

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Vladimir S. Topalović

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA  
POLIFOSFATNIH STAKALA SA DODATKOM  
STRONCIJUMA I LANTANA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2024

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Vladimir S. Topalović

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF  
POLYPHOSPHATE GLASSES WITH  
ADDITION OF STRONTIUM AND LANTHANUM**

Doktorska disertacija

Belgrade, 2024

Mentori:

---

dr Snežana Grujić, redovni profesor  
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

dr Jelena Nikolić, viši naučni saradnik  
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina

Članovi komisije:

---

dr Jelena Miladinović, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

dr Rada Petrović, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

dr Srđan Matijašević, naučni savetnik  
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina

---

dr Jovica Stojanović, naučni savetnik  
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina

---

dr Sonja Smiljanić, naučni saradnik  
Kemijski institut u Sloveniji

Datum odbrane doktorske disertacije: \_\_\_\_\_

# Sinteza i karakterizacija polifosfatnih stakala sa dodatkom stroncijuma i lantana

## Sažetak

Predmet rada ove doktorske disertacije bio je dobijanje i karakterizacija polifosfatnih stakala sa dodatkom stroncijuma i lantana.

U ispitivanjima su korišćene metode: atomska apsorpciona spektroskopija (AAS), spektrofotometrija (SF), rendgenska difrakcija (XRD), metoda piknometra (određivanje gustine), infracrvena spektroskopija (FTIR), diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i termomikroskopija (HSM).

Prva faza istraživanja obuhvatala je sintezu i karakterizaciju četiri fosfatna stakla. Dva stakla su dobijena uvođenjem SrO u sistem, a dva uvođenjem La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Karakterizacija stakala obuhvatala je ispitivanje fizičkih i strukturnih karakteristika stakala, kristalizacionih karakteristika i sinterabilnosti. Za određivanje strukturnih karakteristika stakala- korišćena je metoda infracrvene spektroskopske analize. Kristalizacione karakteristike stakala ispitivane su pri izotermnim i neizotermnim uslovima. Vrednosti energija aktivacije kristalizacije,  $E_a$ , rastu sa povećanjem količine stroncijuma i lantana u staklima. Ponašanje prahova stakala pri sinterovanju je ispitivano pomoću termomikroskopa. Dodatkom stroncijum- i lantan-oksida povećava se stabilnost stakla, a relativno visoke vrednosti parametara stabilnosti ukazuju na veću otpornost stakla procesu kristalizacije. Vrednosti energija aktivacije viskoznog toka,  $\Delta G_v$ , rastu sa povećanjem količine stroncijuma i lantana u staklima.

Druga faza istraživanja obuhvatila je sinterovanje prahova fosfatnih stakala i ispitivanje uticaja temperature sinterovanja na strukturne karakteristike, fazni sastav, poroznost i tvrdoću. Temperature sinterovanja prahova stakala određene su primenom termomikroskopske i DSC analize. Kristalne faze su identifikovane XRD analizom termički obrađenih uzoraka. Utvrđeno je prisustvo bioaktivnih faza  $\beta$ -CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>,  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> i  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Svi uzorci sinterovani na  $T_p$  imaju veću poroznost od uzoraka sinterovanih na  $T_{ms}$ , što ukazuje da je ova poroznost uslovljena kristalizacijom. Tvrdoća sinterovanih uzoraka određena je metodom po Vickersu i pokazano je da sa porastom poroznosti tvrdoća uzoraka opada.

Treća faza istraživanja obuhvatala je analizu hemijske postojanosti uzoraka u rastvoru simulirane telesne tečnosti. Masa uzoraka je merena na analitičkoj vagi pre i posle eksperimenta, pH vrednost rastvora određivana je pH metrom, a koncentracije elemenata u rastvoru određivane su metodama AAS i SF. Sa porastom sadržaja SrO rastvorljivost stakla u SBF-u se povećava, dok se kod stakala sa lantanom rastvorljivost smanjuje sa povećanjem sadržaja La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Uzorci stakala sa stroncijumom sinterovani na  $T_{ms}$  i  $T_p$  pokazuju slabu rastvorljivost u SBF-u, čak i za najduže eksperimentalno vreme. Najveću rastvorljivost pokazuje uzorak sa nižim sadržajem lantana, sinterovan na  $T_{ms}$ .

Rezultati ovog istraživanja omogućavaju određivanje uticaja toplotne obrade na mikrostrukturu staklo-keramike dobijene kontrolisanom kristalizacijom

fosfatnih stakala i uticaj uslova sinterovanja na mikrostrukturu staklo-keramike dobijene sinter-kristalizacijom.

Ključne reči: polifosfatno staklo, stroncijum-oksidi, lantan-oksidi, karakterizacija stakla, sinter-kristalizacija, staklo-keramika, hemijska postojanost

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

UDK broj:

# Synthesis and characterization of polyphosphate glasses with addition of strontium and lanthanum

## Abstract

The subject of this doctoral dissertation was the preparation and characterization of polyphosphate glasses with the addition of strontium and lanthanum.

The following methods were used in the tests: atomic absorption spectroscopy (AAS), spectrophotometry (SF), X-ray diffraction (XRD), pycnometer method (density determination), infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), and thermomicroscopy (HSM).

The first phase of the research included the synthesis and characterization of four phosphate glasses. Two glasses were obtained by introducing SrO into the system, and two by introducing La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The characterization of the glasses included examination of the physical and structural characteristics of the glasses, crystallization characteristics and sinterability. The method of infrared spectroscopic analysis was used to determine the structural characteristics of glasses. The crystallization characteristics of the glasses were examined under isothermal and non-isothermal conditions. The values of crystallization activation energies,  $E_a$ , increase with increasing amounts of strontium and lanthanum in the glasses. The behavior of glass powders during sintering was investigated using a thermomicroscope. The addition of strontium and lanthanum oxide increases the stability of the glass, and the relatively high values of the stability parameters indicate a greater resistance of the glass to the crystallization process. The values of the viscous flow activation energies,  $\Delta G_\eta$ , increase with increasing amounts of strontium and lanthanum in the glasses.

The second phase of the research included sintering of phosphate glass powders and examination of the influence of sintering temperature on structural characteristics, phase composition, porosity and hardness. The sintering temperatures of glass powders were determined using thermomicroscopic and DSC analysis. The crystalline phases were identified by XRD analysis of heat-treated samples. The presence of bioactive phases  $\beta$ -CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>,  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> was determined. All samples sintered at  $T_p$  have higher porosity than samples sintered at  $T_{ms}$ , which indicates that this porosity is due to crystallization. The hardness of the sintered samples was determined by the Vickers method and it was shown that the hardness of the samples decreases with the increase in porosity.

The third phase of the research included the analysis of the chemical stability of the samples in a simulated body fluid solution. The samples were measured on an analytical balance before and after the experiment, the pH value of the solution was determined with a pH meter, and the concentrations of elements in the

solution were determined by the AAS and SF methods. As the SrO content increases, the solubility of the glass in SBF increases, while the solubility of the lanthanum glasses decreases with the increase in the  $\text{La}_2\text{O}_3$  content. Samples of strontium glasses sintered at  $T_{ms}$  and  $T_p$  show poor solubility in SBF, even for the longest experimental time. The highest solubility is shown by the sample with lower lanthanum content, sintered at  $T_{ms}$ .

The results of this research allow determining the influence of heat treatment on the microstructure of glass-ceramics obtained by controlled crystallization of phosphate glasses and the influence of sintering conditions on the microstructure of glass-ceramics obtained by sinter-crystallization.

Keywords: polyphosphate glass, strontium-oxide, lanthanum-oxide, glass characterization, sinter-crystallization, glass-ceramics, chemical stability

Scientific Field: Technological engineering

Field of Academic Expertise: Chemical engineering

UDC number:

## Sadržaj

<b>1</b>	<b>UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>TEORIJSKI DEO</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>PRIMENA STAKLA</b> .....	<b>3</b>
<b>2.2</b>	<b>FORMIRANJE STAKLA</b> .....	<b>3</b>
2.2.1	<i>Strukturne teorije formiranja stakla</i> .....	5
2.2.2	<i>Kinetička teorija formiranja stakla</i> .....	8
2.2.2.1	Nukleacija .....	8
2.2.2.2	Rast kristala .....	12
2.2.2.3	Zapreminska i površinska kristalizacija.....	14
2.2.2.4	Proučavanje kinetike kristalizacije.....	14
2.2.2.5	Sinter-kristalizacija .....	18
<b>2.3</b>	<b>FOSFATNA STAKLA</b> .....	<b>20</b>
2.3.1	<i>Struktura fosfatnih stakala</i> .....	21
2.3.1.1	Ultrafosfatna stakla .....	23
2.3.1.2	Metafosfatna stakla .....	24
2.3.1.3	Polifosfatna stakla .....	25
2.3.2	<i>Analiza strukture fosfatnih stakala</i> .....	27
2.3.3	<i>Mehanizam rastvaranja fosfatnih stakala</i> .....	31
<b>2.4</b>	<b>BIOAKTIVNA STAKLA I STAKLO-KERAMIKE</b> .....	<b>32</b>
2.4.1	<i>Fosfatna bioaktivna stakla</i> .....	35
2.4.2	<i>Modifikovanje svojstava fosfatnih stakala</i> .....	36
2.4.2.1	Bioaktivna stakla sa stroncijumom.....	37
2.4.2.2	Bioaktivna stakla sa lantanom .....	38
<b>3</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DEO</b> .....	<b>40</b>
<b>3.1</b>	<b>PLAN EKSPERIMENTALNOG RADA</b> .....	<b>40</b>
<b>3.2</b>	<b>SINTEZA FOSFATNIH STAKALA</b> .....	<b>41</b>
<b>3.3</b>	<b>KARAKTERIZACIJA FOSFATNIH STAKALA</b> .....	<b>44</b>
3.3.1	<i>Hemijska analiza stakala</i> .....	44
3.3.2	<i>Strukturne karakteristike stakala</i> .....	45
3.3.3	<i>Kristalizacione karakteristike stakala</i> .....	45
3.3.4	<i>Sinterabilnost prahova stakala</i> .....	46
3.3.5	<i>Postojanost stakala u rastvoru SBF-a</i> .....	46
<b>3.4</b>	<b>SINTEROVANJE PRAHOVA STAKALA</b> .....	<b>48</b>
<b>3.5</b>	<b>KARAKTERIZACIJA SINTEROVANIH UZORAKA</b> .....	<b>48</b>
3.5.1	<i>Strukturne karakteristike sinterovanih uzoraka</i> .....	48
3.5.2	<i>Postojanost sinterovanih uzorka u rastvoru SBF-a</i> .....	49
<b>4</b>	<b>REZULTATI I DISKUSIJA</b> .....	<b>50</b>
<b>4.1</b>	<b>REZULTATI KARAKTERIZACIJE STAKALA</b> .....	<b>50</b>
4.1.1	<i>Hemijske analize</i> .....	50
4.1.2	<i>Strukturne karakteristike stakala</i> .....	51



4.1.3	<i>Kristalizacione karakteristike stakala</i> .....	56
4.1.4	<i>Rezultati ispitivanja sinterabilnosti stakala</i> .....	63
4.1.5	<i>Rezultati ispitivanja postojanosti stakala</i> .....	68
4.1.5.1	GSSr stakla.....	68
4.1.5.2	GSLa stakla .....	76
4.1.5.3	Uporedna analiza rezultata ispitivanja postojanosti stakala u rastvoru SBF-a .....	82
4.2	<b>REZULTATI KARAKTERIZACIJE SINTEROVANIH UZORAKA</b> .....	83
4.2.1	<i>Karakterizacija uzoraka sinterovanih na temperaturama maksimalnog skupljanja</i> .....	83
4.2.2	<i>Karakterizacija uzoraka sinterovanih na temperaturama maksimuma kristalizacionog pika</i> .....	87
4.2.3	<i>Rezultati ispitivanja postojanosti sinterovanih uzoraka</i> .....	93
4.2.3.1	GSSr sinterovani uzorci .....	93
4.2.3.2	GSLa sinterovani uzorci.....	97
5	<b>ZAKLJUČAK</b> .....	103
6	<b>LITERATURA</b> .....	107

## 1 UVOD

Fosfatna stakla, zbog svoje jedinstvene strukture, poseduju brojna specifična svojstva koja ih čine materijalima pogodnim za raznovrsne primene. Ova stakla odlikuje niska temperatura topljenja, omekšavanja i transformacije, kao i visok koeficijent termičkog širenja. Poslednjih godina, zbog svoje bioaktivnosti i biokompatibilnosti, kao i male hemijske postojanosti, fosfatna stakla su našla primenu kao biomaterijali u medicini, stomatologiji i poljoprivredi.

Osnovni strukturni element kod fosfatnih stakala je  $[PO_4]$  tetraedar, a strukturna mreža se formira međusobnim povezivanjem tetraedara preko tri roglja.  $[PO_4]$  tetraedri se klasifikuju korišćenjem  $Q^i$  terminologije, gde „i“ predstavlja broj vezujućih kiseonika po tetraedru. Mreža fosfatnih stakala može se klasifikovati na osnovu odnosa kiseonika i fosfora koji pokazuje broj veza između tetraedara (susedni  $[PO_4]$  tetraedri povezani su preko vezujućeg kiseonika). Fosfatna stakla se uglavnom sastoje od  $Q^1$ ,  $Q^2$  i  $Q^3$  tetraedara. Mreže  $Q^3$  tetraedara su karakteristične za staklasti  $P_2O_5$ . U strukturi fosfatnih stakala, tetraedri se mogu vezati za najviše tri susedne grupe, za razliku od silikatnih tetraedra, koji se mogu vezati za četiri. Na tip i broj  $Q^i$  tetraedara u fosfatnom staklu utiče sastav stakla i priroda prisutnih jona modifikatora. Na osnovu sastava, fosfatna stakla mogu se podeliti na: ultrafosfatna stakla ( $P_2O_5 > 50$  mol.%) - mreža  $Q^3$  tetraedara, metafosfatna stakla ( $P_2O_5 \approx 50$  mol.%) - struktura slična polimeru koja se sastoji od lanaca i prstenova  $Q^2$  tetraedara povezanih jonskim vezama između jona metala modifikatora i nevezujućih kiseonika, i polifosfatna stakla ( $P_2O_5 < 50$  mol.%) - struktura se sastoji od  $Q^2$  lanaca, na čijim krajevima se nalaze  $Q^1$  tetraedri.

Poznato je da su fosfatna stakla biorazgradiva, razgrađuju se brzinom nultog reda, a vreme potpunog rastvaranja može značajno varirati u zavisnosti od sastava. Ovo svojstvo fosfatnih stakala iskorišćeno je za dobijanje bioaktivnih materijala koji su našli primenu u poljoprivredi i medicini. Takođe je poznato da imaju širok interval termičke obrade, koji omogućava dobijanje staklenih vlakana ili sinterovanje trodimenzionalnih nosača.

U cilju dobijanja stakala ili staklo-keramičkih materijala specifičnih svojstava, neophodno je poznavanje kristalizacionih karakteristika stakla. To podrazumeva poznavanje mehanizma kristalizacije, temperaturne oblasti nukleacije i rasta kristala. Izbor sastava polaznog stakla, kao i uslovi termičke obrade, zasnivaju se na poznavanju kristalizacionog ponašanja stakla i izboru odgovarajućeg nukleatora. Izdvajanje određenih faza, fazni sastav i mikrostruktura, ne zavise samo od izabranog sastava stakla, već i od uslova termičke obrade.

Predmet ovog istraživanja je sinteza fosfatnih stakala iz sistema  $P_2O_5$ -CaO- $Na_2O$ - $TiO_2$  sa dodatkom stroncijuma i lantana i njihova karakterizacija, ispitivanje kristalizacionih karakteristika i sinterabilnosti, kao i karakterizacija uzoraka dobijenih sinterovanjem prahova fosfatnih stakala. Oslobođanje stroncijuma iz fosfatnih stakala ima terapijski efekat na zarastanje kostiju. Lantan se dodaje staklu radi poboljšanja mehaničkih i hemijskih svojstava, kao i poboljšanja bioaktivnosti.

Ciljevi ovog rada bili su određivanje uticaja sadržaja stroncijuma i lantana na kristalizacione karakteristike, sinterabilnost prahova fosfatnih stakala i utvrđivanje ponašanja fosfatnih stakala i staklo-keramike u rastvoru simulirane telesne tečnosti. Na osnovu rezultata su izvedena ispitivanja mehanizma kristalizacije i procesa sinter-kristalizacije stakala. Konačni rezultati su omogućili određivanje uticaja termičke obrade na mikrostrukturu staklo-keramike dobijene kontrolisanom kristalizacijom i uticaj uslova sinterovanja na mikrostrukturu staklo-keramike dobijene sinter-kristalizacijom.

## 2 TEORIJSKI DEO

### 2.1 Primena stakla

Sastav stakla se može prilagoditi različitim potrebama, što ga čini univerzalnim materijalom za brojne primene, od građevinskih radova do medicine. Silikatna stakla se koriste za izradu posuda za čuvanje hrane i pića, prozorskih stakala ili optičkih vlakana. Borosilikatna stakla su zbog veće postojanosti i otpornosti na termički šok našla primenu u izradi laboratorijskih i kuhinjskih posuda, staklenih elemenata za spoljno osvetljenje i industrijske opreme. Staklo se takođe može koristiti za izradu sočiva i vlakana. Sposobnost stakla da efikasno sprovodi svetlost na veoma velike udaljenosti je bitno uticala na tehnologiju prenosa podataka. Zbog široke primene u telekomunikaciji, konkretno u izradi optičkih kablova, procesi dobijanja i svojstva staklenih vlakana su detaljno ispitivani [1]. Međutim, treba imati na umu da su optički kablovi prvobitno bili razvijeni za izradu endoskopa, tako da upotreba stakla u medicini nije nova [2].

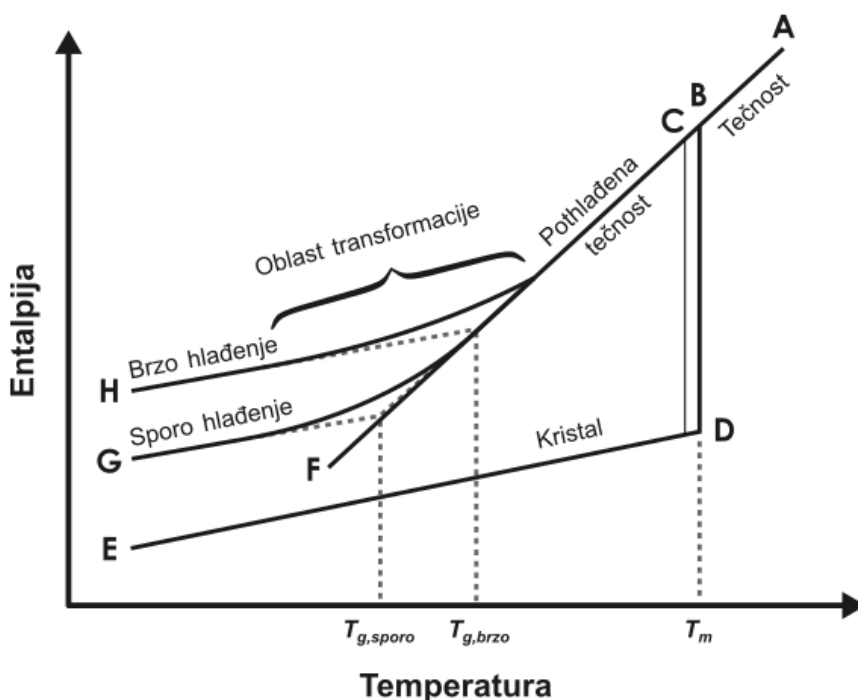
Iako je većina istraživanja usmerena na proučavanje silikatnih stakala, tokom vremena je pažnja naučnika usmerena i na druge vrste stakala. Halkogenidna stakla su zbog transparentnosti u infracrvenom spektru našla primenu u izradi optičkih elemenata za noćno posmatranje. Teluritna stakla se koriste zbog svoje sposobnosti da provode svetlo u srednjoj infracrvenoj oblasti. Fosfatna stakla i staklo-keramike imaju primenu u izradi lasera u čvrstom stanju i kao niskotemperaturni zaptivni elementi. Sve vrste stakala takođe su našla primenu i u oblasti medicine. Uprkos tome što poseduju toksične elemente, stakla transparentna u infracrvenom spektru se koriste kao senzori, jer omogućavaju detekciju karakterističnih vibracija većine biomolekula [3]. Fosfatna stakla se sve više koriste umesto kristalnih kalcijum-fosfata u cilju obrazovanja trikalcijum-fosfata i hidroksiapatita na površini kostiju.

### 2.2 Formiranje stakla

Šelbi (Shelby) je definisao staklo kao „amorfnu čvrstu supstancu kojoj u potpunosti nedostaje uređena, periodična atomska struktura i koja poseduje oblast transformacije“ umesto definisane tačke topljenja [4]. Američko društvo za ispitivanje i materijale (eng. „American Society for Testing and Materials“) definiše staklo kao bilo koji materijal koji je „ohladen iz rastopa bez kristalizacije“ [5].

Postojanje oblasti transformacije se može objasniti posmatranjem zavisnosti entalpije ili specifične zapremine stakla od temperature, slika 1 [6]. Linija A-B-C odgovara promeni entalpije rastopa tokom hlađenja malo ispod tačke topljenja,  $T_m$ . Tačka A određena je temperaturom na kojoj je stabilna samo tečna faza. Tačka B predstavlja tačku u kojoj dolazi do pojave čvrste faze, odnosno u kojoj su čvrsta

faza i rastop u ravnoteži. Ukoliko je brzina hlađenja dovoljno niska dolazi do kristalizacije. Linija D-E na slici 1 odgovara promeni entalpije kristalne faze.



Slika 1. Zavisnost entalpije staklastih i kristalnih materijala od temperature [4].

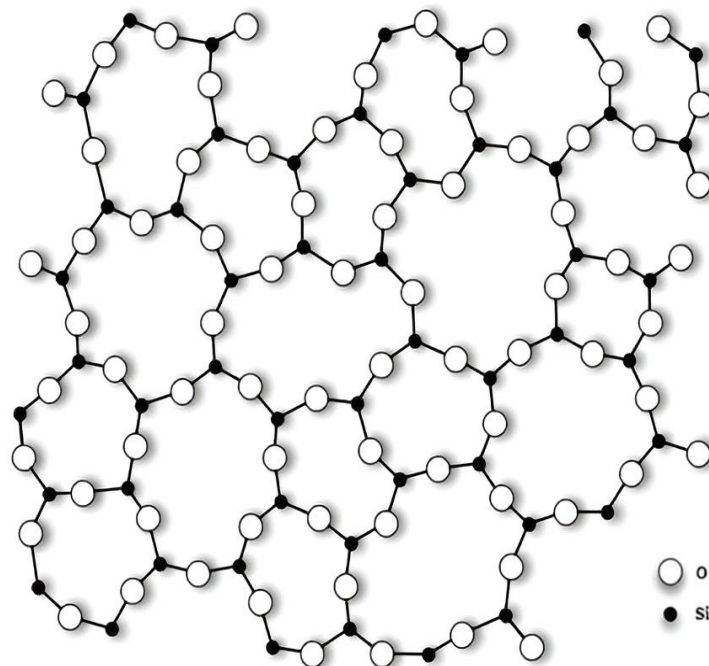
Formiranje staklastih materijala zavisi od postizanja dovoljno velikih brzina hlađenja da kinetički faktori dominiraju termodinamičkim sistemom i spreče kristalizaciju: ako su brzina kristalizacije i brzina nukleacije manje od brzine hlađenja, kristalizacija može biti inhibirana i entalpija sistema odstupa od entalpije u ravnotežnom stanju. Linija B-C-F [6] odgovara pothlađenoj tečnosti.

Povećanje viskoznosti tečnosti (vrednosti blizu  $10^{12}$ - $10^{13}$  Pa·s [6]) prilikom hlađenja dovodi do toga da struktura postaje fiksirana bez mogućnosti atomskog preuređivanja, odnosno dolazi do formiranja stakla. Ako se hlađenje odvija brzo, entalpija se menja po liniji H, a ako se hlađenje odvija sporo, entalpija se menja po liniji G. Temperaturna oblast između početka odstupanja od linije za pothlađenu tečnost i linije za staklo je oblast transformacije stakla. Temperatura transformacije stakla,  $T_g$ , je fiktivna temperatura koja se nalazi u preseku ekstrapolisanih linija za pothlađenu tečnost i staklo i predstavlja temperaturu na kojoj pothlađena tečnost prelazi iz fleksibilnijeg stanja viskozne tečnosti u čvrsto, staklasto stanje. Temperatura transformacije stakla opada sa smanjenjem brzine hlađenja, tako da za sporije hlađenje prati liniju B-C-G, a za brzo hlađenje prati liniju B-C-H [4,7].

## 2.2.1 Strukturne teorije formiranja stakla

Dve opšte definicije stakla su da je ono amorfna, tj. čvrsta supstanca bez uređene strukture ili da je nekristalna čvrsta supstanca [8]. Svako staklo takođe karakteriše oblast transformacije [4]. Brojni materijali ispunjavaju ova dva zahteva i mogu se nazvati staklom, ali ono što se smatra tradicionalnim staklom je obično kombinacija silicijum dioksida sa drugim oksidima. Strukturu oksidnih stakala opisuje poznata teorija Zaharijasena (Zachariasen) [9], koju je kasnije potvrdio Voren (Warren) [10]. Veliki broj svojstava konvencionalnih stakala se može objasniti ili predvideti konceptom Zaharijasena-Vorena. Takođe, površinsko reaktivna priroda bioaktivnih stakala i sklonost ka kristalizaciji mogu se donekle objasniti ovom teorijom.

Prema Zaharijasen-Voren teoriji, neuređena mreža je izgrađena od silikatnih tetraedara, povezanih atomima kiseonika na rogljevima tetraedara, čija je međusobna orijentacija promenljiva (slika 2). Zaharijasen je uspostavio pravila za klasifikaciju različitih oksida ili jona prema koordinacionim svojstvima. Katjoni koji zajedno sa kiseonikom formiraju mrežu stakla nazivaju se graditelji mreže i imaju koordinacioni broj (KB) 3 ili 4 ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{P}^{3+}$ ). Drugi oksidi koji ne učestvuju direktno u izgradnji mreže, već ispunjavaju šupljine, nazivaju se modifikatori mreže. Oni su u suštini oksidi alkalnih i zemnoalkalnih metala ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ), čiji je  $\text{KB} \geq 6$ . Treća grupa su intermedijarni oksidi koji mogu da budu graditelji ili modifikatori u zavisnosti od sastava stakla ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{2+}$ ) i imaju KB 4 ili 6 [11].



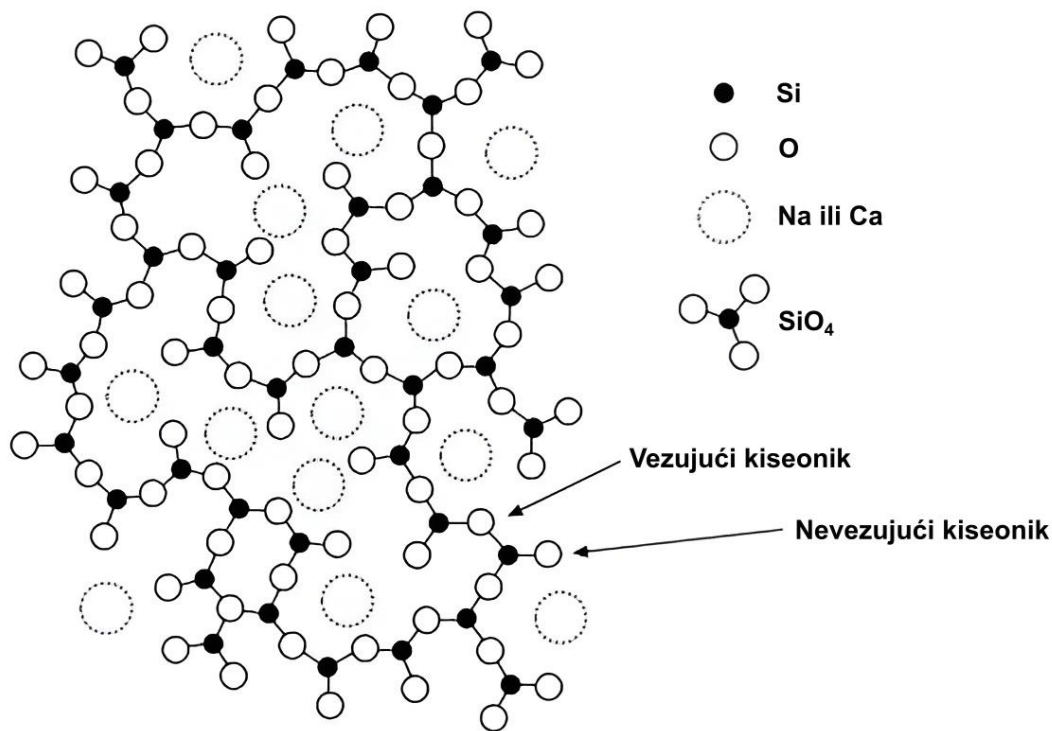
**Slika 2.** Neuređena struktura silikatnog stakla [9].

Stenvort (Stanworth) [12] je unapredio Zaharijasenov model uzimajući u obzir korelaciju između elektronegativnosti elementa koji gradi oksid i sposobnosti da formiraju staklo. Ovaj pristup je koristio za podjelu katjona oksida koji formiraju staklo, tako da grupa 1 odgovara graditeljima, a grupa 3 modifikatorima stakla. Elementi relevantni za ovaj rad klasifikovani su prema Zaharijasenovim pravilima i prema elektronegativnosti u tabeli 1. Pokazano je da je elektronegativnost graditelja oko 2, dok modifikatori stakla imaju elektronegativnost oko 1.

**Tabela 1.** Elektronegativnost elemenata koji formiraju staklo na osnovu Zaharijasenove i Stenvortove teorije [12]

Element	Elektronegativnost	Grupa
P	2,19	1
Ca	1,00	3
Na	0,93	3
Ti	1,54	3
Sr	0,95	3
La	1,10	3

Tipičan modifikator stakla je  $\text{Na}_2\text{O}$ . Katjoni  $\text{Na}^+$  zauzimaju šupljine između tetraedara, što dovodi do prekidanja lanaca  $\text{SiO}_2$  mreže. Direktni efekat prekidanja mreže je smanjena viskoznost [13]. Mehanizam prekida  $\text{Si-O-Si}$  veza dovodi do nastajanja mreže sa dva tipa kiseonika: kiseonik vezan za dva Si se naziva vezujući kiseonik (eng. „bonding oxygen“, BO), a kiseonik vezan za jedan Si se naziva nevezujući kiseonik (eng. „non-bonding oxygen“, NBO). Na slici 3 je dat prikaz različitih jona u strukturi stakla.



**Slika 3.** Različiti joni u strukturi stakla [14].

Isti mehanizam važi i za uvođenje oksida dvovalentnog elementa, na primer, CaO. U ovom slučaju, jedan katjon  $\text{Ca}^{2+}$  je dovoljan da kompenzuje negativno naelektrisanje dva nevezujuća kiseonika. Veze u osnovnoj mreži počinju da se prekidaju u blizini ovih velikih katjona izazivajući povećanu pokretljivost  $\text{SiO}_4$  tetraedara i time smanjenje i viskoznosti i brzine topljenja [15].

Dicel (Dietzel) je 1968. godine predložio proširenje teorije mreže [16]. Uveo je termin „jačina polja“ da bi okarakterisao mogućnost ulaska katjona u strukturu stakla. Na primer, pri hlađenju binarnog silikatnog rastopa (gde su prisutni Si i još jedan graditelj stakla), dva katjona se „takmiče“ kako bi se postiglo što gušće pakovanje. Ako je jačina polja oba katjona približno jednaka, obično će doći do razdvajanja katjona, što dovodi do formiranja dve čiste oksidne faze. Međutim, ako se jačine polja razlikuju, joni kiseonika će pretežno biti iskorišćeni za formiranje najgušćeg pakovanja oko katjona sa većom jačinom polja. Katjon sa manjom jačinom polja će tada imati veći koordinacioni broj u poređenju sa anjonskim kompleksom koji formira drugi katjon. Uopšteno gledajući, u sistemu koji sadrži dva graditelja mreže, verovatnoća kristalizacije rastopa je veća što je veća razlika u jačini polja [17]. Ovo objašnjava zašto kombinacije  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  i  $\text{P}_2\text{O}_5$  u jednom rastopu pokazuju smanjenu sklonost ka formiranju stakla [15].



## 2.2.2 Kinetička teorija formiranja stakla

Formiranje stakla i kristalizacija su kinetički fenomeni. Dobijanje stakla se zasniva na dovoljno brzom hlađenju rastopa da ne dođe do kristalizacije. Većina rastopa koji formiraju staklo pokazuje neke znake kristalizacije ako se drže ispod temperature likvidusa ( $T_L$ ) dovoljno dugo da dođe do strukturnih promena. Temperatura likvidusa je temperatura iznad koje su prisutne samo tečne faze [17]. Do kristalizacije može doći pri hlađenju ili ponovnom zagrevanju, ali uvek uključuje dva kinetička procesa: formiranje submikroskopskih nukleusa i rast nukleusa do makroskopskih kristala. Ova dva procesa se nazivaju nukleacija i rast kristala.

### 2.2.2.1 Nukleacija

Klasična teorija nukleacije, engleski „classical nucleation theory“ (CNT), je prvobitno razvijena da opiše nukleaciju tečnih kapljica iz pare kako je to opisao Vajnberg (Weinberg) [18]: *Teorija se, u svom originalnom obliku, sastoji od dva dela: 1) termodinamičkog izraza za slobodnu energiju formiranja kapljica tečnosti, i 2) kinetičkog dela koji upravlja promenom veličine kapljice. Prvi deo vodi do koncepta kritičnog radijusa i definicije nukleusa, dok drugi vodi do izraza za brzinu nukleacije.* Nukleacija rastopa stakla počinje iz malih, termodinamički nestabilnih regiona, koji se nazivaju klice. One se trenutno formiraju kao rezultat nasumičnih fluktuacija, ali nestaju istom brzinom kojom se formiraju. Fluktuacije se mogu razlikovati po veličini, obliku, strukturi ili sastavu, ali u najjednostavnijem modelu pretpostavlja se da klice imaju uniformnu strukturu i svojstva koja su slična onima u budućoj fazi i razlikuju se samo po veličini i obliku (za koji se može pretpostaviti da je sferan). Klica će postati nukleus po dostizanju kritičnog prečnika [17].

Za nukleaciju koja se javlja na potpuno nasumičan način u celom sistemu se kaže da je homogena. Neophodan uslov za odigravanje homogene nukleacije je da svi zapreminski elementi početne faze moraju biti strukturno, hemijski i energetski identični. U heterogenoj nukleaciji, nukleus se razvija na površini čvrste materije kao što su zidovi posude, čestice nečistoća ili strukturne nesavršenosti. Funkcija takvih mesta za nukleaciju je da smanje energetsku barijeru nukleacije koju predstavlja površinska energija, odnosno energija neophodna da se formira površina nove faze. Heterogenu nukleaciju je toliko teško izbeći da se potpuno homogena nukleacija retko može postići i odigrati [11].

Teorija koja se često koristi za opisivanje kinetike homogene i heterogene nukleacije naziva se JMAK teorija prema Džonsonu (Johnson), Melu (Mehl), Avramiju (Avrami) i Kolmogorovu (Kolmogorov), koji su doprineli razvoju ove teorije. Teorija se zasniva na jednačini koja je univerzalno primenljiva na staklo-keramiku [19]:

$$f(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

gde je  $f(t)$  zapreminski udeo kristalne faze koji nastaje tokom zagrevanja stakla ili hlađenja rastopa u funkciji vremena  $t$ , a  $k$  i  $n$  su konstante koje su specifične za sistem. Avrami [20] koristi različite oznake za ove parametre; oznake u ovom radu su u skladu sa novijom literaturom. Koeficijent  $k$  je funkcija i brzine nukleacije i brzine rasta nukleusa i povezan je sa geometrijom rastućih nukleusa [21]. Avramijev eksponent  $n$  zavisi od dimenzionalnosti rasta,  $m$ , i od toga da li je nukleacija trenutna ili postepena [21]. Može se napisati za eksponent da je  $n = n_N + n_R$ , gde  $n_N$  i  $n_R$  predstavljaju komponente nukleacije i rasta [22]. Ako je nukleacija trenutna - kao kod heterogene nukleacije sa fiksnim brojem nukleacionih mesta - onda je  $n_N = 0$ , dok je za postepenu nukleaciju  $n_N = 1$ . Neka istraživanja pokazuju da se brzine nukleacije menjaju tokom vremena [23,24]. Shodno tome,  $n_N$  može imati vrednost koja nije ni 0 ni 1 (tabela 2).

**Tabela 2.** Vrednosti  $n_N$  za različite brzine nukleacije [25]

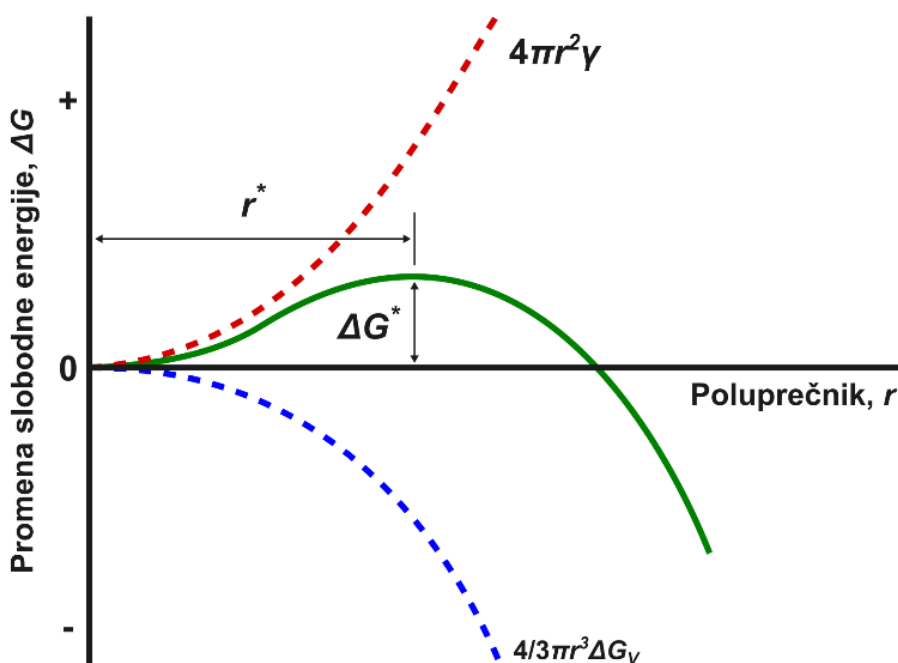
$n_N = 1$	Postepena nukleacija
$n_N = 0$	Trenutna nukleacija
$n_N > 1$	Brzina nukleacije raste sa vremenom
$0 < n_N < 1$	Brzina nukleacije opada sa vremenom

Pod pretpostavkom homogene nukleacije sfernih nukleusa poluprečnika  $r$  u tečnoj matičnoj fazi, postoje dve komponente Gibsove slobodne energije nukleacije: zapreminska slobodna energija formiranja stabilnih nukleusa i površinska energija na granici čvrste i tečne faze. Stoga je promena Gibsove slobodne energije,  $\Delta G$ , jednaka [6]:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V \quad (2)$$

gde je  $\gamma$  površinska energija, a  $\Delta G_V$  promena slobodne energije po jedinici zapremine nastale kristalne faze u procesu kristalizacije.

Zapreminska slobodna energija  $\Delta G_V$  je uvek negativna jer kristalna faza ima manji sadržaj energije od rastopa, dok je površinska energija između oblasti kristalne faze i rastopa uvek pozitivna jer odgovara energiji koju treba uložiti da se obrazuje površina nove faze. Pošto manji nukleusi imaju veći odnos površine i zapremine, površinska energija je veća od oslobođene zapreminske slobodne energije. Za veće nukleuse, zapreminska slobodna energija dominira, čineći ukupnu slobodnu energiju negativnom. Prema tome, nukleusi su održivi i mogu da nastave da rastu i postanu kristal. Na slici 4 prikazana je promena slobodne energije  $\Delta G$  u funkciji veličine poluprečnika nukleusa  $r$ .



**Slika 4.** Promena slobodne energije u procesu homogene nukleacije u funkciji poluprečnika nukleusa [26].

Diferenciranjem relacije (2) po veličini poluprečnika  $r$  dobija se jednačina za izračunavanje kritičnog poluprečnika nukleusa,  $r^*$  [13]:

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

odakle sledi da je maksimalna promena slobodne energije  $\Delta G^*$ , pri  $r = r^*$ , jednaka:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2} \quad (4)$$

U praksi vrednost  $\Delta G^*$  predstavlja termodinamičku barijeru za formiranje nove faze u sistemu, a kritični radijus nukleusa je minimalna veličina potrebna da bi nukleus bio stabilan i da bi nastavio da raste. Rast nukleusa putem difuzije je ključni korak u procesu sinterovanja, a pokreće ga smanjenje slobodne energije kako se čestice povezuju [11].

Prema CTN, brzina nukleacije  $I$  je funkcija ravnotežne koncentracije nukleusa sa kritičnim radijusom  $n^*$  i brzine atomskog preuređivanja  $v$ :

$$I = n^*v \quad (5)$$

gde je

$$n^* = n_V \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right] \quad (6)$$

pri čemu  $n_V$  predstavlja broj mesta homogene nukleacije po jedinici zapremine,  $k_B$  je Bolcmanova konstanta i  $T$  je apsolutna temperatura (K).

Brzina atomskog preuređivanja određuje se iz jednačina:

$$v = v_0 \exp \left[ \frac{\Delta G_D}{kT} \right] \quad (7)$$

$$v_0 = \frac{kT}{h} \quad (8)$$

gde su  $v_0$  - frekvencija vibracije atoma,  $\Delta G_D$  - kinetička barijera za nukleaciju,  $h$  – Plankova konstanta.

Brzina nukleacije  $I$  zavisi i od termodinamičkog i od kinetičkog faktora [17], što je predstavljeno sledećom jednačinom:

$$I = A \exp \left[ \frac{-(\Delta G^* + \Delta G_D)}{kT} \right] \quad (9)$$

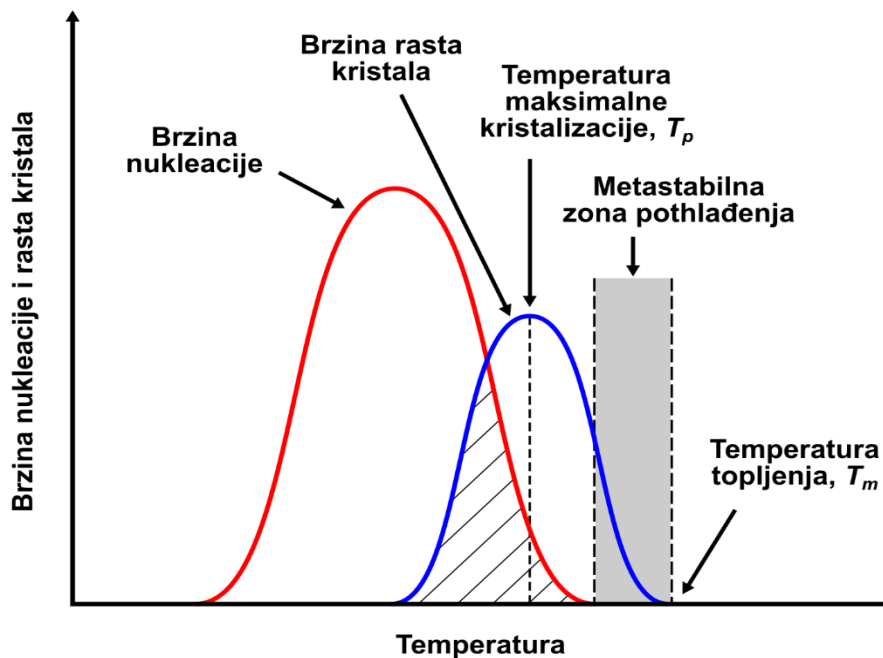
gde je  $A$  konstanta.

Klasična teorija nukleacije zasniva se na mnogim pretpostavkama i često se koristi za opisivanje homogene nukleacije u jednostavnim jednodimenzionalnim sistemima, iako se može primeniti i na višekomponentne sisteme [27]. U praksi, merenje brzina nukleacije je složeno, zbog čega se koristi opšteprihvaćena pretpostavka CNT da je maksimalna brzina nukleacije tek na ili malo iznad temperature transformacije,  $T_g$  [28].

#### 2.2.2.2 Rast kristala

Stvarni proces rasta kristala počinje kada nukleus nastavi da raste uzastopnim dodavanjem atoma iz okolne faze. Ovo dovodi do formiranja kristalne čestice koja raste određenom brzinom (brzina rasta kristala) na račun okolne faze [11]. Joni se povezuju formirajući lance i konačno kristalnu mrežu [15]. Predloženi su brojni modeli za opisivanje procesa rasta kristala. U normalnom modelu rasta, površina mora da bude „gruba“ na atomskoj skali i da je karakteriše veliki broj mesta gde se atomi mogu dodati i ukloniti. Kada je površina relativno „glatka“, ali još uvek nesavršena na atomskoj skali, rast se odvija u koracima koji se odvijaju spiralno. Ovaj proces se naziva rast zavojnom dislokacijom. Pretpostavlja se da je ovo dobar model za opisivanje rasta kristala u silikatnim staklima [29]. Međutim, ako na površini ne postoje zavojne dislokacije koje se ukrštaju, rast se odvija na nukleusima formiranim na površini. Dalji rast se nastavlja u monosloju na površini dok se površina ne prekrije [13,30]. Ovaj proces se naziva rast površinskom nukleacijom, ali se generalno ne primećuje za silikatne sisteme [30].

Jednostavan šematski prikaz se često koristi da opiše kako brzina nukleacije i rasta kristala zavise od temperature (slika 5) [31]. Ako se rastop stakla dovoljno brzo ohladi (superhlađenje) do ispod  $T_m$ , onda ulazi u metastabilnu zonu u kojoj se nukleusi ne formiraju. Kristali mogu, međutim, da rastu ako se formiraju pre superhlađenja [32]. Veća verovatnoća da će doći do kristalizacije, kako tokom hlađenja rastopa tako i tokom zagrevanja stakla, je u oblasti gde se krive nukleacije i rasta kristala preklapaju (šrafirana oblast na slici 5). Ako postoji značajno preklapanje krivih i ako su i brzine nukleacije i rasta kristala visoke, dolazi do potpune kristalizacije [11].



**Slika 5.** Uticaj temperature na brzinu nukleacije i rasta kristala [31].

Zagrevanje stakla obezbeđuje energiju za preuređivanje strukturnih elemenata u staklu. Nukleusi, koji su nastali bilo homogenom ili heterogenom nukleacijom tokom hlađenja, mogu i dalje rasti, dok se u isto vreme mogu formirati novi nukleusi. Pošto se veličina kritičnog nukleusa povećava sa povećanjem temperature, neki nukleusi mogu postati preveliki i istopiti se [32]. To se dešava zato što energija potrebna za održavanje strukture nukleusa premašuje energiju dostupnu na toj temperaturi. Ipak, prisustvo odgovarajućih nukleusa za rast kristala je verovatnije nakon ponovnog zagrevanja, što povećava verovatnoću odigravanja procesa kristalizacije.

### 2.2.2.3 Zapreminska i površinska kristalizacija

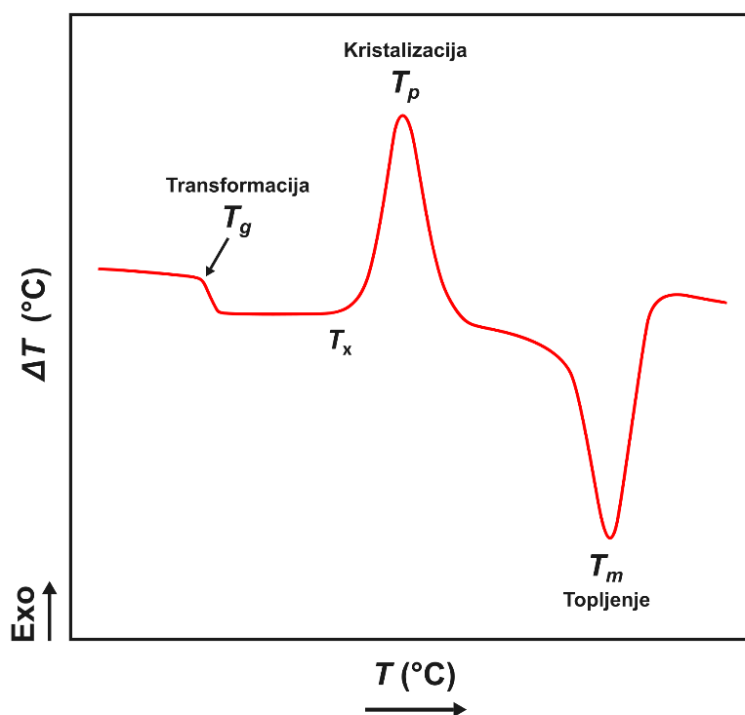
Proces kristalizacije se može odigravati unutar stakla ili na njegovoj površini i u zavisnosti od mesta nastanka razlikuju se zapreminska i površinska kristalizacija [15,33,34].

Zapreminska kristalizacija može biti rezultat homogene ili heterogene nukleacije [30]. Na primer, mehurići gasa koji su ravnomerno raspoređeni po celoj zapremini obezbeđuju heterogena mesta nukleacije, dovodeći do zapreminske kristalizacije. Međutim, iskustvo sa rastopima koji formiraju staklo pokazalo je da se nukleacija kristala skoro uvek odvija na spoljašnjim površinama [13].

Kada se komad stakla zagreva, a površina stakla izloži vazduhu, na njoj se formiraju povoljna mesta za nukleaciju. Kristali, koji su često igličastog oblika, počinju da rastu od površine ka unutrašnjosti kao rezultat početne heterogene nukleacije [17]. Atomi na površini, zbog različitog okruženja, su slabije vezani od atoma u unutrašnjosti [27]. Stoga postoji velika mogućnost nukleacije na površini koja nastavlja sa rastom kristala duž površine. Ceo ovaj proces se naziva površinska kristalizacija [30].

### 2.2.2.4 Proučavanje kinetike kristalizacije

Proces kristalizacije stakla može se pratiti pri izotermnim i neizotermnim uslovima. Ispitivanja pri izotermnim uslovima su složena i dugotrajna, zbog toga se često koriste brza i laka neizotemska ispitivanja. Diferencijalna termijska analiza (DTA) se često koristi za određivanje karakterističnih temperatura povezanih sa procesima koji se javljaju tokom zagrevanja stakla. Temperatura transformacije,  $T_g$ , odgovara prevojnoj tački na krivoj zagrevanja, kao što je prikazano na slici 6. Temperatura maksimuma egzotermnog pika,  $T_p$ , odgovara kristalizaciji. Pri kristalizaciji najčešće dolazi do izdvajanja jedne ili više kristalnih faza [35]. Topljenje kristala izaziva endotermni pik, tačnije više pikova ukoliko nastaje više kristalnih faza, koji se javljaju na višim temperaturama.



Slika 6. Idealna DTA kriva staklenog uzorka [36].

Površina egzotermnog pika je povezana sa brzinom kristalizacije. Uzorci manje granulacije praha lako kristališu zbog svoje velike specifične površine. Povećanjem brzine zagrevanja uzorka širina kristalizacionog pika se smanjuje, a temperature maksimuma kristalizacije se pomeraju ka višim vrednostima. Relativne brzine kristalizacije različitih stakala se mogu porediti pod uslovom da su veličine čestica prahova različitih stakala iste [35]. DTA analiza Bioglass<sup>®</sup>-a sa različitim veličinama čestica pokazala je da su uzorci u komadu imali samo jedan egzotermni pik, dok su praškasti uzorci imali dva pika, koji su pripisani različitim mehanizmima kristalizacije, odnosno površinskoj i zapreminskoj kristalizaciji [37].

#### 2.2.2.4.1 Izotemska kristalizacija

Za ispitivanja kristalizacije stakla u izotermnim uslovima uzorci se zagrevaju na pojedinim temperaturama u okviru odabranog temperaturskog intervala, a zatim analiziraju korišćenjem različitih instrumentalnih metoda (optička mikroskopija, XRD, SEM, TEM, NMR itd.). Zagrevanja se mogu izvoditi u režimu jednostepene ili dvostepene toplotne obrade.

U dvostepenom režimu nukleisani uzorci se zagrevaju na temperaturi koja odgovara rastu kristala do dimenzija koje se mogu registrovati (optička mikroskopija, SEM, itd.). Primena ove metode zahteva da se krive nukleacije i rasta



kristala (slika 5) ne preklapaju značajno, što obezbeđuje da zagrevanje uzorka na temperaturi rasta kristala ne utiče na broj nukleusa stvorenih na temperaturi nukleacije.

Za razliku od dvostepenog režima toplotne obrade, određivanje kinetike nukleacije i rasta kristala u jednostepenom režimu izvodi se zagrevanjem uzorka samo na temperaturi nukleacije pri različitim vremenima.

Izotermno ispitivanje kristalizacije stakla se zasniva na JMAK jednačini:

$$\ln[\ln(1 - f(t))] = \ln k - n \ln t \quad (10)$$

koja je izvedena iz jednačine (1).

Vrednosti  $k$  i  $n$  za različite temperature kristalizacije mogu se izračunati iz nagiba prave zavisnosti  $\ln[\ln(1-f(t))]$  od  $\ln t$ .

Vrednost energije aktivacije kristalizacije se može odrediti pomoću jednačine:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (11)$$

gde je  $k$  konstanta brzine nukleacije,  $A$  je Arenijusova konstanta,  $E_a$  je energija aktivacije,  $R$  je univerzalna gasna konstanta, a  $T$  je temperatura. Vrednost  $E_a$  može se izračunati iz nagiba prave zavisnosti  $\ln k$  od  $1/T$ .

#### 2.2.2.4.2 Neizotemska kristalizacija

Neizotemska ispitivanja pri konstantnoj brzini zagrevanja do potpune kristalizacije se zbog brzine izvođenja merenja obično koriste za proučavanje devitrifikacije različitih stakala metodama DTA i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC).

Teorijska osnova za interpretaciju podataka dobijenih korišćenjem neizotemskih metoda kristalizacije stakla DTA ili DSC, izvedena je iz JMAK kinetičkog modela fazne transformacije koji daje vezu između promene zapreminskog udela kristalne faze sa vremenom u funkciji brzine nukleacije,  $I$ , i brzine rasta kristala,  $u$ . Ako se usvoji da su temperaturske zavisnosti brzine nukleacije i rasta kristala Arenijusovog tipa, ove veličine mogu se opisati jednačinama:

$$I \approx I_0 \exp\left(-\frac{E_{an}}{RT}\right) \quad (12)$$

$$u \approx u_0 \exp\left(-\frac{E_{ag}}{RT}\right) \quad (13)$$

gde su  $E_{an}$  i  $E_{ag}$  energije aktivacije nukleacije i rasta kristala. Ukupna energija aktivacije kristalizacije  $E_a$  može se prikazati kao:

$$E_a = \frac{E_{an} + mE_{ag}}{n} \quad (14)$$

gde su  $n$  i  $m$  Avramijev kinetički parametar i dimenzionalnost rasta kristala. DTA/DSC metode omogućavaju i kvantitativno određivanje brzine nukleacije,  $I$ , i brzine rasta kristala,  $u$ . Nadalje, preko parametara DTA/DSC merenja moguće je identifikovati i mehanizam kristalizacije koji je dominantan za ispitivano staklo (površinski ili zapreminski).

Za određivanje  $E_a$  najčešće je korišćen model Kisindžera. Modifikovani oblik Kisindžerove jednačine je:

$$\ln\left(-\frac{\beta^n}{T_p^2}\right) = -\frac{mE_a}{RT_p} + const \quad (15)$$

gde je  $\beta$  brzina zagrevanja.

Mehanizam kristalizacije stakla može se odrediti na osnovu vrednosti parametara  $n$  i  $m$ . Tokom eksperimenta termičke analize, kada je brzina nukleacije jednaka nuli,  $n = m$ , kada se nukleacija odvija,  $n = m + 1$  i kada je površinska kristalizacija preovlađujući mehanizam,  $n = m = 1$ . U tabeli 3 su prikazane vrednosti parametara  $n$  i  $m$  za različite mehanizme kristalizacije [38].

**Tabela 3.** Vrednosti  $n$  i  $m$  za različite mehanizme kristalizacije [38]

Mehanizam kristalizacije	$n$	$m$
<i>Zapreminska kristalizacija sa konstantnim brojem nukleusa</i>		
Trodimenzionalni rast kristala	3	3
Dvodimenzionalni rast kristala	2	2
Jednodimenzionalni rast kristala	1	1
<i>Zapreminska kristalizacija sa rastućim brojem nukleusa</i>		
Trodimenzionalni rast kristala	4	3
Dvodimenzionalni rast kristala	3	2
Jednodimenzionalni rast kristala	2	1
<i>Površinska kristalizacija</i>	1	1

U slučaju kada je  $n=m$ , jednačina (15) transformiše se u dobro poznatu Kisindžerovu jednačinu (16).

$$\ln\left(-\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + const \quad (16)$$

Vrednost  $E_a$  može se izračunati iz nagiba prave zavisnosti  $\ln(-\beta/T_p^2)$  od  $1/T_p$ .

#### 2.2.2.5 Sinter-kristalizacija

Pored kristalizacije staklo-keramika se može dobiti i sinterovanjem praha stakla. Sinterovanjem staklenog praha može se proizvesti dobro sinterovani ili porozni staklasti materijal ili dobro sinterovani ili porozni staklokeramički materijal. Za postizanje dobro sinterovanog staklokeramičkog proizvoda potrebno je razumeti svojstva kristalizacije i sinterabilnost staklenih prahova, kao i odrediti optimalne parametre za termičku obradu staklenih prahova. Merenjem poroznosti, gustine i tvrdoće uzoraka se ocenjuje uspešnost sinterovanja. U nekim posebnim slučajevima, sinterovanje se pažljivo primenjuje kako bi se poboljšala čvrstoća materijala uz očuvanje poroznosti (npr. u filterima ili katalizatorima, gde je apsorpcija gasa prioritet).

U toku toplotne obrade odvija se niz fizičkih promena, od kojih su najvažnije promene oblika i veličine pora i procesi rekristalizacije i rasta zrna. Veće gustine se

postiću ako je: a) vreme sinterovanja duže, b) polazna gustina oblikovanog uzorka veća, c) temperatura sinterovanja viša, d) srednja veličina čestica u polaznom kompaktu manja, i d) sinterovanje potpomognuto primenom pritiska.

U odnosu na prirodu pora razlikuju se tri bitna stadijuma sinterovanja:

- Početna faza sinterovanja – faza početnog rasta vratova između čestica.
- Intermedijarna faza sinterovanja – intenzivan rast vratova, pri čemu čestice gube svoj početni oblik, a međučestični prostor se znatno deformiše usled čega nastaju povezani kanali pora. Ovo je faza u kojoj je denzifikacija najintenzivnija.
- Finalna faza sinterovanja – u ovoj fazi dolazi do eliminacije zatvorenih pora i približavanja teorijskoj gustini.

Pogonska sila sinterovanja je težnja ka smanjenju velike površinske energije disperznog sistema, koja proizilazi iz velike specifične površine čestica.

U zavisnosti od toga koji mehanizmi sinterovanja su dominantni mogu se razlikovati tri postupka sinterovanja keramičkih materijala:

- 1) Sinterovanje u čvrstoj fazi – svi konstituenti keramičkog tela ostaju u čvrstom stanju, pa se transport materije odvija difuzijom kroz čvrstu fazu.
- 2) Viskozno sinterovanje – na temperaturi sinterovanja stvara se dovoljna količina viskozne tečne faze, koja kompletno popunjava pore polaznog tela.
- 3) Sinterovanje u prisustvu tečne faze – na temperaturi sinterovanja se stvara tečna faza koja olakšava preuređenje čestica i omogućava značajnu promenu oblika čestica, popunjavanje pora i formiranje gustog keramičkog tela mehanizmom rastvaranja čvrste faze u njoj i naknadnog ponovnog očvršćavanja.

Sinterovanje keramičkih materijala uključuje mehanizme kontrolisane difuzijom, dok stakla sinteruju mehanizmom viskoznog toka.

Pri zagrevanju praha stakla, kod stakla sa površinskom nukleacijom, procesi denzifikacije i kristalizacije odvijaju se u istom temperaturskom intervalu, pa se ovakav način dobijanja staklo-keramičkih materijala naziva sinter-kristalizacija. Tokom, sinter-kristalizacije nije potrebno dodavati nukleator, s obzirom da površine čestica stakla predstavljaju centre nukleacije. Ispitivanje odnosa između procesa denzifikacije i kristalizacije je veoma važno pri dobijanju staklo-keramike odgovarajućih karakteristika. Glavni cilj ispitivanja sinter-kristalizacije je nalaženje optimalnih uslova (temperatura, vreme zagrevanja, granulacija praha i dr.) pri kojima dolazi do sinterovanja i nastajanja odgovarajućih faza u staklu.

Na ishod sinter-kristalizacije, a samim tim i na svojstva staklo-keramičkog materijala najveći uticaj imaju temperatura, pritisak, sastav polaznog praha stakla, brzina zagrevanja i brzina hlađenja kao i veličina čestica staklenog praha. Pored toga, prisustvo nečistoća, upotreba različitih aditiva i izbor atmosfere, takođe utiču na proces sinter-kristalizacije. U slučaju kada je staklo sklono kristalizaciji, brzina sinterovanja može biti znatno smanjena što dovodi do veće poroznosti, a samim tim i do lošijih mehaničkih svojstava staklo-keramike. Zbog toga, obično se koriste stakla koja su manje sklona kristalizaciji. Više različitih istraživanja je pokazalo da je teško povećati stepen denzifikacije samo povećanjem temperature i vremena sinterovanja. Takođe, bolje sinterovanje kao i bolja mehanička svojstva materijala, postižu se povećanjem brzine zagrevanja [39–42].

U literaturu je uveden novi parametar pod nazivom parametar sinterabilnosti,  $S_c$ , koji predstavlja razliku između temperature početka kristalizacije,  $T_x$ , i temperature maksimalnog skupljanja materijala,  $T_{ms}$  [43]. Veća vrednost razlike ovih temperatura ukazuje ne to da je oblast sinterovanja šira i sinterovanje neće biti sprečeno kristalizacijom, tako da se može izbeći zaostala poroznost i dobiti materijal veće gustine.

Sinter-kristalizacija staklenih prahova se koristi za dobijanje naprednih materijala odgovarajućih svojstava, koji su našli primenu u različitim industrijama. Ovaj proces se koristi za dobijanje keramičkih proizvoda poboljšanih mehaničkih i termičkih svojstava u odnosu na staklo-keramičke proizvode dobijene tradicionalnim metodama [44]. Ako postoji potreba, ove materijale je moguće mašinski obrađivati. Sinter-kristalizacijom moguće je dobiti proizvode složene geometrije koje bi bilo teško dobiti tradicionalnim metodama proizvodnje. Pošto se za dobijanje staklo-keramike procesom sinter-kristalizacije koriste prahovi stakla, praktično ne ostaje nikakav otpad.

Iako sinter-kristalizacija nudi brojne prednosti i dalje postoje izazovi u postizanju precizne kontrole procesa i u vezi doslednog dobijanja željenih svojstava materijala. Potrebna su dalja istraživanja da bi se razumele složene interakcije između različitih faktora koji utiču na sinter-kristalizaciju. Napredak u računarskom modelovanju i tehnikama optimizacije procesa može pomoći u prevazilaženju ovih izazova, otvarajući nove mogućnosti za razvoj inovativnih materijala.

### 2.3 Fosfatna stakla

Fosfatna stakla, zbog svojih specifičnih svojstava, nalaze primenu u različitim oblastima tehnike, poljoprivrede, medicine i dr.

Duži niz godina fosfatna stakla nisu bila korišćena zbog niske hemijske postojanosti. Međutim, istraživanja su pokazala da je uvođenjem jona različitih elemenata u strukturu fosfatnih stakala moguće poboljšati hemijsku postojanost stakala. Neka fosfatna stakla pokazuju biokompatibilnost, što ih čini pogodnim za primenu u medicini (implanti, nosači lekova). U poređenju sa nekim drugim vrstama stakla, fosfatna stakla uglavnom imaju niže tačke topljenja i relativno

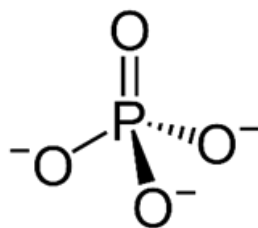
nizak koeficijent toplotnog širenja. Ove karakteristike mogu biti korisne za određene proizvodne procese, jer omogućavaju lakše dobijanje i oblikovanje stakla. Fosfatna stakla su transparentna u vidljivom i bliskom infracrvenom delu elektromagnetnog spektra, a neka pokazuju i dobru transparentnost u ultraljubičastom delu spektra. Ovo svojstvo ih čini pogodnim za primenu u optici (sočiva, optička vlakna, senzori i dr.). Određena fosfatna stakla su električni provodnici, posebno ona koja sadrže jone alkalnih elemenata (čvrsti elektroliti). U nekim slučajevima, fosfatna stakla pokazuju interesantna magnetna svojstva, što ih čini pogodnim za primenu u magneto-optičkim uređajima.

Raznovrsnost primene fosfatnih stakala kao materijala može se pripisati strukturi ovih stakala [45]. Poznato je da su fosfatna stakla biorazgrađiva, razgrađuju se brzinom nultog reda, a vreme potpunog rastvaranja može značajno varirati u zavisnosti od sastava stakala [46]. Ovo svojstvo fosfatnih stakala iskorišćeno je za dobijanje bioaktivnih materijala koji su našli primenu u poljoprivredi i medicini [47]. Takođe je poznato da imaju široku interval toplotne obrade, koji omogućava dobijanje staklenih vlakana ili sinterovanje trodimenzionalnih nosača [48]. Ispitivani su i različiti sastavi fosfatnih stakala u cilju ostakljivanja nuklearnog otpada. Donedavno su samo borosilikatna stakla bila korišćena za ovu primenu. Međutim, grupa koju je predvodio Delbert Dej (Delbert Day) ispitivala je fosfatno staklo sa dodatkom gvožđa dobre hemijske postojanosti [49]. Oni su pokazali da je moguće dobiti staklo od staklarske mešavine u koju je dodato šest puta više nuklearnog otpada po jedinici zapremine nego što je to bio slučaj za mešavine borosilikatnog stakla [50,51]. Fosfatna stakla koja sadrže fluor, sa dodatkom jona različitih lantanoida, se primenjuju u optičkim i laserskim uređajima zbog niske apsorpcije na određenim frekvencijama [52,53].

Fosfatna stakla su takođe našla primenu kao jedna od komponenti u izradi staklo-metalnih zaptivki zbog niske temperature topljenja, male viskoznosti i visokog koeficijenta toplotnog širenja [54].

### 2.3.1 Struktura fosfatnih stakala

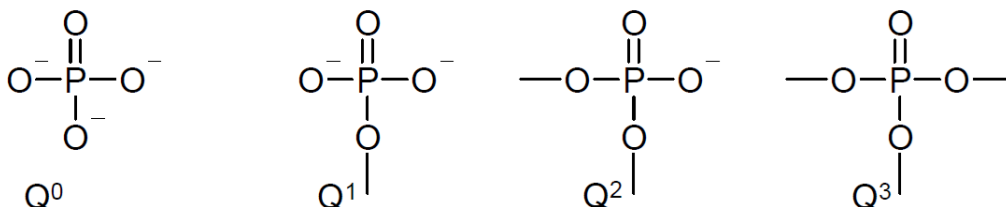
Osnovnu jedinicu građe fosfatnih stakala čine  $[PO_4]$  tetraedri. Formiranje  $[PO_4]$  tetraedra kao stabilne strukturne jedinice odvija se putem  $sp^3$  hibridizacije četiri od pet valentnih elektrona fosfora ( $3s^23p^3$ ). Peti elektron zajedno sa 2p elektronima kiseonika učestvuje u formiranju jakih  $\pi$  - molekulskih orbitala (kiseonik vezan dvostrukom vezom) [55] (slika 7).



Slika 7.  $[\text{PO}_4]$  tetraedar.

U odsustvu katjona, ovi tetraedri se povezuju kovalentno preko vezujućeg kiseonika i formiraju različite fosfatne anjone.

Tetraedri  $[\text{PO}_4]$  se klasifikuju korišćenjem  $Q^i$  terminologije gde „ $i$ “ predstavlja broj vezujućih kiseonika po tetraedru. Mreža fosfatnih stakala može se klasifikovati odnosom kiseonika i fosfora koji pokazuje broj veza između tetraedara (susedni  $[\text{PO}_4]$  tetraedri povezani su preko vezujućeg kiseonika). Fosfatna stakla se uglavnom sastoje od  $Q^1$ ,  $Q^2$  i  $Q^3$  tetraedara. Unakrsne veze  $Q^3$  tetraedara su karakteristične za staklasti  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Lanci sačinjeni od  $Q^2$  tetraedara sličnih polimerima [45,56,57] su prisutni u metafosfatnim staklima, pri čemu su ovi lanci mnogo kraći od lanaca organskih polimera i često katjon alkalnog metala učestvuje u formiranju mreže. Mreža „invertnih“ fosfatnih stakala se sastoji od piro- ( $Q^2$ ) i ortofosfatnih ( $Q^0$ ) anjona. Na slici 8 prikazani su  $Q^i$  tetraedri prisutni u fosfatnim staklima.



Slika 8.  $Q^i$  tetraedri prisutni u fosfatnim staklima.

U strukturi fosfatnih stakala, tetraedri se mogu vezati za najviše tri susedna tetraedra, za razliku od silikatnih tetraedra, koji se mogu vezati za četiri. Joni modifikatora koji su prisutni u staklu smanjuju umreženost stakla. Kada se u sastav uvedu joni modifikatora, P-O-P veze se prekidaju. Ovo dovodi do formiranja nevezujućih kiseonika, pri čemu  $Q^i$  tetraedri prelaze u  $Q^{i-1}$  tetraedre i dolazi do depolimerizacije mreže. S druge strane, joni modifikatora mogu se povezati sa dva nevezujuća kiseonika, spajajući tako dva fosfatna lanca. U tom slučaju se primećuje povećanje jačine veze i hemijske postojanosti stakla. Prosečna dužina P-O veze u fosfatnom tetraedaru je oko 1,54-1,57 Å, dok je za vezujući kiseonik oko 1,61-1,64

Å [58]. U slučaju nevezujućih kiseonika, dužina P-O veze se smanjuje sa smanjenjem  $n$ , tj.  $Q^3 > Q^2 > Q^1 > Q^0$ .

Na tip i broj  $Q^i$  tetraedara u fosfatnom staklu utiče sastav stakla i priroda prisutnih jona modifikatora. Na osnovu sastava, fosfatna stakla mogu se podeliti na:

- ultrafosfatna stakla ( $P_2O_5 > 50$  mol.%) - mreža  $Q^3$  tetraedara, povezanih preko vezujućih kiseonika;
- metafosfatna stakla ( $P_2O_5 \approx 50$  mol.%) - struktura slična polimeru koja se sastoji od lanaca i prstenova  $Q^2$  tetraedara. Ovi lanci i prstenovi su povezani jonskim vezama između jona metala modifikatora i nevezujućih kiseonika;
- polifosfatna stakla ( $P_2O_5 < 50$  mol.%) - struktura se sastoji od  $Q^2$  lanaca, na čijim krajevima se nalaze  $Q^1$  tetraedri.

### 2.3.1.1 Ultrafosfatna stakla

Ultrafosfatna stakla mogu imati sastave u opsegu  $0 < x < 0,5$  gde je  $x$  molski udeo oksida metala i definisana su prisustvom  $Q^3$  tetraedara, ali mogu da sadrže i  $Q^2$  tetraedre.

Zbog reaktivnosti i komplikovanog načina dobijanja postoji vrlo malo informacija o strukturi ultrafosfatnih stakala.

Karakteristike veza u  $Q^3$  tetraedaru dobijene su Ramanovom spektroskopijom staklastog  $P_2O_5$ , a spektri su upoređeni sa spektrom  $POF_3$  i  $PF_5$  [59]. Potvrđeno je prisustvo P=O dvostruke veze jer je poznato da  $POF_3$  poseduje, dok  $PF_5$  ne poseduje ovu vezu. Drugi zaključak ovog istraživanja bio je da se druga traka na spektru povezuje sa simetričnim istezanjem vezujućeg kiseonika iz P-O-P. To je dovelo do zaključka da se staklasti fosfati sastoje od trodimenzionalne mreže fosfatnih  $Q^3$  tetraedara. Metodom neutronske difrakcije identifikovane su dužine dvostruke i jednostruke veze između atoma kiseonika i fosfora [60]. Površina pika za kiseonik sa jednostrukom vezom je tri puta veća od one za kiseonik sa dvostrukom vezom.

Teorijski udeli  $Q^2$  i  $Q^3$  tetraedara u ultrafosfatnim staklima izračunavaju se sledećim jednačinama [61]:

$$f(Q^2) = \frac{x}{(1-x)} \quad (17)$$

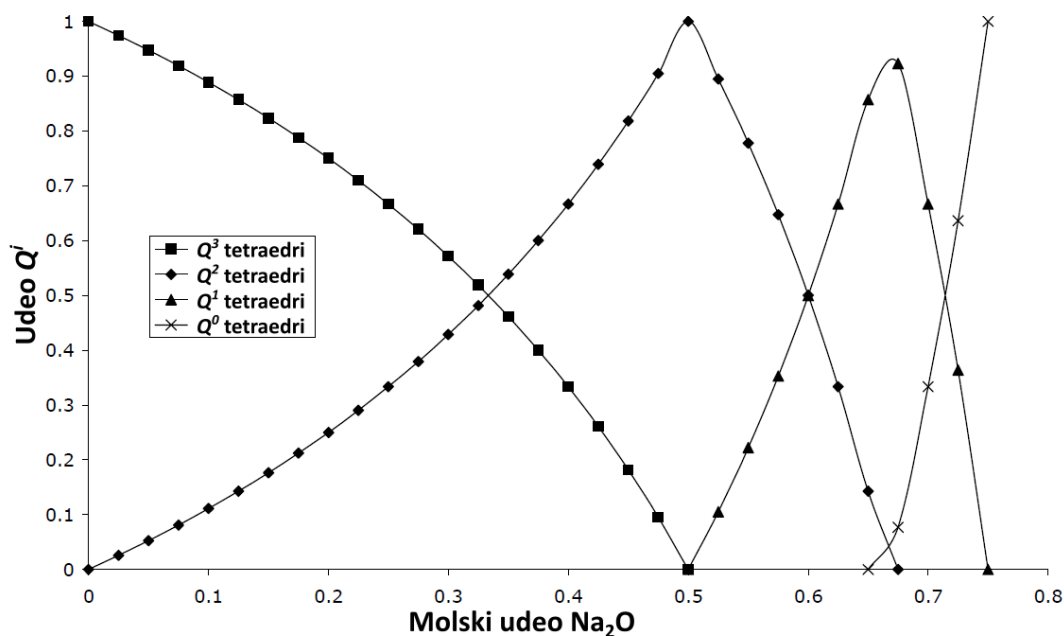
$$f(Q^3) = \frac{(1-2x)}{(1-x)} \quad (18)$$

gde je  $x$  suma molskih udela oksida modifikatora u staklu.

Promena od umrežene  $Q^3$  strukture do lančane  $Q^2$  strukture metafosfata, potvrđena je  $^{31}P$  NMR spektroskopijom natrijum-fosfatnih stakala [62]. Na slici 9 može se



videti da sa povećanjem koncentracije  $\text{Na}_2\text{O}$  dolazi do smanjenja udela  $Q^3$  tetraedara u staklu, dok se udeo  $Q^2$  tetraedara povećava. Kako se koncentracija  $\text{Na}_2\text{O}$  približava vrednosti 50 mol.%  $Q^2$  tetraedri postaju dominantni u strukturi stakla.  $Q^1$  tetraedri postaju dominantni u strukturi koja odgovara polifosfatnom staklu.



**Slika 9.** Odnos između udela  $Q^0$ ,  $Q^1$ ,  $Q^2$  i  $Q^3$  tetraedara u fosfatnom staklu i molskog udela  $\text{Na}_2\text{O}$  [62].

### 2.3.1.2 Metafosfatna stakla

Metafosfatna stakla sadrže samo  $Q^2$  tetraedre koji obrazuju lance ili prstenove. Lanci i prstenovi se povezuju jonskim vezama između katjona modifikatora i nevezujućeg kiseonika. Odnos između prosečne dužine lanca i molskog udela oksida modifikatora predstavljen je od strane Van Vazera (Van Wazer) i Bunkera (Bunker) [46,61] jednačinama:

$$n_{av} = \frac{2(1-x)}{(2x-1)} \quad (19)$$

$$n_{av} = \frac{2}{\left(\frac{L+2L'}{P} - 1\right)} \quad (20)$$

gde je  $n_{av}$  prosečna dužina lanca,  $x$  je suma molskih udela oksida modifikatora,  $L$  i  $L'$  su molski udeli katjona jednovalentnih i dvovalentnih elemenata, redom, a  $P$  je molski udeo fosfora.

Iz jednačina 19 i 20 može se uočiti da kako se koncentracija oksida modifikatora povećava, dužina lanca fosfata se smanjuje. Kada je  $x$  ili  $L+2L'$  jednako 0,5 (metafosfatna stehiometrija), onda ove jednačine prestaju da važe, pošto je tada  $n_{av}$  jednako beskonačnom.

Karakteristične dužine lanca fosfata su reda veličine 40-100 fosfatnih tetraedara [48]. Dužina lanca do 400 može se postići kristalizacijom rastopa i ponovnim topljenjem da bi se uklonile nečistoće prisutne u vodi [48]. Dužine lanca od 1000 ili više fosfatnih tetraedara mogu se postići uklanjanjem vode iz zemnoalkalnih metafosfata [63]. Nasuprot tome, kristalni fosfati dobijeni od Kurolove soli (Kurrol's salt,  $K_2O \cdot P_2O_5$ ) dostižu dužinu lanca od 10000 tetraedara [48].

Ciklični anjoni onemogućavaju nastanak beskonačno dugih lanaca u metafosfatnim sastavima. Udeo cikličnih anjona je najveći u sastavu metafosfata i opada sa povećanjem koncentracije katjona metala [64].

### 2.3.1.3 Polifosfatna stakla

Katjoni modifikatora utiču na promenu fosfatne mreže i na dužinu lanaca [65], pri čemu se obrazuju unakrsne veze između terminalnih atoma kiseonika povezanih ovim katjonima [66,67]. Monovalentni katjoni kao što je natrijum manje utiču na ovu mrežu, međutim, dodavanje viševalentnih katjona kao što su  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  i  $Ca^{2+}$  [47,68,69], dovodi do formiranja unakrsnih veza. Jačina katjonskih unakrsnih veza kontrolisana je jačinom jonskog polja katjona modifikatora. Sa porastom jačine jonskog polja katjona povećava se kovalentni karakter veze između katjona i nevezujućeg kiseonika [66,67]. Usmerena priroda kovalentne veze povećava stabilnost mreže, što utiče na povećanje temperature transformacije [70]. Zbog toga svojstva polifosfatnih stakala manje zavise od P-O-P veza koje formiraju fosfatne lance u poređenju sa P-O-M unakrsnim vezama između lanaca [56].

Teorijski, broj  $Q^2$  i  $Q^1$  tetraedara za datu koncentraciju oksida modifikatora (mol.%) izračunava se korišćenjem sledećih jednačina:

$$f(Q^1) = \frac{(2x - 1)}{(1 - x)} \quad (21)$$

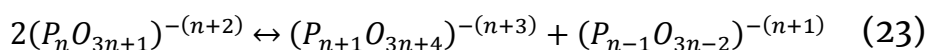
$$f(Q^2) = \frac{(2 - 3x)}{(1 - x)} \quad (22)$$

Prvobitne rendgenske fotoelektronske studije (eng. „x-ray photoelectron spectroscopy“, XPS) pokazale su da je  $Q^2$  tetraedar sastavljen od jedne P=O i jedne P-O-M<sup>+</sup> veze, i pri tom je utvrđeno prisustvo tri različito vezana kiseonika u mreži (vezujući, nevezujući i dvostruko vezani kiseonik) [71]. Ovo je potvrđeno dekonvolucijom pika kiseonika O1s na tri komponente koje predstavljaju tri prethodno pomenute vrste kiseonika. Međutim, studije natrijum-fosfatnog stakla su pokazale da se za razliku od  $Q^3$  tetraedara, ne može praviti razlika između dvostruko vezanog kiseonika i nevezujućeg kiseonika unutar  $Q^2$  tetraedra. Veze ovih atoma kiseonika su značajno duže od dvostruke veze kiseonika u  $Q^3$  tetraedrima [72]. Ovo je u skladu sa prethodnim rezultatima dobijenim proučavanjem natrijum-fosfatnog stakla [73]. Ramanova spektroskopija staklastog P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i fosfatnog stakla koje sadrži do 50 mol.% Na<sub>2</sub>O pokazala je dva različita pika na 1380 i 1163 cm<sup>-1</sup> koji se pripisuju P=O vezi i terminalnom kiseoniku. Kako se koncentracija natrijuma povećava, intenzitet P=O pika opada, a intenzitet pika pripisanog nevezujućem kiseoniku raste. Ovi dokazi sugerišu da je P=O veza prisutna samo u ultrafosfatnim  $Q^3$  tetraedrima i da je π veza delokalizovana preko oba nevezujuća atoma kiseonika prisutna u  $Q^2$  fosfatnim tetraedrima. Imajući u vidu ove rezultate, ispravan način za dekonvoluciju O1s spektra iz jednostavnih fosfatnih stakala bio bi da se fituju dva pika, jedan za vezujući kiseonik, a drugi za nevezujući kiseonik [74].

Opsežnim analizama Greša i saradnika (Gresch et al.) [74] detaljno je objašnjena jednostavna metoda za određivanje odnosa  $Q^1/Q^2$  tetraedara koristeći O1s spektre dobijene rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom. Dekonvolucija ovog spektra otkriva dva pika na 531 i 533 eV koji su dodeljeni NBO i BO. Međutim, nije učinjen nijedan pokušaj da se iz ovih podataka dođe do zaključaka o dužini fosfatnih lanaca. Pošto se teoretski broj BO i NBO može izvesti iz dužine lanca matematičkim putem, onda se može izračunati odnos BO prema NBO. Upoređujući ovo sa izmerenim odnosom, koji je izračunat korišćenjem površina ispod BO i NBO pikova, može se izvesti jednačina za izračunavanje dužine lanca fosfata iz XPS spektra. Pošto se ova tehnika zasniva na odnosu broja terminalnih tetraedara kiseonika,  $Q^1$ , i broja  $Q^2$  tetraedara, greška određivanja je značajnija kada su lanci duži, odnosno kada se ovaj odnos približi vrednosti 0,5, što odgovara metafosfatima.

Raspodela dužina lanaca u polifosfatnim staklima najbolje se utvrđuje hromatografskim ispitivanjima [75]. Takve metode mogu detektovati fosfatne anjone sa dužinom lanca do 30 tetraedara [76]. Van Vazer [61] je koristio metodu

koju je predložio Flori [77] da opiše raspodelu molekulskih masa polimera, kako bi objasnio kvantitativnu raspodelu anjona. Reakcije disproporcionisanja upravljaju uređenjem fosfatnih anjona u tečnosti:



Konstante ravnoteže ovih reakcija definisane su jednačinom:

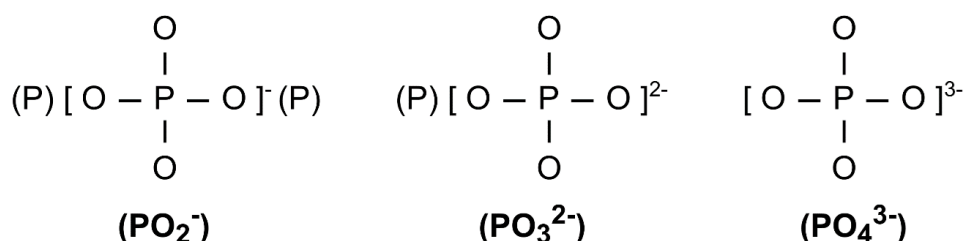
$$K_n = \frac{(P_{n+1} O_{3n+4})^{-(n+3)} (P_{n-1} O_{3n-2})^{-(n+1)}}{((P_n O_{3n+1})^{-(n+2)})^2} \quad (24)$$

### 2.3.2 Analiza strukture fosfatnih stakala

Jedna od najčešće korišćenih tehnika spektroskopije koja se koristi za identifikaciju strukture fosfatnih stakala je infracrvena spektroskopija (eng. „Fourier-transform infrared spectroscopy“, FTIR). FTIR omogućava identifikaciju strukture uzorka materijala kroz apsorpciju infracrvenog zračenja koje odgovara prirodnim molekularnim vibracijama uzorka usled njegove specifične molekularne strukture.

FTIR spektri fosfatnih stakala, za oblast  $\approx 1400-400 \text{ cm}^{-1}$  [78], u kombinaciji sa korišćenjem baze podataka referentnog spektra, omogućavaju identifikaciju funkcionalnih grupa u fosfatnim staklima.

FTIR spektroskopija fosfatnih stakala korišćena je u mnogim istraživanjima [78–80]. Infracrveni spektar fosfatne mreže može se grubo podeliti u tri spektralne oblasti koje se odnose na aktivnost: (a) nevezujućih atoma kiseonika ( $940-1380 \text{ cm}^{-1}$ ); (b) vezujućih atoma kiseonika ( $700-900 \text{ cm}^{-1}$ ); (c) modova deformacije ( $500 \text{ cm}^{-1}$ ). Obično, vibracioni spektri meta-, piro-, orto-fosfatnih i fosfatnih stakala pokazuju, pored nekoliko P=O i P-O- grupa, i prisustvo  $(PO_2^-)$ ,  $(PO_3^{2-})$  i  $(PO_4^{3-})$  jona, prikazanih na slici 10 [80].



Slika 10. Struktura  $(PO_2^-)$ ,  $(PO_3^{2-})$  i  $(PO_4^{3-})$  jona [80].

Metafosfatna jedinica ( $\text{PO}_2^-$ ) povezana je sa dva atoma fosfora; ( $\text{PO}_3^{2-}$ ) jedinica je vezana za jedan atom fosfora; ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) jedinica je monomerna jedinica koja nije povezana ni sa jednim atomom fosfora.

Utvrđeno je da se trake strukturnih grupa  $\text{P}=\text{O}$ ,  $\text{P}-\text{O}-$ , ( $\text{PO}_2^-$ ), ( $\text{PO}_3^{2-}$ ) i ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) i intenziteti traka menjaju u skladu sa promenom sastava fosfatnih stakala. Opsezi frekvencija koji se odnose na odgovarajuće asimetrične i simetrične vibracije strukturnih grupa u različitim fosfatnim staklima, pronađeni u literaturi [81,82], navedeni su u tabeli 4.

**Tabela 4.** Opsezi talasnih brojeva strukturnih grupa karakterističnih za fosfatna stakla [81,82]

Talasni broj ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vrsta vibracija
640	P-O-P simetrično istežanje (BO) $Q^2$
750	P-O-P simetrično istežanje (BO) $Q^1$
880-900	P-O-P asimetrično istežanje
950-980	( $\text{PO}_4^{3-}$ ) simetrično istežanje (NBO) $Q^0$
1010	P-O- istežanje, terminalni $Q^1$
1048	( $\text{PO}_3^{2-}$ ) simetrično istežanje (NBO) $Q^1$
1080-1140	P-O- (NBO) istežanje, terminalni $Q^1$
1140	( $\text{PO}_2^-$ ) simetrično istežanje (NBO) $Q^2$
1230-1290	Vibracioni spektri $\text{P}=\text{O}$

Karakteristične trake koje se pojavljuju u vibracionom spektru pirofosfatnih anjona obuhvataju P-O-P veze i vibracije istežanja ( $\text{PO}_3^{2-}$ ) terminalne grupe [78,79,83]. Karakteristične trake metafosfatnih lanaca su P-O-P veze i vibracije istežanja ( $\text{PO}_2^-$ ) terminalnih grupa [78,80,81]. Stoga, bilo koji anjoni sa srednjom dužinom lanca između anjona piro-fosfata i meta-fosfata pokazuju IR karakteristične trake povezane sa P-O-P vezama i vibracijama istežanja ( $\text{PO}_2^-$ ) i ( $\text{PO}_3^{2-}$ ) terminalnih grupa, [78,79,81]. Jedina karakteristična traka orto-fosfatnih anjona je povezana sa vezama ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) anjona [80,81,83].

Nuklearno-magnetna rezonantna (NMR) spektroskopija je posebno korisna za proučavanje strukture fosfatnih stakala pošto je izotop  $^{31}\text{P}$  u potpunosti zastupljen u prirodi. U savremenim istraživanjima stepen polimerizacije mreže i strukturno okruženje fosfora mogu se odrediti korišćenjem  $^{31}\text{P}$  MAS (eng. „magic angle spinning“) NMR-a [62]. Ova metoda otkriva detalje o strukturi mreže, uključujući stepen polimerizacije i povezanosti između fosfatnih tetraedara (lanci ili prstenovi) [62,84]. DQ (eng. „double quant“) NMR eksperimenti mogu pomoći da

se odredi dužina fosfatnih lanaca u strukturi stakla, u obliku difosfatnih, trifosfatnih i polifosfatnih ili prstenastih uređenja [85]. NMR spektroskopija nudi dragocene uvide uprkos ograničenjima u kvantifikovanju specifičnih odnosa prsten/lanac.

Rendgenske i neutronske difrakcione metode omogućavaju dobijanje strukturnih informacija iz radijalne distribucije rastojanja jonskih parova. Površine pikova ovih parova povezane su sa koordinacionim brojem [60]. Prethodno je utvrđeno da se prvi jasni pik na 0,155 nm pripisuje P-O vezi [10] sa koordinacionim brojem fosfora prema kiseoniku ( $N_{PO}$ ) četiri. Ovaj broj se slaže sa pravilom da su osnovne jedinice građe mreže fosfatnih stakala fosfatni tetraedri. Na osnovu toga mogu se dobiti dodatne informacije, kao što je na primer koordinacioni broj metala prema kiseoniku ( $N_{MeO}$ ), analizom intenziteta i udaljenosti susednog pika u poređenju sa pikom koji se pripisuje P-O vezi i uzimajući u obzir očekivane obrasce vezivanja uključenog metala.

Kombinovanjem podataka o difrakciji neutronske i sinhrotronske zračenja omogućava se detekcija pikova manje verovatnih atomskih parova [86], kao i detekcija pikova O-O veza, koje su odvojene od pikova Me-O veza [60]. Hop (Hoppe) i saradnici su sprovedli opsežna ispitivanja fosfatnih stakala sa dodatkom oksida različitih elemenata (La [87], Ga [88], Fe [89], Pb [90], Zn [91] i Ti [92]). Takođe su razvili skup pravila o promenama strukture mreže nakon dodavanja atoma modifikatora da bi opisali promene P-O-P vezivnih jedinica kao funkciju sadržaja  $P_2O_5$ .

Kao što se može videti, Me-O koordinacioni broj igra odlučujuću ulogu. Ipak, ovaj broj nije tako dobro definisan kao onaj za  $N_{PO}$ , a nesigurnost u određivanju  $N_{MeO}$  ograničava preciznost predviđanja modela. Najbolja preciznost se postiže kada su rastojanja Me-O u opsegu između rastojanja P-O i O-O na 1,55 i 2,52 nm i ne ometaju P-O ili O-O pikove. Nekoliko primera koordinacionog broja i međuatomskog rastojanja dato je u tabeli 5.

**Tabela 5.** Koordinacioni brojevi i međuatomsko rastojanje atomskih parova [93]

Atomski par	Koordinacioni broj	Međuatomsko rastojanje (nm)
Al-O	6,0 ± 0,3	1,89 ± 0,03
La-O	7,1 ± 0,5	2,46 ± 0,02
Ca-O	7,0 ± 0,4	2,39 ± 0,03
Sr-O	6,0 ± 0,2	2,55 ± 0,03
Ba-O	8,0 ± 0,5	2,79 ± 0,04
Pb-O	5,0 ± 0,4	2,48 ± 0,01
Na-O	5,0 ± 0,4	2,38 ± 0,03
K-O	3,0 ± 0,5	2,63 ± 0,03

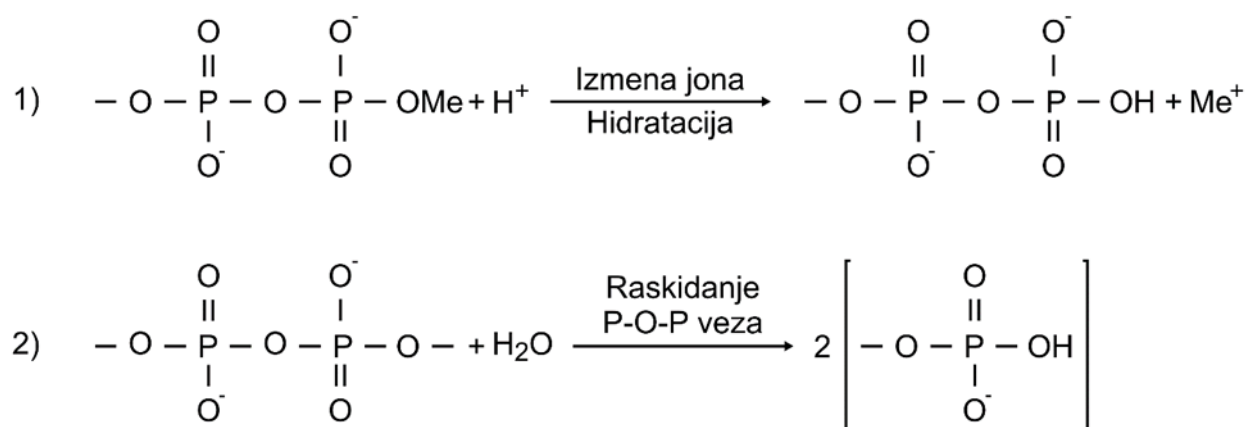
Poznavanje uzajamnog rasporeda najvećih strukturnih jedinica ograničeno je na podatke o difrakciji koji se odnose na prve pikove [94,95]. Kao rezultat toga, specifične promene, u odnosu na strukturne karakteristike, opisane su kao funkcije sadržaja P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i/ili prirode modifikatora [96].

Različite metode mogu biti korišćene za povezivanje podataka dobijenih analizom svojstava kristalnih jedinjenja. Najpoznatija je Ritveldova (Rietveld) metoda [97] koja se može koristiti za obradu podataka dobijenih i XRD i analizama neutronske difrakcije. Međutim, povezivanje podataka koji se odnose na staklaste materijale je komplikovanije, te su razmatrani različiti postupci za ove slučajeve. Najčešće se koriste modeli zasnovani na reverznom Monte Karlu (eng. „reverse Monte Carlo“, RMC) [98], molekularnoj dinamici (MD) [99], ili na obradi empirijske potencijalne strukture (eng. „empirical potential structure refinement“, EPSR) [100]. Podaci dobijeni korišćenjem različitih metoda (npr. difrakcionih, apsorpcionih, NMR i dr.) mogu se uporedo obrađivati uzimajući u obzir različite eksperimentalne greške. Takođe se relativno lako mogu primeniti dodatni parametri na već razvijen model. U skorije vreme, primena simulacija zasnovanih na MD metodi u oblasti bioaktivnih stakala je dovela i do unapređivanja identifikacije strukturnih elemenata i do opšteg razumevanja odnosa između sastava i bioaktivnosti ovih materijala [101]. Iako je fokus većine istraživanja bio na biosilikatnim staklima, neka istraživanja su vezana za ispitivanje efekta uvođenja fluora na strukturu, a samim tim i na bioaktivnost, fosfatnih stakala [102,103].

### 2.3.3 Mehanizam rastvaranja fosfatnih stakala

Poznato je da se fosfatna stakla brže rastvaraju od bioaktivnih silikatnih stakala, što je navelo istraživače da se u početku više fokusiraju na silikatna stakla. Međutim, iz biomedicinske perspektive, sposobnost fosfatnih stakala da se potpuno rastvore u vodenim rastvorima daje im prednost u odnosu na silikatna stakla. Štaviše, kroz izmenu sastava, moguće je prilagoditi brzinu rastvaranja tako da odgovara širokom spektru primene [46]. Proces rastvaranja stakla zavisi od reakcije staklene mreže sa H<sub>2</sub>O i izdvajanja jona iz strukture stakla u rastvor [104]. Početna faza rastvaranja stakla je brza izmena jona sa rastvorom, pri čemu se prvo raskidaju veze između metala i nevezujućeg kiseonika. Prati ga raskidanje P-O-P veza staklene mreže, što dovodi do nastajanja alkalno osiromašene površine [104].

Fosfatna stakla se rastvaraju u vodenom rastvoru prateći sledeće međuzavisne korake (slika 11) [105,106]:



**Slika 11.** Tipične reakcije rastvaranja fosfatnog stakla u vodenom rastvoru [105,106].

1) Reakcija hidratacije – jon Me (alkalnih i zemnoalkalnih metala) se razmenjuje sa H<sup>+</sup> iz rastvora, što dovodi do prelaženja Me u rastvor i formiranja hidratisanog sloja na granici staklo-voda

2) Prekid mreže – raskidanje P-O-P veza u hidratisanom sloju usled delovanja H<sup>+</sup> jona i molekula vode, što rezultira razdvajanjem fosfatnih lanaca, koji se zatim oslobađaju u rastvor.

Bunker i saradnici [46] su pokazali da je pri rastvaranju fosfatnih stakala dominantna reakcija jonske izmene. Oni su podelili ukupni proces rastvaranja na dva kinetička perioda prema profilu koncentracija,  $q$  u odnosu na vreme,  $t$ , na usporavajući period rastvaranja gde je  $q \propto t^{1/2}$  i uniformni period rastvaranja, gde je  $q \propto t$ . Rastvaranje ostaje kongruentno tokom celog procesa i nezavisno od kinetičkog perioda. Nasuprot tome, Liu (Liu) i saradnici [107] su predložili da je



prekid mreže dominantna reakcija za rastvaranje metafosfatnog stakla. Prema njima, reakcija jonske izmene samo prethodi glavnom koraku prekida mreže.

Dakle, iako je prvi korak rastvaranja fosfatnih stakala sličan kao kod silikatnih stakala, kasniji koraci su drugačiji, što dovodi do razlike u mehanizmima rastvaranja ovih stakala. Površina silikatnih stakala postaje obogaćena silicijum-dioksidom zbog nekongruentnog rastvaranja tokom kasnijih faza, dok fosfatna stakla nastavljaju da se rastvaraju kontinuiranim otpuštanjem lanaca fosfatnih grupa u rastvor. Rastvorene silikatne vrste lako polimerizuju sve dok ne bude malo ili nimalo sličnosti sa polaznim staklom, u poređenju sa fosfatnim lancima i prstenovima, koji su stabilniji u vodenoj sredini i hidrolizuju veoma sporo [108].

Za upoređivanje procesa rastvaranja različitih stakala koristi se normalizovani  $i$ -ti element oslobođene mase po jedinici površine ( $f(i)$ ):

$$f(i) = \frac{c_i V}{\delta_i S} \quad (25)$$

Gde je  $c_i$  – koncentracija komponente  $i$  u rastvoru,  $V$  – zapremina rastvora,  $\delta_i$  – udeo komponente  $i$  u staklu, a  $S$  je površina stakla koja je u kontaktu sa rastvorom [109,110].

## 2.4 Bioaktivna stakla i staklo-keramike

Bioaktivni materijali su materijali koji stimulišu blagotvoran odgovor tkiva na tretman i koji uspostavljaju vezu sa tkivom domaćina (najčešće sa koštanim tkivom). Biomaterijali su prirodne ili veštačke supstance koje se koriste za zamenu živih tkiva ili poboljšanje funkcija živih tkiva [111]. Biomaterijali pre svega treba da budu biokompatibilni (da nisu štetni za živi organizam), u skladu jedni sa drugima *in-vivo*, bioaktivni, biostabilni i biorastvorljivi. Najopštije se mogu podeliti na prirodne i veštačke (polimeri, metali, kompoziti i keramike).

U prethodnih nekoliko decenija napravljeno je i komercijalizovano više bioaktivnih stakala koja su pomogla u lečenju različitih bolesti kod ljudi. Prvo bioaktivno staklo je napravio profesor Univerziteta na Floridi, Lari Henč (Larry Hench) 1969. godine [105]. Sve vrste implanata u to vreme (implanti od metala i polimera), bili su bioinertni i nisu uspostavljali stabilnu vezu sa tkivom niti je na površini dolazilo do formiranja stabilne i bioaktivne međukontaktne površine između implanta i telesne tečnosti. Takođe, vrlo često je dolazilo do fibrozne inkapsulacije implanata. Profesor Henč je želeo da dobije keramički implant koji može da se veže za koštano tkivo. Izabrao je trokomponentni sastav  $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$  jer ovi elementi formiraju koštani hidroksi-apatit. Modifikacijom ovog sastava (dodatkom fosfata i drugih oksida) dobijeno je više različitih biostakala koja su imala različite brzine rastvaranja kao i različitu sposobnost vezivanja za živo tkivo. Glavno otkriće profesora Henča bilo je bioaktivno staklo, sastava 46,1

mol.% SiO<sub>2</sub>, 24,4 mol.% Na<sub>2</sub>O, 26,9 mol.% CaO i 2,6 mol.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, koje je kasnije nazvano 45S5 i Bioglass<sup>®</sup>, koje je nakon implantacije formiralo izuzetno jaku vezu sa koštanim tkivom. Henč je otkrio da je veza koja nastaje između implanta i koštanog tkiva posledica formiranja hidroksiapatita na površini implanta. Ovo Henčovo otkriće pokrenulo je ogroman broj istraživanja ponašanja različitih biostakala, staklo-keramika, sintetičkih hidroksiapatita i drugih kalcijum-fosfata pri kontaktu sa telesnim tečnostima.

Glavni nedostatak 45S5 stakla je što su temperature transformacije i temperature početka kristalizacije veoma bliske, čime je ograničena mogućnost sinterovanja [112]. Da bi se prevazišli ovi nedostaci, u sastav stakla su uključivani i drugi oksidi (K<sub>2</sub>O, MgO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i dr.). Dokazano je da je staklo 13-93 (sastava 53 mas.% SiO<sub>2</sub>, 6 mas.% Na<sub>2</sub>O, 12 mas.% K<sub>2</sub>O, 5 mas.% MgO, 20 mas.% CaO, 4 mas.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) bioaktivno zahvaljujući prisustvu velike količine silicijum-dioksida, dok je dodatkom magnezijum-oksida povećana razlika između temperatura transformacije i kristalizacije.

Boratna bioaktivna stakla se dobijaju zamenom jona silicijum-dioksida jonima bora u staklenoj mreži [113]. Određeni sastavi ovih stakala su biorazgradivi, bioaktivni i osteokonduktivni [114]. Bor je mineralni element koji je u tragovima prisutan u ljudskom telu (3-20 mg), i za koji je pokazano da igra suštinsku ulogu u zarastanju rana, formiranju kostiju i održavanju strukture kostiju. Zbog svoje hemijske reaktivnosti i visokog koeficijenta toplotnog širenja bor se u obliku boratnih/borosilikatnih stakala koristi u inženjerstvu tkiva [115]. Boratna bioaktivna stakla su prvi put razvijena za primenu u biomedicini sa fokusom na inženjerstvo koštanog tkiva početkom 2000-ih godina [116]. Od tada, ova stakla se sve više ispituju za razne biomedicinske primene [117].

Utvrđeno je da se bioaktivna stakla mogu vezati i za čvrsta i za meka tkiva u organizmu, zavisno od sastava. Tako su se bioaktivna stakla pokazala veoma korisnim kako u lečenju kostiju, tako i u lečenju hrskavica [118]. Bioaktivna stakla koriste se i u stomatologiji kao ispune ili prevlake na implantima. Ovi implanti mogu se koristiti i za hidrofobne i za hidrofilne sredine [119]. Novija istraživanja su pokazala da se u sastav stakla mogu uključiti različiti joni koji imaju terapeutsko dejstvo, a takođe ova stakla mogu služiti kao nosači različitih lekova (antibiotika, proteina i dr.) [118].

Stakla imaju ograničene/nepovoljne mehaničke karakteristike koje se mogu unaprediti uvođenjem stakala u kompozitni materijal. Za dobijanje kompozita boljih mehaničkih svojstava korišćene su različite vrste polimera. Kombinacijom prirodnih polimera sa biostaklom dobijaju se materijali koji su biokompatibilni sa značajno boljim mehaničkim svojstvima u odnosu na staklo, a poboljšava se i stepen ukupne regeneracije. Kompoziti na bazi sintetičkih polimera i biostakala imaju prednost u odnosu na kompozite sa prirodnim polimerima jer se uvek dobijaju materijali sa precizno definisanim sastavom, mikro i makrostrukturom i poroznošću. Neki od ovih kompozita koriste se za izradu resorptivnih mrežica i konaca u hirurgiji i kao nosači lekova [120].

Bioaktivna stakla imaju i antibakterijsko svojstvo. Rastvaranjem biostakala u telesnim tečnostima dolazi do povećanja pH vrednosti sredine usled otpuštanja

različitih katjona iz stakla, a ovakva sredina ne pogoduje razvoju različitih bakterija. Za jone srebra je poznato da imaju antibakterijska svojstva, a mogu se uvesti u sastav stakla relativno lako [121].

Do formiranja apatita na površini biostakala pri kontaktu sa telesnim tečnostima dolazi usled biomineralizacije stakla i zavisi od mehanizma i kinetike rastvaranja stakla i oslobađanja jona kalcijuma i fosfatnih jona. Brzina rastvaranja treba da bude kompatibilna sa brzinom formiranja apatita. Na brzinu rastvaranja i oslobađanja jona prvenstveno utiču hemijski sastav i struktura stakla. Stakla sa visokom povezanošću mreže (eng. „network connectivity“, NC) se sporo rastvaraju dok se ona sa niskom povezanošću rastvaraju brže. Brzina rastvaranja i NC mogu da se menjaju i prilagođavaju određenim namenama stakla, menjanjem sastava stakla kao i primenom različitih tehnika dobijanja stakla (topljenje staklarske mešavine, sol-gel tehnika, itd.). Uvođenjem katjona modifikatora u staklo, smanjuje se NC dok se najčešće bioaktivnost povećava. Ako je vrednost NC iznad 2,6 staklo se smatra bioneaktivnim.

Nivo bioaktivnost se posmatra kroz broj dana koji je potreban da se 50% površine materijala poveže sa živim tkivom. Na osnovu bioaktivnosti, biomaterijali se klasifikuju u tri generacije, a biostakla se svrstavaju u treću generaciju biomaterijala. Biomaterijali prve generacije su inertni, dok biomaterijali druge generacije (npr. hidroksiapatit i kalcijum-fosfati) mogu da se vežu za kalcifikovana tkiva (prvenstveno kost) i imaju određenu interakciju sa njima. Biomaterijali treće generacije mogu da pošalju biohemijske i biološke signale telu, tako da mogu da stimulišu odgovarajući odgovor na genetskom nivou [112,122,123].

Razvoj biostakala će se najverovatnije odvijati u dva pravca. Prvi obuhvata razvoj biostakala za ispunje za kosti (različitih oblika). Ova bioktivna stakla će biti nosači različitih lekova i biće korišćena na mestima preloma ili oštećenja kostiju, pri čemu će dovesti do regeneracije tkiva kao i do ispunjavanja oštećenog mesta. Drugi pravac je dobijanje čvrstih implanata kombinacijom biostakala sa različitim polimerima ili dobijanje čvrstih implanata korišćenjem trodimenzionalnih tehnika štampe, koji će imati značajno poboljšana mehanička svojstva.

Kontrolisanim termičkim tretmanom stakla iznad temperature kristalizacije može se dobiti staklo-keramika. Ovako dobijena staklo-keramika može da sadrži jednu ili više kristalnih faza, kao i staklastu fazu. Bioaktivnost staklo-keramike u velikoj meri zavisi od udela i od vrste kristalnih faza koje nastaju tokom zagrevanja. Kontrolisanom kristalizacijom mogu se dobiti gusti, čvrsti i izdržljivi materijali sa specifičnim svojstvima [124]. Staklo-keramike dobijene kontrolisanom kristalizacijom najčešće imaju različita svojstva od stakala od kojih su dobijene. Najčešće ispitivana staklo-keramika kod koje su kristalne faze apatit i volastonit ima značajno poboljšana mehanička svojstva u odnosu na staklo od koga je dobijena [125], te se mogu koristiti kao nosači (matrice) pri lečenju kostiju. Najveći nedostatak staklo-keramika je krta priroda, što predstavlja veliki izazov pri upotrebi staklo-keramika kao biomaterijala, a posebno pri dobijanju poroznih nosača.

### 2.4.1 Fosfatna bioaktivna stakla

Karakteristike fosfatnih stakala kao što su mogućnost kontrolisanja brzine rastvaranja [46] i lako uključivanje jona koji imaju terapijska svojstva [126,127] su veoma zanimljiva iz biomedicinske perspektive. Ove karakteristike omogućavaju da fosfatna stakla budu pogodna za regeneraciju kostiju [127,128], nerava [129] i mogu se koristiti kao nosači antibakterijskih jona [130] ili lekova [131]. Različita istraživanja su pokazala obećavajuće *in vitro* i *in vivo* rezultate pri upotrebi fosfatnih stakala, sa biomedicinske tačke gledišta [47,132,133]. U poređenju sa tradicionalnim silikatnim bioaktivnim staklima, koja se odlikuju sposobnošću da indukuju formiranje apatita na svojoj površini u vodenom rastvoru, taloženje apatita je mnogo složenije na tipično brzo rastvorljivim fosfatnim staklima [134]. Iako stakla koja sadrže 35-40 mol.%  $P_2O_5$  ne dovode do obrazovanja hidroksiapatitnog sloja, smatra se da visok sadržaj Ca i Na oksida i visok odnos  $CaO/P_2O_5$  omogućavaju fosfatnim staklima bioaktivnost [135]. Pošto fosfatna stakla ne sadrže silikate, formiranje hidroksiapatita ne može da se odvija po istom mehanizmu, ni istom brzinom kao kod silikatnih stakala. Međutim, uočeno je obrazovanje apatita na invertnim fosfatnim staklima sa dodatkom Ti nakon potapanja u simuliranu telesnu tečnost, tokom 10 dana [134]. Poznato je da dodavanje Ti smanjuje brzinu rastvaranja stakla, a pokazalo se da hidratizirani Ti utiče na formiranje apatita [134].

Stakla iz drugog sistema  $P_2O_5-CaO-K_2O-Na_2O$  pokazala su bioaktivnost u SBF-u, pripisanu oslobađanju jona iz stakla [136]. Patel (Patel) i saradnici [137] su pokazali da je fosfatno staklo koje sadrži jone Ca, Mg i Sr, čiji je sastav blizak sastavu invertnog stakla, citokompatibilno i da dovodi do proliferacije ćelija. U drugom istraživanju, uticaj fosfatnih stakala iz sistema  $CaO-Na_2O-P_2O_5$  na meko i tvrdo tkivo je sveobuhvatno istražen, a za neke od sastava je zabeleženo dobro vezivanje ćelija [128]. Istraživanja su pokazala da zaista postoji jaka korelacija između brzine rastvaranja i odgovora ćelije [128,138,139]. Fosfatna stakla se takođe koriste kao prevlake na bioinertnim metalima da bi se poboljšao biološki odgovor na površini stakla [140].

Primenu fosfatnih staklenih vlakana pri ispitivanju tvrdih i mekih tkiva detaljno su ispitali Lapa (Lapa) i saradnici [141]. Prednosti upotrebe fosfatnih staklenih vlakana u kombinaciji sa bioresorbilnim polimerima za dobijanje elemenata za fiksaciju kostiju, koji imaju strukturu sličnu prirodnoj kosti, su bile predmet brojnih istraživanja [142-144]. Bioresorbilni šrafovi, šipke i ekseri su takođe dobijeni od kompozita na bazi fosfatnih staklenih vlakana [144,145]. Pored toga, ispitivana je primena trodimenzionalnih nosača na bazi fosfatnih staklenih vlakana [138,146]. U inženjerstvu mekih tkiva, posebno interesantna primena fosfatnih staklenih vlakana je u regeneraciji nerava [147,148]. Ova vlakna obezbeđuju usmereno vođenje rasta neurita duž pravca ose vlakana, i pokazano je da se ovo svojstvo vlakana poboljšava smanjenjem prečnika [148,149]. Kalcijum-metafosfatna vlakna ( $CaP_2O_6$ , eng. „calcium metaphosphate“, CMP) koja su razvili Kasuga (Kasuga) i saradnici [134,150] su pokazala dobru biokompatibilnost. Novi tipovi kompozitnih materijala za biomedicinsku upotrebu su sintetizovani korišćenjem CMP vlakana [151,152]. Kalcijum pirofosfat ( $Ca_2P_2O_7$ , eng. „calcium

pyrophosphate“, CPP) je najkraći linearni polifosfat i može se koristiti kao materijal za koštani graft [151] i kao blagi abrazivni agens u pastama za zube [152].

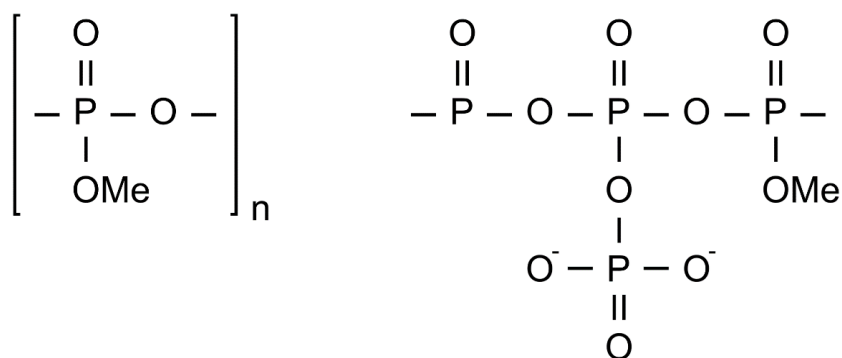
#### 2.4.2 Modifikovanje svojstava fosfatnih stakala

Dodavanje specifičnih oksida modifikatora mreže u različitim koncentracijama u mrežu fosfatnog stakla omogućava prilagođavanje širokog spektra svojstava fosfatnog stakla, kao što su toplotna stabilnost, mehanička svojstva i brzina rastvaranja. Uticaj na promenu svojstava fosfatnog stakla uslovljen je atomskim radijusom i naelektrisanjem odabranih katjona modifikatora [7].

Prema istraživanju koje je sproveo Apen (Appen) [153], otpornost mreže fosfatnog stakla na delovanje vode je proporcionalna razlici u jonskim radijusima atoma modifikatora. Pokazano je da je efekat značajan u opsegu ukupne koncentracije oksida modifikatora od 10% do 17% [153].

Bor-oksidi se mogu koristiti za povećanje hemijske postojanosti ultrafosfata. Kada se  $B_2O_3$  uvodi u ultrafosfate u količini od 5 mol.% postojanost polimera se povećava; ovo se može objasniti depolimerizacijom fosfatnih lanaca i pojavom –B–O–P– veza [153]. Takođe je pokazano da je postojanost boro-fosfatnih stakala konstantna dok se  $T_g$  smanjuje [154]. Uvođenje oksida zemnoalkalnih elemenata MgO, BaO i CaO u polifosfatna stakla dovodi do formiranja ultrafosfata niske tačke topljenja sa visokom hemijskom postojanošću [4,46,154]. Isti efekat je primećen i pri dodavanju ZnO u velikim koncentracijama [155].

Fosfatna stakla sa veoma niskim vrednostima  $T_g$  dobijena su menjanjem odnosa  $P_2O_5$  i  $Me_2O$ , gde je Me alkalni metal (Li, K, Na) [156]. Smanjenje temperature transformacije,  $T_g$ , je paradoksalno praćeno povećanjem broja unakrsnih veza. Ovo se objašnjava činjenicom da je sila interakcije fragmenata  $O=P-OMe^+$  veća od barijere rotacije  $O=P-O$  (slika 12). Pored toga,  $T_g$  zavisi od prirode alkalnog metala i opada sa povećanjem jonskog radijusa jona metala. Pokazano je da se zamenom natrijuma kalijumom smanjuje temperatura transformacije stakla [156].



Slika 12. Fosfatne strukture u staklu povezane sa alkalnim metalom.

Glinica,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , poboljšava postojanost stakla, ali i povećava  $T_g$  zbog uticaja jonskog umrežavanja na staklenu mrežu [156]. U studiji koju je uradio Urman (Urman) [157], navedeno je da dodavanje  $\text{SnO}$  u mrežu fosfatnog stakla poboljšava hemijsku postojanost i mehanička svojstva fosfatnog stakla i kompozita polimer/staklo.

Jedna od glavnih prednosti stakala kao biomaterijala je to što se mogu prilagoditi širokom spektru primena. Da bi se dobila stakla specifičnih svojstava (kao što su brzina rastvaranja i brzina oslobađanja jona) najčešće se modifikuje sastav stakla dodavanjem oksida metala. Međutim, vredi napomenuti da naizgled male modifikacije sastava mogu dovesti do značajnih promena u krajnjim svojstvima stakla [158–160]. Shodno tome, uticaj sastava na reaktivna svojstva bioaktivnih stakala je detaljno razmatran [161].

Osim promene sastava, uobičajeno je i modifikovanje površine stakla kako bi odgovarala različitim primenama, u slučajevima gde je hemija površine važnija od samih svojstava stakla. Na primer, superhidrofobne i samočišćeće staklene površine su veoma poželjne za solarne ćelije [162], a mogu se postići korišćenjem različitih metoda [163,164]. U oblasti biomedicine, staklo je bilo popularan supstrat za proteinske čipove zbog svoje vatrostalnosti i niskog odziva u fluorescentnim signalima [165,166]. Stoga je u literaturi objavljeno nekoliko metoda modifikacije površine za imobilizaciju proteina na staklenim površinama [167,168].

#### 2.4.2.1 Bioaktivna stakla sa stroncijumom

Stroncijum-oksidi ( $\text{SrO}$ ) je dobar modifikator stakla jer je  $\text{Sr}^{2+}$  relativno veliki katjon malog naelektrisanja [169]. Kada se  $\text{SrO}$  dodaje fosfatnim staklima, dolazi do narušavanja staklaste mreže, depolimerizacije strukture i povećavanja broja nevezujućih atoma kiseonika u strukturi.

Dodatak  $\text{SrO}$  takođe povećava toplotnu stabilnost i hemijsku postojanost fosfatnih stakala [170]. Razlog je to što  $\text{SrO}$  formira metafosfatnu strukturu, koja je stabilnija od ortofosfatne strukture koja se nalazi u čistim fosfatnim staklima.

Stroncijum je od velikog značaja u biomedicinskoj nauci [171], posebno zbog uticaja na rast kostiju. Stroncijum se prirodno nalazi u ljudskom telu, iako u veoma malim količinama, s tim da se ~99% telesnog sadržaja stroncijuma nalazi u kostima. Poznato je da stroncijum deluje u sinergiji sa kalcijumom kako bi podstakao osteoblastsko formiranje kostiju, kao i inhibirao osteoklastsku razgradnju kostiju [172].

Osteoporoza je najčešća bolest kostiju kod ljudi izazvana lošim metabolizmom. Istraživanja pokazuju da svaka druga žena i svaki peti muškarac, stariji od pedeset godina dožive prelom kostiju izazvan osteoporozom. Postoji više odobrenih terapija za lečenje osteoporoze, jedna od njih je i terapija stroncijumom. Stroncijum-ranelat je lek novije generacije koji deluje na povećanje obima koštanog tkiva, podstiče stvaranje, a smanjuje razgradnju kostiju [173,174]. Međutim, utvrđeno je da ima negativan uticaj na druge organe u organizmu.

Dugotrajna i sistematska upotreba stroncijum-ranelata može dovesti do infarkta miokarda, tromboembolije, ozbiljnih reakcija na koži i dr. Farmakokinetičke studije su pokazale da je iskorišćenje stroncijum-ranelata jako nisko ako se u organizam unose veće količine kalcijuma [175,176]. Takođe, unos stroncijuma dovodi do većeg taloženja kalcijuma u kostima, što nije poželjno [171].

Druge medicinske upotrebe stroncijuma uključuju korišćenje njegove antibakterijske prirode za injekcioni koštani cement [177] i u radioterapiji [178].

Poslednjih godina povećan je broj istraživanja koja se bave uključivanjem stroncijuma u terapijske materijale koji se koriste kao medicinski implantati. Takođe je poznato da proizvodi rastvaranja mnogih takvih materijala podstiču rast nove kosti [179,180]. Eksperimentalna istraživanja [181,182] i modelovanja [183,184] bioaktivnog stakla koje sadrži stroncijum su pokazala da je efekat uključivanja stroncijuma na atomsku strukturu prilično mali, čak i za prilično velike koncentracije SrO ( $\leq 25\%$ ) [185]. S druge strane, uključivanje Sr smanjuje bioaktivnost kroz smanjenje sposobnosti formiranja apatita i zbog brzine rastvaranja ovih stakala [182].

Razvoj biostakala koja sadrže stroncijum je usmerena na ispitivanje i upoređivanje rizika od invazivne hiruške ugradnje implanta u odnosu na upotrebu lekova koji se oralno unose u organizam. Ova biostakla sa stroncijumom imaju lokalno dejstvo (na bolesnom mestu). Ona kontinuirano, tokom dužeg vremenskog perioda otpuštaju stroncijum. Biostakla sa stroncijumom mogu biti prevlake na implantima ili su celi implantati napravljeni od njih.

Zbog svega ovoga, ispituju se novi načini za lečenje defekata na kostima upotrebom biostakala sa stroncijumom. Različite studije [169,177,179] pokazuju da biomaterijali koji mogu kontinuirano da otpuštaju stroncijum na mestu defekta imaju značajno veći efekat na lečenje nego lekovi koji se unose oralno u organizam.

#### 2.4.2.2 Bioaktivna stakla sa lantanom

Lantan (La) pripada grupi lantanoida (15 elemenata od lantana do lutecijuma s atomskim brojevima od 57 do 71 u periodnom sistemu) i prisutan je u malim količinama u hrani i vodi za piće. Može se dodati staklu radi poboljšanja mehaničkih i hemijskih svojstava. Lantan-oksidi ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) je najčešće korišćeno jedinjenje lantana u fosfatnom staklu [186]. Dodavanje lantana fosfatnom staklu može povećati njegovu gustinu, indeks prelamanja i koeficijent toplotnog širenja. Lantan takođe doprinosi smanjenju viskoznosti stakla, što olakšava njegovu obradu [187].

Pokazano je da La ima hemijske sličnosti sa Ba, Sr i Ca. Ispitivana je mogućnost upotrebe lantan-karbonata umesto fosfatnih veziva na bazi kalcijuma za smanjenje kardiovaskularne kalcifikacije kod pacijenata sa insuficijencijom bubrega [188]. Stoga je praćenje akumulacije La u telu postalo važan aspekt za takve primene, budući da su kosti glavna mesta akumulacije [189], pored majčinog mleka [190] i moždanog tkiva [191].

Lantan je korišćen za modifikaciju svojstava silikatnih i fosfatnih bioaktivnih stakala (BS) [192–199]. Fosfatna stakla sa dodatkom  $\text{La}_2\text{O}_3$  su potapana u rastvor antibiotika ciprofloksacina pri čemu je ispitivano otpuštanje antibiotika u rastvor SBF-a, tokom različitih vremena. Ispitivanje je pokazalo da se antibiotik oslobađa tokom dužeg vremenskog perioda (više od 28 dana), nego što je to slučaj kod stakla bez dodatka  $\text{La}_2\text{O}_3$  [195]. Takođe, ovo istraživanje je pokazalo da povećanje sadržaja lantana u staklu smanjuje njegovu rastvorljivost. Uključivanje jona lantana u strukturu fosfatnih stakala poboljšava mehanička svojstva, smanjuje citotoksičnost limfoblasta C13895 [197] i olakšava formiranje sloja hidroksiapatita na površini bioaktivnog stakla (BS) nakon potapanja u SBF. Pored toga, Jodati (Jodati) i saradnici [200] su otkrili da BS sa dodatkom magnezijuma i lantana (1 mas.% La) imaju brojne prednosti za primenu u regeneraciji kostiju. Ova stakla pokazuju poboljšanu bioaktivnost, tj. imaju veći kapacitet obrazovanja apatita i veću kompatibilnost sa SAOS-2 ćelijama (humani osteosarkom).



### 3 EKSPERIMENTALNI DEO

#### 3.1 Plan eksperimentalnog rada

Predmet rada ove doktorske disertacije bio je dobijanje i karakterizacija polifosfatnih stakala sa dodatkom stroncijuma i lantana.

Eksperimentalni rad je podeljen na sledeće faze:

- sinteza i karakterizacija fosfatnih stakala
- sinterovanje prahova stakala i karakterizacija sinterovanih uzoraka
- ispitivanje hemijske postojanosti dobijenih uzoraka

Prva faza istraživanja obuhvatala je sintezu i karakterizaciju četiri fosfatna stakla. Oslobađanje stroncijuma iz fosfatnih stakala ima terapijski efekat na zarastanje kostiju, zbog toga su dva stakla dobijena uvođenjem SrO u osnovni sistem  $P_2O_5$ -CaO- $Na_2O$ - $TiO_2$ . Lantan se dodaje staklu radi poboljšanja mehaničkih i hemijskih svojstava, kao i poboljšanja bioaktivnosti, te su dva stakla dobijena uvođenjem  $La_2O_3$  u osnovni sistem  $P_2O_5$ -CaO- $Na_2O$ - $TiO_2$ . Karakterizacija stakala obuhvatala je ispitivanje fizičkih i strukturnih karakteristika stakala, kristalizacionih karakteristika i sinterabilnosti. Korišćene su metode: atomska apsorpciona spektroskopija (AAS), spektrofotometrija (SF), rendgenska difrakcija (XRD), metoda piknometra (određivanje gustine), infracrvena spektroskopija (FTIR), diferencijalno-skenirajuća kalorimetrija (DSC), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i termomikroskopska analiza (eng. „hot stage microscopy“, HSM).

Druga faza istraživanja obuhvatala je sinterovanje prahova fosfatnih stakala i ispitivanje uticaja temperature sinterovanja na strukturne karakteristike, poroznost, fazni sastav i tvrdoću sinterovanih uzoraka. Korišćene su metode XRD, FTIR, SEM.

Treća faza istraživanja obuhvatala je analizu hemijske postojanosti dobijenih uzoraka. Kao rastvarač korišćen je rastvor simulirane telesne tečnosti (eng. „simulated body fluid“, SBF). Masa uzoraka je merena na analitičkoj vagi pre i posle eksperimenta, pH vrednost rastvora određivana je pH metrom, a koncentracije elemenata u rastvoru određivane su metodama AAS i SF.

### 3.2 Sinteza fosfatnih stakala

Višekomponentna fosfatna stakla su dobijena zamenom  $P_2O_5$  u osnovnom staklu sastava  $47P_2O_5 \cdot 40CaO \cdot 10Na_2O \cdot 3TiO_2$  odgovarajućom količinom (1 mol.% ili 5 mol.%) SrO, odnosno  $La_2O_3$ . Sastavi stakala su dati u tabelama 6 i 7. Oznake su dodeljene uzorcima na osnovu količine (mol.%) stroncijum- i lantan-oksida u staklu.

**Tabela 6.** Nominalni sastav stakala sa dodatkom stroncijuma

Staklo	Sastav (mol.%)					$\Sigma$
	$P_2O_5$	CaO	$Na_2O$	$TiO_2$	SrO	
GSSr1	46	40	10	3	1	100
GSSr5	42	40	10	3	5	100

**Tabela 7.** Nominalni sastav stakala sa dodatkom lantana

Staklo	Sastav (mol.%)					$\Sigma$
	$P_2O_5$	CaO	$Na_2O$	$TiO_2$	$La_2O_3$	
GSLa1	46	40	10	3	1	100
GSLa5	42	40	10	3	5	100

Staklarske mešavine su pripremljene od:  $(NH_4)_2HPO_4$  (pro analysis - Sigma Aldrich),  $Na_2CO_3$  (pro analysis - Sigma Aldrich),  $CaCO_3$  (pro analysis - Carlo Erba),  $La_2(CO_3)_3$  (pro analysis - Fluka),  $SrCO_3$  (pro analysis - Carlo Erba) i  $TiO_2$  (pro analysis - Merck).

Sve sirovine su prethodno sušene u laboratorijskoj sušnici Binder FP 115 na temperaturi 105°C u toku 1 h, a homogenizacija staklarske mešavine izvedena je u ahatnom avanu.

Tokom topljenja staklarske mešavine amonijum-hidrogenfosfat isparava. Na osnovu teorijske mase stakla i mase dobijenog stakla određen je gubitak tokom topljenja, te je masa  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  uvećana za 15%.

U cilju smanjenja gubitaka usled penjenja rastopa, homogenizovane staklarske mešavine u platinskom lončiću termički su tretirane pre topljenja u peći Nabertherm G-100/9 prema toplotnom režimu datom u tabeli 8.

**Tabela 8.** Režim toplotne obrade staklarskih mešavina

Temperatura (°C)	Vreme (min)
20-120	120
120	120
120-160	180
160	120
160-190	120
190	180

Topljenje staklarskih mešavina je izvedeno u peći Carbolite BLF 17/3 (slika 13) pri kontrolisanom režimu topljenja (1250°C tokom 0,5 h). Za sva stakla primenjen je isti režim topljenja prikazan u tabeli 9.



**Slika 13.** Peć Carbolite BLF 17/3.

**Tabela 9.** Režim topljenja staklarskih mešavina

Temperatura (°C)	Brzina zagrevanja (°C min <sup>-1</sup> )	Vreme (min)
20-500	10	48
500-700	5	40
700-900	2	100
900	-	30
900-1100	2	100
1100-1250	1	150
1250	-	30

Predloženi režim topljenja, odnosno sporo zagrevanje staklarskih mešavina 700–900 °C (2 °C min<sup>-1</sup>), kao i zagrevanje rastopa na 900 °C tokom 30 min trebalo bi da smanji gubitke tokom topljenja.

Nakon topljenja rastopi su izliveni na čeličnu ploču i ostavljeni da se ohlade na vazduhu.

Mlevenjem stakala dobijeni su prahovi koji su prosejani kroz standardna sita do granulacije manje od 0,048 mm. Prahovi su nakon toga čuvani u eksikatoru.

### 3.3 Karakterizacija fosfatnih stakala

Za potvrdu amorfности dobijenih uzoraka je korišćen automatizovani difraktometar Philips PW-1710 koji koristi Cu cev koja radi pri naponu 40 kV i struji 32 mA. Instrument je opremljen grafitnim monohromatorom i ksenonskim proporcionalnim brojačem. Podaci o difrakciji su prikupljeni sa korakom skeniranja od 1 s pod  $2\theta$  Braggovim uglom od 5 ° do 70 °.

U okviru karakterizacije stakala urađena je hemijska i strukturna analiza, određene su kristalizacione karakteristike, sinterabilnost i hemijska postojanost fosfatnih stakala u rastvoru SBF-a.

#### 3.3.1 Hemijska analiza stakala

Uzorak stakla je rastvoren fluorovodoničnom kiselinom i hemijski sastav stakala je određen atomskom apsorpcionom spektroskopijom AAS (Ca, Na, Ti, Sr, La) korišćenjem spektrometra PERKIN ELMER AAnalyst 300 pri sledećim uslovima:

$\lambda_{Ca}$  – 422,7 nm; N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> AES

$\lambda_{Na}$  – 589,0 nm; vazduh-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> AES

$\lambda_{Ti}$  – 336,1 nm; vazduh-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> AES

$\lambda_{Sr}$  – 460,7 nm; N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> AES

$\lambda_{La}$  – 333,7 nm; vazduh-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> AES

Merna nesigurnost AAS metode iznosi 0,90%.

Sadržaj fosfora u staklima i u rastvorima nakon ispitivanja postojanosti stakla u SBF-u određen je spektrofotometrijski molibdatnim postupkom ( $\lambda_P$  – 460,0 nm) na spektrofotometru SPEKOL Analytik JENA UV/VIS 1300, merne nesigurnosti 1,16%.

### 3.3.2 Strukturne karakteristike stakala

Za određivanje gustine uzoraka ( $\rho$ ) korišćena je metoda piknometra. Na osnovu dobijenih rezultata izračunate su molarna zapremina  $V_m$ , molarna zapremina kiseonika  $V_o$  i gustina pakovanja kiseonika (GPK), pomoću sledećih jednačina [201]:

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (26)$$

$$V_o = V_m \times \frac{1}{n_o} \quad (27)$$

$$GPK = 1000 \times \frac{\rho}{M} \times n_o \quad (28)$$

gde je  $M$  molarna masa stakla, a  $n_o$  broj kiseonika po jedinici formule.

Greška pri merenju metodom piknometra je  $\pm 0,01$ .

Za određivanje strukturnih karakteristika uzoraka stakla korišćena je metoda infracrvene spektroskopske analize. Uzorak stakla je sprušen i pomešan sa KBr, u količini 1% stakla i 99% KBr. Od ove mešavine napravljene su pilule, a analize su urađene u rasponu talasnih brojeva od  $400 \text{ cm}^{-1}$  do  $2000 \text{ cm}^{-1}$  na aparatu PERKIN ELMER 2000.

### 3.3.3 Kristalizacione karakteristike stakala

Za određivanje karakterističnih temperatura stakala ( $T_g$  – temperatura transformacije;  $T_x$  – temperatura početka kristalizacije;  $T_p$  – temperatura maksimalne kristalizacije;  $T_m$  – temperatura topljenja), kao i entalpije kristalizacije  $\Delta H_c$  i topljenja  $\Delta H_m$  korišćena je DSC metoda. DSC analiza (uzorka granulacije  $< 0,048 \text{ mm}$ , mase  $10 \text{ mg}$ ) je odrađena u temperaturnom opsegu  $20$ – $820 \text{ }^\circ\text{C}$  pri brzini zagrevanja od  $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Kristalizacione karakteristike stakala ispitivane su pri izotermnim i neizotermnim uslovima.

Izotemska ispitivanja kristalizacije izvedena su na komadima stakla u električnoj peći Carbolite CWF 13/13 sa automatskom regulacijom i tačnošću merenja temperature  $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Uzorci su zagrevani na temperaturi maksimalne kristalizacije (temperatura maksimuma kristalizacionog pika određena DSC analizom) tokom  $1 \text{ h}$ . Brzina zagrevanja do temperature kristalizacije iznosila je  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Prisutne

kristalne faze nakon zagrevanja komada stakla određene su XRD metodom korišćenjem JCPDS kartica. U cilju određivanja mehanizma kristalizacije mikrostruktura komada stakla nakon zagrevanja na temperaturi kristalizacije ispitivana je pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa MIRA 3 TESCAN. Uzorci su napareni zlatom u uređaju Leica SCD005.

Kinetika kristalizacije stakala ispitivana je u neizotermnim uslovima pri brzinama zagrevanja: 5, 10, 12,5 i 15 °C·min<sup>-1</sup> do 700 °C. Sva ispitivanja kristalizacije stakala pri neizotermnim uslovima izvedena su na uređaju DTA-SDT K600 TGA/DSC/TA Instruments, korišćenjem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praha kao referentnog materijala.

### 3.3.4 Sinterabilnost prahova stakala

Ponašanje prahova stakala pri sinterovanju je ispitivano pomoću termomikroskopa HSM – 1400 Misura, Expert System Solutions. Prahovi stakala (granulacije <0,048 mm, mase 100 mg) su presovani u cilindre i zagrevani u HSM brzinom zagrevanja 10 °C·min<sup>-1</sup>. Praćene su promene oblika silueta uzoraka tokom zagrevanja i izračunate površine uzoraka na različitim temperaturama. Skupljanje uzoraka je izračunato kao odnos  $A_T/A_0$ , gde je  $A_0$  početna površina, a  $A_T$  površina na temperaturi  $T$ . Krive skupljanja (sinterovanja) date su kao zavisnost skupljanja od temperature.

Na osnovu temperatura karakterističnih oblika silueta pri zagrevanju i njima odgovarajućim viskoznošćima postavljene su krive viskoznošći rastopa stakla.

### 3.3.5 Postojanost stakala u rastvoru SBF-a

Ispitivanja postojanosti prahova stakala u rastvoru SBF-a urađena su pri stacionarnim uslovima na temperaturi 37 °C.

Postojanost prahova stakala u SBF-u je praćena promenom: mase stakla, pH vrednosti rastvora u kontaktu sa staklom, kao i koncentracije elemenata u rastvorima nakon različitih vremena kontakta.

SBF je dobijena rastvaranjem reagenasa u 1 dm<sup>3</sup> dejonizovane 4D vode. Redosled dodavanja i količine reagenasa prikazani su u tabeli 10 [202]. Sve hemikalije su prethodno sušene na 50 °C tokom 2 h. Hemikalije su izmerene na analitičkoj vagi sa tačnošću ±10<sup>-4</sup> g. pH vrednost rastvora 7,40 podešena je 1 M HCl (aq), na temperaturi 37 °C. Ovako dobijen rastvor je čuvan na temperaturi 6 °C.

**Tabela 10.** Reagensi za pripremanje SBF-a

Reagens	Masa (g)	Koncentracija (mmol·dm <sup>-3</sup> )
NaCl	7,996	136,8
NaHCO <sub>3</sub>	0,350	4,2
KCl	0,224	3,0
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,228	1,0
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,305	1,5
CaCl <sub>2</sub>	0,278	2,5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,071	0,5
(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	6,057	5,0

Plastične posude sa prahovima stakala (granulacije <0,048 mm, mase 1,0 g) i 50 ml SBF-a su u vodenom kupatilu temperirane na 37 °C tokom različitih vremena kontakta: 1, 2, 5, 17,5, 20, 24, 48, 168, 334 i 504 h. Nakon vremena predviđenog za praćenje procesa rastvaranja, sadržaj boca je filtriran i stakleni prah je odvojen od rastvora. Određena je pH vrednost, kao i koncentracija elemenata u rastvoru. Filter papiri sa staklenim prahom osušeni su do konstantne mase na  $T = 105\text{ °C}$ , izmereni na analitičkoj vagi, te je tako određena promena mase stakla.

Primenom pH metra Consort C830P određene su pH vrednosti rastvora, sva merenja su izvedena na 25 °C. Za kalibraciju instrumenta korišćeni su standardi FLUKA: buffer-solution pH = 4,0 (33643) i buffer-solution pH = 7,0 (73208).

Hemijski sastav dobijenih rastvora, određen je metodom atomske apsorpcione spektroskopije AAS (Ca, Na, Ti, Sr) i spektrofotometrijskom metodom (P) pri istim uslovima i na istim uređajima koji su korišćeni i za hemijsku analizu stakala. Koncentracije elemenata u rastvorima su određene iz razlike koncentracije elemenata u rastvorima nakon izvođenja eksperimenata postojanosti stakala i početnih koncentracija elemenata u rastvoru SBF-a.



### 3.4 Sinterovanje prahova stakala

Pilule ( $\varnothing$  10 mm) su dobijene hladnim uniaksijalnim presovanjem praha stakla (granulacije  $<0,048$  mm, mase 1 g) u laboratorijskoj hidrauličnoj presi Manfredi C 95 pri pritisku 30 MPa. Temperature sinterovanja su izabrane na osnovu rezultata uporedne HSM i DSC analize: temperature maksimalnog skupljanja i temperature maksimalne kristalizacije. Brzina zagrevanja, u oba slučaja, do izabrane temperature sinterovanja je bila  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , dok je vreme sinterovanja bilo 3 sata. Uzorci su hlađeni u peći do sobne temperature i korišćeni za određivanje poroznosti, mikrotvrdoće, prisutnih kristalnih faza, mikrostrukture i postojanosti sinterovanih uzoraka u SBF-u.

### 3.5 Karakterizacija sinterovanih uzoraka

Identifikacija kristalnih faza nastalih tokom sinterovanja praha stakla je određena XRD analizom na istom uređaju i pri istim uslovima kao i pri XRD analizi stakala.

#### 3.5.1 Strukturne karakteristike sinterovanih uzoraka

Za određivanje strukturnih karakteristika sinterovanih uzoraka korišćena je metoda infracrvene spektroskopske analize na istom uređaju i pri istim uslovima kao i pri FTIR analizi stakala. Analize su urađene u rasponu talasnih brojeva od  $400\text{ cm}^{-1}$  do  $2000\text{ cm}^{-1}$ .

Prividna poroznost uzoraka određena je prema standardu za određivanje gustine i prividne poroznosti [203]. Prividna poroznost uzoraka staklo-keramike određena je metodom istiskivanja tečnosti prema jednačini:

$$\varphi = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100 \quad (29)$$

gde  $\varphi$  predstavlja prividnu poroznost,  $m_1$  je masa sinterovanog uzorka osušenog do konstantne mase na  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $m_2$  je masa uzorka suspendovanog u destilovanoj vodi, a  $m_3$  je masa uzorka kivanog u ključaloj destilovanoj vodi tokom 3 h i obrisanog da bi se uklonile kapljice vode sa površine uzorka. Kuvanju uzorka se pristupa da bi se istisnuli svi prisutni gasovi iz otvorenih pora uzorka.

Tvrdoća poliranih sinterovanih uzoraka je određena na uređaju Buehler Micromet Microindentation Hardness Tester - Micromet 5101 pri opterećenju 300 gf (2,94 N) i vremenu primene opterećenja 15 s. Urađena je serija od pet merenja. Vrednosti tvrdoće uzoraka izračunate su na osnovu jednačine:

$$H_V = \frac{2G \sin\left(\frac{\phi}{2}\right)}{X^2} \quad (30)$$

gde je  $H_V$  tvrdoća po Vickersu,  $G$  je korišćeno opterećenje (kg),  $X$  predstavlja odnos između dužina dijagonala otiska ( $d_1/d_2$ ), a  $\phi$  je ugao između naspramnih stranica piramide ( $136^\circ$ ).

Mikrostruktura sinterovanih uzoraka ispitivana je pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa.

### 3.5.2 Postojanost sinterovanih uzorka u rastvoru SBF-a

Postojanost sinterovanih uzoraka u rastvoru SBF-a na temperaturi  $37^\circ\text{C}$  je ispitivana tako što su sinterovani uzorci rastvarani u 50 ml SBF-a tokom različitih vremena (24, 168, 336 i 504 h).

Uzorci su osušeni i izmereni na analitičkoj vagi i određena je promena mase tokom rastvaranja u SBF-u.

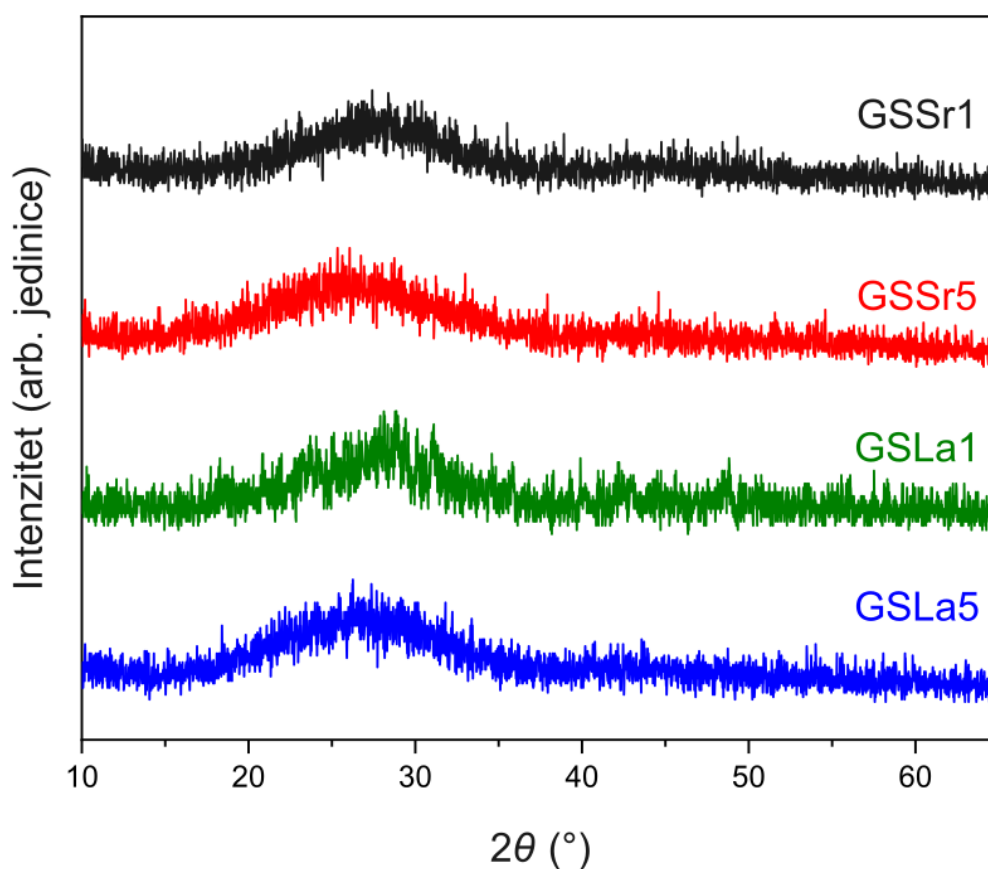
Određivanje pH vrednosti i koncentracija elemenata u rastvoru nakon ispitivanja postojanosti sinterovanih uzoraka u rastvoru SBF-a je izvedeno pri istim uslovima i na istim uređajima kao i pri određivanju pH vrednosti i koncentracija elemenata u rastvoru nakon ispitivanja postojanosti stakala u rastvoru SBF-a.

## 4 REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1 Rezultati karakterizacije stakala

Hlađenjem na vazduhu rastopa izlivenih na čeličnu ploču dobijena su providna, bezbojna i homogena stakla, bez vidljivih zaostalih mehurića gasa. Dobijanje stakala hlađenjem na vazduhu ukazuje da stakla imaju zadovoljavajuću sklonost ka staklastom očvršćavanju.

Na slici 14 dati su difraktogrami dobijenih uzoraka, koji su potvrdili amorfnost uzoraka, na njima se uočava karakteristični amorfni breg u  $2\theta$  oblasti 15-40.



Slika 14. Difraktogrami staklenih uzoraka.

#### 4.1.1 Hemijske analize

Hemijski sastavi fosfatnih stakala sa stroncijumom dati su u tabeli 11, a u tabeli 12 dat je sastav fosfatnih stakala sa lantanom. Na osnovu rezultata hemijske analize stakala (tabele 11 i 12) može se zaključiti da su izabrani optimalni uslovi sinteze

stakala, s obzirom da su razlike nominalnih (tabele 6 i 7) i analiziranih sastava stakala u granicama eksperimentalne greške.

**Tabela 11.** Hemijski sastav stakala sa dodatkom stroncijuma

Staklo	Udeo	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SrO
GSSr1	mol.%	46,7	39,8	10,1	2,5	0,9
	mas.%	67,07±1,07	23,04±0,21	6,39±0,06	2,46±0,02	1,06±0,01
GSSr5	mol.%	42,7	39,6	9,9	3,1	4,7
	mas.%	62,21±0,99	23,41±0,21	6,47±0,06	2,50±0,02	5,41±0,05

**Tabela 12.** Hemijski sastav stakala sa dodatkom lantana

Staklo	Udeo	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
GSLa1	mol.%	46,6	39,5	9,8	3,0	1,1
	mas.%	65,56±1,05	22,53±0,20	6,23±0,06	2,41±0,02	3,27±0,03
GSLa5	mol.%	42,8	40,3	9,7	2,8	4,4
	mas.%	55,74±0,89	20,98±0,19	5,79±0,05	2,24±0,02	15,23±0,14

#### 4.1.2 Strukturne karakteristike stakala

Na osnovu rezultata hemijske analize, prikazanih u tabelama 11 i 12, izračunati su [O]/[P]. Za stakla GSSr1 i GSSr5 [O]/[P] je 3,12 i 3,22, a za stakla GSLa1 i GSLa5 je 3,15 i 3,34, odnosno stakla pripadaju grupi polifosfatnih stakala ( $3 < [O]/[P] > 3,5$ ).

Strukturu polifosfatnih stakala čine fosfatni lanci Q<sup>2</sup> tetraedara sa dva vezujuća atoma kiseonika, a na krajevima lanca nalaze se Q<sup>1</sup> tetraedri sa jednim vezujućim kiseonikom. Ukoliko se sastav stakla izrazi na sledeći način  $z\text{Me}_{2/\nu}\text{O}\cdot(1-z)\text{P}_2\text{O}_5$  (Me - oksidi modifikatora mreže,  $\nu$  - valenca atoma Me, z - molski udeo modifikatora mreže u staklu), može se, na osnovu jednačina (5) i (6) za polifosfatna stakla sa molskim udelima  $0,5 < z < 0,67$ , izračunati udeo tetraedara Q<sup>1</sup> i Q<sup>2</sup> u strukturi i prosečna dužina fosfatnih lanaca. Za stakla GSSr1 i GSSr5 je  $[\text{Me}_{2/\nu}\text{O}] = [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{CaO}] + [\text{SrO}] + [\text{TiO}_2]$ , a sastavi GSSr1 i GSSr5 stakala su:  $0,54\text{Me}_{2/\nu}\text{O}\cdot 0,46\text{P}_2\text{O}_5$  i  $0,58\text{Me}_{2/\nu}\text{O}\cdot 0,42\text{P}_2\text{O}_5$ , redom. Udeli tetraedara za staklo GSSr1

su  $y(Q^1) = 0,174$  i  $y(Q^2) = 0,826$  za staklo GSSr1, a za staklo GSSr5 su  $y(Q^1) = 0,381$  i  $y(Q^2) = 0,619$ . Prosečna dužina fosfatnih lanaca je [56]:

$$n_{av} = 2(1 - z)(2z - 1) \quad (31)$$

i za staklo GSSr1 iznosi 11,5, dok za staklo GSSr5 ova vrednost iznosi 5,25. Strukturu stakla GSSr1 čine fosfatni lanci 11 tetraedra, od kojih 9 imaju dva vezujuća kiseonika, a na krajevima lanca se nalaze dva tetraedra sa jednim vezujućim kiseonikom. Struktura stakla GSSr5 sastoji se od fosfatnih lanaca od 5 tetraedara, od kojih 3 imaju dva vezujuća kiseonika i dva tetraedra na krajevima lanca sa jednim vezujućim kiseonikom. Joni modifikatori su smešteni u šupljinama između isprepletanih fosfatnih lanaca. Teorijska povezanost mreže ( $NC_{theo}$ ) predstavlja broj vezujućih atoma kiseonika po elementu graditelja mreže [226]. Za GSSr1 ova vrednost iznosi 1,76, a za GSSr5 1,55. Povećanjem sadržaja stroncijuma u staklu smanjuje se dužina fosfatnih lanaca i povezanost mreže.

Za stakla sa dodatkom  $La_2O_3$  je  $[Me_{2/v}O] = [Na_2O] + [CaO] + [TiO_2] + [La_2O_3]$ , a sastavi GSLa1 i GSLa5 su:  $0,54Me_{2/v}O \cdot 0,46P_2O_5$  i  $0,58Me_{2/v}O \cdot 0,42P_2O_5$ , redom. Udeli tetraedara  $Q^1$  i  $Q^2$  za staklo GSLa1  $y(Q^1) = 0,174$  i  $y(Q^2) = 0,826$ , a za staklo GSLa5  $y(Q^1) = 0,381$  i  $y(Q^2) = 0,619$ . Prosečna dužina fosfatnih lanaca za GSLa1 iznosi 11,5, odnosno ima strukturu kao GSSr1 staklo, koje se sastoji od fosfatnih lanaca od 11 tetraedra (9 tetraedara sa dva vezujuća kiseonika i 2 tetraedra sa jednim vezujućim kiseonikom). Za staklo GSLa5 prosečna dužina fosfatnih lanaca iznosi 5,25, struktura stakla sastoji od fosfatnih lanaca 5 tetraedara (3 sa dva vezujuća kiseonika i 2 tetraedra na krajevima lanaca sa jednim vezujućim kiseonikom). Vrednost teorijske povezanosti mreže za GSLa1 staklo iznosi 1,72, a za GSLa5 1,31.

Gustine ( $\rho$ ), molarne zapremine ( $V_m$ ), molarne zapremine kiseonika ( $V_o$ ) i gustine pakovanja kiseonika ( $GPK$ ), izračunate prema jednačinama 26–28 su prikazane u tabeli 13.

**Tabela 13.** Gustina,  $\rho$ , molarna zapremina,  $V_m$ , molarna zapremina kiseonika,  $V_o$ , gustina pakovanja kiseonika,  $GPK$ , i  $[O]/[P]$  ispitivanih stakala

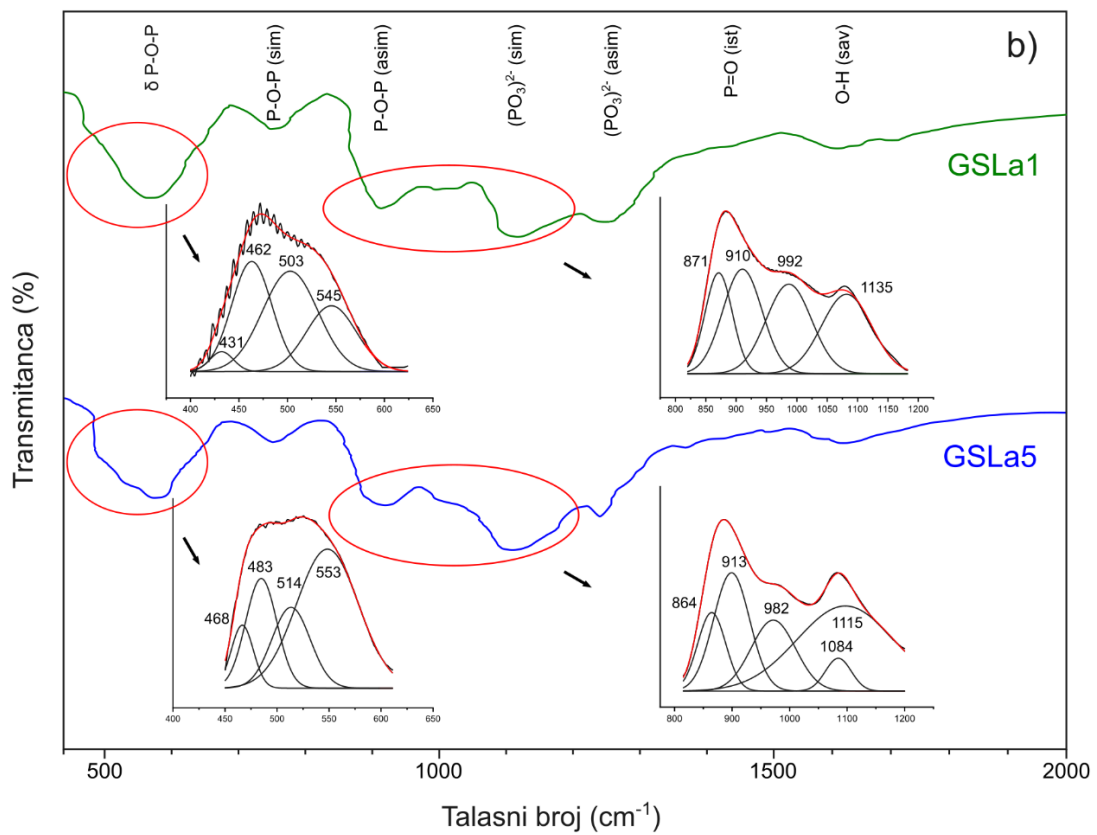
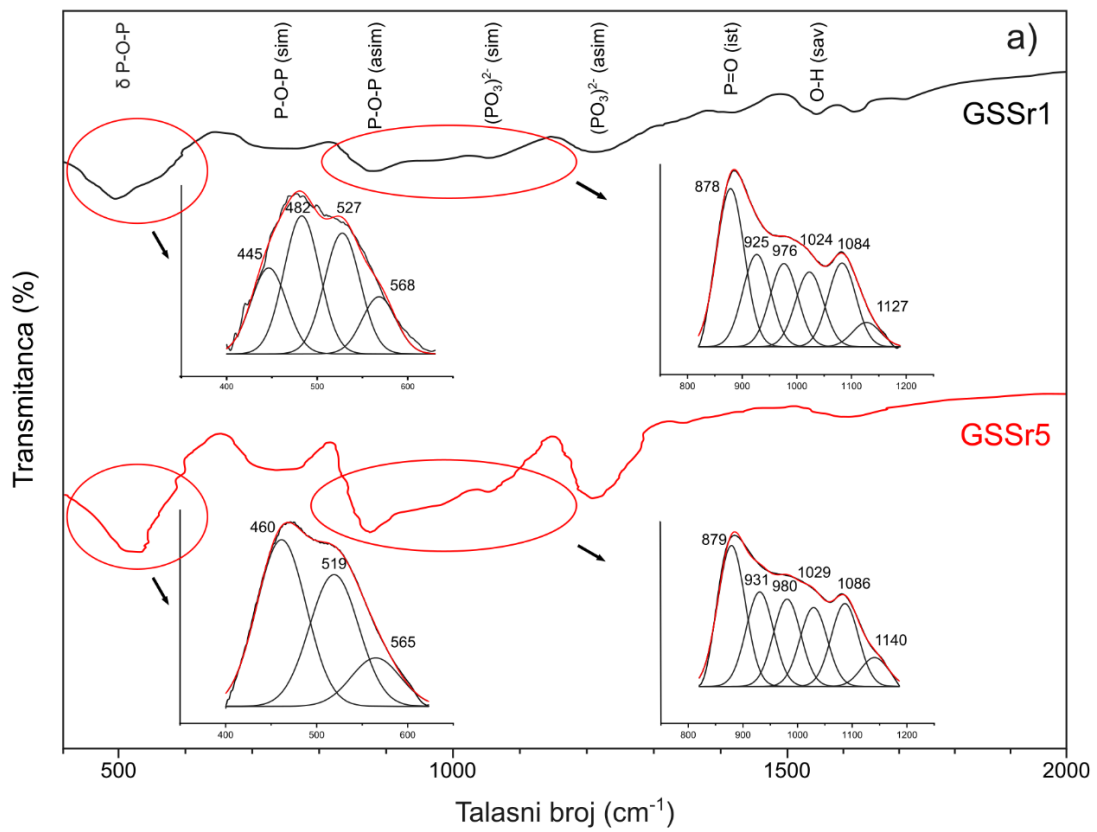
Staklo	$\rho$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$V_m$ ( $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$V_o$ ( $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$GPK$ ( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	$[O]/[P]$
GSSr1	2,58	37,73	13,15	76,06	3,12
GSSr5	2,74	34,97	12,90	77,49	3,15
GSLa1	2,67	37,29	12,90	77,50	3,23
GSLa5	2,85	37,52	13,35	74,89	3,34

Gustine polifosfatnih stakala zavise od dužine fosfatnih lanaca, ali i od vrste oksida modifikatora. Pri većem sadržaju SrO ili  $\text{La}_2\text{O}_3$  dužina fosfatnih lanaca je manja, odnosno struktura je kompaktnija, te je i gustina stakala sa 5 mol.% SrO ili 5 mol.%  $\text{La}_2\text{O}_3$  veća. Gustine stakala sa dodatkom  $\text{La}_2\text{O}_3$  veće su od gustina odgovarajućih stakala sa dodatkom SrO.

Bolji pokazatelj promena u strukturi usled dodatka SrO, odnosno  $\text{La}_2\text{O}_3$  su molarna zapremina, molarna zapremina kiseonika i gustina pakovanja kiseonika ispitivanih stakala. Za stakla sa dodatkom SrO, molarna zapremina se smanjuje sa povećanjem sadržaja SrO ( $37,73 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  za GSSr1 i  $34,97 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  za GSSr5) što je i očekivano da sa porastom gustine opada molarna zapremina. Kod ovih stakala molarna zapremina kiseonika se smanjuje sa povećanjem sadržaja SrO i očekivano raste gustina pakovanja kiseonika.

Za stakla sa dodatkom  $\text{La}_2\text{O}_3$  molarna zapremina stakla raste sa povećanjem gustine ( $37,29 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  za GSLa1 i  $37,52 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  za GSLa5). Kod ovih stakala povećanjem sadržaja  $\text{La}_2\text{O}_3$  povećava se sadržaj kiseonika i očekivano raste ukupna molarna masa stakla, što dovodi do porasta molarne zapremine. U ovom slučaju veći uticaj na molarnu zapreminu ima porast molarne mase stakla nego promena gustine stakla. Molarna zapremina kiseonika se menja suprotno gustini pakovanja kiseonika za sve uzorke.

Karakteristični FTIR spektri za stakla u oblasti od  $400 \text{ cm}^{-1}$  do  $2000 \text{ cm}^{-1}$  prikazani su na slici 15. Na spektrima se uočavaju široke trake karakteristične za amorfnu strukturu. Na istoj slici su prikazani i primeri dekonvolucije za pikove u oblastima  $400\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$  i  $800\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$  na osnovu literaturnih podataka za različite staklaste i kristalne fosfate [204–206] (na FTIR spektrima ove oblasti su zaokružene crvenom bojom). Položaji karakterističnih traka nakon dekonvolucije za sva stakla navedeni su u tabeli 14.



Slika 15. FTIR spektri: a) GSSr1 i GSSr5 stakala, b) GSLa1 i GSLa5 stakala.

**Tabela 14.** Položaji karakterističnih traka nakon procesa dekonvolucije

Vrsta traka	Talasni broj (cm <sup>-1</sup> )			
	GSSr1	GSSr5	GSLa1	GSLa5
$\delta$ (P-O-P)	527	519	545	553
P-O-P (sim)	723	708	740	741
P-O-P (asim)	878	879	910	913
(PO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> (sim)	976	980	992	982
(PO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> (asim)	1127	1140	1135	1115
P=O (ist)	1252	1255	1256	1245
O-H (sav)	1638	1640	1636	1637

Trake koje odgovaraju talasnim brojevima 527, 519, 545 i 553 cm<sup>-1</sup> u spektrima GSSr1, GSSr5, GSLa1 i GSLa5, pripisane su vibracijama istezanja i deformacije P-O-P. Trake na 723, 708, 740 i 741 cm<sup>-1</sup> mogu se pripisati P-O-P simetričnoj vibraciji istezanja vezujućih atoma kiseonika, karakterističnoj za strukturu fosfatnog stakla.

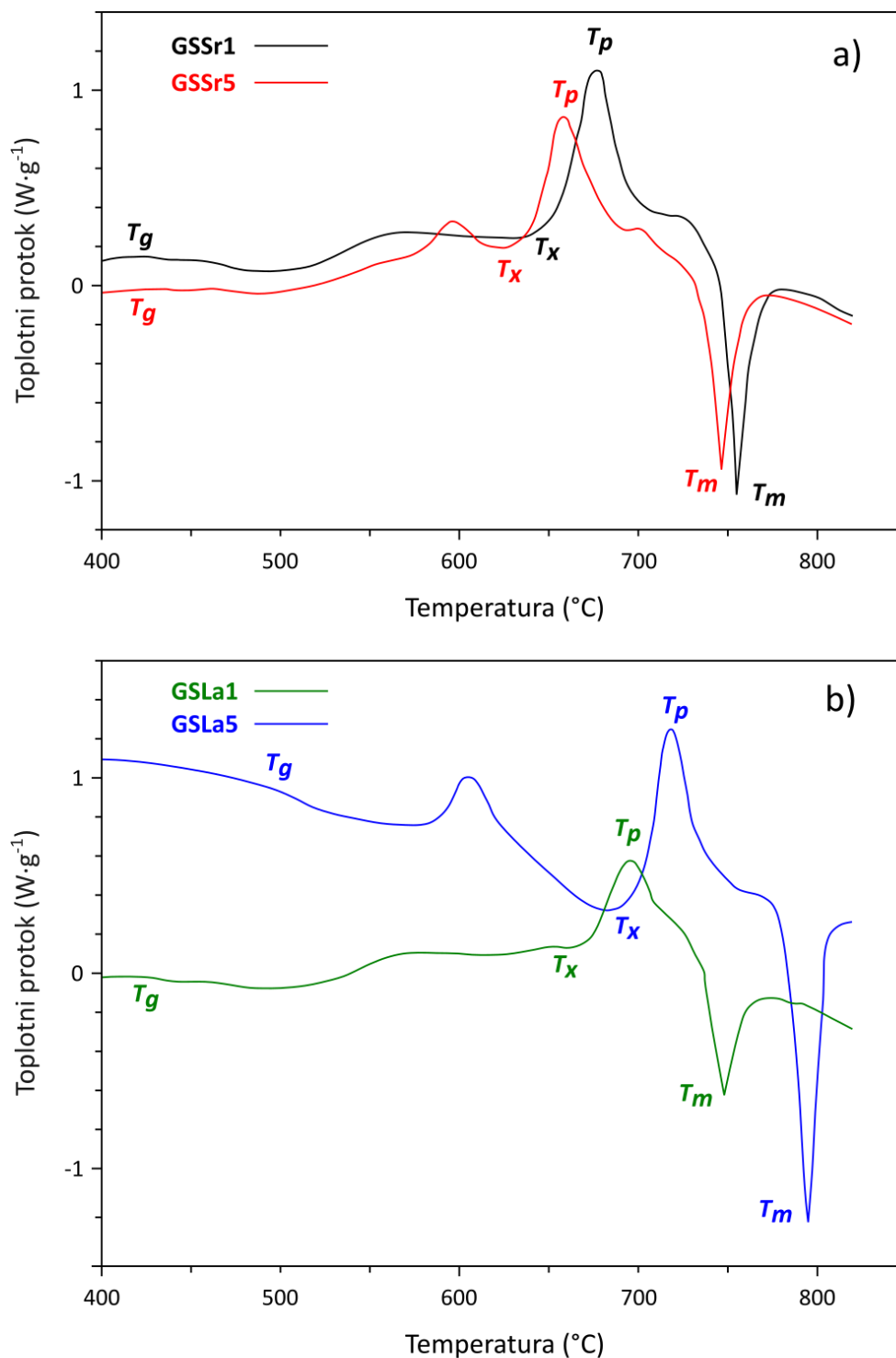
Trake na 878, 879, 910 i 913 cm<sup>-1</sup> povezane su sa P-O-P asimetričnim vibracijama istezanja vezujućeg kiseonika u metafosfatnoj konfiguraciji (Q<sup>2</sup>). Položaji ovih traka za stakla sa lantanom su na većim talasnim brojevima. Najverovatnije do pomeranja traka ka većim talasnim brojevima dolazi zbog veće jačine polja La<sup>3+</sup> (0,52 Å<sup>-2</sup>) u odnosu na Sr<sup>2+</sup> (0,32 Å<sup>-2</sup>), što utiče ne samo na nevezujući kiseonik, već i na P-O-P vezu unutar fosfatne mreže.

S druge strane, trake na 976, 980, 992 i 982 cm<sup>-1</sup> pripisuju se simetričnim vibracijama istezanja dva nevezujuća kiseonika u (PO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>, dok su trake prikazane na 1127, 1140, 1135 i 1115 cm<sup>-1</sup>, karakteristične za asimetrične vibracije istezanja nevezujućeg kiseonika u Q<sup>1</sup> jedinicama.



### 4.1.3 Kristalizacione karakteristike stakala

DSC analiza stakala (slika 16) je korišćena za određivanje karakterističnih temperatura: temperature transformacije ( $T_g$ ), temperature početka kristalizacije ( $T_x$ ), temperature kristalizacionog pika ( $T_p$ ) i temperature topljenja stakla ( $T_m$ ), koje su date u tabeli 15.



**Slika 16.** DSC krive stakala: a) GSSr1 i GSSr5, b) GSLa1 i GSLa5.

U tabeli 15 su takođe date redukovana temperatura transformacije ( $T_{rg}=T_g/T_m$ ), entalpija kristalizacije ( $\Delta H_c$ ) i entalpija topljenja ( $\Delta H_m$ ).

**Tabela 15.** Vrednosti karakterističnih temperatura stakala dobijene DSC analizom, kao i entalpije kristalizacije i entalpije topljenja

Staklo	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_{rg}$	$\Delta H_c$ (J·g <sup>-1</sup> )	$\Delta H_m$ (J·g <sup>-1</sup> )
GSSr1	421	635	675	719	0,59	151,4	152,8
GSSr5	425	625	660	694	0,61	115,7	119,7
GSLa1	430	650	695	730	0,59	77,8	91,7
GSLa5	480	700	720	770	0,62	181,4	190,3

DSC analiza, slika 16, je pokazala da vrednosti  $\Delta H_c$ ,  $\Delta H_m$  i karakterističnih temperatura opadaju sa povećanjem sadržaja SrO, osim za  $T_g$  gde je primećeno blago povećanje. Uticaj povećanja sadržaja La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na  $\Delta H_c$ ,  $\Delta H_m$  i na karakteristične temperature je izraženiji i dovodi do porasta ovih vrednosti. Lantan gradi jaču vezu sa kiseonikom u staklu, što dovodi do povećanja temperature transformacije, kristalizacije i topljenja. Uzimajući u obzir veću jačinu polja La<sup>3+</sup> (0,52 Å<sup>-2</sup>) u odnosu na jačinu polja Sr<sup>2+</sup> (0,32 Å<sup>-2</sup>) povećanje temperature transformacija stakla sa lantanom u odnosu na stakla sa stroncijumom je očekivano [230].

Mehanizam kristalizacije stakla se može predvideti na osnovu vrednosti redukovane temperature transformacije. Za slučaj kada je  $T_{rg} > 0,58$  dominantna je površinska kristalizacija [231]. Na osnovu vrednosti  $T_{rg}$  datih u tabeli 15 može se očekivati da sva stakla površinski kristališu.

Stabilnost stakla prema kristalizaciji može se proceniti na osnovu vrednosti različitih kriterijuma, neki od njih su:

Hrubi kriterijum,  $K_H$  [207,208]

$$K_H = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x} \quad (32)$$

Vajnberg kriterijum,  $K_W$  [18]

$$K_W = \frac{T_p - T_g}{T_m} \quad (33)$$

Lu i Liu kriterijum,  $K_{LL}$  [209]

$$K_{LL} = \frac{T_p}{T_g + T_m} \quad (34)$$

Parametri stabilnosti prema navedenim kriterijumima izračunati korišćenjem podataka DSC analize dati su u tabeli 16.

**Tabela 16.** Parametri stabilnosti ispitivanih stakala

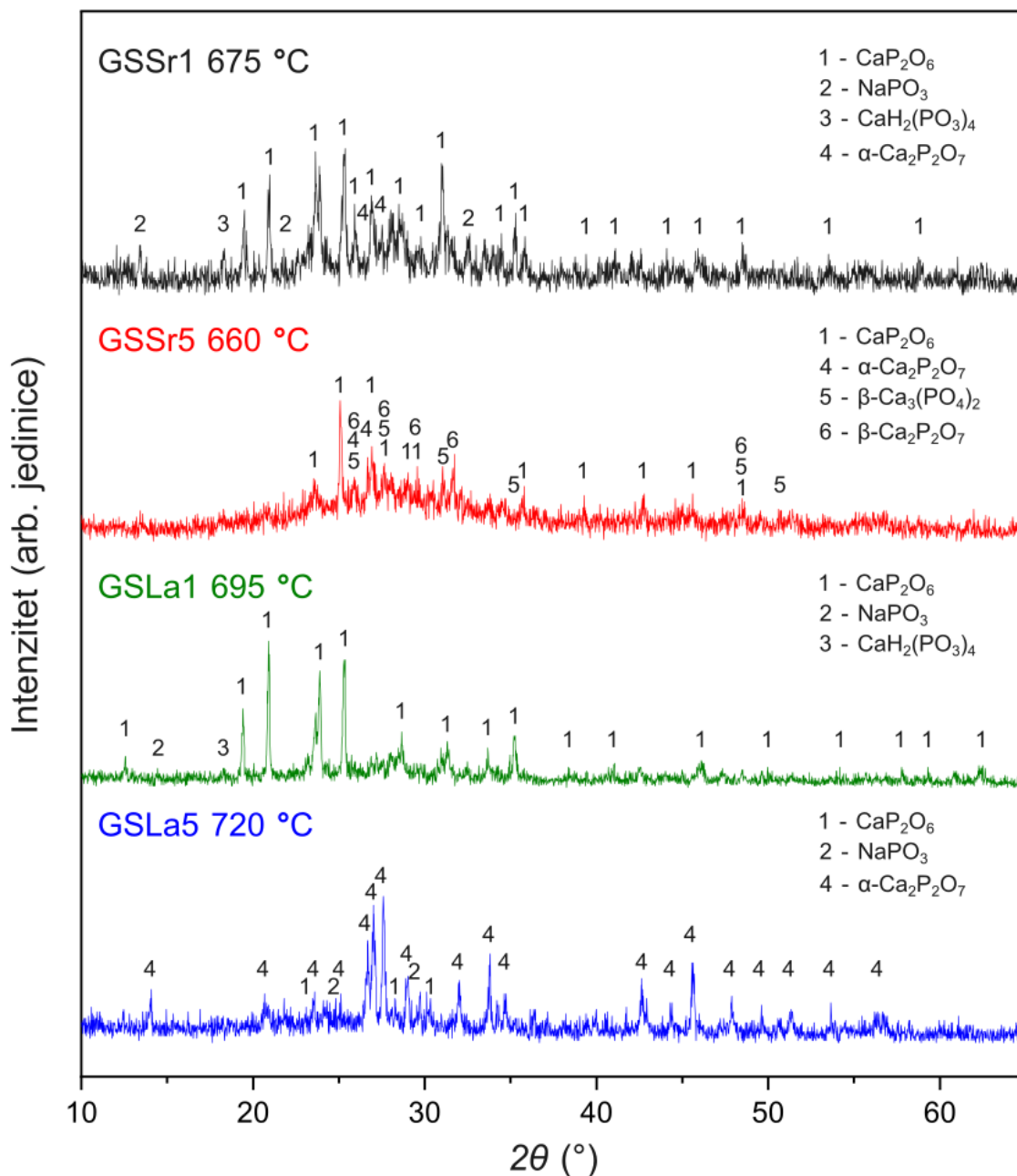
Staklo	$K_H$	$K_W$	$K_{LL}$
GSSr1	2,53	0,35	0,59
GSSr5	2,89	0,34	0,59
GSLa1	2,91	0,36	0,60
GSLa5	3,14	0,31	0,58

Prema različitim istraživanjima [235,236], veće vrednosti parametara  $K_H$ ,  $K_W$  i  $K_{LL}$  za određeno staklo, ukazuju na veću stabilnost stakla prema kristalizaciji pri zagrevanju, odnosno manju tendenciju ka kristalizaciji.

Povećanjem sadržaja stroncijum- i lantan-oksida povećava se stabilnost stakla, odnosno smanjuje tendencija ka kristalizaciji.

Kristalizacija stakala je proučavana pri izotermnim uslovima korišćenjem komada stakla i neizotermnim uslovima korišćenjem praha stakla.

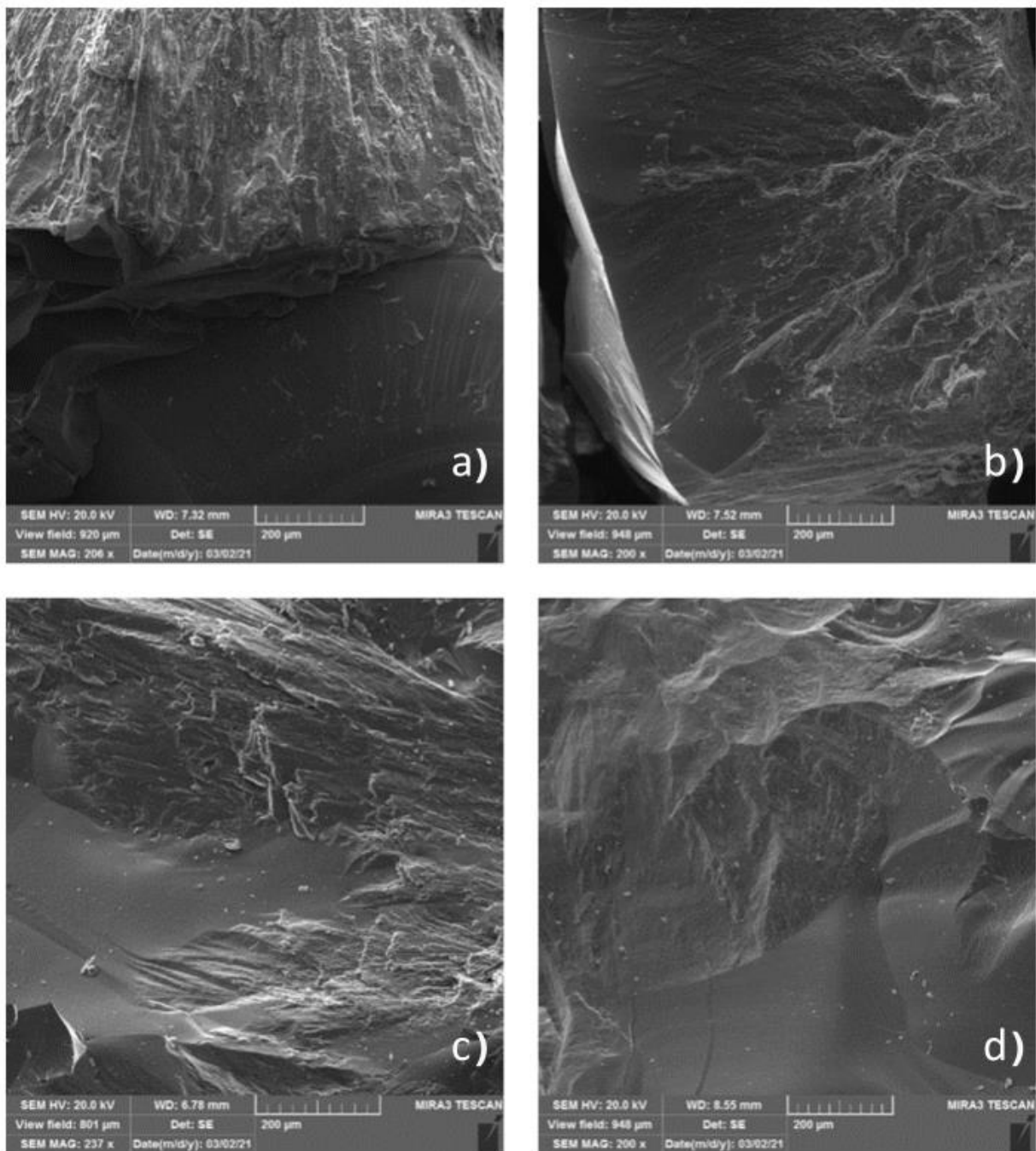
XRD difraktogrami komada stakla nakon toplotne obrade na temperaturama maksimuma kristalizacionog pika,  $T_p$  su prikazani na slici 17.



**Slika 17.** Difraktogrami uzoraka toplotno obrađenih na temperaturi maksimuma kristalizacionog pika,  $T_p$ .

Primarna faza za GSSr1, GSSr5 i GSLa1 je  $\text{CaP}_2\text{O}_6$ , primarna faza za GSLa5 je  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , dok su ostale faze sekundarne.

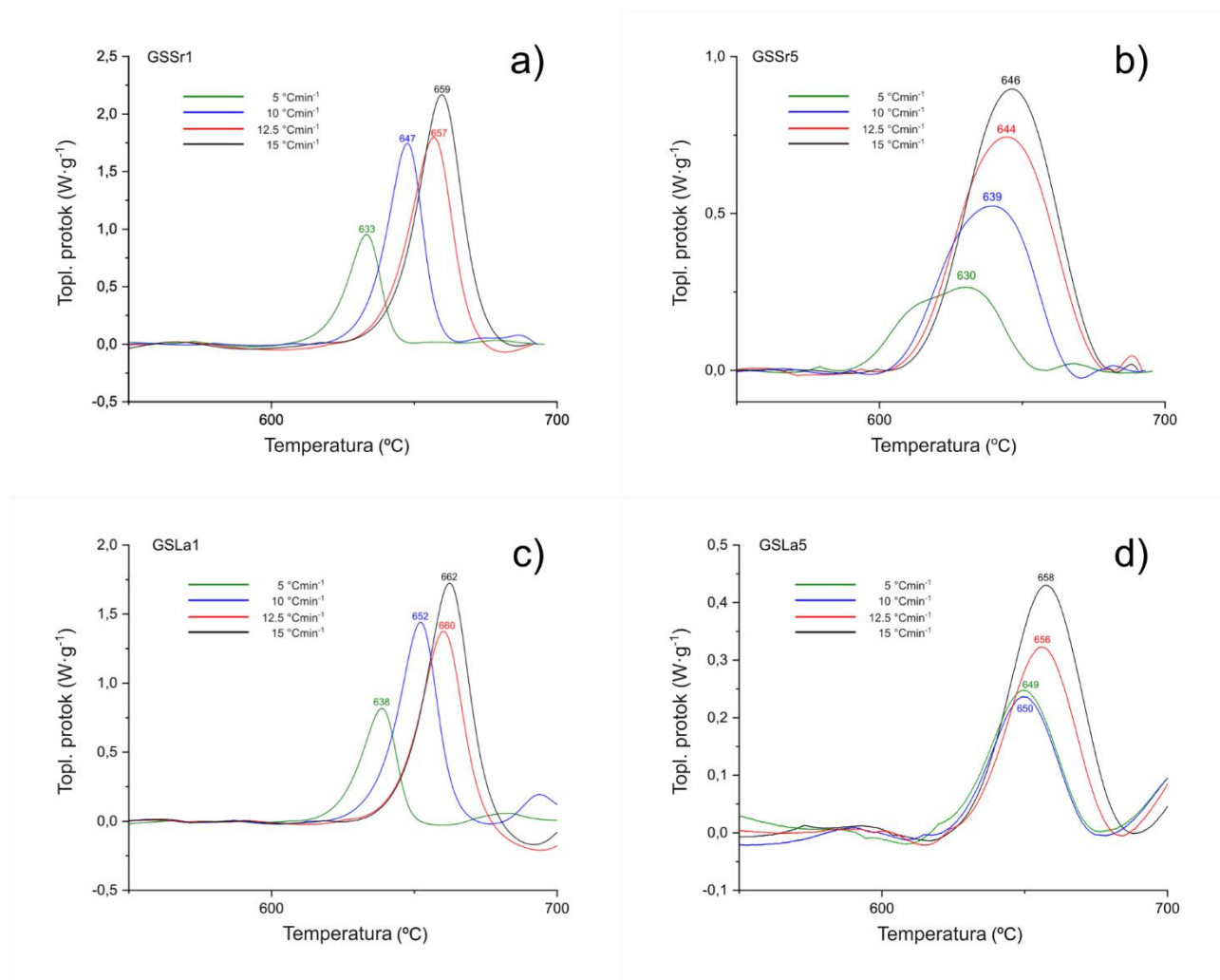
Odabrani mikrografski snimci površine preloma izotermski zagrevanih komada stakala prikazani su na slici 18.



**Slika 18.** SEM mikrografije komada stakla nakon toplotne obrade na  $T_p$  tokom 1 h: a) GSSr1 675 °C, b) GSSr5 660 °C, c) GSLa1 695 °C, d) GSLa5 720 °C.

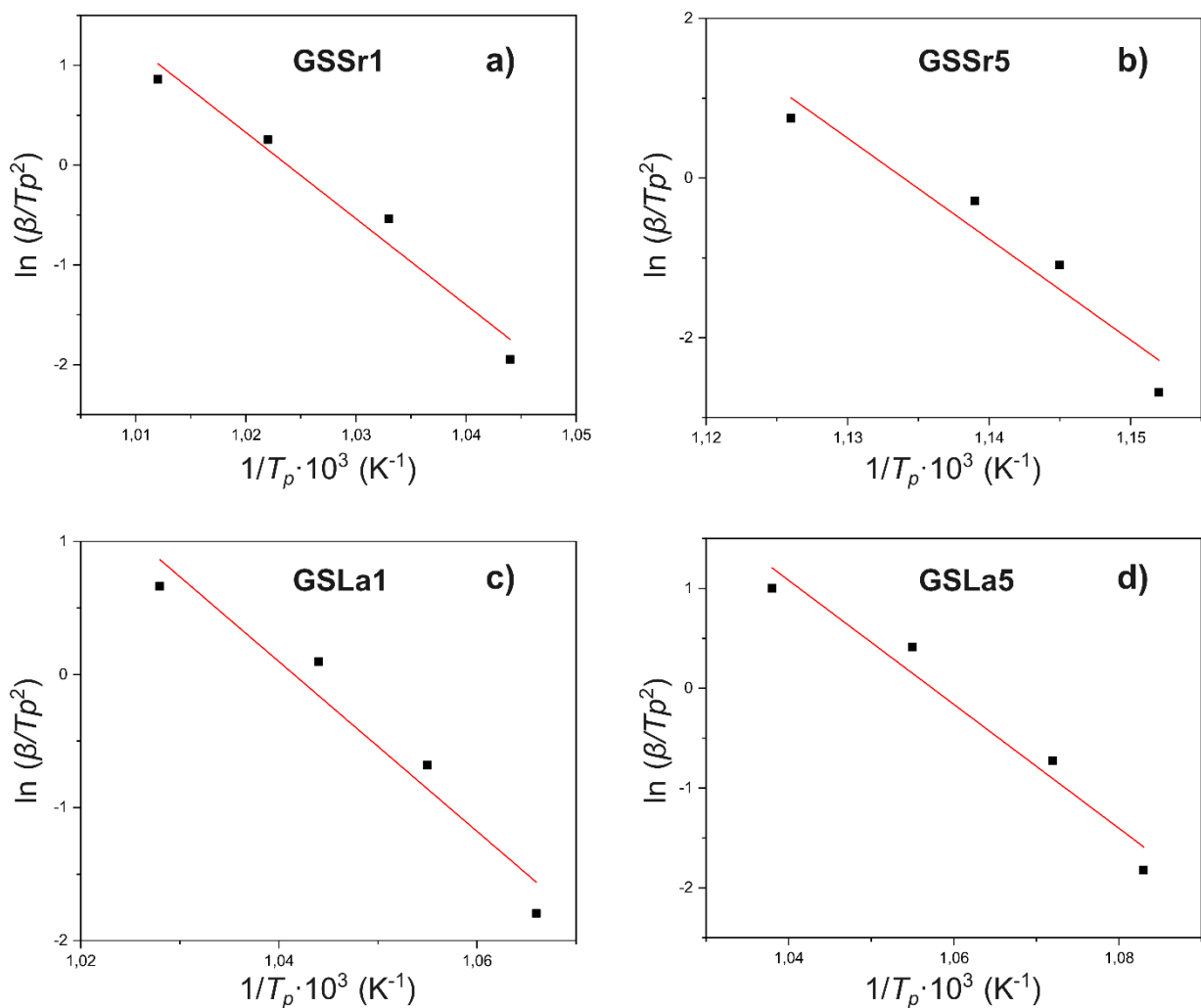
Na osnovu slike 18 za sva stakla je uočljiv površinski mehanizam kristalizacije. SEM mikrografije površine preloma otkrivaju prisustvo pločastih mikronskih kristala formiranih na površini stakla.

Kinetika procesa kristalizacije, odnosno energija aktivacije rasta kristala, određena je obradom podataka DSC analize stakala pri različitim brzinama zagrevanja (5, 10, 12,5 i 15 °C·min<sup>-1</sup>) do 700 °C (slika 19).



**Slika 19.** DSC krive stakala pri brzinama  $\beta = 5, 10, 12,5, \text{ i } 15 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  za stakla: a) GSSr1, b) GSSr5, c) GSLa1 i d) GSLa5.

Na slici 20 prikazana je zavisnost  $\ln(-\beta/T_p^2)$  od  $1/T_p$  za sva četiri stakla. Vrednosti energije aktivacije,  $E_a$ , određene iz nagiba prave ( $-E_a/R$ ), su prikazane u tabeli 17. Vrednosti  $E_a$  su u saglasnosti sa parametrima stabilnosti (tabela 16), odnosno staklo najveće stabilnosti prema kristalizaciji ima i najveću energiju aktivacije rasta kristala.



Slika 20. Zavisnosti  $\ln(-\beta/T_p^2)$  od  $1/T_p$  za stakla.

Tabela 17. Vrednosti energija aktivacije kristalizacije stakala,  $E_a$

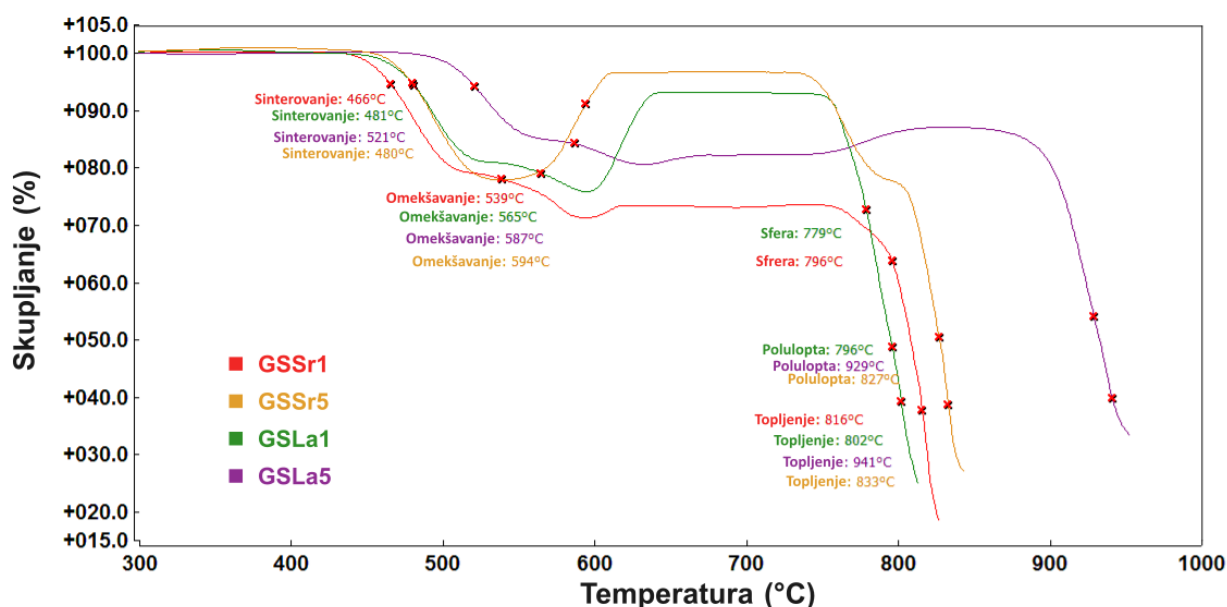
Staklo	$E_a$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
GSSr1	220±14
GSSr5	233±22
GSLa1	262±31
GSLa5	279±30

Energija aktivacije kristalizacije stakala sa lantanom veće su od energija aktivacije odgovarajućih stakala sa stroncijumom. Na energiju aktivacije kristalizacije utiče

umreženost stukture, ali i jačina polja oksida modifikatora. Veća jačina polja  $\text{La}^{3+}$  u odnosu na  $\text{Sr}^{2+}$  uslovljava bolju povezanost strukture, veću viskoznost i time smanjenu pokretljivost jona i atoma unutar mreže, odnosno otežava kristalizaciju. Sve ovo dovodi do veće energije aktivacije kristalizacije stakala sa lantanom.

#### 4.1.4 Rezultati ispitivanja sinterabilnosti stakala

Na slici 21 prikazane su krive sinterovanja stakala, a temperature karakterističnih oblika silueta pri zagrevanju date su u tabeli 18.




















Slika 21. Krive sinterovanja uzoraka stakla.

Karakteristični oblici silueta uzoraka određeni su vrednostima viskoznosti stakala na datoj temperaturi. Na temperaturi početnog skupljanja uzorka  $T_{fs}$ , skupljanje je 3 - 5% od početnih dimenzija i ovoj temperaturi odgovara viskoznost  $\eta = 10^{8,1 \pm 0,1}$  Pa·s. Pri temperaturi maksimalnog skupljanja  $T_{ms}$  skupljanje uzorka je završeno, ali su ivice uzorka još uvek oštre. Odgovarajuća vrednost viskoznosti za temperaturu maksimalnog skupljanja je  $\eta = 10^{6,8 \pm 0,1}$  Pa·s. Temperaturi sfere  $T_s$ , odgovara viskoznost  $\eta = 10^{4,4 \pm 0,1}$  Pa·s. Pri temperaturi polusfere  $T_{hb}$  viskoznost je  $\eta = 10^{3,1 \pm 0,1}$  Pa·s. Temperaturi  $T_m$  odgovara viskoznost  $\eta = 10^{2,4 \pm 0,1}$  Pa·s [210].



**Tabela 18.** Temperature karakterističnih oblika silueta uzoraka pri termomikroskopskoj analizi

Staklo	Karakteristične temperature (°C)				
	$T_{fs}$	$T_{ms}$	$T_s$	$T_{hb}$	$T_m$
GSSr1	 466	 539	 796	/	 816
GSSr5	 480	 594	/	 827	 834
GSLa1	 481	 565	 779	 796	 802
GSLa5	 521	 587	/	 929	 941

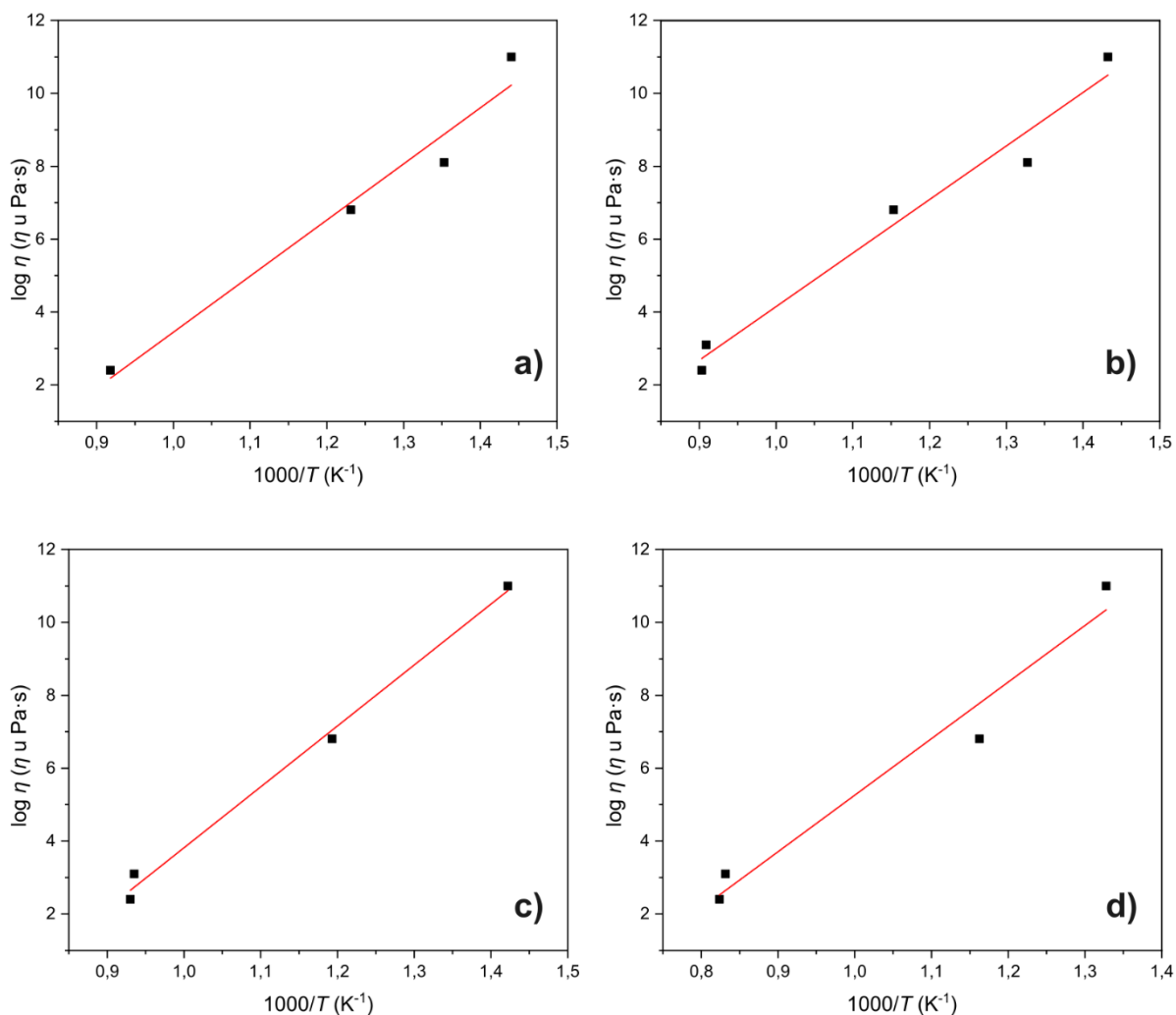
Povećanje sadržaja stroncijuma i lantana u staklu dovodi do povećanja temperature početnog skupljanja uzorka  $T_{fs}$  i maksimalne temperature skupljanja  $T_{ms}$ , pri čemu je uticaj lantana izraženiji zbog veće jačine polja jona  $\text{La}^{3+}$  od jačine polja  $\text{Sr}^{2+}$  jona i veće jačine La-O veze ( $244 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) od Sr-O veze ( $134 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Korišćenjem temperatura karakterističnih oblika i viskoznosti (koje odgovaraju oblicima) određeni su parametri  $A$ ,  $B$  i  $T_0$  empirijske jednačine Fogel-Fulher-Taman-a (Vogel-Fulcher-Tammann, VFT) [211]:

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (35)$$

gde je  $\eta$  viskoznost izražena u Pa·s,  $A$ ,  $B$  i  $T_0$  (K) su parametri. Za sva stakla su korišćene vrednosti  $\eta$  koje odgovaraju viskoznostima pri karakterističnim temperaturama,  $\log \eta$  ( $\eta$  u Pa·s): 11 ( $T_g$ ), 8,1 ( $T_{fs}$ ), 6,8 ( $T_{ms}$ ), 4,4 ( $T_s$ ), 3,1 ( $T_{hb}$ ) i 2,4

( $T_m$ ). Na osnovu dobijene temperaturne zavisnosti formirane su krive  $\log \eta = f(1/T)$ . Iz nagiba ovih krivih određena je energija aktivacije viskoznog toka  $\Delta G_\eta$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), slika 22, tabela 19 [212].



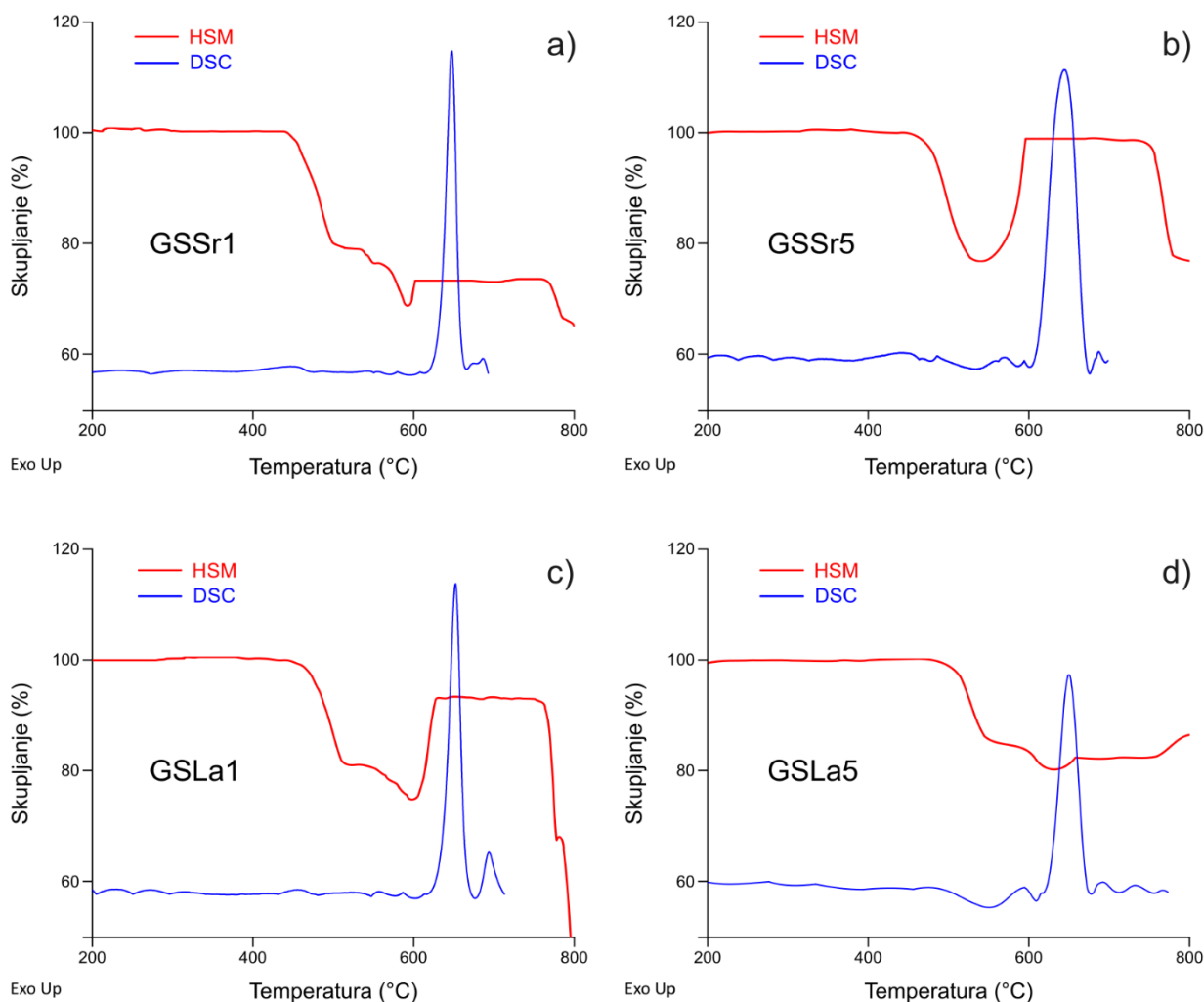
**Slika 22.** Zavisnost viskoznosti  $\log \eta$  (Pa·s) od recipročne vrednosti temperature za: a) GSSr1, b) GSSr5, c) GSLa1 i d) GSLa5

**Tabela 19.** Parametri jednačine VFT i energija aktivacije viskoznog toka stakla,  $\Delta G_\eta$

Staklo	A	B	$T_o$ (K)	$\Delta G_\eta$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
GSSr1	-0,673	1188	954	295±28
GSSr5	-0,431	1027	1092	308±30
GSLa1	-0,591	1147	845	320±16
GSLa5	-0,520	965	582	336±32

Staklo GSLa5 ima najveću energiju aktivacije viskoznog toka zbog jačeg bočnog povezivanja katjona  $La^{3+}$  sa fosfatnim lancima preko nevezujućeg kiseonika. Nadalje, ovo staklo ima kraće lance, te je uticaj katjona  $La^{3+}$  na P-O-P vezu unutar lanca najveći. Najniža vrednost energije aktivacije viskoznog toka je za staklo GSSr1. Staklo GSSr1 ima duže lance, te je uticaj katjona  $Sr^{2+}$  (slabija jačina polja) na P-O-P vezu unutar lanca najmanji. Takođe, slabije je i bočno povezivanje lanaca preko nevezujućeg kiseonika.

U cilju izbora temperatura sinterovanja prahova stakala, uporedo su analizirani rezultati HSM i DSC analiza, dobijeni pri istim uslovima (ista granulacija praha i ista brzina zagrevanja 10 °C·min<sup>-1</sup>) (slika 23).



**Slika 23.** Uporedna analiza rezultata HSM i DSC eksperimenata.

Za definisanje sinterabilnosti prahova stakala koristi se parametar sinterabilnosti,  $S_c$ , koji predstavlja razliku između  $T_x$  i  $T_{ms}$  [25]. Veća vrednost parametra sinterabilnosti ukazuje da je oblast u kojoj je moguće dobijanje dobro sinterovanog proizvoda šira, odnosno da sinterovanje neće biti sprečeno kristalizacijom. Vrednosti  $S_c$  bile su 96, 31, 85 i 113 °C za uzorke GSSr1, GSSr5, GSLa1 i GSLa5. To znači da GSLa5 uzorak ima najširi, a GSSr5 uzorak ima najuži interval sinterovanja. Za sve uzorke vrednosti  $T_x$  su veće od  $T_{ms}$ , pa se očekuje da su procesi sinterovanja i kristalizacije nezavisni. Temperature početka sinterovanja uzoraka su 466 °C (GSSr1), 480 °C (GSSr5), 481 °C (GSLa1) i 521 °C (GSLa5), a temperature kristalizacije su 675, 660, 695 i 770 °C.

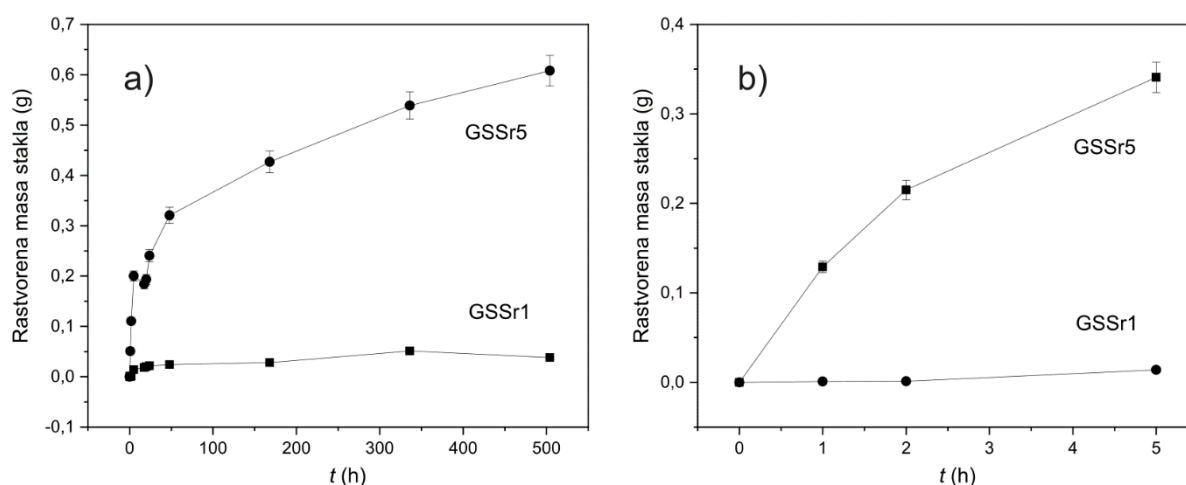
Na osnovu rezultata uporedne HSM i DSC analize izabrane su temperature sinterovanja prahova stakala i to temperature maksimalnog skupljanja i temperature maksimalne kristalizacije u cilju dobijanja gustog staklastog ili staklokeramičkog materijala.

#### 4.1.5 Rezultati ispitivanja postojanosti stakala

U okviru karakterizacije stakala određena je postojanost stakala u rastvoru SBF-a praćenjem: promene mase uzorka stakla, pH vrednosti rastvora, kao i određivanjem koncentracije elemenata u rastvoru nakon ispitivanja postojanosti u SBF-u.

##### 4.1.5.1 GSSr stakla

Na slici 24 prikazana je promena mase GSSr stakala u zavisnosti od vremena.

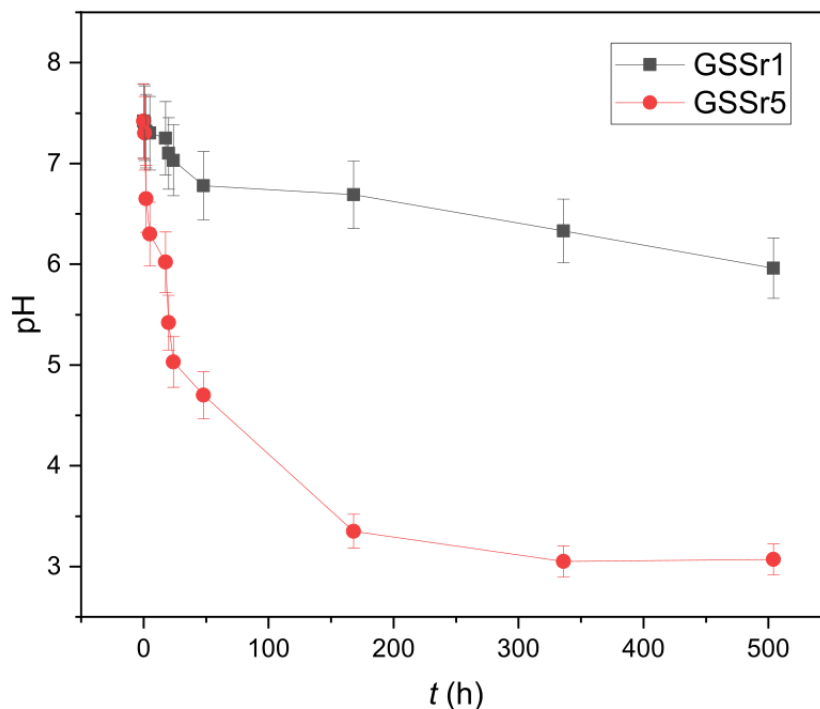


**Slika 24.** Promena mase GSSr stakala u zavisnosti od vremena: a) ukupno vreme, b) 5 h

Sa slike 24 može se videti da se staklo GSSr1 slabo rastvara i da se u toku prvih pet sati rastvori 0,014 g. Nakon 504 h rastvori se 0,038 g, što predstavlja 3,8% početne mase stakla. Na slici 24b se može videti da se staklo GSSr5 više rastvara od stakla GSSr1. Tokom 5 h rastvori se 0,2 g, do 48 h se rastvori 0,32 g, a nakon toga se proces rastvaranja usporava i posle 504 h rastvori se 0,61 g, što je 61% početne mase stakla. Za 504 h rastvori se približno šesnaest puta manja masa GSSr1 od GSSr5 stakla. S obzirom da se tokom rastvaranja konstantno smanjuje masa uzorka, može se zaključiti da ne dolazi do izdvajanja novih faza na površini stakala pri kontaktu sa SBF-om.

Na slici 24b prikazana je promena mase GSSr stakala za vreme do 5 h i na osnovu rezultata izračunata je brzina rastvaranja. Brzine rastvaranja za GSSr1 i GSSr5 iznose približno  $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  i  $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , redom.

Promena pH vrednosti rastvora tokom ispitivanja postojanosti GSSr stakala u SBF-u prikazana je na slici 25.



**Slika 25.** Zavisnost pH rastvora GSSr stakala od vremena.

pH vrednost rastvora tokom ispitivanja postojanosti GSSr stakala u SBF-u konstantno opada sa produženjem vremena rastvaranja. Raskidanje P-O-P veza dovodi do otpuštanja  $H^+$  jona iz stakla, što utiče na smanjenje pH vrednosti rastvora [213]. Za duža eksperimentalna vremena rastvaranje stakla se usporava, promene koncentracije  $H^+$  jona postaju manje i pH rastvora teži konstantnoj vrednosti. Za staklo GSSr1 pH vrednost rastvora konstantno opada do 48 h kada iznosi 6,78, a zatim se promena pH vrednosti usporava do 504 h kada iznosi 5,96. pH vrednost rastvora stakla GSSr5 konstantno opada do 48 h kada iznosi 4,7 i nakon toga promena vrednosti pH usporava. Nakon 504 h pH vrednost za ovo staklo iznosi 3,07. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima promene mase stakala (slika 24).

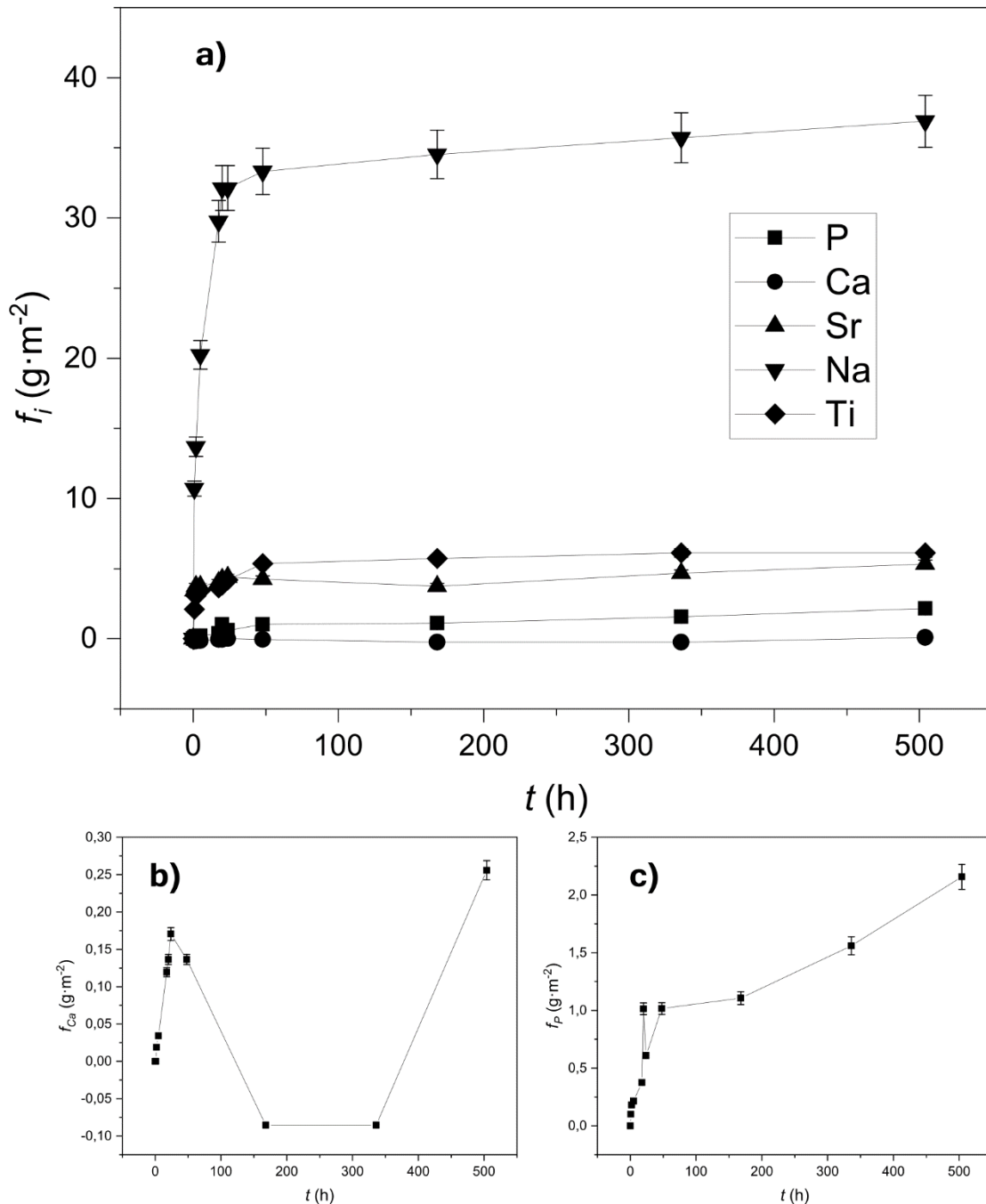
Za ultrafosfatna stakla karakteristično je da pH vrednost rastvora, u kojem se ispituje postojanost stakla, opada tokom vremena. U literaturi [214] se navodi da se ultrafosfatna stakla rastvaraju usled raskidanja P-O-P veze koje dovodi do otpuštanja  $H^+$  jona, odnosno sniženja pH vrednosti rastvora i do prelaska fosfornih grupa u rastvor.

Kod polifosfatnih stakala, čiju strukturu čine lanci različite dužine, ne dolazi do prekida P-O-P veze unutar lanaca, već se prekida veza P-O-Me koja se nalazi na krajevima lanca. Usled raskidanja ove veze, u rastvor odlaze fosfatni lanci početne dužine i katjon modifikatora. Zbog toga se najčešće pH vrednost rastvora ne smanjuje. Vrsta i jačina polja katjona modifikatora, određuje ne samo sklonost

veze P-O-Me ka hidrataciji, već utiče i na P-O-P veze unutar lanaca. Očigledno je da u zavisnosti od modifikatora rastvor može da bude neutralan ili kiseo.

Na osnovu toga, možemo zaključiti da je kod stakla GSSr uticaj Sr na mogućnost raskidanja P-O-P veći pri većem sadržaju Sr. Smanjenje pH vrednosti rastvora predstavlja potvrdu da dolazi do raskidanja P-O-P veze unutar lanaca.

Normalizovane koncentracije elemenata u rastvoru za različita vremena su izračunate prema jednačini (25). Zavisnosti normalizovanih koncentracija elemenata u rastvoru od vremena za GSSr1 staklo prikazane su na slici 26.



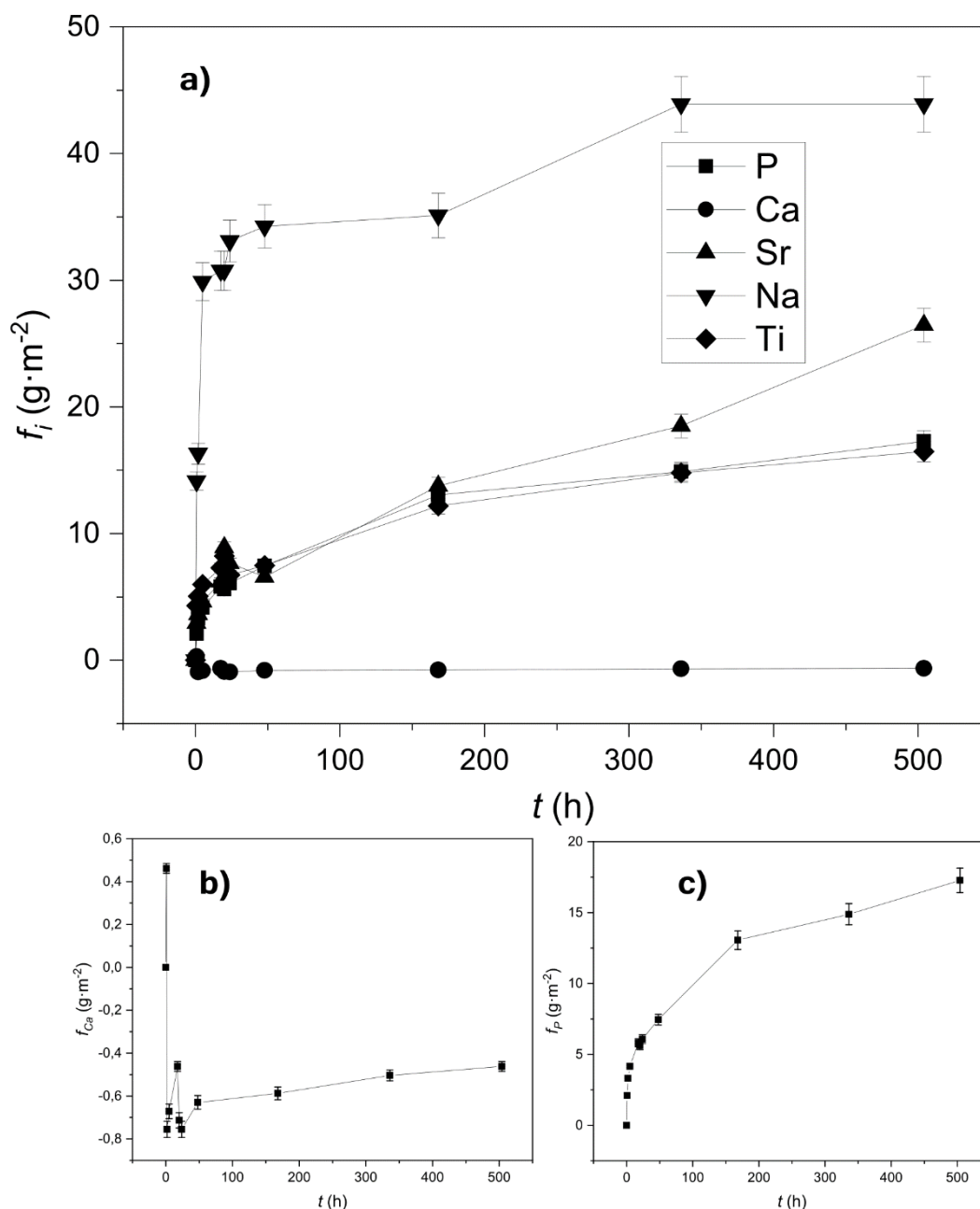
**Slika 26.** Zavisnost normalizovanih koncentracija elemenata u rastvoru od vremena za GSSr1 staklo: a) svi elementi, b) Ca, c) P.

Na početku rastvaranja dolazi do otpuštanja svih elemenata prisutnih u staklu u rastvor SBF-a, s obzirom da dolazi do prelaska nederiviranih fosfatnih lanaca i pripadajućih katjona modifikatora u rastvor. Na početku procesa postoji velika razlika između koncentracija elemenata u rastvoru i ravnotežne koncentracije. Koncentracije elemenata rastu tokom vremena u rastvoru sve dok se ne izjednače sa ravnotežnim koncentracijama. Na slici 26b se vidi da se koncentracija kalcijuma menja u rastvoru sa vremenom, što može da bude u vezi sa sastavom rastvora, mogućeg formiranja helatnih kompleksa polifosfata sa kalcijumom [154] od čije stabilnosti će zavisiti i koncentracija kalcijuma u rastvoru. Promena koncentracije Ca u rastvoru ukazuje na izuzetno složene procese (difuzije, jonske izmene, prekide P-O-P veze, prekide P-O-Sr veze, nastajanje Ca helatnih pirofosfatnih struktura na površini stakla, kao i u rastvoru, moguće vezivanje na površini, itd.) koji zavise od sastava stakla, ali i pH vrednosti i sastava rastvora. U zavisnosti koja od ovih reakcija dominira menjaće se i koncentracija Ca u rastvoru. Očigledno je da sposobnost građenja helatnih kompleksa u velikoj meri utiče na tok rastvaranja. Naime, pri porastu koncentracije P u rastvoru Ca iz hidratisanog sloja biva utrošen za formiranje helatnih kompleksa sa polifosfatima u rastvoru. Međutim, pri većim koncentracijama Ca u rastvoru može doći do vezivanja Ca iz rastvora usled privlačenja polifosfatnih grupa na površini stakla.

Koncentracije P, Na, Sr i Ti u rastvoru rastu sa povećanjem vremena kontakta.

Na slici 27 je prikazana zavisnost normalizovanih koncentracija elemenata u rastvoru od vremena tokom ispitivanja postojanosti GSSr5 stakla u SBF-u.

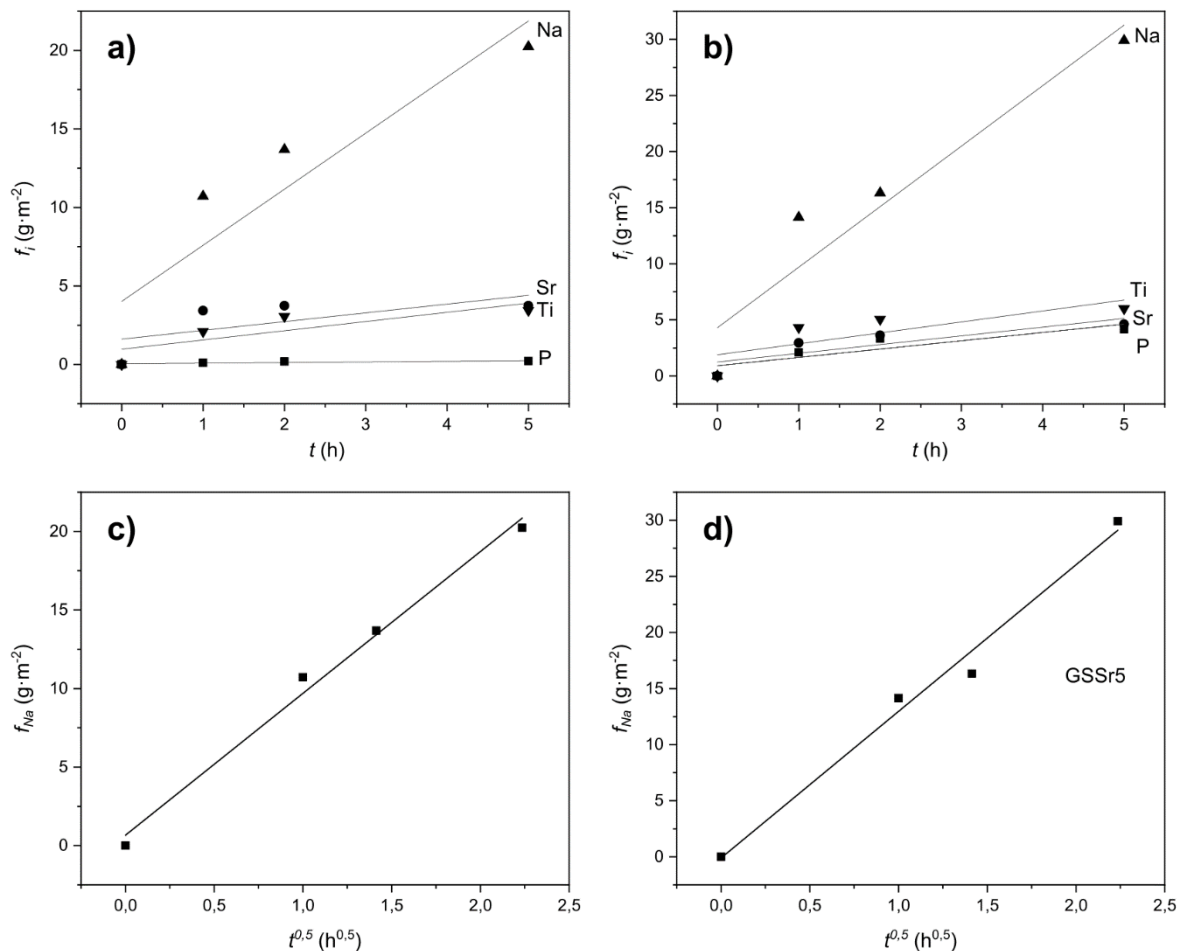




**Slika 27.** Zavisnost normalizovanih koncentracija elemenata u rastvoru od vremena nakon ispitivanja postojanosti GSSr5 stakla: a) svi elementi, b) Ca, c) P.

Na slici 27 se može videti da se tokom prvog sata rastvaranja povećava koncentracija svih elemenata u rastvoru. Koncentracija Na u rastvoru intenzivno raste do 48 h. Nakon ovog vremena dolazi do usporavanja izluživanja, ali se koncentracija Na u rastvoru povećava do kraja eksperimenta. Stroncijum i titan se konstantno izdvajaju iz stakla tokom trajanja eksperimenta. Saglasno promeni mase i koncentracije elemenata u rastvoru su veće za staklo GSSr5. Jedno od mogućih objašnjenja je da struktura sa kraćim fosftanim lancima olakšava difuziju vode, a prisustvo Sr favorizuje prekid P-O-P veze što dovodi do smanjenja pH vrednosti rastvora. Sve ovo dovodi do manje postojanosti ovog stakla u SBF-u.

Na slici 28 su prikazane vrednosti normalizovanih koncentracija elemenata u rastvoru za vremena do 5 h. Iz nagiba pravih određene su brzine otpuštanja elemenata za kraća vremena.



**Slika 28.** Vrednosti normalizovanih koncentracija elemenata u rastvoru SBF-a nakon 5 h: a) GSSr1 svi elementi, b) GSSr5 svi elementi, c) GSSr1 Na i d) GSSr5 Na.

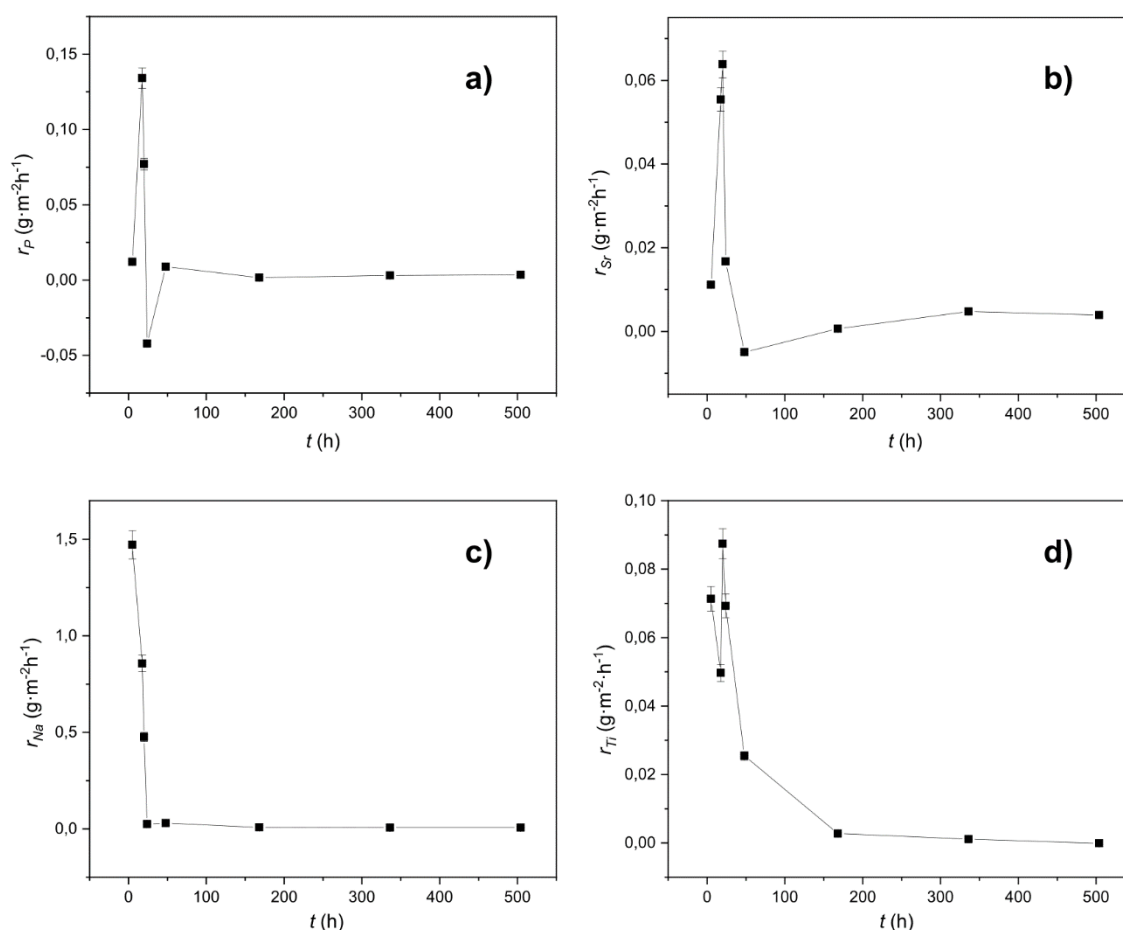
Na slici 28a i b se vidi da vrednosti  $f_{Na}$  odstupaju od pravolinijske zavisnosti. Na slici 28c i d je prikazana zavisnost  $f_{Na}$  od kvadratnog korena vremena koja pokazuje da je brzina izdvajanja Na do 5 h kontrolisana difuzijom.

U tabeli 20 su prikazane brzine otpuštanja elemenata za vremena do 5 h.

**Tabela 20.** Brzine otpuštanja elemenata za stakla GSSr1 i GSSr5 do 5 h

Element	Brzine otpuštanja $r_o$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	
	GSSr1	GSSr5
P	0,039	0,7413
Sr	0,5573	0,7771
Na	3,5708	5,396
Ti	0,5869	0,9765

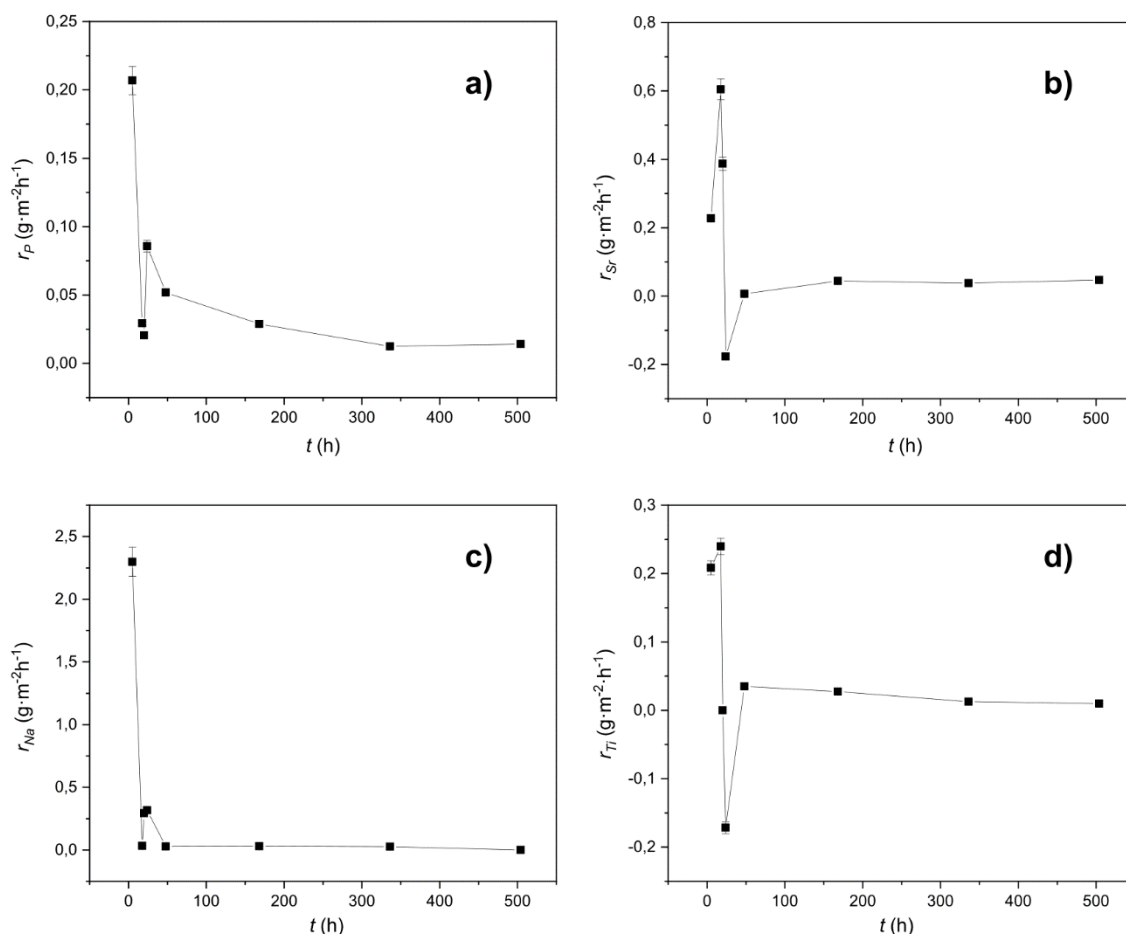
Na slici 29 su prikazane brzine otpuštanja elemenata iz GSSr1 stakla za vremena duža od 5 h.



**Slika 29.** Brzine otpuštanja elemenata iz GSSr1 stakla za vremena duža od 5 h: a) P, b) Sr, c) Na i d) Ti.

Na osnovu slike 29 se može primetiti da su početne brzine otpuštanja svih elemenata velike i da nakon 17,5 h sve brzine otpuštanja postaju konstantne. U vremenu do 17,5 h brzine otpuštanja svih elemenata imaju najveće vrednosti, pa se zbog toga stvara utisak da brzine nakon tog vremena opadaju, što nije tačno. Naime, tokom čuvanja stakla dolazi do adsorpcije vlage na površini i prekida P-O-P veze u površinskom sloju pre kontakta sa SBF-om. Pri kontaktu sa SBF-om kratki polifosfatni ili ortofosfatni lanci prelaze u rastvor, odnosno dolazi do naglog povećanja koncentracije fosfora u rastvoru, kao i povećanja brzine otpuštanja fosfora. Tokom vremena rastvaranja debljina hidratisanog sloja se smanjuje, te se smanjuje i brzina otpuštanja i posle određenog vremena postaje konstantna. Na osnovu slike 29 se može zaključiti da se posle 48 h uspostavlja ravnoteža i brzina otpuštanja fosfora postaje konstantna. Brzina otpuštanja Sr raste do 17,5 h, nakon čega opada do 48 h i zatim postaje konstantna. Brzina otpuštanja Na opada do 24 h i zatim ostaje konstantna do kraja eksperimenta. Za Ti brzina otpuštanja opada do 17,5 h, nakon čega raste do 20 h. Posle ovoga primetan je pad brzine otpuštanja do 168 h kada postaje konstantna do kraja eksperimenta.

Na slici 30 su prikazane brzine otpuštanja elemenata iz GSSr5 stakla za vremena duža od 5 h.



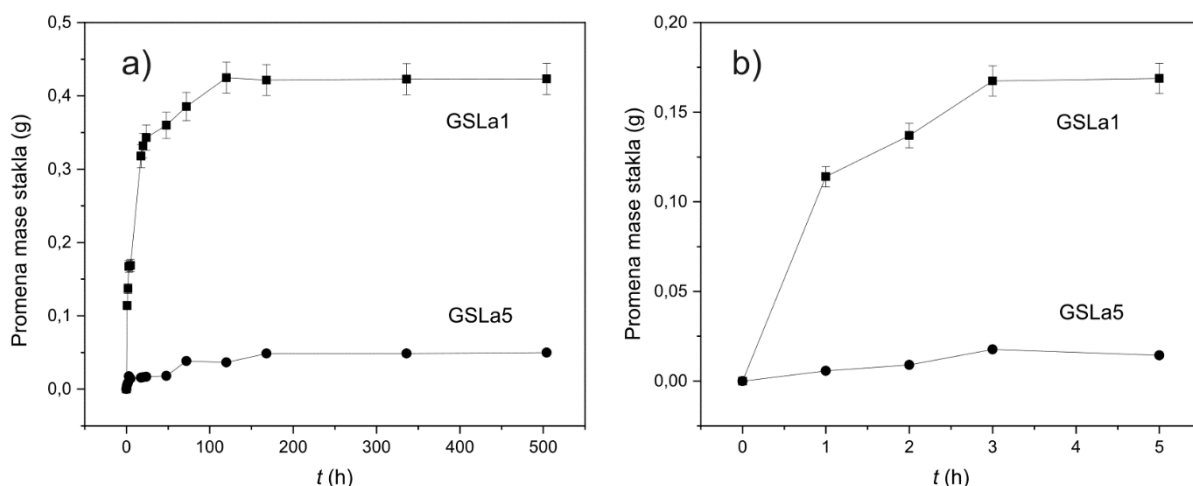
**Slika 30.** Brzine otpuštanja elemenata iz GSSr5 stakla za vremena duža od 5 h:  
a) P, b) Sr, c) Na i d) Ti

Za brzine otpuštanja elemenata iz GSSr5 stakla važe slični zaključci kao kod GSSr1 stakla, osim što su koncentracije svih elemenata u rastvoru veće, a to je posledica prisustva kraćih lanaca u strukturi GSSr5 u odnosu na GSSr1 staklo.

Na osnovu rezultata ispitivanja hemijske postojanosti polifosfatnih stakala sa stroncijumom u SBF-u može se zaključiti da staklo GSSr1 ima veću hemijsku postojanost od stakla GSSr5. Ovo se može objasniti time što staklo GSSr1 ima veću  $NC_{theo}$  i veću prosečnu dužinu lanaca od stakla GSSr5. Takođe, početne brzine rastvaranja stakla GSSr1 su za red veličine manje od brzina rastvaranja GSSr5 stakla. Kod stakla GSSr5 intenzivniji su prekidi P-O-P veze, što je potvrđeno smanjenjem pH vrednosti rastvora tokom ispitivanja postojanosti u SBF-u.

#### 4.1.5.2 GSLa stakla

Na slici 31 prikazana je promena mase GSLa stakala tokom ispitivanja postojanosti u SBF-u.



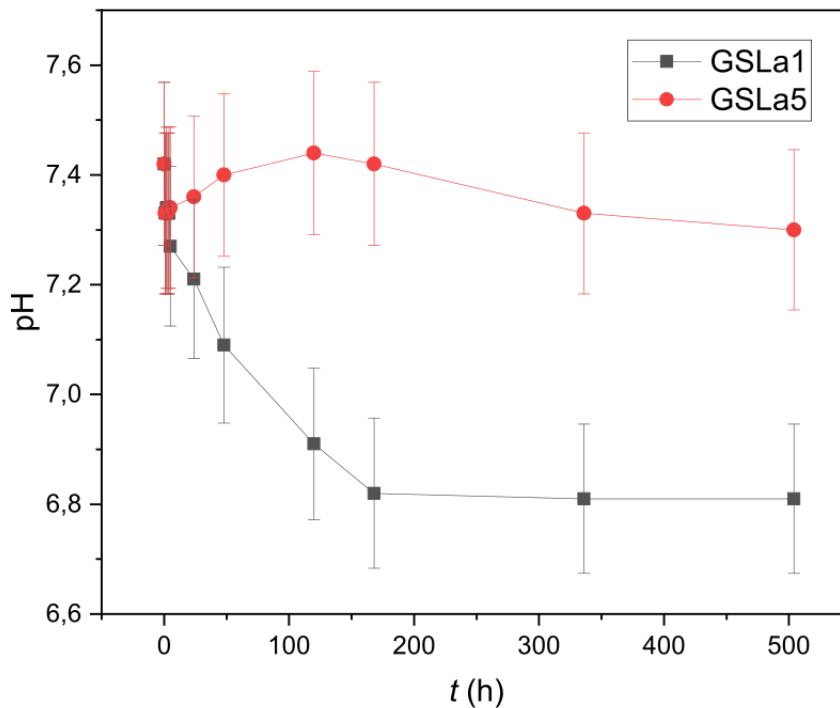
**Slika 31.** Promena mase GSLa stakala tokom ispitivanja postojanosti u SBF-u: a) 504 h, b) 5 h.

Na slici 31 se može videti da se staklo GSLa1 više rastvara od stakla GSLa5 (slika 31a). U toku prvih 5 sati rastvori se 0,014 g GSLa5 stakla, u toku 24 h rastvori se 0,017 g, a za 504 h rastvori se 0,049 g, što je 4,9% početne mase stakla. Tokom 5 h rastvori se 0,17 g GSLa1, do 48 h se rastvori 0,36 g, a nakon toga se proces rastvaranja usporava, te se za 504 h rastvori 0,42 g stakla, što je 42% početne mase stakla. Za najduže eksperimentalno vreme rastvori se približno devet puta više stakla GSLa1 od GSLa5. Rezultati pokazuju da se oba stakla konstantno rastvaraju za sva eksperimentalna vremena. Na osnovu ovoga može se zaključiti da ne dolazi do formiranja novih faza na površini stakala pri kontaktu sa SBF-om.

Na slici 31b prikazana je promena mase GSLa stakala tokom 5 h i na osnovu rezultata izračunata je brzina rastvaranja. Za vremena do 5 h brzina rastvaranja

GSLa1 stakla je za red veličine veća od brzine rastvaranja GSLa5 stakla. Brzina rastvaranja GSLa1 stakla iznosi  $\sim 3,38 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , dok je brzina rastvaranja GSLa5 stakla  $\sim 2,86 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ .

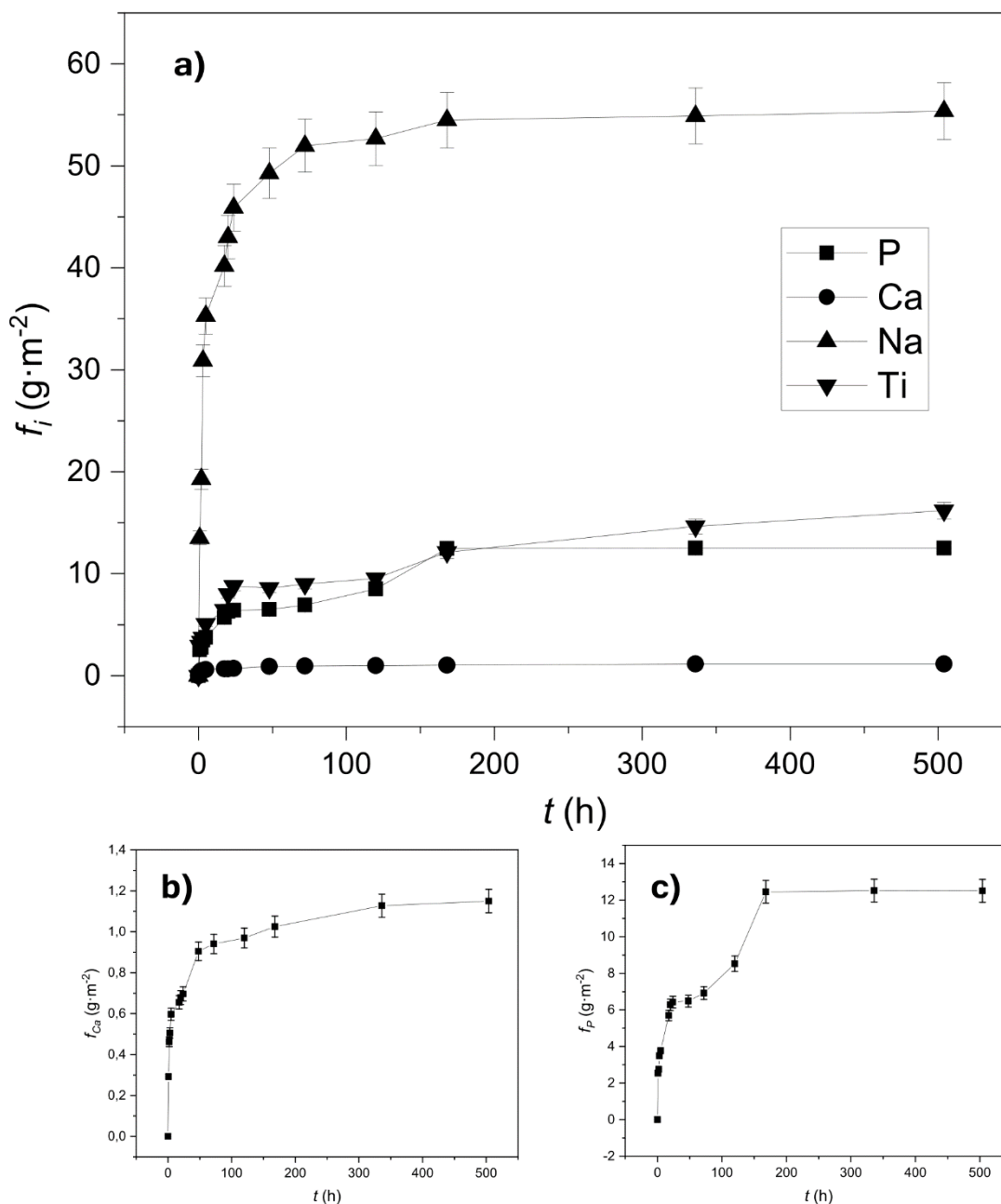
Na slici 32 prikazana je promena pH vrednosti rastvora tokom ispitivanja postojanosti GSLa stakla u SBF -u.



Slika 32. Zavisnost pH rastvora GSLa stakala od vremena.

Promene pH vrednosti rastvora tokom ispitivanja postojanosti GSLa stakla u SBF -u potvrđuju objašnjenje dato za promenu pH vrednosti rastvora tokom ispitivanja postojanosti GSSr stakala. Naime, zbog veće jačine polja La dolazi do delokalizacije elektronskog oblaka fosfatnog lanca ka La, odnosno smanjuje se mogućnost prekida P-O-P veze. Zbog toga pH vrednost ne opada značajno. pH vrednosti rastvora nakon ispitivanja postojanosti GSLa stakala u SBF su neutralne. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima promene mase stakala (slika 31).

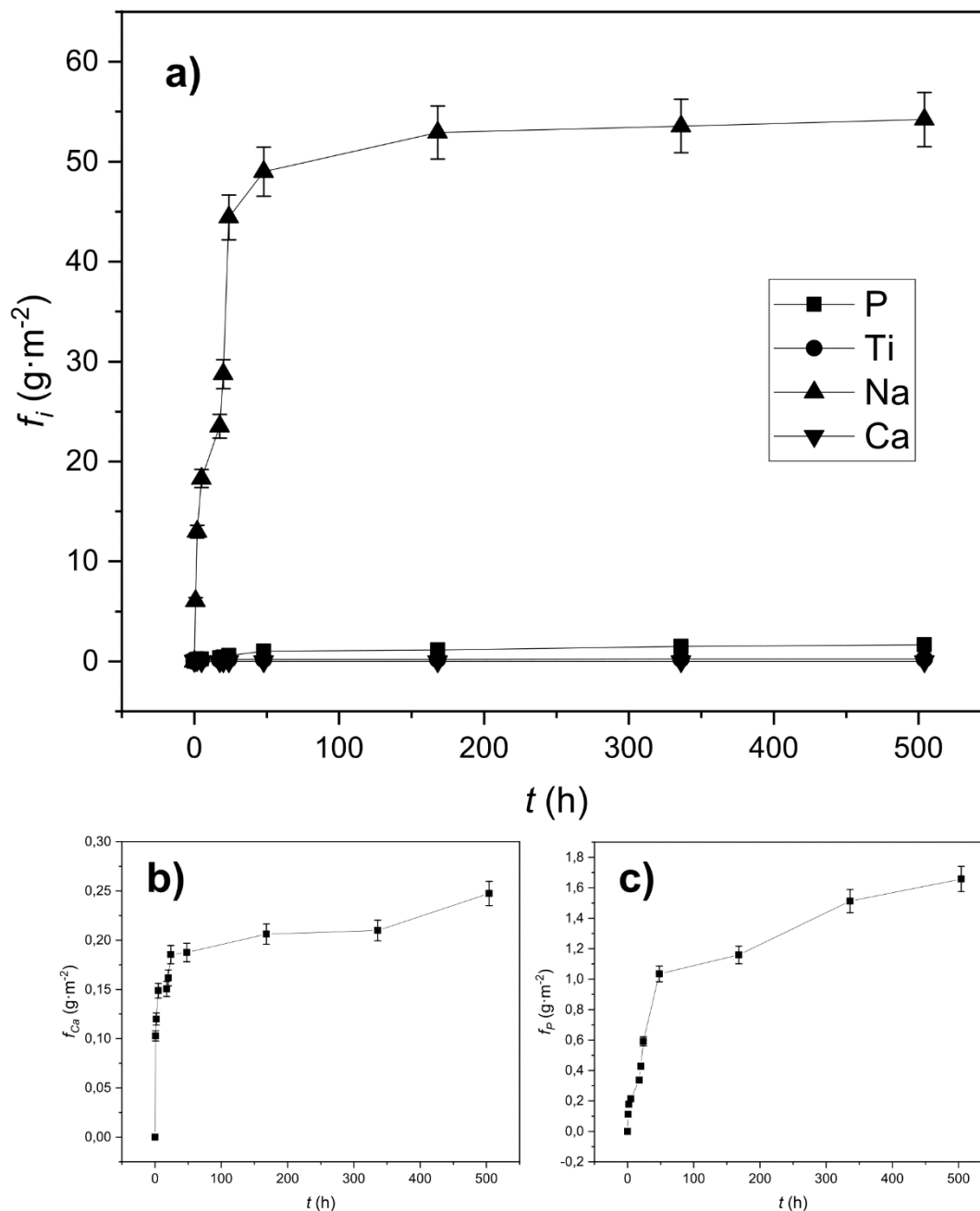
Na slici 33 prikazane su zavisnosti normalizovanih koncentracija elemenata u rastvoru od vremena tokom ispitivanja postojanosti GSLa1 stakla u SBF -u.



**Slika 33.** Zavisnost normalizovanih koncentracija elemenata u rastvoru od vremena za GSLa1 staklo: a) svi elementi, b) Ca, c) P.

Na slici 33 se može videti da koncentracije Na i Ca u rastvoru intenzivno rastu do 48 h. Nakon ovog vremena dolazi do usporavanja izdvajanja ovih elemenata pri čemu se koncentracija konstantno povećava do kraja eksperimenta. Koncentracija fosfora u rastvoru intenzivno raste do 24 h, a zatim dolazi do usporavanja izdvajanja P do 168 h nakon čega je koncentracija konstantna do kraja eksperimenta. Titan se konstantno izdvaja tokom trajanja eksperimenta.

Na slici 34 prikazane su zavisnosti normalizovanih koncentracija elemenata u rastvoru od vremena tokom ispitivanja postojanosti GSLa5 stakla u SBF-u.

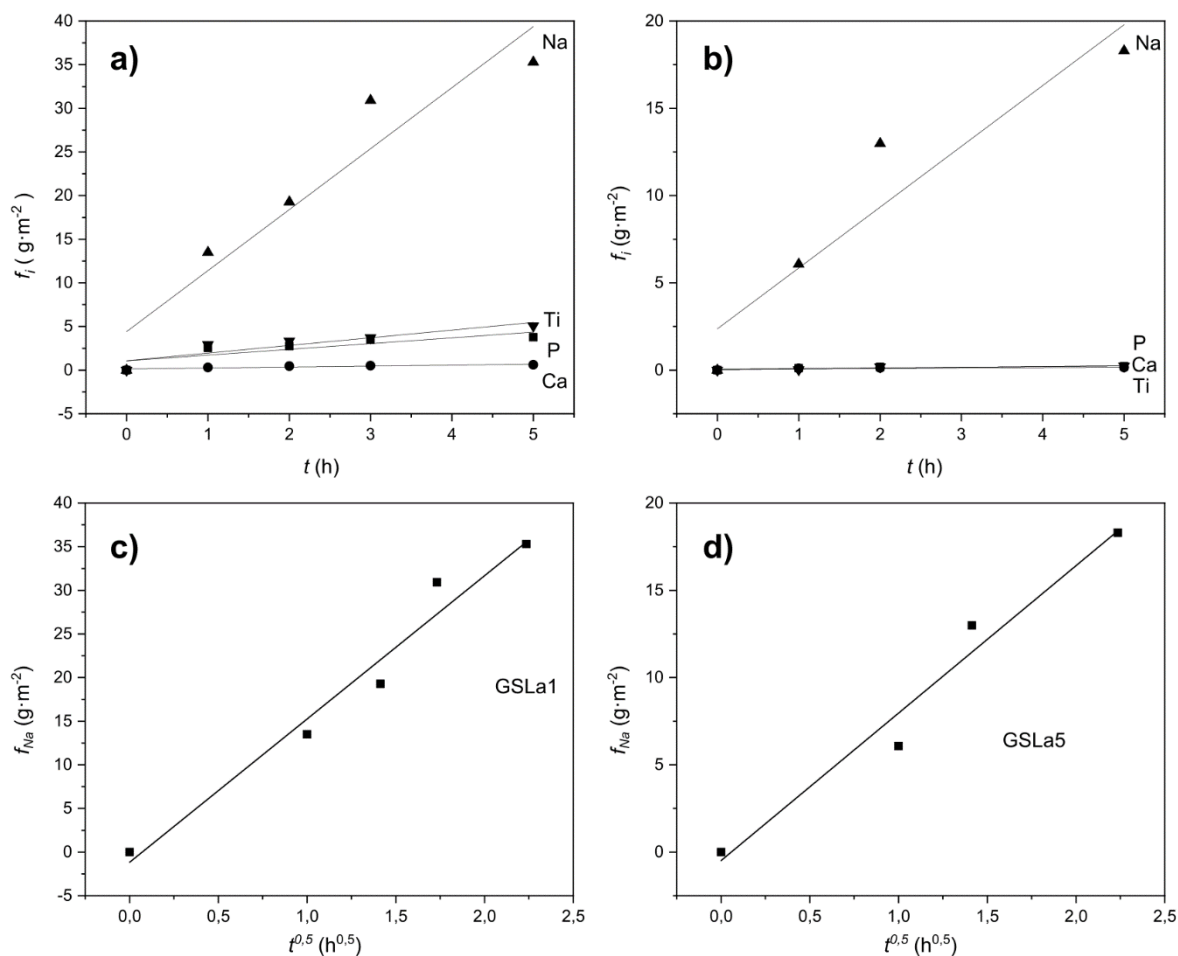


**Slika 34.** Zavisnost normalizovanih koncentracija elemenata u rastvoru od vremena za GSLa5 staklo: a) svi elementi, b) Ca, c) P.

Sa slika 33 i 34 se vidi da je profil vremenske zavisnosti normalizovanih koncentracija elemenata u rastvoru sličan, ali su koncentracije elemenata u rastvoru veće kod GSLa1 stakla, odnosno ovo staklo ima manju postojanost u rastvoru SBF-a od stakla GSLa5.



Na slici 35 su prikazane vrednosti normalizovanih koncentracija elemenata prisutnih u rastvorima za vremena do 5 h. Iz nagiba pravih, određene su brzine rastvaranja stakala za kraća vremena rastvaranja.



**Slika 35.** Vrednosti normalizovanih koncentracija elemenata u rastvorima u zavisnosti od vremena: a) GSLa1 svi elementi, b) GSLa5 svi elementi, c) GSLa1 Na i d) GSLa5 Na.

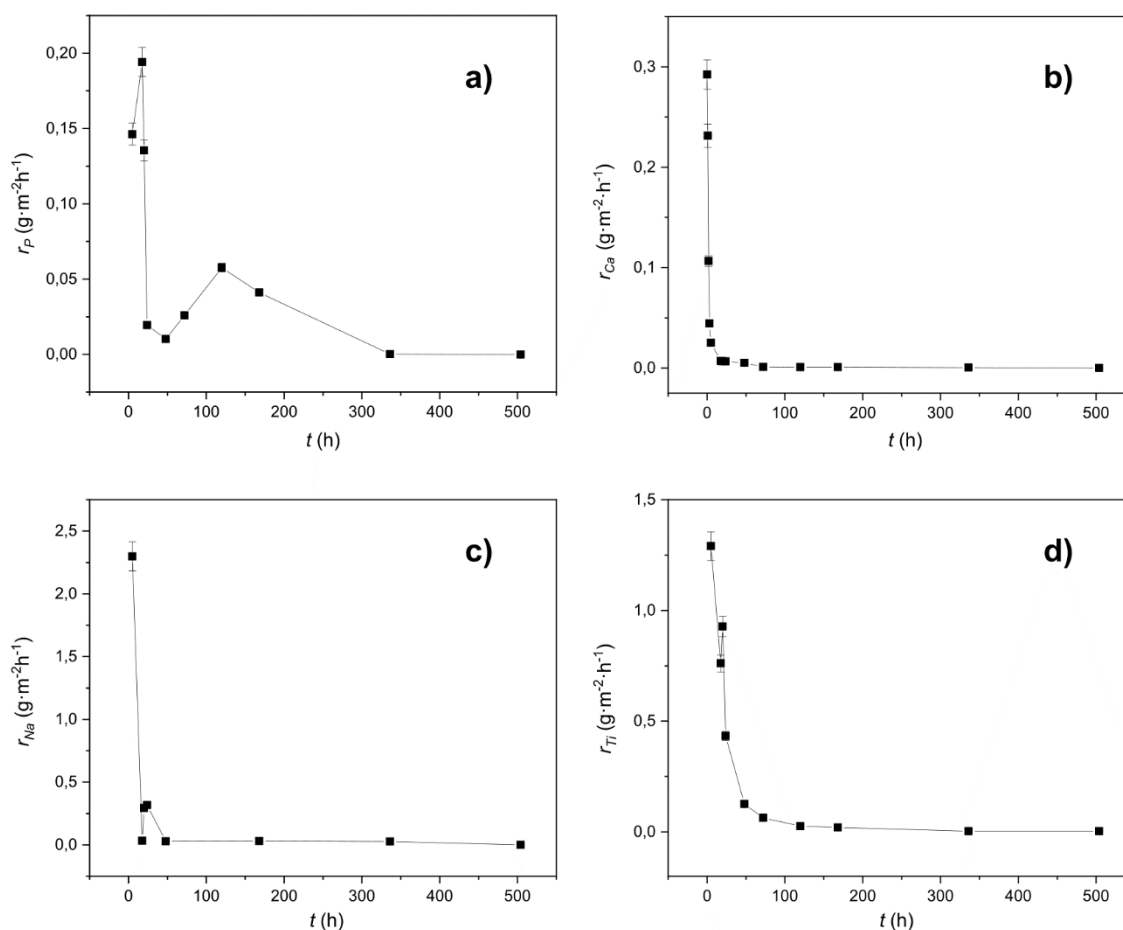
Na slici 35a i b se vidi da vrednosti  $f_{Na}$  odstupaju od pravolinijske zavisnosti. Na slici 35c i d je prikazana zavisnost  $f_{Na}$  od kvadratnog korena vremena koja pokazuje da je brzina izdvajanja Na do 5 h kontrolisana difuzijom.

U tabeli 21 su prikazane početne brzine otpuštanja elemenata za stakla GSLa1 i GSLa5.

Tabela 21. Brzine otpuštanja elemenata za stakla GSLa1 i GSLa5 do 5 h

Elementi	Brzine otpuštanja $r_o$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	
	GSLa1	GSLa5
P	0,659	0,038
Ca	0,110	0,024
Na	6,991	3,486
Ti	0,878	0,048

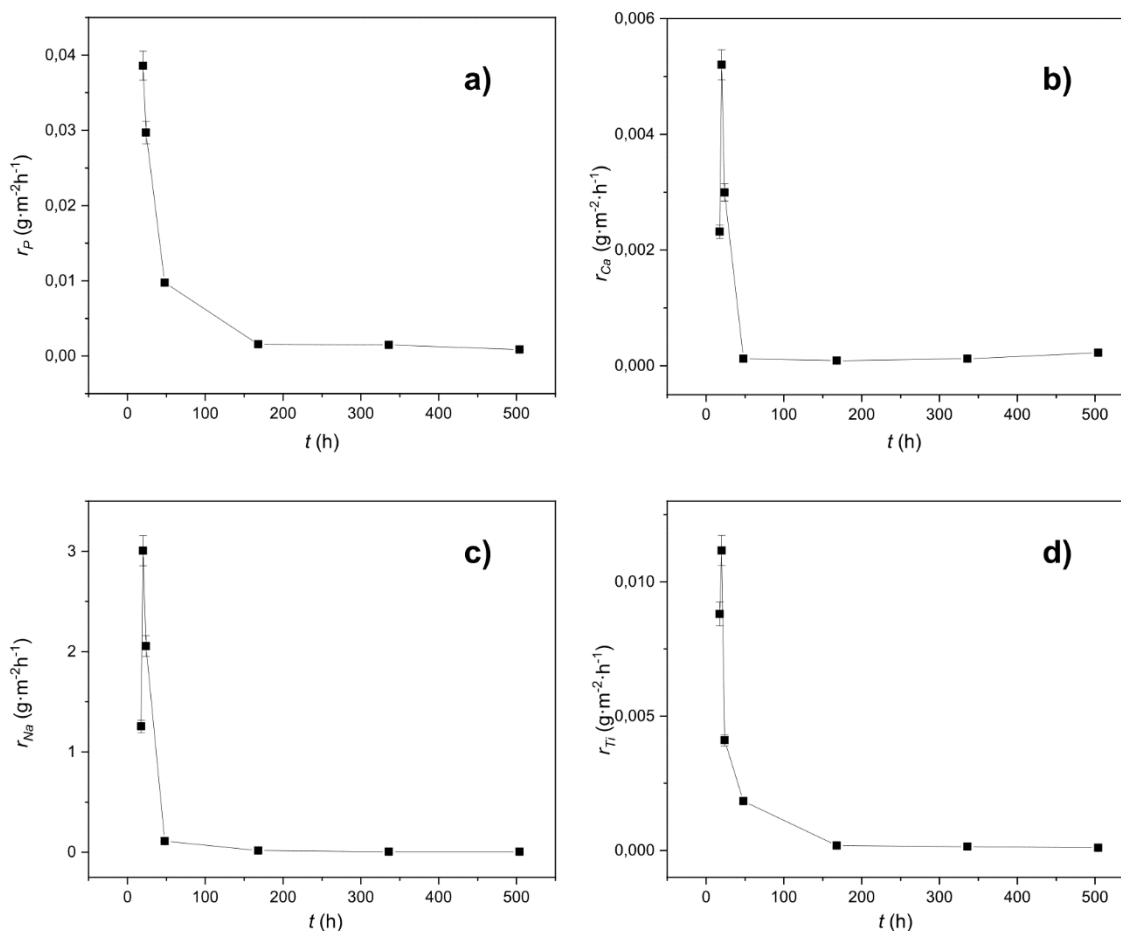
Na slici 36 su prikazane brzine otpuštanja elemenata iz GSLa1 stakla za vremena duža od 5 h.



Slika 36. Brzine otpuštanja elemenata iz GSLa1 stakla za vremena duža od 5 h: a) P, b) Ca, c) Na i d) Ti.

Brzina otpuštanja P raste do 12 h, da bi nakon toga opadala do 48 h. Posle 48 h brzina otpuštanja P je u porastu do 120 h, a zatim opada do 336 h kada postaje konstantna. Ca, Na i Ti se brzo otpuštaju do 17,5 h posle čega brzina otpuštanja ovih elemenata postaje konstantna.

Na slici 37 su prikazane brzine otpuštanja elemenata iz GSLa5 stakla za vremena duža od 5 h.



**Slika 37.** Brzine otpuštanja elemenata iz GSLa5 stakla za vremena duža od 5 h: a) P, b) Ca, c) Na i d) Ti.

Brzine otpuštanja P i Ti opadaju do 172 h, kada postaju konstantne. Brzine otpuštanja Ca i Na rastu do 17,5 h, nakon čega opadaju do 48 h, kada postaju konstantne.

#### 4.1.5.3 Usporedna analiza rezultata ispitivanja postojanosti stakala u rastvoru SBF-a

Iz dobijenih rezultata vidi se da najveću postojanost u rastvoru SBF-a imaju stakla GSSr1 i GSLa5, početne brzine rastvaranja ovih stakala su iste u granicama greške, odnosno  $2,8\cdot 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  za staklo GSSr1, dok je brzina rastvaranja GSLa5 stakla

$\sim 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ . Najmanju postojanost ima staklo GSSr5 kod koga je početna brzina rastvaranja  $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , a zatim staklo GSLa1 sa početnom brzinom rastvaranja  $3,4 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ .

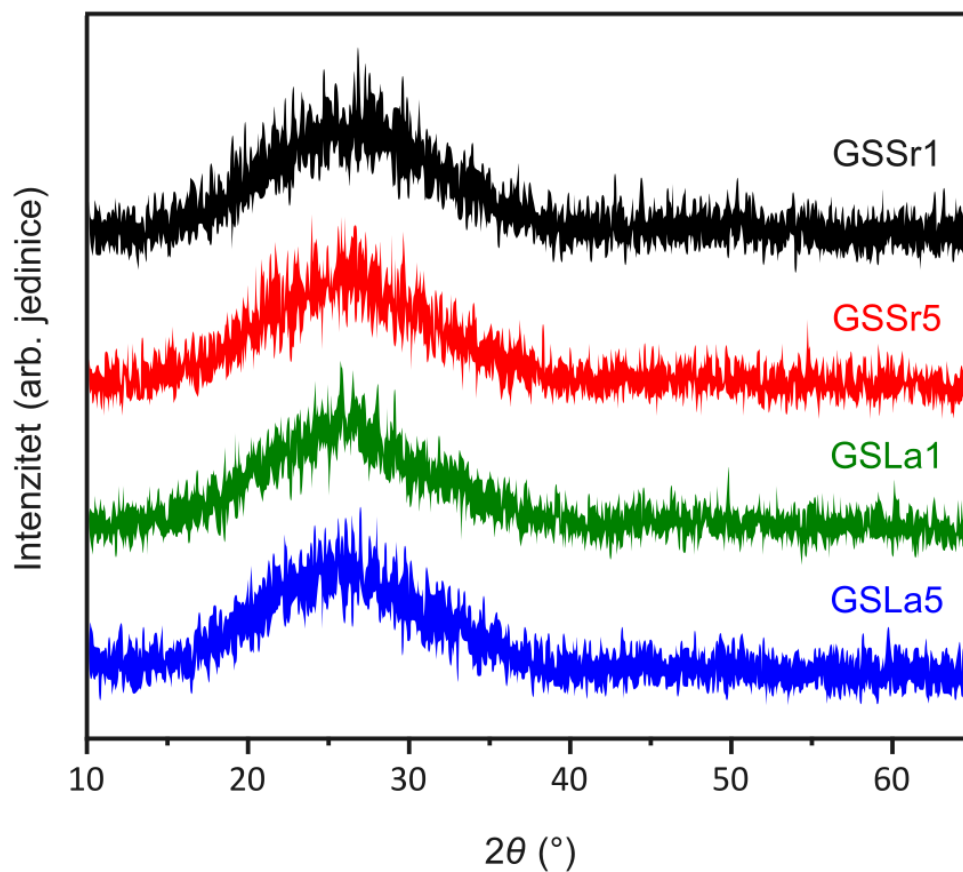
Razlike u strukturnim karakteristikama pri uvođenju SrO, odnosno  $\text{La}_2\text{O}_3$  dovode do različite postojanosti u rastvoru SBF-a. Staklo GSSr1 ima duže fosfatne lance i veću teorijsku povezanost mreže od stakla GSSr5 ( $\text{NC}_{\text{theo}} \text{GSSr1} = 1,76$ , a  $\text{NC}_{\text{theo}} \text{GSSr5} = 1,55$ ), te je u početnoj fazi rastvaranja otežana difuzija što dovodi i do veće postojanosti stakla GSSr1.

Teorijska povezanost mreže za GSLa1 iznosi 1,72 i fosfatni lanci su duži u odnosu na dužinu fosfatnih lanaca GSLa5, kod koga je teorijska povezanost mreže 1,31. Međutim staklo GSLa5 ima veću postojanost u rastvoru SBF-a od stakla GSLa1. Jedan od mogućih razloga povećane postojanosti GSLa5 je jačina polja katjona lantana koja odlučujuće deluje na postojanost pri većem sadržaju lantana. U literaturi [195] se navodi da na površini stakala koja sadrže lantan može doći do formiranja La-OH grupa koje mogu biti nukleaciona mesta na kojima može doći do taloženja apatita ili do vezivanja jona kalcijuma iz rastvora. Istaloženi sloj na površini stakla ponaša se kao zaštitni sloj i onemogućava dalje rastvaranje. Navedeno je još jedan od mogućih razloga povećane postojanosti stakala GSLa5.

## 4.2 Rezultati karakterizacije sinterovanih uzoraka

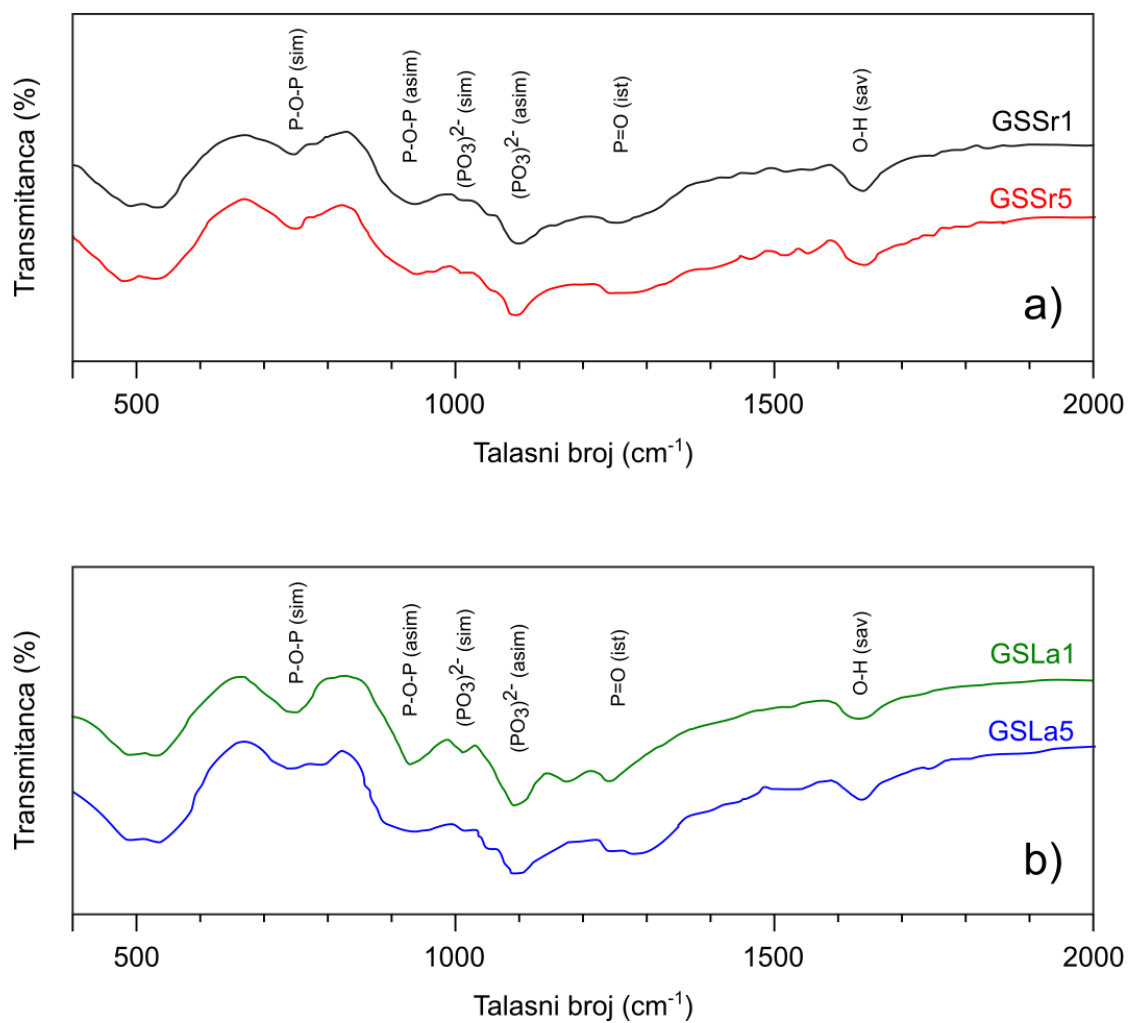
### 4.2.1 Karakterizacija uzoraka sinterovanih na temperaturama maksimalnog skupljanja

Na osnovu uporedne analize rezultata DSC i termomikroskopa pretpostavljeno je da će uzorci sinterovani na temperaturi maksimalnog skupljanja,  $T_{ms}$ , biti amorfnii i dobro sinterovani. Na slici 38 su prikazani XRD difraktogrami sinterovanih uzoraka, koji predstavljaju potvrdu amorfности uzoraka.



**Slika 38.** XRD difraktogrami uzoraka sinterovanih na temperaturi maksimalnog skupljanja,  $T_{ms}$

Na slici 39 su prikazani FTIR spektri uzoraka sinterovanih na temperaturama  $T_{ms}$ , a položaji karakterističnih vibracija nakon procesa dekonvolucije su prikazani u tabeli 22.



**Slika 39.** FTIR spektri uzoraka sinterovanih na temperaturama maksimalnog skupljanja,  $T_{ms}$ : a) GSSr stakla, b) GSLa stakla.

**Tabela 22.** Položaji karakterističnih vibracija nakon procesa dekonvolucije

Vrsta vibracija	Talasni broj (cm <sup>-1</sup> )			
	GSSr1	GSSr5	GSLa1	GSLa5
$\delta$ (P-O-P)	530	525	537	545
P-O-P (sim)	740	741	738	735
P-O-P (asim)	920	915	913	901
(PO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> (sim)	997	1004	1007	1003
(PO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> (asim)	1115	1123	1127	1119
P=O (ist)	1255	1257	1253	1249
O-H (sav)	1645	1641	1639	1643

FTIR spektri stakala nakon sinterovanja na  $T_{ms}$  odgovaraju FTIR spektrima polaznih stakala (slika 15) i ukazuju da tokom sinterovanja na  $T_{ms}$  nije došlo do promene u strukturi stakala.

Vrednosti poroznosti i mikrotvrdoće uzoraka sinterovanih na  $T_{ms}$  date su u tabeli 23.

**Tabela 23.** Poroznost,  $\varphi$ , i mikrotvrdoća,  $[H_{V0.3}]_{med}$ , uzoraka sinterovanih na temperaturi maksimalnog skupljanja,  $T_{ms}$

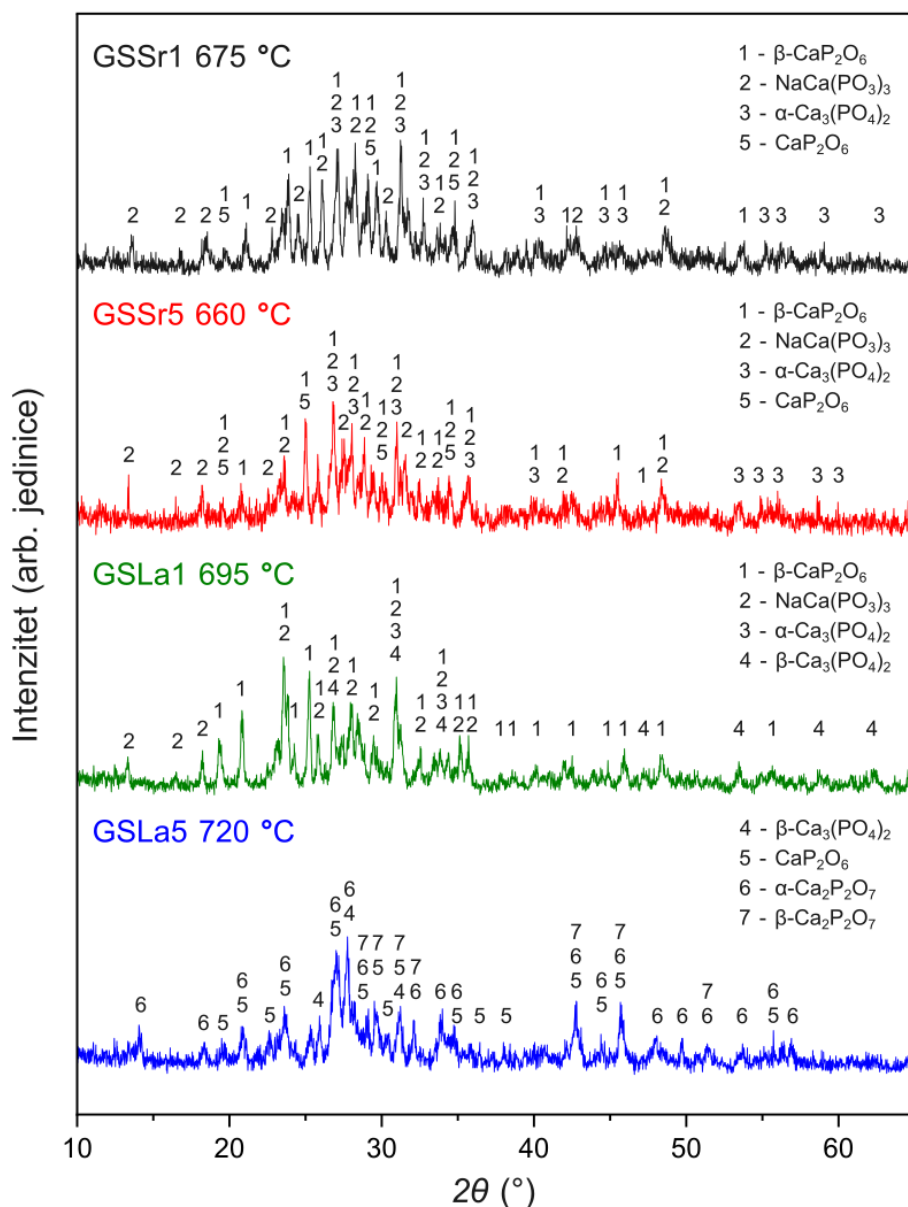
Staklo	$\varphi$ (%)	$[H_{V0.3}]_{med}$ (GPa)
GSSr1	0,17±0,019	0,744±0,019
GSSr5	0,24±0,026	2,759±0,092
GSLa1	0,76±0,084	2,385±0,035
GSLa5	0,53±0,058	2,525±0,028

Najmanju poroznost ima staklo GSSr1, a najveću GSLa1. Mikrotvrdoća stakla GSSr1 je najmanja, mada bi na osnovu male poroznosti bilo očekivano da uzorak ima veću vrednost tvrdoće ili sličnu ostalim uzorcima. Na osnovu vrednosti poroznosti može se zaključiti da su uzorci dobro sinterovani.

#### 4.2.2 Karakterizacija uzoraka sinterovanih na temperaturama maksimuma kristalizacionog pika

Na slici 40 prikazani su XRD difraktogrami stakala nakon sinterovanja na temperaturi maksimuma kristalizacionog pika,  $T_p$ .

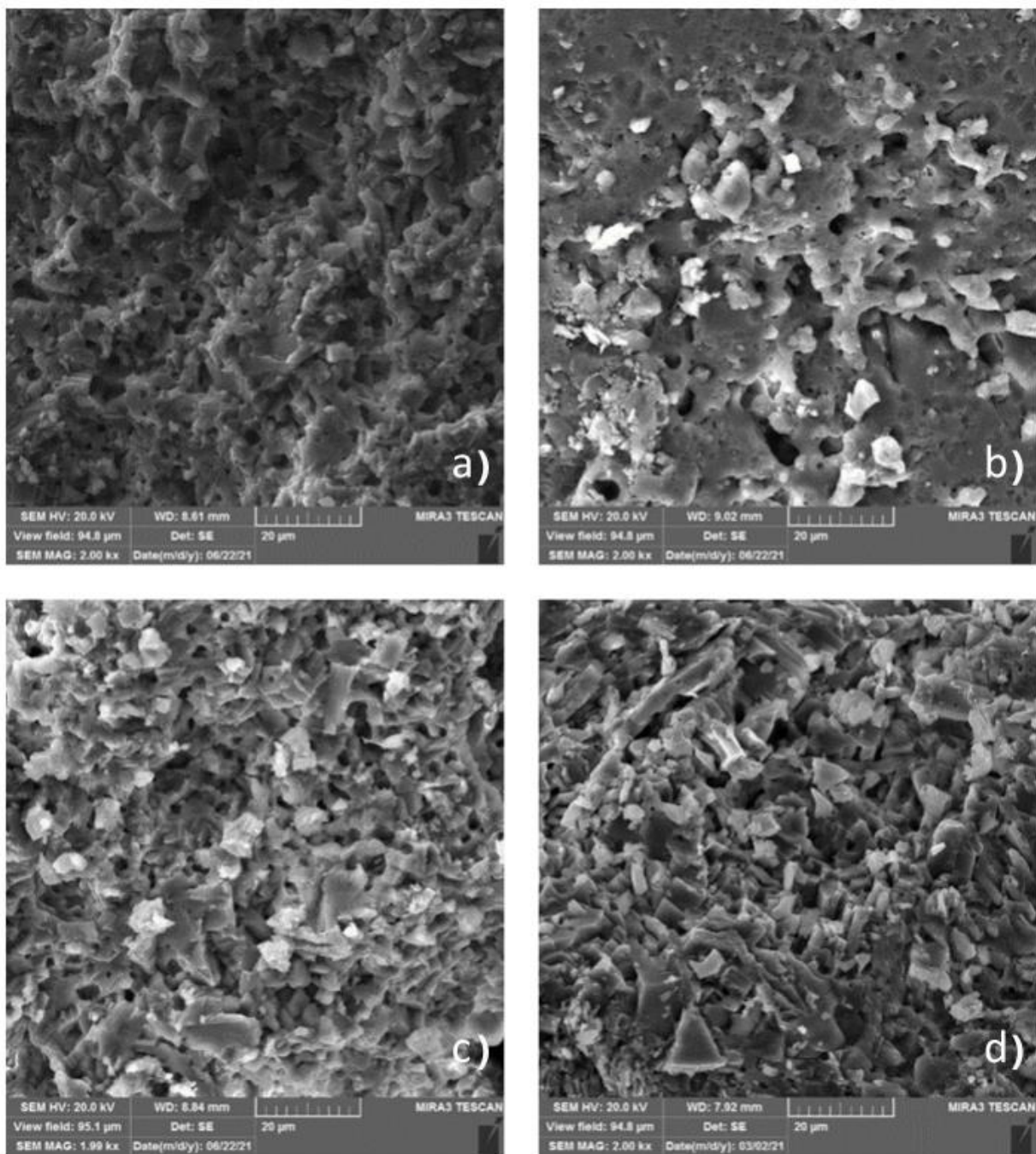




**Slika 40.** XRD difraktogrami stakala sinterovanih na temperaturama maksimuma kristalizacionog pika,  $T_p$ .

XRD analize sinterovanih uzoraka su pokazale prisustvo kristalnih faza:  $\beta\text{-CaP}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NaCa}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ,  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  i  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Za GSSr1, GSSr5 i GSLa1 dominantne faze su  $\beta\text{-CaP}_2\text{O}_6$  i  $\text{NaCa}(\text{PO}_3)_3$ , dok su za GSLa5  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , i  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  faze prisutne u najvećoj količini. Utvrđeno je prisustvo bioaktivnih faza  $\beta\text{-CaP}_2\text{O}_6$ ,  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  i  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

SEM mikrografije površina sinterovanih uzoraka na temperaturama maksimuma kristalizacionog pika,  $T_p$ , prikazane su na slici 41.



**Slika 41.** SEM mikrografije uzoraka dobijenih sinterovanjem presovanih prahova na karakterističnim temperaturama maksimuma kristalizacionog pika,  $T_p$ , u trajanju od 1 h: a) GSSr1 675 °C, b) GSSr5 660 °C, c) GSLa1 695 °C, d) GSLa5 720 °C.

SEM mikrografije površine preloma pokazale su da se uzorci sastoje od agregata sa prizmatičnim izduženim mikrokristalima koji obično pokazuju višestruke korake rasta, pokazujući oblike nekih prirodnih fosfata. SEM mikrografije uzoraka stakala GSLa ukazuju na intenzivniju kristalizaciju.

Vrednosti poroznosti i mikrotvrdoće uzoraka sinterovanih na temperaturama maksimuma kristalizacionog pika,  $T_p$ , prikazane su u tabeli 24.

**Tabela 24.** Vrednosti poroznosti i mikrotvrdoće uzoraka sinterovanih na temperaturama maksimuma kristalizacionog pika,  $T_p$

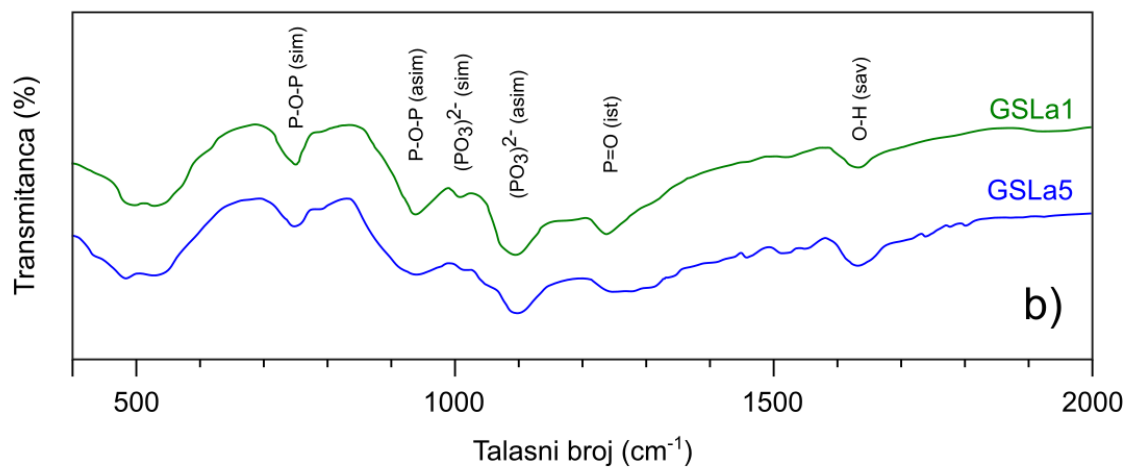
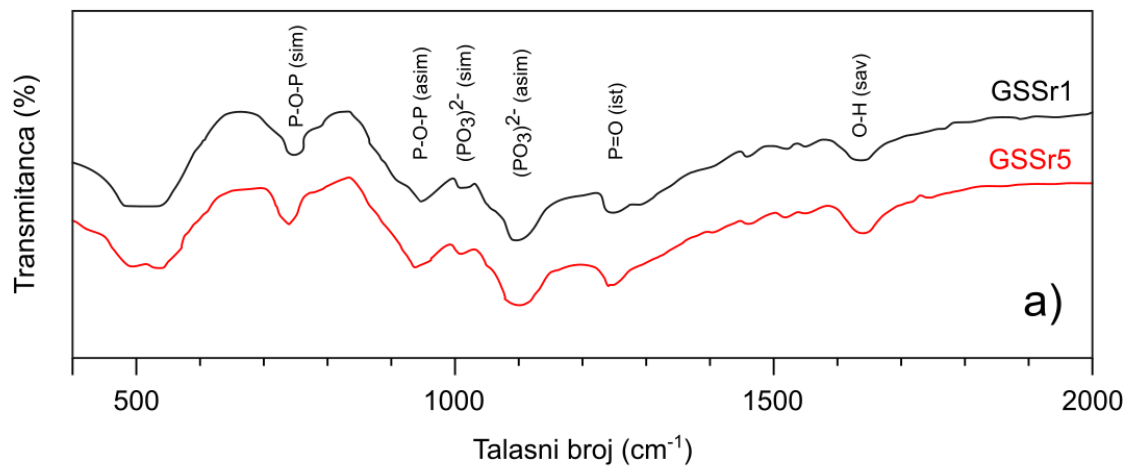
Staklo	$\varphi$ (%)	$[H_{V0.3}]_{med}$ (GPa)
GSSr1	1,53±0,16	2,132±0,015
GSSr5	1,79±0,19	1,790±0,047
GSLa1	1,38±0,15	2,310±0,031
GSLa5	2,98±0,32	1,415±0,035

Iz tabele 24 može se videti da sa porastom poroznosti tvrdoća uzoraka opada. Uzorak GSLa1 ima najveću tvrdoću i najnižu vrednost poroznosti, dok GSLa5 uzorak ima najmanju tvrdoću i najveću vrednost poroznosti.

Svi uzorci sinterovani na  $T_p$  imaju veću poroznost od uzoraka sinterovanih na  $T_{ms}$ , što ukazuje da je ova poroznost uslovljena kristalizacijom.

Na tvrdoću sinterovanih uzoraka utiču poroznost, izdvojene faze i formirane mikrostrukture. Analizom mikrografija, takođe je moguće zaključiti da se veća vrednost poroznosti sinterovanog GSLa5 uzorka javlja usled intenzivnije kristalizacije. Zanimljivo je da su  $\beta$ -CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> i NaCa(PO<sub>3</sub>) dominantne faze uzoraka GSSr1, GSSr5 i GSLa1 i da ovi uzorci imaju veću tvrdoću od uzorka GSLa5 kod koga dominantna faza  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> i  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Na slici 42 su prikazani karakteristični FTIR spektri za uzorke sinterovane na temperaturama maksimuma kristalizacionog pika,  $T_p$ , a položaji karakterističnih vibracija nakon procesa dekonvolucije su prikazani u tabeli 25.



**Slika 42.** FTIR spektri za uzorke sinterovane na temperaturama maksimuma kristalizacionog pika,  $T_p$ : a) GSSr stakla, b) GSLa stakla.

**Tabela 25.** Položaji karakterističnih vibracija nakon procesa dekonvolucije

Vrsta vibracija	Talasni broj (cm <sup>-1</sup> )			
	GSSr1	GSSr5	GSLa1	GSLa5
$\delta$ (P-O-P)	537	530	532	540
P-O-P (sim)	736	732	737	739
P-O-P (asim)	903	916	908	912
(PO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> (sim)	1013	1017	1010	1019
(PO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> (asim)	1115	1122	1128	1117
P=O (ist)	1247	1253	1256	1250
O-H (sav)	1638	1642	1646	1650

Trake IR spektra prikazane na slici 42, koje odgovaraju talasnim brojevima 537, 530, 532 i 540 cm<sup>-1</sup> u spektrima GSSr1, GSSr5, GSLa1 i GSLa5, pripisuju se vibracijama istezanja i deformacije P-O-P.

Trake na 736, 732, 737 i 739 cm<sup>-1</sup> mogu se pripisati P-O-P simetričnoj vibraciji istezanja vezujućih atoma kiseonika.

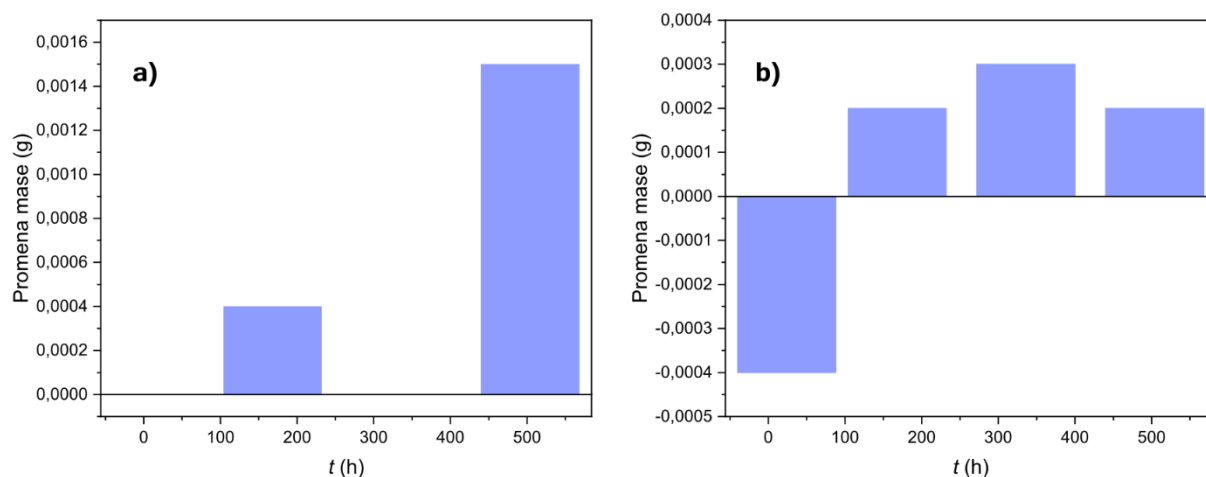
Trake na 903, 916, 908 i 912 cm<sup>-1</sup> su u vezi sa P-O-P asimetričnim vibracijama istezanja vezujućeg kiseonika. Trake uočene na 1013, 1017, 1010 i 1019 cm<sup>-1</sup> za GSSr1, GSSr5, GSLa1 i GSLa5 pripisuju se simetričnim vibracijama istezanja dva nevezujuća atoma kiseonika u (PO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>, a trake uočene na 1115, 1122, 1128 i 1117 cm<sup>-1</sup> su karakteristične za asimetrične vibracije istezanja ovih atoma kiseonika u Q<sup>1</sup>.

Trake na 1247, 1253, 1256 i 1250 cm<sup>-1</sup> mogu se pripisati vibracijama istezanja P=O, dok se trake na 1638, 1642, 1646 i 1650 cm<sup>-1</sup> pripisuju vibracijama savijanja O-H veze.

## 4.2.3 Rezultati ispitivanja postojanosti sinterovanih uzoraka

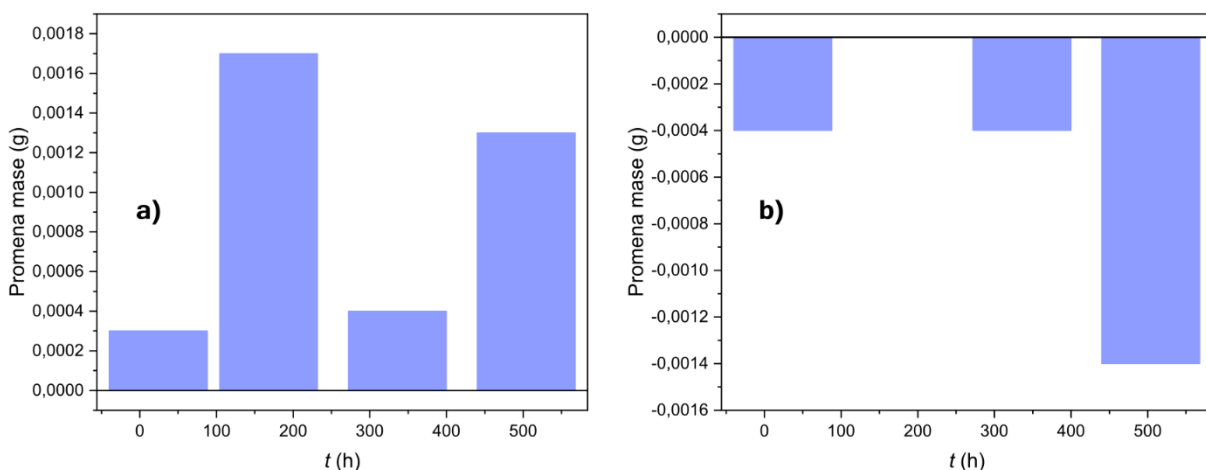
### 4.2.3.1 GSSr sinterovani uzorci

Slike 43 i 44 predstavljaju promenu mase uzoraka GSSr1 i GSSr5 sinterovanih na temperaturama maksimalnog skupljanja i kristalizacije, tokom ispitivanja postojanosti u rastvoru SBF-a.



**Slika 43.** Promena mase uzorka GSSr1 sinterovanog na a) 539 °C i b) 675 °C tokom ispitivanja postojanosti u rastvoru SBF-a

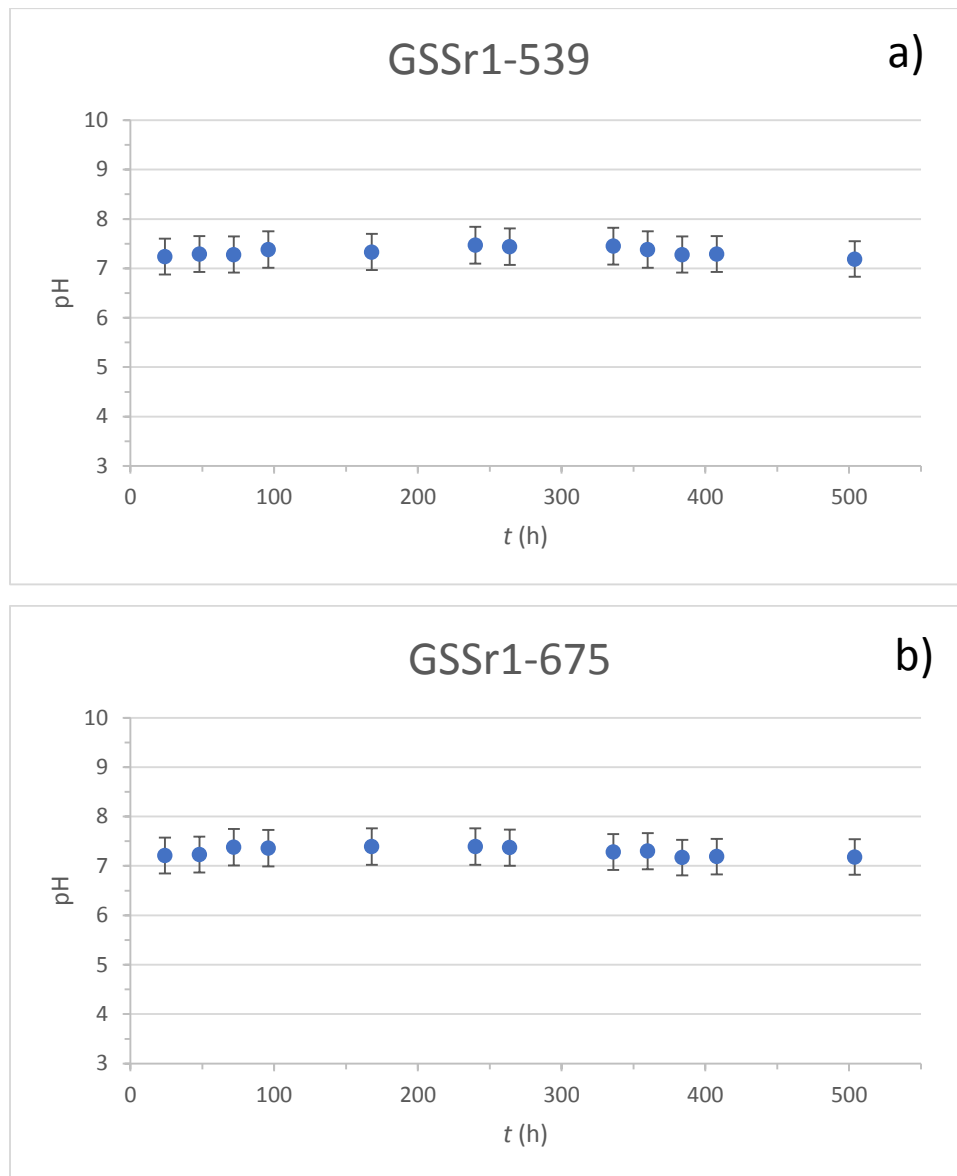
Promena mase sinterovanih uzoraka stakla GSSr1 za sva eksperimentalna vremena (24, 168, 336 i 504 h) je bila ispod 0,2%.



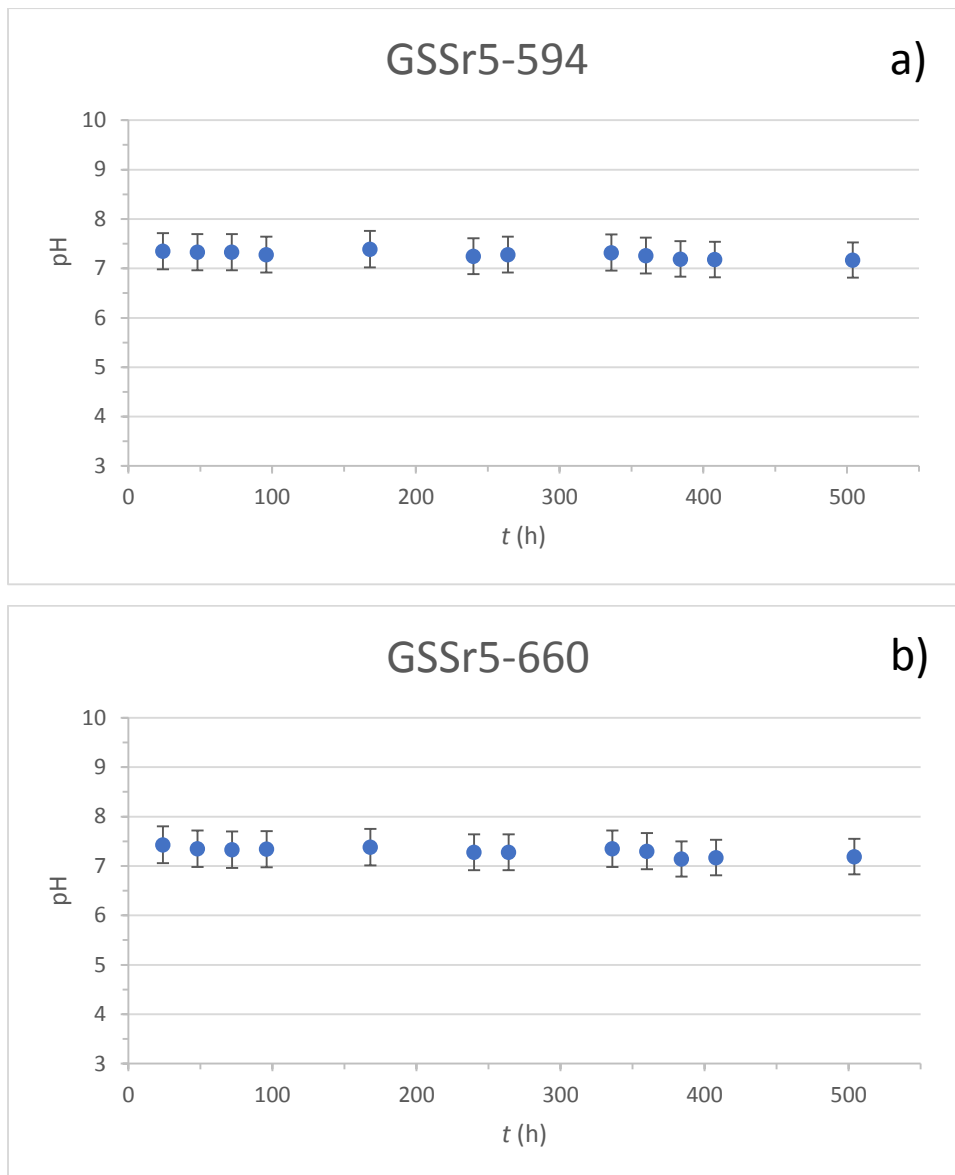
**Slika 44.** Promena mase uzorka GSSr5 sinterovanog na a) 594 °C i b) 660 °C tokom ispitivanja postojanosti u rastvoru SBF-a

Promena mase sinterovanih uzoraka stakla GSSr5 za sva eksperimentalna vremena je bila ispod 0,2%. Uzorci GSSr5 stakla sinterovani na  $T_p$  za sva eksperimentalna vremena pokazuju porast mase koji je u granicama eksperimentalne greške.

Slike 45 i 46 predstavljaju promenu pH vrednosti rastvora tokom ispitivanja postojanosti u SBF-u uzoraka GSSr1 i GSSr5, sinterovanih na temperaturama maksimalnog skupljanja,  $T_{ms}$ , i kristalizacije,  $T_p$ .



**Slika 45.** pH vrednosti rastvora tokom ispitivanja postojanosti u SBF-u uzorka GSSr1 sinterovanog na a) 539 °C i b) 675 °C.

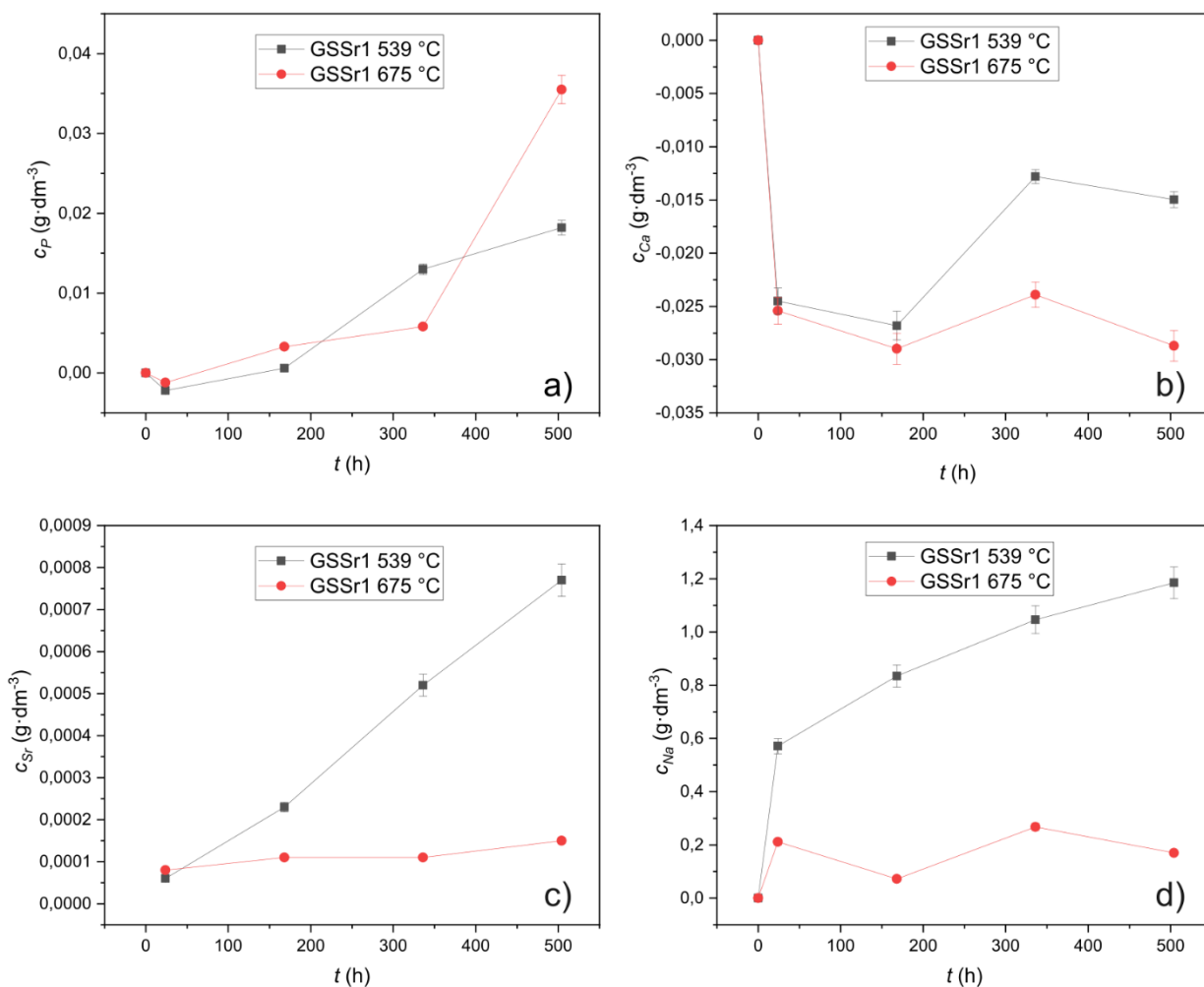


**Slika 46.** pH vrednosti rastvora tokom ispitivanja postojanosti u SBF-u uzorka GSSr5 sinterovanog na a) 594 °C i b) 660 °C.

Promene pH vrednosti rastvora uzoraka GSSr1 i GSSr5 sinterovanih na  $T_{ms}$  i  $T_p$  u skladu su sa promenom mase uzorka tokom ispitivanja postojanosti u SBF-u, odnosno ne dolazi do promene pH vrednosti rastvora (promene su u granicama eksperimentalne greške).

Na slici 47 su prikazane koncentracije elemenata u rastvoru nakon ispitivanja postojanosti u SBF-u sinterovanih uzoraka GSSr1 stakla. Koncentracija titana je u rastvorima bila ispod granice detekcije uređaja (ispod  $0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ).

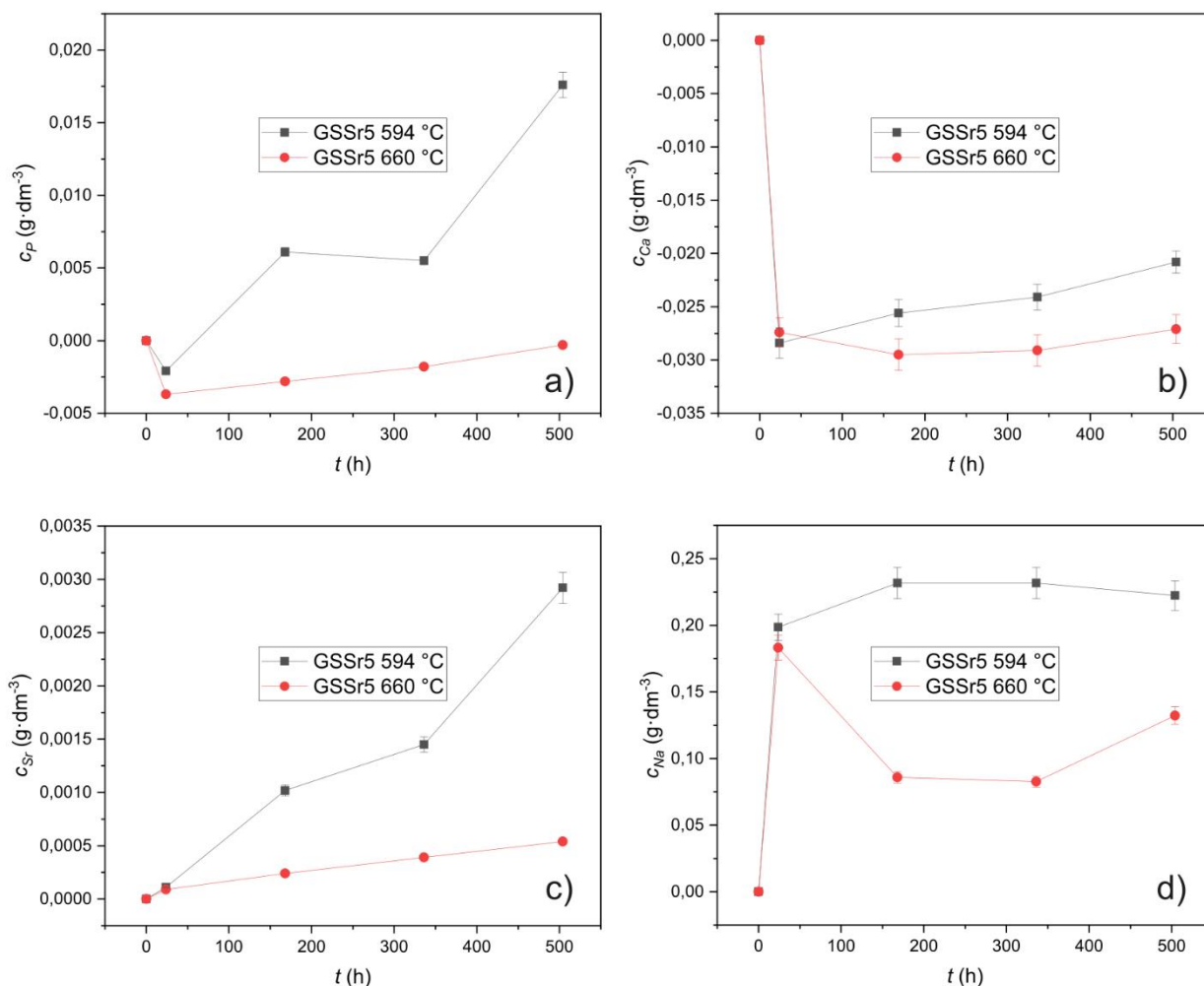




**Slika 47.** Koncentracija elemenata u rastvoru nakon ispitivanja postojanosti u SBF-u uzoraka GSSr1 sinterovanih na temperaturama maksimalnog skupljanja,  $T_{ms}$ , i kristalizacije,  $T_p$ : a) P, b) Ca, c) Sr i d) Na.

Koncentracije svih elemenata u rastvoru nakon ispitivanja postojanosti u rastvoru SBF-a su niske i predstavljaju dodatnu potvrdu dobre postojanosti GSSr1 stakla u rastvoru SBF-a. Koncentracije P, Sr i Na su veće pri dužim vremenima ispitivanja. Koncentracije Ca u rastvorima, za sva vremena ispitivanja, su niže od koncentracije Ca u početnom rastvoru SBF-a. Koncentracija svih elemenata (osim P) u rastvoru SBF-a nakon ispitivanja postojanosti su veće za uzorak sinterovan na  $T_{ms}$ , odnosno postojanost je manja. Uzorci koji su sinterovani na  $T_{ms}$  imaju manju poroznost, te se može zaključiti da su izdvojene kristalne faze,  $\beta$ -CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> i NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, u uzorku sinterovanom na  $T_p$  odgovorne za veću postojanost ovih uzoraka u rastvoru SBF-a.

Na slici 48 su prikazane koncentracije elemenata u rastvoru nakon ispitivanja postojanosti u SBF-u sinterovanih uzoraka GSSr5 stakla.

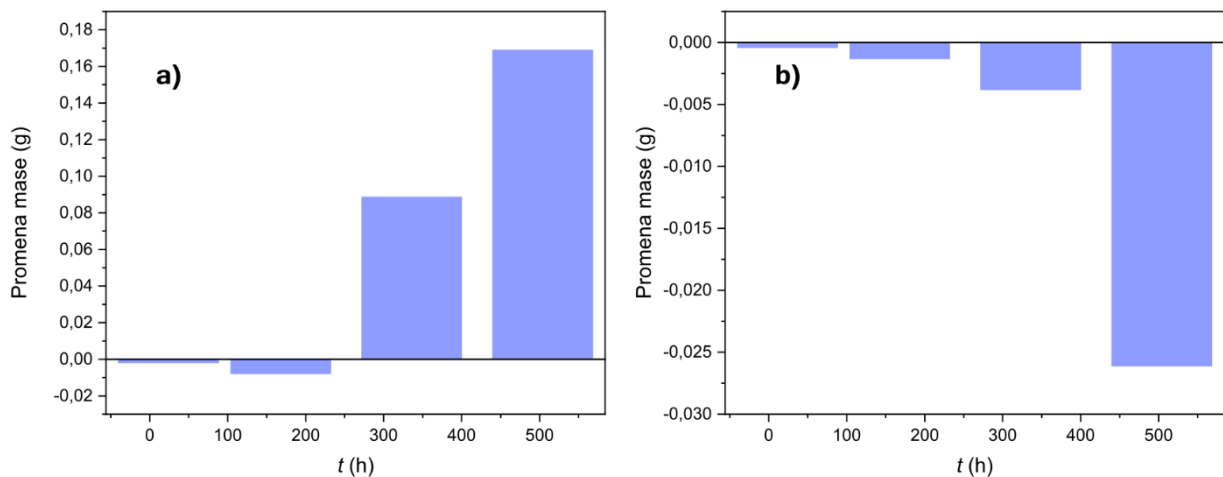


**Slika 48.** Koncentracija elemenata u rastvoru nakon ispitivanja postojanosti u SBF-u uzoraka GSSr5 sinterovanih na temperaturama maksimalnog skupljanja,  $T_{ms}$ , i kristalizacije,  $T_p$ : a) P, b) Ca, c) Sr i d) Na.

Koncentracije P u početku opadaju za oba uzorka, da bi za uzorak sinterovan na  $T_{ms}$  zatim rasle do kraja eksperimenta. Koncentracije P za uzorak sinterovan na  $T_p$  su za sva vremena niže od koncentracije P u rastvoru SBF-a, što je slučaj i za koncentracije Ca za oba uzorka. Koncentracije Sr konstantno rastu za oba uzorka do kraja eksperimenta. Slično kao i kod sinterovanih uzoraka GSSr1, veća je postojanost uzoraka GSSr5 sinterovanog na  $T_p$ , što je najverovatnije posledica prisustva  $\beta$ - $\text{CaP}_2\text{O}_6$  i  $\text{NaCa}(\text{PO}_3)_3$  faza.

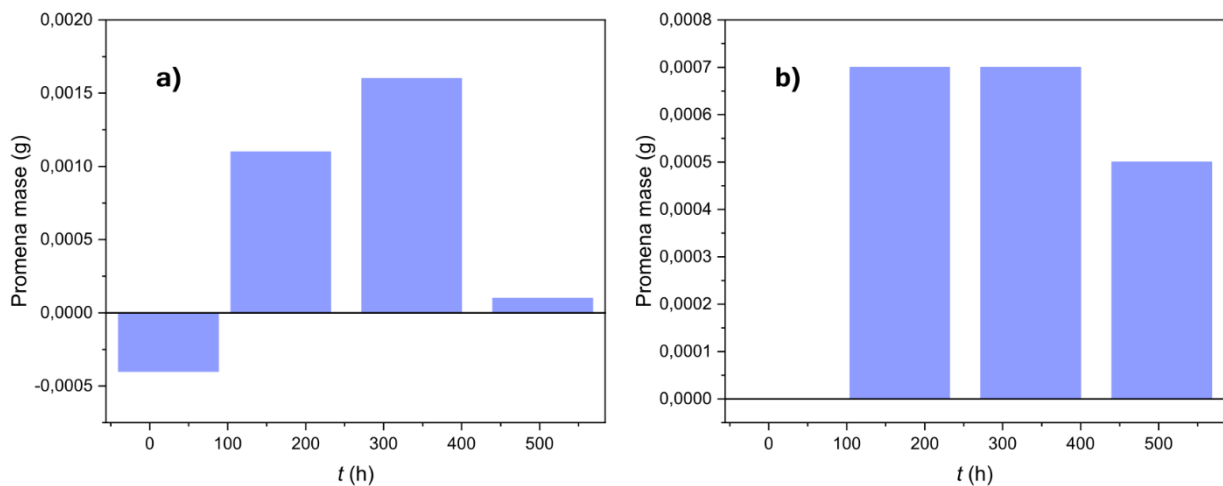
#### 4.2.3.2 GLa sinterovani uzorci

Slike 49 i 50 predstavljaju promenu mase uzoraka GLa1 i GLa5 sinterovanih na temperaturama maksimalnog skupljanja i kristalizacije, tokom ispitivanja postojanosti u rastvoru SBF-a.



**Slika 49.** Promena mase tokom ispitivanja postojanosti u SBF-u uzorka GSLa1 sinterovanog na a) 565 °C i b) 695 °C.

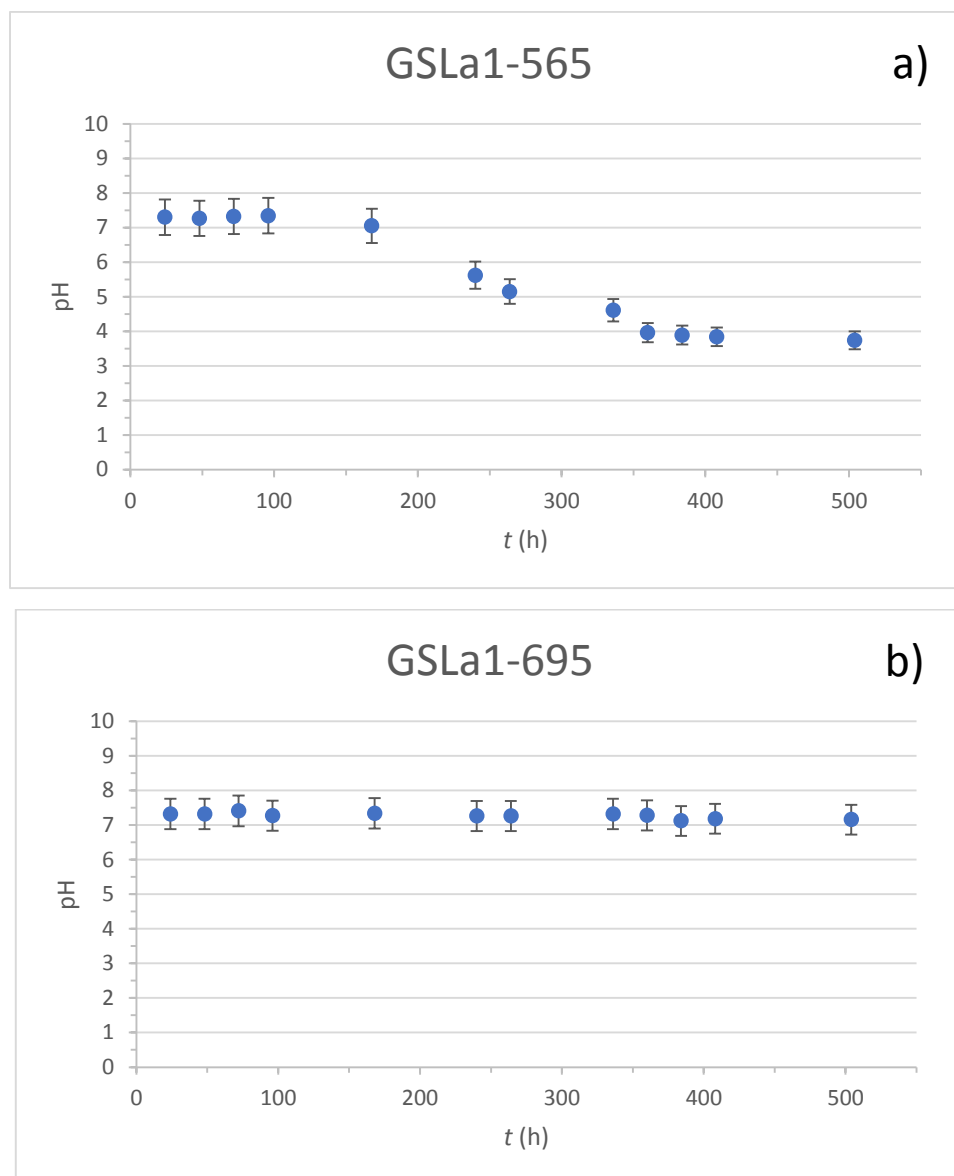
Na slici 49 se može videti da je najveća promena mase uzorka GSLa1 sinterovanog na  $T_{ms}$  tokom 504 h kontakta sa SBF-om (~18%). Uzorci GSLa1 stakla sinterovani na  $T_p$  za sva eksperimentalna vremena pokazuju porast mase, koji za najduže eksperimentalno vreme iznosi ~3%.



**Slika 50.** Promena mase tokom ispitivanja postojanosti u SBF-u uzorka GSLa5 sinterovanog na a) 587 °C i b) 720 °C.

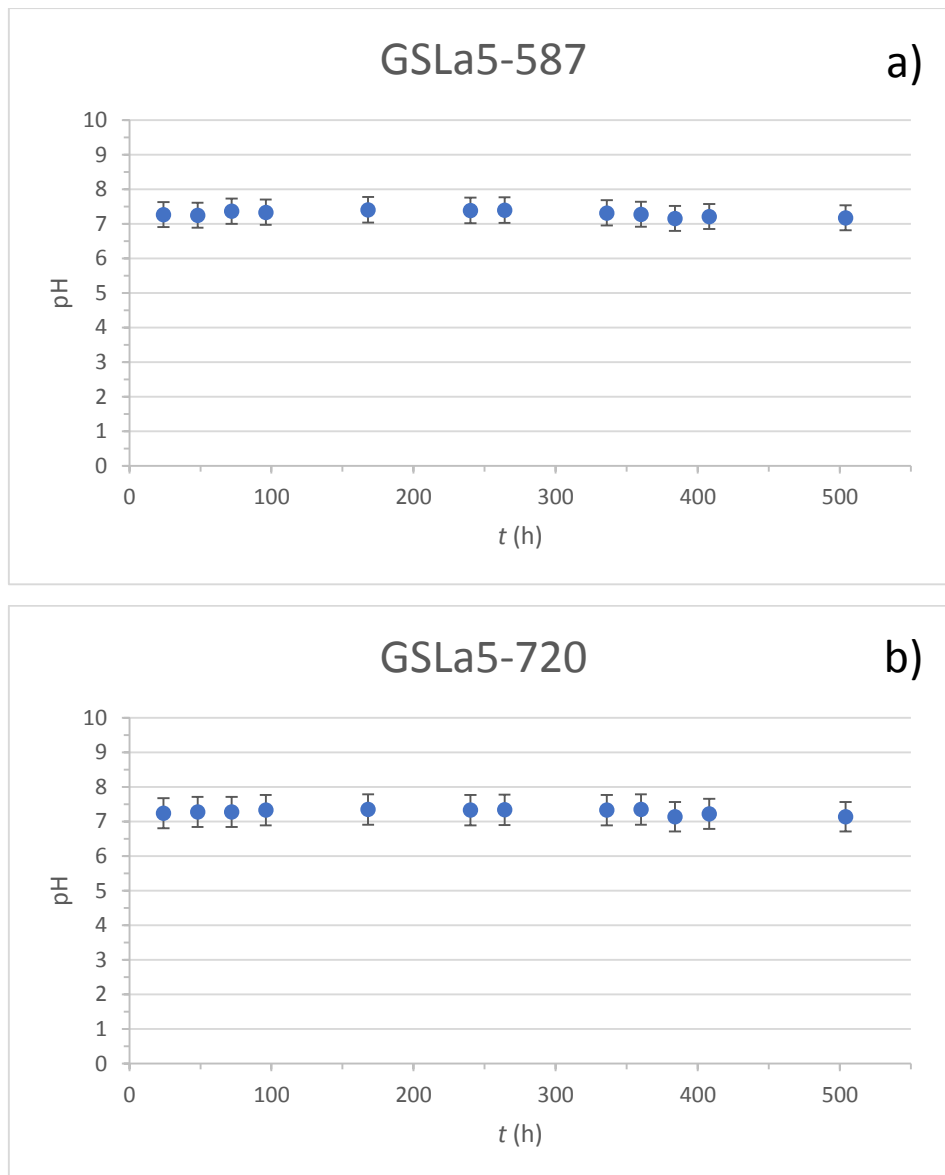
Promena mase sinterovanih uzoraka stakla GSLa5 za sva eksperimentalna vremena je bila ispod 0,2%.

Slike 51 i 52 predstavljaju promenu pH vrednosti rastvora tokom ispitivanja postojanosti u rastvoru SBF-a uzoraka GSLa1 i GSLa5, sinterovanih na  $T_{ms}$  i  $T_p$ .



**Slika 51.** pH vrednosti rastvora tokom ispitivanja postojanosti u SBF-u uzorka GSLa1 sinterovanog na a) 565 °C i b) 695 °C.

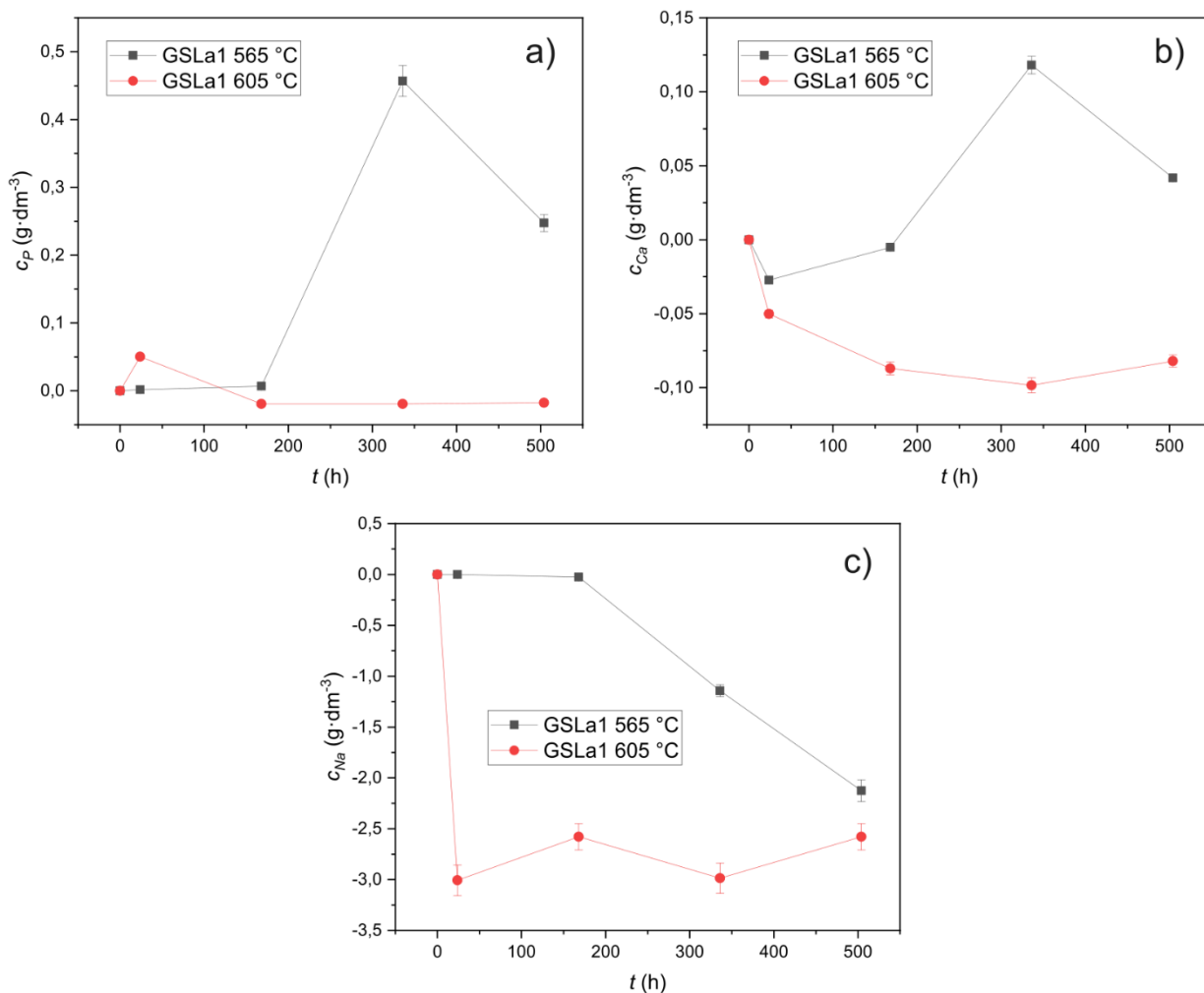
Sa slike 51 se može videti da pH vrednosti rastvora uzorka GSLa1 sinterovanog na  $T_{ms}$  nakon 504 h u SBF-u iznosi 3,74, odnosno promena pH vrednosti tokom ispitivanja u SBF-u iznosi 3,66. Smanjenje pH vrednosti rastvora može da ukazuje na odigravanje reakcija prekida P-O-P veze pod uticajem  $H_2O$  ( $H_3O^+$ ) i prelaska u rastvor kraćih fosfatnih lanaca. pH vrednost rastvora uzorka GSLa1 sinterovanog na  $T_p$  nakon 504 h u SBF-u se nije značajno promenila (0,24). Navedeno ukazuje na to da je kod ovog uzorka i dalje dominantna pojava prekida jonske veze kiseonika na krajevima lanaca i modifikatora (La), koja dovodi do prelaska nepromenjenih fosfatnih lanaca (iste dužine kao i u početnom staklu) u rastvor.



**Slika 52.** pH vrednosti rastvora tokom ispitivanja postojanosti u SBF-u uzorka GSLa5 sinterovanog na a) 587 °C i b) 720 °C.

Vrednosti pH rastvora nakon ispitivanja postojanosti u SBF-u uzoraka GSLa1 i GSLa5 sinterovanih na  $T_{ms}$  i  $T_p$  neznatno se menjaju tokom vremena.

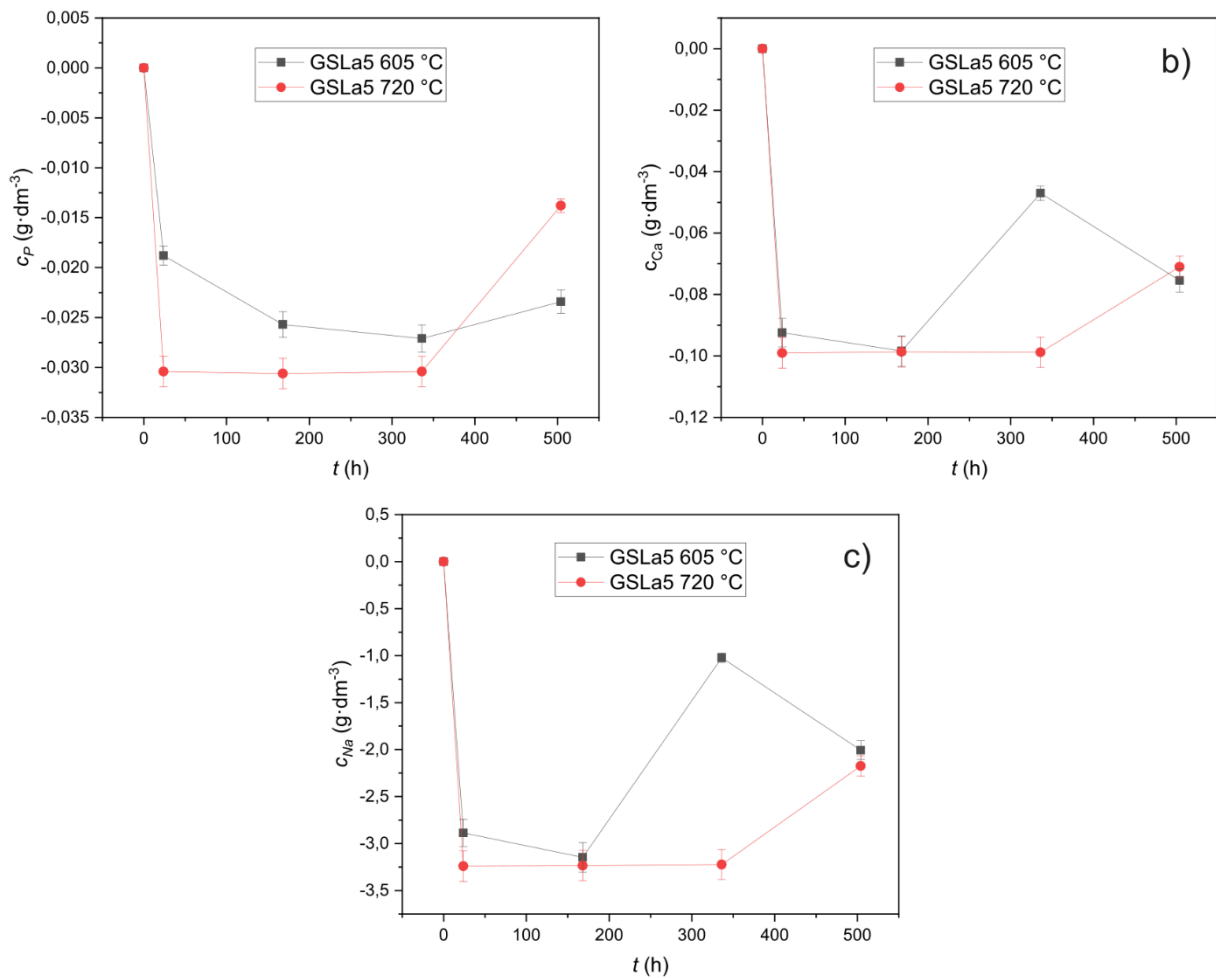
Na slici 53 su prikazane koncentracije P, Na, i Ca u rastvoru nakon ispitivanja postojanosti u SBF-u sinterovanih uzoraka GSLa1 stakla. Koncentracija titana je u rastvorima bila ispod granice detekcije uređaja (ispod  $0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ).



**Slika 53.** Koncentracija elemenata u rastvoru nakon ispitivanja postojanosti u SBF-u uzoraka GSLa1 sinterovanih na temperaturama maksimalnog skupljanja,  $T_{ms}$ , i kristalizacije,  $T_p$ : a) P, b) Ca i c) Na.

Koncentracije P za uzorak sinterovan na  $T_{ms}$  rastu do 336 h, nakon čega opadaju. Koncentracije P za uzorak sinterovan na  $T_p$  rastu do 24 h, nakon čega opadaju i do kraja eksperimenta ostaju niže od koncentracije P u rastvoru SBF-a. Koncentracije Ca početno opadaju za oba uzorka, da bi za uzorak sinterovan na  $T_{ms}$  zatim rasle do 336 h, nakon čega ponovo opadaju. Koncentracije Ca za uzorak sinterovan na  $T_p$  su za sva vremena niže od koncentracije Ca u rastvoru SBF-a, što je slučaj i za koncentracije Na za oba uzorka. Uzorci sinterovani na  $T_p$  imaju veću postojanost u SBF-u.

Na slici 54 su prikazane promene koncentracija P, Na, i Ca sa vremenom u rastvorima sinterovanih uzoraka GSLa5 stakla. Koncentracije titana su u rastvorima bile ispod granice detekcije uređaja (ispod 0,01 mg·l<sup>-1</sup>).



**Slika 54.** Koncentracija elemenata u rastvoru nakon ispitivanja postojanosti u SBF-u uzoraka GSLa5 sinterovanih na temperaturama maksimalnog skupljanja,  $T_{ms}$ , i kristalizacije,  $T_p$ : a) P, b) Ca i c) Na.

Koncentracije P, Ca i Na u rastvoru nakon ispitivanja u SBF-u su za sva vremena niže od koncentracije ovih elemenata u početnom rastvoru SBF-a. Koncentracije P opadaju do 336 h, nakon čega su u blagom porastu do kraja eksperimenta. Koncentracije Ca i Na za uzorke sinterovane na  $T_{ms}$  opadaju do 172 h, nakon čega rastu do 336 h, a zatim ponovo opadaju do kraja eksperimenta. Koncentracije Ca i Na za uzorke sinterovane na  $T_p$  opadaju do 24 h, nakon čega su konstantne do 336 h, a zatim su u porastu do kraja eksperimenta.

## 5 ZAKLJUČAK

Predmet rada ove doktorske disertacije bio je dobijanje i karakterizacija polifosfatnih stakala sa dodatkom stroncijuma i lantana.

Prva faza istraživanja obuhvatala je sintezu i karakterizaciju četiri fosfatna stakla. Oslobađanje stroncijuma iz fosfatnih stakala ima terapijski efekat na zarastanje kostiju, zbog toga su dva stakla dobijena uvođenjem SrO u osnovni sistem  $P_2O_5$ -CaO-Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>. Lantan se dodaje staklu radi poboljšanja mehaničkih i hemijskih svojstava, kao i poboljšanja bioaktivnosti, te su dva stakla dobijena uvođenjem La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u osnovni sistem  $P_2O_5$ -CaO-Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>. Karakterizacija stakala obuhvatala je ispitivanje fizičkih i strukturnih karakteristika stakala, kristalizacionih karakteristika i sinterabilnosti. Korišćene su metode: atomska apsorpciona spektroskopija (AAS), spektrofotometrija (SF), rendgenska difrakcija (XRD), metoda piknometra (određivanje gustine), infracrvena spektroskopija (FTIR), diferencijalno-skenirajuća kalorimetrija (DSC), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i termomikroskopska analiza (HSM).

Druga faza istraživanja obuhvatala je sinterovanje prahova fosfatnih stakala i ispitivanje uticaja temperature sinterovanja na strukturne karakteristike, poroznost, fazni sastav i tvrdoću sinterovanih uzoraka. Korišćene su metode XRD, FTIR, SEM.

Treća faza istraživanja obuhvatala je analizu hemijske postojanosti dobijenih uzoraka. Kao rastvarač korišćen je rastvor simulirane telesne tečnosti (SBF). Masa uzoraka je merena na analitičkoj vagi pre i posle eksperimenta, pH vrednost rastvora određivana je pH metrom, a koncentracije elemenata u rastvoru određivane su metodama AAS i SF. Na osnovu dobijenih rezultata mogu se izvesti sledeći zaključci:

Hlađenjem na vazduhu rastopa izlivenih na čeličnu ploču dobijena su providna, bezbojna i homogena stakla, bez vidljivih zaostalih mehurića gasa. Dobijanje stakala hlađenjem na vazduhu ukazuje da stakla imaju zadovoljavajuću sklonost ka staklastom očvršćavanju.

Rezultati hemijske analize pokazuju da su sastavi dobijenih stakala bliski nominalnim sastavima za sve uzorke, u granicama eksperimentalne greške.

Rezultati XRD analize su potvrdili amorfnost uzoraka, na difraktogramima se uočava karakteristični amorfni breg u  $2\theta$  oblasti 15-40 °.

Odnos [O]/[P] koji iznosi 3,120 za GSSr1, 3,226 za GSSr5, 3,152 za GSLa1 i 3,345 za GSLa5 potvrđuje da sva stakla pripadaju grupi polifosfatnih stakala.

Staklo GSSr1 ima strukturu koja se sastoji od fosfatnih lanaca koji sadrže približno 11 tetraedra, od kojih 9 imaju dva vezujuća kiseonika i dva tetraedra na krajevima lanaca koji poseduju po jedan vezujući kiseonik. Struktura stakla GSSr5 sastoji se od fosfatnih lanaca od 5 tetraedara, od kojih 3 imaju dva vezujuća kiseonika i dva tetraedra na krajevima lanaca poseduju po jedan vezujući kiseonik. Teorijska povezanost mreže za GSSr1 staklo iznosi 1,76, a za GSSr5 1,55.



Staklo GSLa1 ima strukturu koja se sastoji od fosfatnih lanaca koji sadrže približno 11 tetraedra, od kojih 9 imaju dva vezujuća kiseonika i dva tetraedra na krajevima lanaca koji poseduju po jedan vezujući kiseonik. Struktura stakla GSLa5 sastoji od fosfatnih lanaca od približno 5 tetraedara, od kojih 3 imaju dva vezujuća kiseonika i dva tetraedra na krajevima lanaca poseduju po jedan vezujući kiseonik. Vrednost teorijske povezanosti mreže za GSLa1 staklo iznosi 1,72, a za GSLa5 1,31.

Sa povećanjem sadržaja SrO povećava se gustina stakla, za GSSr1 iznosi  $2,58 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , a za GSSr5  $2,74 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Molarna zapremina se smanjuje sa povećanjem sadržaja SrO ( $37,73 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  za GSSr1 i  $34,97 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  za GSSr5). Gustina stakla sa povećanjem sadržaja  $\text{La}_2\text{O}_3$  raste ( $2,67 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  za GSLa1 i  $2,85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  za GSLa5). Za stakla sa dodatkom  $\text{La}_2\text{O}_3$  molarna zapremina stakla raste sa povećanjem gustine ( $37,29 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  za GSLa1 i  $37,52 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  za GSLa5). Kod GSLa stakala veći uticaj na molarnu zapreminu ima porast molarne mase nego promena gustine stakla. Molarna zapremina kiseonika se menja suprotno gustini pakovanja kiseonika za sve uzorke.

FTIR analizom sva četiri stakla pokazano je prisustvo apsorpcionih traka karakterističnih za fosfatna stakla u oblasti  $400\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ . Položaji ovih traka ukazuju na prisustvo različitih P-O-P veza i fosfatnih jona prisutnih u staklu.

Vrednosti entalpija kristalizacije,  $\Delta H_c$ , i topljenja,  $\Delta H_m$ , kao i karakterističnih temperatura opadaju sa povećanjem sadržaja SrO, osim za  $T_g$  gde je primećeno blago povećanje ( $421 \text{ }^\circ\text{C}$  za GSSr1 i  $425 \text{ }^\circ\text{C}$  za GSSr5). Istovremeno, uticaj povećanja sadržaja  $\text{La}_2\text{O}_3$  na  $\Delta H_c$ ,  $\Delta H_m$  i na karakteristične temperature je izraženiji i dovodi do porasta ovih vrednosti. Lantan gradi jaču vezu sa kiseonikom u staklu, što dovodi do povećanja temperature transformacije, kristalizacije i topljenja.

Na osnovu vrednosti redukovane temperature transformacije  $T_{rg} = T_g/T_m > 0,58$  može se pretpostaviti da će u ovim staklima doći do površinske kristalizacije.

Dodatkom stroncijum- i lantan-oksida povećava se stabilnost stakla, a relativno visoke vrednosti parametara stabilnosti ukazuju na veću otpornost stakla procesu kristalizacije i kao rezultat, njegovu značajnu sposobnost za formiranje stakla.

XRD analizom izotermiski zagrevanih komada stakala na temperaturama maksimuma kristalizacionog pika,  $T_p$ , utvrđeno je da je primarna faza za GSSr1, GSSr5 i GSLa1 staklo  $\text{CaP}_2\text{O}_6$ , dok je primarna faza za GSLa5 staklo  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . SEM mikrografije površine preloma otkrivaju prisustvo pločastih mikronskih kristala formiranih na površini stakla. Za sva stakla je uočljiv površinski mehanizam kristalizacije.

Vrednosti energija aktivacije kristalizacije,  $E_a$ , rastu sa povećanjem količine stroncijuma i lantana u staklima. Takođe, može se videti da za stakla sa istim količinama SrO i  $\text{La}_2\text{O}_3$ , energije aktivacije GSLa stakala imaju veće vrednosti (GSSr1 -  $220 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , GSSr5 -  $233 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , GSLa1 -  $262 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  i GSLa5 -  $279 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Povećanje sadržaja stroncijuma i lantana u staklu dovodi do povećanja temperature početnog skupljanja uzorka  $T_{fs}$  i maksimalne temperature skupljanja  $T_{ms}$ , pri čemu je uticaj lantana izraženiji zbog veće jačine polja jona  $\text{La}^{3+}$  ( $0,52 \text{ \AA}^{-2}$ )

od jačine polja  $\text{Sr}^{2+}$  jona ( $0,32 \text{ \AA}^{-2}$ ) i veće jačine La-O veze ( $244 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) od Sr-O veze ( $134 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Staklo GSLa5 ima najveću energiju aktivacije viskoznog toka ( $336 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) zbog bolje umreženosti strukture ovog stakla, dok je najniža vrednost određena za staklo GSSr1 ( $295 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Vrednosti parametra sinterabilnosti,  $S_c$ , iznose 96, 31, 85 i  $113 \text{ }^\circ\text{C}$  za uzorke GSSr1, GSSr5, GSLa1 i GSLa5. To znači da GSLa5 uzorak ima najširi, a GSSr5 uzorak najuži interval sinterovanja. Za sve uzorke vrednosti  $T_x$  su značajno veće od  $T_{ms}$ , što znači da su procesi sinterovanja i kristalizacije nezavisni. Temperature početka sinterovanja uzoraka su  $466 \text{ }^\circ\text{C}$  (GSSr1),  $480 \text{ }^\circ\text{C}$  (GSSr5),  $481 \text{ }^\circ\text{C}$  (GSLa1) i  $521 \text{ }^\circ\text{C}$  (GSLa5), a temperature kristalizacije su  $675$ ,  $660$ ,  $695$  i  $770 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Sa porastom sadržaja SrO rastvorljivost stakla u SBF-u se povećava, i za najduže eksperimentalno vreme rastvorena masa stakla GSSr1 je približno šesnaest puta manja od rastvorene mase stakla GSSr5. Kod stakala sa lantanom rastvorljivost se smanjuje sa povećanjem sadržaja  $\text{La}_2\text{O}_3$ , i za najduže eksperimentalno vreme rastvorena masa stakla GSLa1 je približno devet puta veća od rastvorene mase stakla GSLa5. Sva stakla se konstantno rastvaraju za sva eksperimentalna vremena. Na osnovu ovoga može se zaključiti da ne dolazi do formiranja novih faza na površini stakala pri kontaktu sa SBF-om.

Vrednosti pH rastvora se smanjuju sa povećanjem vremena rastvaranja i ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima promene mase stakala. Za kraća vremena, brzina rastvaranja GSSr1 stakla je za red veličine manja od brzine rastvaranja GSSr5 stakla. Brzina rastvaranja GSSr1 stakla iznosi  $\sim 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , dok je brzina rastvaranja GSSr5 stakla  $\sim 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . Za kraća vremena brzina rastvaranja GSLa1 stakla je za red veličine veća od brzine rastvaranja GSLa5 stakla. Brzina rastvaranja GSLa1 stakla iznosi  $\sim 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , dok je brzina rastvaranja GSLa5 stakla  $\sim 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ .

Koncentracije elemenata prisutnih u staklu rastu u rastvoru sa povećanjem vremena trajanja eksperimenta. Kod GSSr stakala za kraća vremena primećeno je naizmenično povećavanje i smanjivanje koncentracije Ca, što ukazuje da se Ca vezuje i otpušta sa površine stakla u SBF-u.

XRD difraktogrami uzoraka sinterovanih na temperaturama maksimalnog skupljanja,  $T_{ms}$ , potvrđuju amorfnost svih uzoraka.

FTIR spektri stakala nakon sinterovanja na  $T_{ms}$  odgovaraju FTIR spektrima polaznih stakala i ukazuju na to da tokom sinterovanja nije došlo do promene u strukturi stakala.

Najmanju poroznost ima staklo GSSr1, a najveću GSLa1. Mikrotvrdoća stakla GSSr1 je najmanja, mada bi na osnovu male poroznosti bilo očekivano da uzorak ima veću vrednost tvrdoće ili sličnu ostalim uzorcima. Na osnovu vrednosti poroznosti može se zaključiti da su uzorci dobro sinterovani.

XRD analize uzoraka sinterovanih na temperaturi maksimuma kristalizacionog pika,  $T_p$ , su pokazale prisustvo kristalnih faza:  $\beta\text{-CaP}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NaCa}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ,  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  i  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Za GSSr1, GSSr5 i GSLa1 dominantne

faze su  $\beta$ -CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> i NaCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, dok su za GSLa5  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> i  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> faze prisutne u najvećoj količini. Utvrđeno je prisustvo bioaktivnih faza  $\beta$ -CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>,  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> i  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

SEM mikrografije površine preloma pokazale su da se uzorci sastoje od agregata sa prizmatičnim izduženim mikrokristalima koji obično pokazuju višestruke korake rasta, pokazujući oblike nekih prirodnih fosfata. SEM mikrografije uzoraka stakala GSLa ukazuju na intenzivniju kristalizaciju.

Sa porastom poroznosti tvrdoća uzoraka opada. Uzorak GSLa1 ima najveću tvrdoću i najnižu vrednost poroznosti, dok GSLa5 uzorak ima najmanju tvrdoću i najveću vrednost poroznosti.

Svi uzorci sinterovani na  $T_p$  imaju veću poroznost od uzoraka sinterovanih na  $T_{ms}$ , što ukazuje da je ova poroznost uslovljena kristalizacijom. Na tvrdoću sinterovanih uzoraka utiču poroznost, izdvojene faze i formirane mikrostrukture. Analizom mikrografija, takođe je moguće zaključiti da se veća vrednost poroznosti sinterovanog GSLa5 uzorka javlja usled intenzivnije kristalizacije.

Uzorci GSSr stakala sinterovani na  $T_{ms}$  i  $T_p$  pokazuju slabu rastvorljivost u SBF-u, čak i za najduže eksperimentalno vreme (21 dan). Promena mase pri rastvaranju je manja od 0,2% za sve sinterovane uzorke. SEM analiza uzoraka nakon rastvaranja u SBF-u nije pokazala promene na površini uzoraka, osim za uzorak GSSr5 sinterovan na temperaturi maksimalnog skupljanja. XRD analizom ovog uzorka nije potvrđeno prisustvo novih kristalnih faza.

Do najveće promene mase došlo je u slučaju uzorka GSLa1 sinterovanog na temperaturi maksimalnog skupljanja od 565 °C za najduže eksperimentalno vreme (~18%). Uzorci GSLa1 stakla sinterovani na  $T_p$  za sva eksperimentalna vremena pokazuju porast mase, koji za najduže eksperimentalno vreme iznosi ~ 3%. Promena mase sinterovanih uzoraka stakla GSLa5 za sva eksperimentalna vremena je bila ispod 0,2%. SEM analiza uzoraka nije pokazala promene na površini uzoraka.

## 6 LITERATURA

- [1] J. Ballato, H. Ebendorff-Heidepriem, J. Zhao, L. Petit, J. Troles, Glass and process development for the next generation of optical fibers: A review, *Fibers* 5 (2017) 11.
- [2] J.I. Peterson, G.G. Vurek, Fiber-optic sensors for biomedical applications, *Science* (80-. ). 224 (1984) 123–127.
- [3] J. Keirsse, C. Boussard-Pledel, O. Loreal, O. Sire, B. Bureau, P. Leroyer, B. Turlin, J. Lucas, IR optical fiber sensor for biomedical applications, *Vib. Spectrosc.* 32 (2003) 23–32.
- [4] J.E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*, Royal society of chemistry, 2020.
- [5] D. Chakravorty, *Inorganic Glasses*, in: *Mod. Asp. Solid State Chem.*, Springer, 1970: pp. 391–423.
- [6] A.K. Varshneya, *Fundamentals of inorganic glasses*, Elsevier, 2013.
- [7] J. Jones, A. Clare, *Bio-glasses: an introduction*, John Wiley & Sons, 2012.
- [8] L.D. Pye, H.J. Stevens, W.C. LaCourse, *Introduction to glass science*, *Vitr. State Plenum Press*. New York (1972).
- [9] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841–3851.
- [10] B.E. Warren, X-ray diffraction in random layer lattices, *Phys. Rev.* 59 (1941) 693.
- [11] J. Zarzycki, *Glasses and the vitreous state*, Cambridge university press, 1991.
- [12] J.E. Stanworth, *Physical Properties of Glass*, Clarendon Press, 1953.  
<https://books.google.rs/books?id=RXFDAQAIAAJ>.
- [13] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, John Wiley & Sons, 1976.
- [14] M. Yamane, Y. Asahara, *Glass properties*, *Glas. Photonics. USA*, NY Cambridge (2000).
- [15] W. Vogel, *Structure and crystallization of glasses*, Elsevier, 2013.
- [16] A. Dietzel, Glass structure and glass properties, *Glas. Ber* 22 (1968) 41.
- [17] H. Rawson, *Properties and applications of glass*, Elsevier Scientific Pub. Co., 1980.
- [18] M. Weinberg, Assessment of glass stability criteria, *Phys. Chem. Glas.* 35 (1994) 119–123.
- [19] W. Holand, G.H. Beall, *Glass-ceramic technology*, John Wiley & Sons, 2019.

- [20] M. Avrami, Kinetics of phase change. II transformation- time relations for random distribution of nuclei, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 212–224.
- [21] K.G.F. Janssens, D. Raabe, E. Kozeschnik, M.A. Miodownik, B. Nestler, *Computational materials engineering: an introduction to microstructure evolution*, Academic Press, 2010.
- [22] B. Cantor, *The equations of materials*, Oxford University Press, 2020.
- [23] S. Mandal, D.-E. Lee, T. Park, Isothermal crystallization kinetics of (Cu<sub>60</sub>Zr<sub>25</sub>Ti<sub>15</sub>)<sub>99.3</sub>Nb<sub>0.7</sub> bulk metallic glass, *Sci. Rep.* 10 (2020) 10577.
- [24] D.N. Da Rocha, M.H.P. Da Silva, J.B. De Campos, R.L.S.B. Marçal, D.Q. Mijares, P.G. Coelho, L.R. Cruz, Kinetics of conversion of brushite coatings to hydroxyapatite in alkaline solution, *J. Mater. Res. Technol.* 7 (2018) 479–486.
- [25] K. Shirzad, C. Viney, A critical review on applications of the Avrami equation beyond materials science, *J. R. Soc. Interface* 20 (2023) 20230242.
- [26] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, A. Blicblau, K. Bruggeman, M. Cortie, J. Long, J. Hart, R. Marceau, R. Mitchell, *Materials science and engineering: an introduction*, John Wiley & Sons New York, 2007.
- [27] H. Vehkamäki, *Classical nucleation theory in multicomponent systems*, Springer Science & Business Media, 2006.
- [28] V.M. Fokin, E.D. Zanotto, J.W.P. Schmelzer, Homogeneous nucleation versus glass transition temperature of silicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 321 (2003) 52–65.
- [29] V.M. Fokin, E.D. Zanotto, N.S. Yuritsyn, J.W.P. Schmelzer, Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective, *J. Non. Cryst. Solids* 352 (2006) 2681–2714.
- [30] A. Paul, Phase Transformations in Glass, in: A. Paul (Ed.), *Chem. Glas.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1982: pp. 16–50.  
[https://doi.org/10.1007/978-94-009-5918-7\\_2](https://doi.org/10.1007/978-94-009-5918-7_2).
- [31] K.S. Ranasinghe, *Differential thermal analysis of nucleation and crystal growth rates in glasses*, University of Missouri-Rolla, 2002.
- [32] D.R. Uhlmann, Microstructure of glasses: Does it really matter?, *J. Non. Cryst. Solids* 49 (1982) 439–460.
- [33] E.D. Zanotto, The applicability of the general theory of phase transformations to glass crystallization, *Thermochim. Acta* 280 (1996) 73–82.
- [34] P.D. Sarkisov, N.Y. Mikhailenko, L.A. Orlova, Glass ceramic materials in the context of contemporary material science, *Glas. Ceram.* 60 (2003) 261–265.
- [35] J.B. Dawson, F.W. Wilburn, *Silica minerals—Differential Thermal Analysis*.—(Mackenzie RC, (1970).

- [36] H.S. Ray, S. Ray, H.S. Ray, S. Ray, Thermal Analysis Techniques, Kinet. Metall. Process. (2018) 281–314.
- [37] X. Chatzistavrou, T. Zorba, K. Chrissafis, G. Kaimakamis, E. Kontonasaki, P. Koidis, K.M. Paraskevopoulos, Influence of particle size on the crystallization process and the bioactive behavior of a bioactive glass system, J. Therm. Anal. Calorim. 85 (2006) 253–259.
- [38] M. Çelikbilek, A.E. Ersundu, N. Solak, S. Aydin, Investigation on thermal and microstructural characterization of the TeO<sub>2</sub>–WO<sub>3</sub> system, J. Alloys Compd. 509 (2011) 5646–5654.
- [39] Y.-M. Sung, The effect of additives on the crystallization and sintering of 2MgO–2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–5SiO<sub>2</sub> glass-ceramics, J. Mater. Sci. 31 (1996) 5421–5427.
- [40] W. Winter, Sintering and crystallization of volume- and surface-modified cordierite glass powders, J. Mater. Sci. 32 (1997) 1649–1655.
- [41] R. Müller, On the kinetics of sintering and crystallization of glass powders, Glas. Sci. Technol. Am Main- 67 (1994) 93–98.
- [42] A. Karamanov, M. Pelino, A. Hreglich, Sintered glass-ceramics from Municipal Solid Waste-incinerator fly ashes—part I: the influence of the heating rate on the sinter-crystallisation, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 827–832.
- [43] S. V Smiljanić, S.R. Grujić, M.B. Tošić, V.D. Živanović, J.N. Stojanović, S.D. Matijašević, J.D. Nikolić, Crystallization and sinterability of glass-ceramics in the system La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SrO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ceram. Int. 40 (2014) 297–305.
- [44] A. Karamanov, S. Smiljanić, E. Karamanova, S. Matijašević, J. Nikolić, V. Savić, S. Grujić, Sintering, crystallization and foaming of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SrO·5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass powders: effect of the holding time, J. Non. Cryst. Solids 544 (2020) 120168.
- [45] J.U. Otaigbe, G.H. Beall, Inorganic phosphate glasses as polymers, Trends Polym. Sci. 11 (1997) 369–379.
- [46] B.C. Bunker, G.W. Arnold, J.A. Wilder, Phosphate glass dissolution in aqueous solutions, J. Non. Cryst. Solids 64 (1984) 291–316.
- [47] K. Franks, V. Salih, J.C. Knowles, I. Olsen, The effect of MgO on the solubility behavior and cell proliferation in a quaternary soluble phosphate based glass system, J. Mater. Sci. Mater. Med. 13 (2002) 549–556.
- [48] E.J. Griffith, Phosphate fibers, Springer Science & Business Media, 2013.
- [49] D.E. Day, Z. Wu, C.S. Ray, P. Hrma, Chemically durable iron phosphate glass wasteforms, J. Non. Cryst. Solids 241 (1998) 1–12.
- [50] M.G. Mesko, D.E. Day, B.C. Bunker, Immobilization of CsCl and SrF<sub>2</sub> in iron phosphate glass, Waste Manag. 20 (2000) 271–278.
- [51] H.Q. Huang, H.H. Chang, G.C. Nanson, Minimum energy as the general form

of critical flow and maximum flow efficiency and for explaining variations in river channel pattern, *Water Resour. Res.* 40 (2004).

- [52] H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, Formation and UV absorption of cerium, europium and terbium ions in different valencies in glasses, *Opt. Mater. (Amst)*. 15 (2000) 7–25.
- [53] J.F. Philipps, T. Töpfer, H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, R. Sauerbrey, Spectroscopic and lasing properties of  $\text{Er}^{3+}$ :  $\text{Yb}^{3+}$ -doped fluoride phosphate glasses, *Appl. Phys. B* 72 (2001) 399–405.
- [54] T.Y. Wei, Y. Hu, L.G. Hwa, Structure and elastic properties of low-temperature sealing phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 288 (2001) 140–147.
- [55] D.W.J. Cruickshank, The role of 3 d-orbitals in  $\pi$ -bonds between (a) silicon, phosphorus, sulphur, or chlorine and (b) oxygen or nitrogen, *J. Chem. Soc.* (1961) 5486–5504.
- [56] R.K. Brow, Review: the structure of simple phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 263 (2000) 1–28.
- [57] N.H. Ray, The structure and properties of inorganic polymeric phosphates, *Br. Polym. J.* 11 (1979) 163–177.
- [58] B. Gamoke, D. Neff, J. Simons, Nature of PO bonds in phosphates, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 5677–5684.
- [59] F.L. Galeener, J.C. Mikkelsen Jr, The Raman spectra and structure of pure vitreous  $\text{P}_2\text{O}_5$ , *Solid State Commun.* 30 (1979) 505–510.
- [60] U. Hoppe, G. Walter, R. Kranold, D. Stachel, Structural specifics of phosphate glasses probed by diffraction methods: a review, *J. Non. Cryst. Solids* 263 (2000) 29–47.
- [61] J.R. Van Wazer, Amorphous Phosphates, Including Phosphate Glasses, Condensed Phosphoric Acids, and Phosphate Esters, *Phosphorus Its Compd.* 1 (1958) 717–800.
- [62] R.J. Kirkpatrick, R.K. Brow, Nuclear magnetic resonance investigation of the structures of phosphate and phosphate-containing glasses: a review, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 5 (1995) 9–21.
- [63] Y. Abe, M. Grayson, E.J. Griffith, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Wiley, New York 11 (1983) 19.
- [64] A.E.R. Westman, P.A. Gartaganis, Constitution of sodium, potassium, and lithium phosphate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 40 (1957) 293–299.
- [65] G. Walter, J. Vogel, U. Hoppe, P. Hartmann, The structure of  $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$  invert glass, *J. Non. Cryst. Solids* 296 (2001) 212–223.
- [66] B.N. Nelson, G.J. Exarhos, Vibrational spectroscopy of cation-site interactions in phosphate glasses, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 2739–2747.

- [67] A. Matic, L. Börjesson, Structure and dynamics of phosphate glasses, *Philos. Mag. B* 77 (1998) 357–362.
- [68] A. Moguš-Milanković, A. Gajović, A. Šantić, D.E. Day, Structure of sodium phosphate glasses containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Part I, *J. Non. Cryst. Solids* 289 (2001) 204–213.
- [69] A.J. Parsons, L.D. Burling, C.D. Rudd, C.A. Scotchford, G.S. Walker, The effect of production regime and crucible materials on the thermal properties of sodium phosphate glasses produced from salts, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater. An Off. J. Soc. Biomater. Japanese Soc. Biomater. Aust. Soc. Biomater. Korean Soc. Biomater.* 71 (2004) 22–29.
- [70] A. Eisenberg, Glass transitions in ionic polymers, *Macromolecules* 4 (1971) 125–128.
- [71] R. Brückner, H.-U. Chun, H. Goretzki, M. Sammet, XPS measurements and structural aspects of silicate and phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 42 (1980) 49–60.
- [72] T. Uchino, Y. Ogata, Ab initio molecular orbital calculations on the electronic structure of phosphate glasses. Binary alkali metaphosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 191 (1995) 56–70.
- [73] R.K. Brow, D.R. Tallant, J.J. Hudgens, S.W. Martin, A.D. Irwin, The short-range structure of sodium ultraphosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 177 (1994) 221–228.
- [74] R. Gresch, W. Müller-Warmuth, H. Dutz, X-ray photoelectron spectroscopy of sodium phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 34 (1979) 127–136.
- [75] B.C. Sales, R.S. Ramsey, J.B. Bates, L.A. Boatner, Investigation of the structural properties of lead-iron phosphate glasses using liquid chromatography and raman scattering spectroscopy, *J. Non. Cryst. Solids* 87 (1986) 137–158.
- [76] F.S. Stover, Capillary electrophoresis of longer-chain polyphosphates, *J. Chromatogr. A* 769 (1997) 349–351.
- [77] P.J. Flory, Random reorganization of molecular weight distribution in linear condensation polymers<sup>1</sup>, *J. Am. Chem. Soc.* 64 (1942) 2205–2212.
- [78] J. Schwarz, H. Tichá, L. Tichy, R. Mertens, Physical properties of PbO-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses. I. Infrared and Raman spectra, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 6 (2004) 737–746.
- [79] B.A. Sava, R. Iordanescu, I. Feraru, C. Vasiliu, M. Calin, A. Diaconu, L.D. Ursu, L. Boroica, Z. Plaiasu, F. Nastase, Obtaining and characterization of calcium/magnesium/iron lithium phosphate glasses, (2010).
- [80] J.F. Duce, J.J. Videau, M. Couzi, Structural study of borophosphate glasses by Raman and infrared spectroscopy, *Phys. Chem. Glas.* 34 (1993) 212–218.
- [81] A.M. Efimov, IR fundamental spectra and structure of pyrophosphate



- glasses along the  $2\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - 2\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  join (Me being Na and Li), *J. Non. Cryst. Solids* 209 (1997) 209–226.
- [82] G. El-Damrawi, A.K. Hassan, A. Shahboub,  $^{31}\text{P}$  and  $^{27}\text{Al}$  nuclear magnetic resonance studies on silver phosphate glasses, *Magn. Reson. Solids. Electron. J.* 20 (2018) 2.
- [83] Y.M. Moustafa, K. El-Egili, Infrared spectra of sodium phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 240 (1998) 144–153.
- [84] M. Feike, R. Graf, I. Schnell, C. Jäger, H.W. Spiess, Structure of crystalline phosphates from  $^{31}\text{P}$  double-quantum NMR spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 9631–9634.
- [85] R. Witter, P. Hartmann, J. Vogel, C. Jäger, Measurements of chain length distributions in calcium phosphate glasses using 2D  $^{31}\text{P}$  double quantum NMR, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 13 (1998) 189–200.
- [86] Y. Waseda, *Anomalous X-ray scattering for materials characterization: atomic-scale structure determination*, Springer, 2003.
- [87] U. Hoppe, E. Metwalli, R.K. Brow, J. Neuefeind, High-energy X-ray diffraction study of La co-ordination in lanthanum phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 297 (2002) 263–274.
- [88] U. Hoppe, D. Ilieva, J. Neuefeind, The structure of gallium phosphate glasses by high-energy X-ray diffraction, *Zeitschrift Für Naturforsch. A* 57 (2002) 709–715.
- [89] U. Hoppe, M. Karabulut, E. Metwalli, R.K. Brow, P. Jónvári, The Fe–O coordination in iron phosphate glasses by x-ray diffraction with high energy photons, *J. Phys. Condens. Matter* 15 (2003) 6143.
- [90] U. Hoppe, R. Kranold, A. Ghosh, C. Landron, J. Neuefeind, P. Jovari, Environments of lead cations in oxide glasses probed by X-ray diffraction, *J. Non. Cryst. Solids* 328 (2003) 146–156.
- [91] U. Hoppe, Y. Dimitriev, P. Jónvári, Structure of zinc phosphate glasses of 75 and 80 mole% ZnO content studied by X-ray diffraction and reverse Monte Carlo simulations, *Zeitschrift Für Naturforsch. A* 60 (2005) 517–526.
- [92] U. Hoppe, R.K. Brow, B.C. Tischendorf, A. Kriltz, P. Jónvári, A. Schöps, A.C. Hannon, Structure of titanophosphate glasses studied by X-ray and neutron diffraction, *J. Non. Cryst. Solids* 353 (2007) 1802–1807.
- [93] J.J. Hudgens, *The structure and properties of anhydrous, alkali ultra-phosphate glasses*, Iowa State University, 1994.
- [94] S.R. Ovshinsky, *Disordered materials: science and technology*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [95] P.H. Gaskell, D.J. Wallis, Medium-range order in silica, the canonical network glass, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 66.

- [96] K. Suzuya, D.L. Price, C.-K. Loong, S.W. Martin, Structure of vitreous P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and alkali phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 232 (1998) 650–657.
- [97] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71.
- [98] Y. Liu, J. Luo, X. Huang, J. Li, Medium-range order structure analysis of metallic glasses based on reverse Monte Carlo modeling, in: *J. Phys. Conf. Ser.*, IOP Publishing, 2024: p. 12051.
- [99] A.N. Cormack, Y. Cao, Molecular dynamics simulation of silicate glasses, *Mol. Eng.* 6 (1996) 183–227.
- [100] A.K. Soper, Partial structure factors from disordered materials diffraction data: An approach using empirical potential structure refinement, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 104204.
- [101] A. Tilocca, Models of structure, dynamics and reactivity of bioglasses: a review, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 6848–6858.
- [102] Y. Shaharyar, E. Wein, J.-J. Kim, R.E. Youngman, F. Muñoz, H.-W. Kim, A. Tilocca, A. Goel, Structure-solubility relationships in fluoride-containing phosphate based bioactive glasses, *J. Mater. Chem. B* 3 (2015) 9360–9373.
- [103] J.K. Christie, R.I. Ainsworth, N.H. de Leeuw, Ab initio molecular dynamics simulations of structural changes associated with the incorporation of fluorine in bioactive phosphate glasses, *Biomaterials* 35 (2014) 6164–6171.
- [104] D.E. Clark, B.K. Zoitos, Corrosion of glass, ceramics and ceramic superconductors: principles, testing, characterization and applications, (1992).
- [105] L.L. Hench, D.E. Clark, Physical chemistry of glass surfaces, *J. Non. Cryst. Solids* 28 (1978) 83–105.
- [106] E. Fernandez, F.J. Gil, M.P. Ginebra, F.C.M. Driessens, J.A. Planell, S.M. Best, Calcium phosphate bone cements for clinical applications. Part I: solution chemistry, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 10 (1999) 169–176.
- [107] Q.X. Liu, X.M. Chen, X. Li, The hydrolysis of Na<sub>2</sub>O–CaO–2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bioglass, *J. Wuhan Univ Technol* 18 (1996) 26–29.
- [108] B.C. Sales, L.A. Boatner, J.O. Ramey, Chromatographic studies of the structures of amorphous phosphates: a review, *J. Non. Cryst. Solids* 263 (2000) 155–166.
- [109] A.A. Belyustin, M.M. Shultz, Cation Interaction and Associated Processes in Surface Layers of Alkali Silicate Glasses Treated with Aqueous Solutions, *Glas. Phys Chem* 9 (1983) 3–27.
- [110] T. Geisler, A. Janssen, D. Scheiter, T. Stephan, J. Berndt, A. Putnis, Aqueous corrosion of borosilicate glass under acidic conditions: a new corrosion mechanism, *J. Non. Cryst. Solids* 356 (2010) 1458–1465.

- [111] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, K.W. Leong, Biomedical applications of polymer-composite materials: a review, *Compos. Sci. Technol.* 61 (2001) 1189–1224.
- [112] F. Baino, Bioactive glasses—when glass science and technology meet regenerative medicine, *Ceram. Int.* 44 (2018) 14953–14966.
- [113] D. Ege, K. Zheng, A.R. Boccaccini, Borate bioactive glasses (BBG): bone regeneration, wound healing applications, and future directions, *ACS Appl. Bio Mater.* 5 (2022) 3608–3622.
- [114] Y. Chang, R. Zhao, H. Wang, L. Pang, J. Ding, Y. Shen, Y. Guo, D. Wang, A novel injectable whitlockite-containing borosilicate bioactive glass cement for bone repair, *J. Non. Cryst. Solids* 547 (2020) 120291.
- [115] A.M. Deliormanlı, Sol-gel synthesis of borate-based 13-93B3 bioactive glass powders for biomedical applications, *Mater. Technol.* 37 (2022) 1808–1817.
- [116] N.W. Marion, G.C. Reilly, J.J. Mao, PREPARATION AND BIOACTIVE CHARACTERISTICS OF POROUS BORATE GLASS SUBSTRATES, in: *Adv. Bioceram. Biocomposites A Collect. Pap. Present. 29th Int. Conf. Adv. Ceram. Compos. January 23–28, 2005, Cocoa Beach, Florida, Ceram. Eng. Sci. Proc.*, Wiley-American Ceramic Society, 2009: p. 3.
- [117] O.D. Abodunrin, K. El Mabrouk, M. Bricha, A review on borate bioactive glasses (BBG): effect of doping elements, degradation, and applications, *J. Mater. Chem. B* 11 (2023) 955–973.
- [118] J. Hum, A.R. Boccaccini, Bioactive glasses as carriers for bioactive molecules and therapeutic drugs: a review, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 23 (2012) 2317–2333.
- [119] K. Sohrabi, V. Saraiya, T.A. Laage, M. Harris, M. Blieden, N. Karimbux, An evaluation of bioactive glass in the treatment of periodontal defects: a meta-analysis of randomized controlled clinical trials, *J. Periodontol.* 83 (2012) 453–464.
- [120] P.A. Dash, S. Mohanty, S.K. Nayak, A review on bioactive glass, its modifications and applications in healthcare sectors, *J. Non. Cryst. Solids* 614 (2023) 122404.
- [121] M. Bellantone, H.D. Williams, L.L. Hench, Broad-spectrum bactericidal activity of Ag<sub>2</sub>O-doped bioactive glass, *Antimicrob. Agents Chemother.* 46 (2002) 1940–1945.
- [122] W. Habraken, P. Habibovic, M. Epple, M. Bohner, Calcium phosphates in biomedical applications: materials for the future?, *Mater. Today* 19 (2016) 69–87.
- [123] L.L. Hench, J.M. Polak, Third-generation biomedical materials, *Science* (80-. ). 295 (2002) 1014–1017.
- [124] V.S. Topalović, S.R. Grujić, V.D. Živanović, S.D. Matijašević, J.D. Nikolić, J.N.

Stojanović, S. V. Smiljanić, Bioactive glass-ceramics prepared by powder sintering and crystallization of polyphosphate glass containing strontium, *Ceram. Int.* 43 (2017) 12061–12069.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.061>.

- [125] M. Magallanes-Perdomo, Z.B. Luklinska, A.H. De Aza, R.G. Carrodegua, S. De Aza, P. Pena, Bone-like forming ability of apatite-wollastonite glass ceramic, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 1549–1561.
- [126] A. Kiani, N.J. Lakhkar, V. Salih, M.E. Smith, J. V Hanna, R.J. Newport, D.M. Pickup, J.C. Knowles, Titanium-containing bioactive phosphate glasses, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 370 (2012) 1352–1375.
- [127] F. Foroutan, N.J. Walters, G.J. Owens, N.J. Mordan, H.-W. Kim, N.H. De Leeuw, J.C. Knowles, Sol-gel synthesis of quaternary  $(P_2O_5)_{55-(CaO)_{25-(Na_2O)(20-x)-(TiO_2)x}}$  bioresorbable glasses for bone tissue engineering applications ( $x=0, 5, 10, \text{ or } 15$ ), *Biomed. Mater.* 10 (2015) 045025.
- [128] M. Uo, M. Mizuno, Y. Kuboki, A. Makishima, F. Watari, Properties and cytotoxicity of water soluble  $Na_2O-CaO-P_2O_5$  glasses, *Biomaterials* 19 (1998) 2277–2284.
- [129] T. Gilchrist, M.A. Glasby, D.M. Healy, G. Kelly, D. V Lenihan, K.L. McDowall, I.A. Miller, L.M. Myles, In vitro nerve repair—in vivo. The reconstruction of peripheral nerves by entubulation with biodegradable glass tubes—a preliminary report, *Br. J. Plast. Surg.* 51 (1998) 231–237.
- [130] E.A. Abou Neel, I. Ahmed, J. Pratten, S.N. Nazhat, J.C. Knowles, Characterisation of antibacterial copper releasing degradable phosphate glass fibres, *Biomaterials* 26 (2005) 2247–2254.
- [131] D.M. Pickup, R.J. Newport, J.C. Knowles, Sol-gel phosphate-based glass for drug delivery applications, *J. Biomater. Appl.* 26 (2012) 613–622.
- [132] J. Vogel, P. Wange, P. Hartmann, Phosphate glasses and glass-ceramics for medical applications, *Glas. Sci. Technol.* 70 (1997) 220–223.
- [133] D.S. Brauer, C. Rüssel, W. Li, S. Habelitz, Effect of degradation rates of resorbable phosphate invert glasses on in vitro osteoblast proliferation, *J. Biomed. Mater. Res. Part A An Off. J. Soc. Biomater. Japanese Soc. Biomater. Aust. Soc. Biomater. Korean Soc. Biomater.* 77 (2006) 213–219.
- [134] T. Kasuga, Y. Hosoi, M. Nogami, M. Niinomi, Apatite formation on calcium phosphate invert glasses in simulated body fluid, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 450–452.
- [135] M.T. Islam, R.M. Felfel, E.A. Abou Neel, D.M. Grant, I. Ahmed, K.M.Z. Hossain, Bioactive calcium phosphate-based glasses and ceramics and their biomedical applications: a review, *J. Tissue Eng.* 8 (2017) 2041731417719170.
- [136] A. Marikani, A. Maheswaran, M. Premanathan, L. Amalraj, Synthesis and

characterization of calcium phosphate based bioactive quaternary P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–CaO–Na<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 354 (2008) 3929–3934.

- [137] U. Patel, L. Macri- Pellizzeri, K.M. Zakir Hossain, B.E. Scammell, D.M. Grant, C.A. Scotchford, A.C. Hannon, A.R. Kennedy, E.R. Barney, I. Ahmed, In vitro cellular testing of strontium/calcium substituted phosphate glass discs and microspheres shows potential for bone regeneration, *J. Tissue Eng. Regen. Med.* 13 (2019) 396–405.
- [138] G. Novajra, N.G. Boetti, J. Lousteau, S. Fiorilli, D. Milanese, C. Vitale-Brovarone, Phosphate glass fibre scaffolds: Tailoring of the properties and enhancement of the bioactivity through mesoporous glass particles, *Mater. Sci. Eng. C* 67 (2016) 570–580.
- [139] K.L. Skelton, J. V Glenn, S.A. Clarke, G. Georgiou, S.P. Valappil, J.C. Knowles, S.N. Nazhat, G.R. Jordan, Effect of ternary phosphate-based glass compositions on osteoblast and osteoblast-like proliferation, differentiation and death in vitro, *Acta Biomater.* 3 (2007) 563–572.
- [140] A.B. Edathazhe, H.D. Shashikala, Corrosion resistance and in-vitro bioactivity of BaO containing Na<sub>2</sub>O–CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phosphate glass-ceramic coating prepared on 316 L, duplex stainless steel 2205 and Ti6Al<sub>4</sub>V, *Mater. Res. Express* 5 (2018) 35404.
- [141] A. Lapa, M. Cresswell, P. Jackson, A.R. Boccaccini, Phosphate glass fibres with therapeutic ions release capability—a review, *Adv. Appl. Ceram.* 119 (2020) 1–14.
- [142] I. Ahmed, P.S. Cronin, E.A. Abou Neel, A.J. Parsons, J.C. Knowles, C.D. Rudd, Retention of mechanical properties and cytocompatibility of a phosphate-based glass fiber/polylactic acid composite, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater. An Off. J. Soc. Biomater. Japanese Soc. Biomater. Aust. Soc. Biomater. Korean Soc. Biomater.* 89 (2009) 18–27.
- [143] R.M. Felfel, I. Ahmed, A.J. Parsons, G. Palmer, V. Sottile, C.D. Rudd, Cytocompatibility, degradation, mechanical property retention and ion release profiles for phosphate glass fibre reinforced composite rods, *Mater. Sci. Eng. C* 33 (2013) 1914–1924.
- [144] M.S. Mohammadi, I. Ahmed, N. Muja, S. Almeida, C.D. Rudd, M.N. Bureau, S.N. Nazhat, Effect of Si and Fe doping on calcium phosphate glass fibre reinforced polycaprolactone bone analogous composites, *Acta Biomater.* 8 (2012) 1616–1626.
- [145] R.M. Felfel, I. Ahmed, A.J. Parsons, C.D. Rudd, Bioresorbable screws reinforced with phosphate glass fibre: manufacturing and mechanical property characterisation, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 17 (2013) 76–88.
- [146] K. Zheng, Z. Wu, J. Wei, C. Rüssel, W. Liang, A.R. Boccaccini, Preparation and characterization of fibrous chitosan-glued phosphate glass fiber scaffolds for bone regeneration, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 26 (2015) 1–10.
- [147] Y. Kim, G. Lee, J. Kim, M.S. Kim, H. Ahn, J. Lim, H. Kim, Y. Son, J.C. Knowles,

- J.K. Hyun, Phosphate glass fibres promote neurite outgrowth and early regeneration in a peripheral nerve injury model, *J. Tissue Eng. Regen. Med.* 9 (2015) 236–246.
- [148] N.-Y. Joo, J.C. Knowles, G.-S. Lee, J.-W. Kim, H.-W. Kim, Y.-J. Son, J.K. Hyun, Effects of phosphate glass fiber–collagen scaffolds on functional recovery of completely transected rat spinal cords, *Acta Biomater.* 8 (2012) 1802–1812.
- [149] C. Vitale-Brovarone, G. Novajra, J. Lousteau, D. Milanese, S. Raimondo, M. Fornaro, Phosphate glass fibres and their role in neuronal polarization and axonal growth direction, *Acta Biomater.* 8 (2012) 1125–1136.
- [150] T. Kasuga, T. Hattori, M. Niinomi, Phosphate glasses and glass–ceramics for biomedical applications, *Phosphorus Res. Bull.* 26 (2012) 8–15.
- [151] Y. Ota, T. Iwashita, T. Kasuga, Y. Abe, Novel preparation method of hydroxyapatite fibers, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1665–1668.
- [152] T. Kasuga, Y. Ota, M. Nogami, Y. Abe, Surface modification of calcium metaphosphate fibers, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 11 (2000) 223–225.
- [153] A.A. Appen, *Chemistry of glass*, Khimiya, Leningr. 10 (1974).
- [154] H. Gao, T. Tan, D. Wang, Dissolution mechanism and release kinetics of phosphate controlled release glasses in aqueous medium, *J. Control. Release* 96 (2004) 29–36.
- [155] B.C. Sales, J.U. Otaigbe, G.H. Beall, L.A. Boatner, J.O. Ramey, Structure of zinc polyphosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 226 (1998) 287–293.
- [156] T.K. Pavlushkina, I. V Morozova, Synthesis of polyphosphate glasses, *Glas. Ceram.* 67 (2011) 312–315.
- [157] K. Urman, T. Schweizer, J.U. Otaigbe, Rheology of tin fluorophosphate glass/polyamide 12 hybrids in the low concentration regime, *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)* 51 (2007) 1171–1187.
- [158] K.H. Karlsson, H. Ylänen, H. Aro, Porous bone implants, *Ceram. Int.* 26 (2000) 897–900.
- [159] M. Edén, The split network analysis for exploring composition–structure correlations in multi–component glasses: I. Rationalizing bioactivity–composition trends of bioglasses, *J. Non. Cryst. Solids* 357 (2011) 1595–1602.
- [160] Ö.H. Andersson, G. Liu, K.H. Karlsson, L. Niemi, J. Miettinen, J. Juhanoja, In vivo behaviour of glasses in the  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  system, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 1 (1990) 219–227.
- [161] L. Hupa, Melt–derived bioactive glasses, in: *Bioact. Glas.*, Elsevier, 2011: pp. 3–28.
- [162] R. Blossey, Self–cleaning surfaces—virtual realities, *Nat. Mater.* 2 (2003) 301–306.

- [163] A.V. Rao, S.S. Latthe, D.Y. Nadargi, H. Hirashima, V. Ganesan, Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silica films by sol–gel method, *J. Colloid Interface Sci.* 332 (2009) 484–490.
- [164] D.G. Guo, A.H. Wang, Y. Han, K.W. Xu, Characterization, physicochemical properties and biocompatibility of La–incorporated apatites, *Acta Biomater.* 5 (2009) 3512–3523. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.05.026>.
- [165] C.M. Halliwell, A.E.G. Cass, A factorial analysis of silanization conditions for the immobilization of oligonucleotides on glass surfaces, *Anal. Chem.* 73 (2001) 2476–2483.
- [166] S. Jaffar, K.T. Nam, A. Khademhosseini, J. Xing, R.S. Langer, A.M. Belcher, Layer-by-layer surface modification and patterned electrostatic deposition of quantum dots, *Nano Lett.* 4 (2004) 1421–1425.
- [167] J.C. Miller, H. Zhou, J. Kwekel, R. Cavallo, J. Burke, E.B. Butler, B.S. Teh, B.B. Haab, Antibody microarray profiling of human prostate cancer sera: antibody screening and identification of potential biomarkers, *Proteomics* 3 (2003) 56–63.
- [168] J. Massera, A. Mishra, S. Guastella, S. Ferraris, E. Verné, Surface functionalization of phosphate–based bioactive glasses with 3–aminopropyltriethoxysilane (APTS), *Biomed. Glas.* 2 (2016).
- [169] N. Lakhkar, E.A. Abou Neel, V. Salih, J.C. Knowles, Titanium and strontium–doped phosphate glasses as vehicles for strontium ion delivery to cells, *J. Biomater. Appl.* 25 (2011) 877–893.
- [170] M.A. Cherbib, S. Krimi, A. El Jazouli, I. Khattech, L. Montagne, B. Revel, M. Jemal, Structure and thermochemical study of strontium sodium phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 447 (2016) 59–65.
- [171] S.P. Nielsen, The biological role of strontium, *Bone* 35 (2004) 583–588.
- [172] E. Bonnelye, A. Chabadel, F. Saltel, P. Jurdic, Dual effect of strontium ranelate: stimulation of osteoblast differentiation and inhibition of osteoclast formation and resorption in vitro, *Bone* 42 (2008) 129–138.
- [173] P.J. Marie, Strontium ranelate: new insights into its dual mode of action, *Bone* 40 (2007) S5–S8.
- [174] C. Roux, Antifracture efficacy of strontium ranelate in postmenopausal osteoporosis, *Bone* 40 (2007) S9–S11.
- [175] U. Patel, R.M. Moss, K.M.Z. Hossain, A.R. Kennedy, E.R. Barney, I. Ahmed, A.C. Hannon, Structural and physico–chemical analysis of calcium/strontium substituted, near–invert phosphate based glasses for biomedical applications, *Acta Biomater.* 60 (2017) 109–127.
- [176] J.K. Christie, R.I. Ainsworth, D. Di Tommaso, N.H. de Leeuw, Nanoscale chains control the solubility of phosphate glasses for biomedical applications, *J. Phys. Chem. B* 117 (2013) 10652–10657.

- [177] D.S. Brauer, N. Karpukhina, G. Kedia, A. Bhat, R. V Law, I. Radecka, R.G. Hill, Bactericidal strontium-releasing injectable bone cements based on bioactive glasses, *J. R. Soc. Interface* 10 (2013) 20120647.
- [178] A.T. Porter, A.J.B. McEwan, J.E. Powe, R. Reid, D.G. McGowan, H. Lukka, J.R. Sathyanarayana, V.N. Yakemchuk, G.M. Thomas, L.E. Erlich, Results of a randomized phase-III trial to evaluate the efficacy of strontium-89 adjuvant to local field external beam irradiation in the management of endocrine resistant metastatic prostate cancer, *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.* 25 (1993) 805–813.
- [179] J.C. Knowles, Phosphate based glasses for biomedical applications, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 2395–2401.
- [180] N.J. Lakhkar, I.-H. Lee, H.-W. Kim, V. Salih, I.B. Wall, J.C. Knowles, Bone formation controlled by biologically relevant inorganic ions: role and controlled delivery from phosphate-based glasses, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 65 (2013) 405–420.
- [181] Y.C. Fredholm, N. Karpukhina, R. V Law, R.G. Hill, Strontium containing bioactive glasses: glass structure and physical properties, *J. Non. Cryst. Solids* 356 (2010) 2546–2551.
- [182] A. Goel, R.R. Rajagopal, J.M.F. Ferreira, Influence of strontium on structure, sintering and biodegradation behaviour of CaO–MgO–SrO–SiO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–CaF<sub>2</sub> glasses, *Acta Biomater.* 7 (2011) 4071–4080.
- [183] Y. Xiang, J. Du, Effect of Strontium Substitution on the Structure of 45S5 Bioglasses, *Chem. Mater.* 23 (2011) 2703–2717.  
<https://doi.org/10.1021/cm102889q>.
- [184] J. Du, Y. Xiang, Effect of strontium substitution on the structure, ionic diffusion and dynamic properties of 45S5 bioactive glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 358 (2012) 1059–1071.
- [185] K. Fujikura, N. Karpukhina, T. Kasuga, D.S. Brauer, R.G. Hill, R. V Law, Influence of strontium substitution on structure and crystallisation of Bioglass® 45S5, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 7395–7402.
- [186] R.K. Brow, E. Metwalli, D.L. Sidebottom, Properties and structure of lanthanum phosphate glasses, in: *Inorg. Opt. Mater. II*, SPIE, 2000: pp. 88–94.
- [187] M.T. Dutebo, H.D. Shashikala, Influence of (Er<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>) additions on physical and optical properties of 50CaO–50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses, *Phys. B Condens. Matter* 597 (2020) 412358.
- [188] F. Bronner, Metals in bone: Aluminum, boron, cadmium, chromium, lanthanum, lead, silicon, and strontium, in: *Princ. Bone Biol.*, Elsevier, 2008: pp. 515–531.
- [189] S. Zaichick, V. Zaichick, V. Karandashev, S. Nosenko, Accumulation of rare earth elements in human bone within the lifespan, *Metallomics* 3 (2011)



186–194.

- [190] B. Poniedziałek, P. Rzymiski, M. Pięt, P. Niedzielski, M. Mleczek, M. Wilczak, P. Rzymiski, Rare-earth elements in human colostrum milk, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 26148–26154.
- [191] C. Koeberl, P.M. Bayer, Concentrations of rare earth elements in human brain tissue and kidney stones determined by neutron activation analysis, *J. Alloys Compd.* 180 (1992) 63–70.
- [192] G. Li, G. Liang, S. Zhao, K. Ma, W. Feng, D. Zhou, X. Liu, Synthesis and characterisation of porous luminescent glass ceramic scaffolds containing europium for bone tissue engineering, *Adv. Appl. Ceram.* 114 (2015) 164–174.
- [193] R.A. Youness, M.A. Taha, M. Ibrahim, A. El-Kheshen, FTIR spectral characterization, mechanical properties and antimicrobial properties of La-doped phosphate-based bioactive glasses, *Silicon* 10 (2018) 1151–1159.
- [194] D. Zhu, B. Lu, Q. Yang, H. Yu, P. Liu, J. Yin, Y. Chen, Y. Huang, Q. Ke, C. Zhang, Lanthanum-doped mesoporous bioglasses/chitosan composite scaffolds enhance synchronous osteogenesis and angiogenesis for augmented osseous regeneration, *Chem. Eng. J.* 405 (2021) 127077.
- [195] E. El-Meliegy, M.M. Farag, A.M. El-Kady, M.S. Mohamed, H.K. Abdelhakim, M. Moaness, Evaluation of solubility and cytotoxicity of lanthanum-doped phosphate glasses nanoparticles for drug delivery applications, *J. Non. Cryst. Solids* 475 (2017) 59–70.
- [196] L. Li, D. Zhao, Z. Zhang, X. Zhang, Adsorption and photocatalyst of methylene blue on mesoporous bioactive glass with La and Ti dopants, *Glas. Phys. Chem.* 47 (2021) 143–153.
- [197] B.A.E. Ben-Arfa, I.M.M. Salvado, J.M.F. Ferreira, R.C. Pullar, The effects of Cu<sup>2+</sup> and La<sup>3+</sup> doping on the sintering ability of sol-gel derived high silica bioglasses, *Ceram. Int.* 45 (2019) 10269–10278.
- [198] S. Khoshsima, A.Z.G. ALSHEMARY, A. Tezcaner, S. Surdem, Z. Evis, Impact of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on structural, mechanical and biological properties of hydroxyapatite, (2018).
- [199] M. Ershad, A. Ali, N.S. Mehta, R.K. Singh, S.K. Singh, R. Pyare, Mechanical and biological response of (CeO<sub>2</sub>+ La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-substituted 45S5 bioactive glasses for biomedical application, *J. Aust. Ceram. Soc.* 56 (2020) 1243–1252.
- [200] H. Jodati, B. Güner, Z. Evis, D. Keskin, A. Tezcaner, Synthesis and characterization of magnesium-lanthanum dual doped bioactive glasses, *Ceram. Int.* 46 (2020) 10503–10511.
- [201] S. Smiljanic, S. Grujic, M. Tomic, V. Zivanovic, S. Matijasevic, J. Nikolic, V. Topalovic, Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the structure and the properties of strontium borate glasses, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 22 (2016) 111–115.

<https://doi.org/10.2298/CICEQ150213031S>.

- [202] T. Kokubo, H. Takadama, Simulated body fluid (SBF) as a standard tool to test the bioactivity of implants, *Handb. Biominer. Biol. Asp. Struct. Form.* (2007) 97–109.
- [203] Institut za standardizaciju Srbije, Methods of test for dense shaped refractory products - Part 1: Determination of bulk density, apparent porosity and true porosity (SRPS EN 993-1:2019), (2019).
- [204] S.P. Valappil, D. Ready, E.A.A. Neel, D.M. Pickup, W. Chrzanowski, L.A. O'Dell, R.J. Newport, M.E. Smith, M. Wilson, J.C. Knowles, Antimicrobial gallium- doped phosphate- based glasses, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 732–741.
- [205] A.A. Ahmed, A.A. Ali, D.A.R. Mahmoud, A.M. El-Fiqi, Study on the preparation and properties of silver- doped phosphate antibacterial glasses (Part I), *Solid State Sci.* 13 (2011) 981–992.
- [206] D.M. Pickup, S.P. Valappil, R.M. Moss, H.L. Twyman, P. Guerry, M.E. Smith, M. Wilson, J.C. Knowles, R.J. Newport, Preparation, structural characterisation and antibacterial properties of Ga- doped sol–gel phosphate- based glass, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 1858–1867.
- [207] V. Topalović, J. Nikolić, S. Matijašević, J. Stojanović, A. Karamanov, S. Grujić, S. Jevtić, The effect of SrO and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the crystallization characteristics and sintering behavior of distinct polyphosphate glasses, *J. Therm. Anal. Calorim.* 148 (2023) 721–732.
- [208] A. Kozmidis-Petrovic, J. Šesták, Forty years of the Hrubý glass- forming coefficient via DTA when comparing other criteria in relation to the glass stability and vitrification ability, *J. Therm. Anal. Calorim.* 110 (2012) 997–1004. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1926-6>.
- [209] Z.P. Lu, C.T. Liu, Glass Formation Criterion for Various Glass-Forming Systems, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 115505. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.115505>.
- [210] C.P. Martendal, A.P.N. de Oliveira, Glass viscosity at crystallization temperature: an approach, *J. Therm. Anal. Calorim.* 130 (2017) 1903–1912.
- [211] Q. Gao, Z. Jian, Fragility and Vogel–Fulcher–Tammann parameters near glass transition temperature, *Mater. Chem. Phys.* 252 (2020) 123252.
- [212] M.J. Pascual, A. Duran, M.O. Prado, A new method for determining fixed viscosity points of glasses, *Phys. Chem. Glas.* 46 (2005) 512–520.
- [213] J.D. Nikolić, M.B. Tošić, S.R. Grujić, V.D. Živanović, M.S. Došić, S.D. Matijašević, S. V Smiljanić, Dissolution behaviour of a polyphosphate glass in simulated body fluid, *J. Serbian Chem. Soc.* 82 (2017) 329–342. <https://doi.org/10.2298/JSC161031009N>.
- [214] D.S. Brauer, Phosphate Glasses, in: *Bio- Glasses*, Wiley, 2012: pp. 45–64.

<https://doi.org/10.1002/9781118346457.ch4>.

## Biografija autora

Vladimir S. Topalović rođen je 07. 09. 1988. godine u Goraždu, Bosna i Hercegovina. Osnovnu i srednju školu završio je u Priboju. Školske 2007/2008. upisao je Osnovne akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu. Diplomirao je 2012. godine na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju, sa prosečnom ocenom 8,09. Završni rad „Sinterovanje kordijeritnih prahova sintetizovanih alkoksidnim sol-gel postupkom“ odbranio je ocenom 10 na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju. Školske 2012/2013. upisao je Master akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, studijski program Hemijsko inženjerstvo. Diplomirao je 2013. godine sa prosečnom ocenom 8,75. Završni rad „Uticaj vrste sol-gel postupka sinteze praha na svojstva kordijeritne keramike“ odbranio je ocenom 10 na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju. Školske 2013/2014. upisao je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu. Položio je sve ispite predviđene studijskim programom doktorskih studija. Pristupni rad za izradu doktorske disertacije odbranio je 2015. godine, ocenom 10. Oktobra 2022. god. izgubio je status studenta doktorskih studija zbog prekoračenja roka za završetak. Školske 2022/2023. ponovo je upisan na doktorske studije, upisom na treću godinu, studijskog programa Hemijsko inženjerstvo, pri čemu su mu priznati prethodno položeni ispiti. Od 2014. godine zaposlen je u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu. U Institutu je bio uključen u realizaciju projekta iz programa osnovnih istraživanja Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja-OI172004 „Fenomeni i procesi sinteze novih staklastih i nanostrukturnih staklo-keramičkih materijala“ (2011-2019). Od 2020. godine istraživanjem na Institutu se bavi na osnovu ugovora Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, Ugovor br. 200023 (Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina - ITNMS, Beograd) (RS-200023). Do sada je kao koautor objavio: jedan rad u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti (M21a), jedan rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21), sedam radova u vodećim međunarodnim časopisima (M22), jedan rad u međunarodnom časopisu (M23), jedan rad u časopisu međunarodnog značaja verifikovanom posebnom odlukom (M24), jedan rad u vrhunskom časopisu nacionalnog značaja (M51), devetnaest saopštenja sa međunarodnih skupova štampanih u celini (M33), deset saopštenja na skupovima međunarodnog značaja štampanih u izvodu (M34), dva saopštenja na skupovima nacionalnog značaja štampanih u izvodu (M64) i jedan registrovan patent na nacionalnom nivou (M92). Kandidat govori, čita i piše na engleskom jeziku.

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Владимир Топаловић

Број индекса 4025/2022.

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ПОЛИФОСФАТНИХ СТАКАЛА  
СА ДОДАТОМ СТРОЊИЈУМА И ЛАНТАНА

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

Потпис аутора

У Београду, 21.05.2024.

Владимир Топаловић

**Изјава о истоветности штампане и електронске  
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Владимир Топаловић

Број индекса 4025/2022.

Студијски програм ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО

Наслов рада СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ПОЛИФОСФАТНИХ СТАКАЛА СА  
ДОДАТКОМ СТРОНЦИЈУМА И ЛАНТАНА

Ментор СНЕЖАНА ТРУЈИЋ, РЕДОВНИ ПРОФЕСОР, УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ,  
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

ЈЕЛЕНА НИКОЛИЋ, ВИШИ НАУЧНИ САРАДНИК, ИНСТИТУТ ЗА  
ТЕХНОЛОГИЈУ НУКЛЕАРНИХ И ДРУГИХ МИНЕРАЛНИХ СИРОВИНА

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањења у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду.**

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

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

**Потпис аутора**

У Београду, 21.05.2024.

Владимир Топаловић

## Изјава о коришћењу

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

СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ПОЛИФОСФАТНИХ СТАКАЛА  
СА ДОДАТКОМ СТРОНЦИЈУМА И ЛАНТАНА

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.  
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 21.05.2024.

Владимир Стојановић



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

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

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

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

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

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