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada**

Ime i prezime autora Srđan Matijašević

Broj indeksa \_\_\_\_\_

Studijski program \_\_\_\_\_

Naslov rada Kristalizaciono ponašanje višekomponentnih germanatnih stakala

Mentor doc. dr Snežana Grujić

Potpisani Srđan Matijašević

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, 10.10.2012. godine

Matijašević

### Prilog 3.

#### Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Kristalizaciono ponašanje višekomponentnih germanatnih stakala

---

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio.

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, 10.10.2012. godine



---

1. Autorstvo – Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.