

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Jelena D. Nikolić

HEMIJSKA POSTOJANOST
POLIFOSFATNOG STAKLA U RAZLIČITIM
SREDINAMA

doktorska disertacija

Beograd, 2017.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Jelena D. Nikolić

**CHEMICAL DURABILITY OF
POLYPHOSPHATE GLASS IN DIFFERENT
MEDIUM**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017.

MENTORI:

Dr SNEŽANA GRUJIĆ, vanredni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurškog
fakulteta

Dr SRĐAN MATIJAŠEVIĆ, naučni saradnik
Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih
sirovina u Beogradu

ČLANOVI KOMISIJE

Dr RADA PETROVIĆ, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurškog
fakulteta

Dr JELENA MILADINOVIĆ, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurškog
fakulteta

Datum odbrane: 05. 2017.

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

Dragom prijatelju i kolegi dr Srđanu Matijaševiću, naučnom saradniku ITNMS, mentoru, zahvaljujem se na korisnim sugestijama, podršci i pomoći tokom izrade ove disertacije.

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

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

Zahvaljujem se prijateljima i kolegama dr Vladimiru Živanoviću i dr Mariji Došić iz centra za neorganske tehnologije ITNMS, na velikoj pomoći i strpljenju tokom izrade disertacije.

Koleginicama Snežani Zildžović, dipl. hem., Deani Ileš, dipl. ing. hem. i Dobrili Janković, hem. tehničaru, dugujem veliku zahvalnost na bezgraničnoj pomoći i strpljenju tokom izrade disertacije.

Svim kolegama i saradnicima sa Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina hvala na pomoći tokom izrade disertacije.

Mojoj dragoj majci na podršci, razumevanju i ljubavi.

Mojoj porodici se zahvaljujem na pomoći, strpljenju i ljubavi koju su mi pružali tokom izrade disertacije.

Profesoru Nikoli Blagojeviću koji je glavni "krivac" što volim staklo.

Ova doktorska disertacija urađena je u okviru projekata Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije OI172004 i TR34001 u Centru za neorganske tehnologije, u laboratoriji za fizičko-hemijsku karakterizaciju i laboratoriji za hemijska ispitivanja – Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu i na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu.

Milano, Milici i Dimitriju

HEMIJSKA POSTOJANOST POLIFOSFATNOG STAKLA U RAZLIČITIM SREDINAMA

REZIME

Proces rastvaranja stakla je veoma kompleksan fenomen, koji zavisi od više faktora: sastava stakla, postupka njegovog dobijanja, površine stakla, temperature, pH rastvarača, brzine protoka rastvarača, vremena dejstva i dr. Ovaj proces se odvija u više faza, te je moguće kontrolisati ukupno vreme procesa, favorizovanjem ili suzbijanjem neke od ovih faza. Iako fosfatna stakla imaju odlične optičke osobine, njihova šira primena je bila ograničena zbog njihove niske hemijske postojanosti. Poslednjih godina, fosfatna stakla su privukla pažnju istraživača zbog toga što poseduju bioaktivnost i biokompatibilnost, što ih svrstava u red materijala pogodnih za primenu u medicini, stomatologiji i poljoprivredi. Upravo zbog toga je veoma značajno da se poznaje ponašanje ovih stakala pri procesu rastvaranja u različitim rastvaračima.

Hemijska aktivnost fosfatnih stakala u procesima koji nastaju pri kontaktu sa raznim rastvorima pomaže pri dizajniranju i proizvodnji novih materijala. Dosadašnja istraživanja u oblasti hemijske postojanosti neorganskih stakala su pokazala da i manje postojana stakla mogu da budu od velike koristi u slučaju njihove kontrolisane rastvorljivosti. Glavna prednost stakala je što im se lako može promeniti hemijski sastav. Promenom sastava, odnosno uvođenjem novih komponenti u sastav stakla, moguće je kontrolisati kinetiku i mehanizam rastvaranja.

U ovoj doktorskoj disertaciji prikazani su rezultati proučavanja fenomena rastvaranja polifosfatnog stakla sastava: $45 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{ SiO}_2 \cdot 25 \text{ K}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ MgO} \cdot 1 \text{ ZnO} \cdot 1 \text{ MnO}$ u dejonizovanoj vodi, 2 % rastvoru limunske kiseline i simuliranoj telesnoj tečnosti (SBF) u temperaturnom intervalu 15-50 °C za vremena 0,5-720 h. Ispitivanja su izvršena pri stacionarnim uslovima u nezasićenim rastvorima. U ispitivanjima su korišćene dve grupe praškastih uzoraka granulacija: 0,1-0,3 i 0,3-0,65 mm i kompaktni uzorci stakla.

Za analizu rezultata eksperimenata korišćene su metode: atomska apsorpciona spektroskopija (AAS), spektrofotometrijska metoda (SF), infracrvena spektroskopija (FTIR), diferencijalno-termijska analiza (DTA), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), energetska disperziona spektroskopija (EDS), analiza specifične površine staklenog praha i određivanje pH vrednosti sredine.

Analizirani su: hemijski sastav, struktura i značajne fizičke osobine izabranog stakla, promene mase uzoraka sa vremenom i temperaturom, promene koncentracija jona u rastvorima sa vremenom i temperaturom, promene pH rastvora sa vremenom i temperaturom i promene morfologije i sastava površinskih slojeva uzoraka sa vremenom i temperaturom pri eksperimentima rastvaranja uzorka u dejonizovanoj vodi, 2% rastvoru limunske kiseline i simuliranoj telesnoj tečnosti (SBF).

Zavisnosi normalizovanog smanjenja mase stakla usled rastvaranja i normalizovane koncentracije jona u rastvorima od vremena kod svakog uzorka u sva tri rastvarača pokazuju tri uočljive faze. Pri kratkim vremenima uočavaju se linearne (najveće) promene normalizovanih koncentracija sa vremenom - "početna" faza. Naredna faza je "prelazna" faza u kojoj promene normalizovanih koncentracija opadaju sa vremenom, a takođe i brzina rastvaranja stakla. U trećoj - "krajnjoj" fazi, promene normalizovanih koncentracija su takođe linearne i male a brzine rastvaranja su nekoliko desetina puta manje od početne brzine.

Proces rastvaranja počinje formiranjem rupa na površini uzorka. Pri porastu temperature i vremena formira se sačasta struktura. Dalje se proces odvija formiranjem belog sloja na površini uzorka. Debljina ovog sloja raste tokom vremena, kako proces rastvaranja napreduje. Na uzorcima rastvaranim u dejonizovanoj vodi i SBF-u uočava se veća gustina rupa i otvora u saćima u odnosu na uzorke rastvarane u 2% rastvoru limunske kiseline. Takođe, stepen pokrivenosti površine kao i debljina belog sloja su primentno veći kod uzoraka rastvaranih u dejonizovanoj vodi i SBF-u.

Uticaj temperature na koncentracije jona pri rastvaranju u sva tri rastvarača, uočava se kao suženje "početne" i "prelazne" faze dok se "krajnja" faza širi.

Početne brzine rastvaranja u dejonizovanoj vodi kreću se od $0,063-2,55 \text{ gm}^{-2}\text{h}^{-1}$, u 2% rastvoru limunske kiseline $2,03-28,78 \text{ gm}^{-2}\text{h}^{-1}$ i u SBF od $0,32-0,84 \text{ gm}^{-2}\text{h}^{-1}$. Vrednosti energija aktivacije difuzije katjona u dejonizovanoj vodi kreću se u intervalu $60-130 \text{ kJmol}^{-1}$, a u 2 % rastvoru limunske kiseline u intervalu $31-76 \text{ kJmol}^{-1}$.

U "prelaznoj" fazi uočava se naglo smanjenje brzine gubitka mase i brzine otpuštanja jona u odnosu na početne brzine. Smanjenje brzine zavisi od temperature i veće je pri višim temperaturama. Pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi brzina rastvaranja se smanjuje od 2 do 10 puta, u 2 % rastvoru limunske kiseline od 4 do 20 puta i u SBF od 4 do 10 puta

"Krajnju" fazu rastvaranja karakteriše sporo smanjenje brzine rastvaranja. Dominantan mehanizam koji deluje u ovoj fazi je hidroliza mreže stakla. Brzine otpuštanja jona u "krajnjoj" fazi su u dejonizovanoj vodi u intervalu $5,08 \cdot 10^{-4}-6,57 \cdot 10^{-2} \text{ gm}^{-2}\text{h}^{-1}$, u 2 % rastvoru limunske kiseline u intervalu $1,06 \cdot 10^{-3}-6,92 \cdot 10^{-2} \text{ gm}^{-2}\text{h}^{-1}$ i u SBF $8,74 \cdot 10^{-4}-7,44 \cdot 10^{-3} \text{ gm}^{-2}\text{h}^{-1}$.

Vrednosti energija aktivacija otpuštanja jona u "krajnjoj" fazi procesa rastvaranja u dejonizovanoj vodi su u intervalu 41-66 kJmol⁻¹, a u 2 % rastvoru limunske kiseline u intervalu od 42-85 kJmol⁻¹.

Ključne reči: polifosfatno staklo, rastvaranje, brzina rastvaranja, mehanizam i kinetika.

NAUČNA OBLAST: Tehnološko inženjerstvo

UŽA NAUČNA OBLAST: Hemijsko inženjerstvo

UDK: 666.122.5

CHEMICAL DURABILITY OF POLYPHOSPHATE GLASS IN DIFFERENT MEDIUM

ABSTRACT

The dissolution of the glass is a complex phenomenon that depends upon numerous parameters, such as glass composition, glass preparation procedure, surface condition, temperature, pH of the solution, leaching solution volume, flow rate, exposing time of the glass to the solution, etc. The process occurs in several steps. It allows the regulation of total dissolution time through the favoring or suppressing some of these steps.

Although phosphate glasses have excellent optical properties, their wider application is restricted because of poor chemical durability. In recent years, the remarkable bioactivity and compatibility of phosphate glasses have attracted attention due to their potential application in medicine, dentistry and agriculture. Therefore, detailed knowledge of the dissolution behavior of phosphate glasses in different solutions is very important.

Different chemical activity of phosphate glasses, during the contact with different solutions, provides for the opportunity to design and manufacture new materials. Previous studies in the field of chemical durability of inorganic glass show that even less durable glasses can be of great importance if their dissolution process is controlled.

The main advantage of glasses is their flexible behavior in response to changes of the chemical composition. This allows the controlling of the kinetics as well as mechanism of dissolution of glass through the introduction of new components in different amount.

The subject of this thesis is the dissolution behavior of polyphosphate glass of composition $45 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{ SiO}_2 \cdot 25 \text{ K}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ MgO} \cdot 1 \text{ ZnO} \cdot 1 \text{ MnO}$ in deionized water, 2 % solution of citric acid and simulated body fluid (SBF) at the temperature interval of 15-50 °C for time 0.5-720 h. The dissolution experiments were conducted under static conditions in the unsaturated solution. Two glass powder samples, granulation 0.1-0.3 and 0.3-0.65 mm, and the bulk glass samples, were investigated.

The methods employed for investigation were: atomic absorption spectroscopy (AAS), spectrophotometry (SF), infrared spectroscopy (FTIR), differential thermal analysis (DTA), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), analysis of specific surface areas and pH measurements.

The experiments on sample dissolution in the deionized water, 2 % solution of citric acid and simulated body fluid (SBF) provided analysis of the chemical composition, structure

and physical properties of the parent glass. The changes in ions concentration in the solution during time and with temperature, changes in pH measurements during time and with temperature, and changes in morphology and composition of surface layers in the samples during time and with temperature were determined in those experiments.

Dependence of the normalized mass release and the normalized ions concentration in the solution on dissolution time in each solvents showed three phases. For shorter dissolution times, the normalized ions concentration values showed the linear (largest) changes, this phase is a so-called "initial" stage. The "initial" stage is followed by a "transitional" stage. The trend of changes in the value of normalized concentration indicates a significant decrease in the dissolution rate in the "transitional" stage. In the third stage, named "final", linear dependence of normalized concentration can be observed, but changes are small.

The dissolution process starts with the formation of pits in the surface area of a sample. For prolonged treatment, the honeycomb-like structure covers the whole surface of the glass. The white layer can be observed on the surface. Thickness of this layer grows over time, as the dissolution process continues. The samples tested in the deionized water and SBF show bigger density of pits and holes in the honeycomb-like structure, compared to the samples treated in 2 % solution of citric acid. Also, the extent of covered surface, as well as the thickness of white layer, are notably bigger with the samples treated in the deionized water and SBF.

The temperature impact on concentration of the dissolved ions during dissolution in all three solvents is observed as narrowing of the "initial" and "transitional" stage, while the "final" stage is expanding.

The initial dissolution rates in deionized water start from 0.063-2.55 $\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$; in 2% solution of citric acid from 2.03-28.78 $\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$ and in SBF from 0.32-0.84 $\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$. The anion diffusion activation energy values in the deionized water vary within the interval of 60-130, while in the 2 % solution of citric acid vary within the interval of 31-76 kJ/mol.

The sudden decrease in dissolution rate and ions release rate is noted in the "transitional" stage. The dissolution rate decreases 2 to 10 times during dissolution in the deionized water, 4-20 times in the 2 % solution of citric acid and 4-10 times in the SBF.

The slow decrease in dissolution rate characterizes "final" dissolution stage. The glass matrix hydrolysis is a dominant mechanism in this stage. The ions release rates in the deionized water are in the $5.08 \cdot 10^{-4}$ - $6.57 \cdot 10^{-2}$ $\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$ interval; in the 2 % solution of citric acid in the $1,06 \cdot 10^{-3}$ - $6,92 \cdot 10^{-2}$ $\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$ interval, while in the SBF $8,74 \cdot 10^{-4}$ - $7,44 \cdot 10^{-3}$ $\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$. The values of the ion diffusion activation energy in the final stage of dissolution process in

the deionized water are in the 41-66 kJmol⁻¹ interval, while in the 2 % solution of citric acid are in the 42-85 kJmol⁻¹ interval.

Keywords: polyphosphate glass, dissolution, dissolution rate, mechanism and kinetics.

SCIENTIFIC FIELD: Technological engineering

FIELD OF ACADEMIC EXPERTISE: Chemical engineering

UDK: 666.122.5

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. STAKLASTO STANJE	3
2.1 Teorije o strukturi stakla	4
2.1.1 Strukturne teorije o formiranju stakla	5
2.1.2 Kinetičke teorije o formiranju stakla	8
3. FOSFATNA STAKLA	10
3.1 Struktura fosfatnih stakala	11
3.1.1 Staklasti P_2O_5 (O/P=2,5)	13
3.1.2 Ultrafosfatna stakla (O/P< 3.0)	13
3.1.3 Metafosfatna stakla (O/P=3)	14
3.1.4 Polifosfatna stakla (O/P> 3,0)	16
3.2 Hemijska postojanost i kristalizaciono ponašanje	20
3.2.1 Hemijska postojanost	20
3.2.2 Kristalizaciono ponašanje	21
4. MODELI RASTVARANJA STAKLA	22
4.1 Analitički modeli za predviđanje rastvaranja stakla	26
4.2 Molekularni modeli rastvaranja stakla	32
5. EKSPERIMENTALNI DEO	37
5.1 Sinteza stakla i plan vođenja eksperimenta	37
5.2 Opis eksperimenta dobijanja stakla	38
5.3 Opis eksperimenta rastvaranja stakla	39
5.3.1 Kvalitet vode korišćene za eksperimente rastvaranja	40
5.3.2 Način pripreme rastvora limunske kiseline i SBF-a	41
5.4 Opis korišćenih metoda analize	42
5.4.1 Atomska apsorpciona spektroskopija (AAS)	42

5.4.2	Infracrvena spektroskopija (FTIR).....	42
5.4.3	Diferencijalno-termijska analiza (DTA)	43
5.4.4	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i energetski disperziona spektroskopija (EDS)	43
5.4.5	Analiza specifične površine staklenog praha	44
5.4.6	pH analiza	44
6.	REZULTATI.....	45
6.1	Hemijski sastav stakla.....	45
6.2	DTA analiza uzorka	46
6.3	Promene normalizovanog gubitka mase sa vremenom pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi	47
6.4	Promene normalizovanog gubitka mase sa vremenom pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline	48
6.5	Promene normalizovanog gubitka mase sa vremenom pri rastvaranju u SBF.....	49
6.6	Promene normalizovanih koncentracija jona sa vremenom pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi.....	50
6.7	Promene normalizovanih koncentracija jona sa vremenom pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline	56
6.8	Promene normalizovanih koncentracija jona sa vremenom pri rastvaranju u SBF	62
6.9	Promene pH sa vremenom pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi	64
6.10	Promene pH sa vremenom pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline	65
6.11	Promene pH sa vremenom pri rastvaranju u SBF.....	66
6.12	SEM analize kompaktnih uzoraka stakla rastvaranih u dejonizovanoj vodi	67
6.13	SEM analize kompaktnih uzoraka stakla rastvaranih u 2 % rastvoru limunske kiseline	68
6.14	SEM analize kompaktnih uzoraka stakla rastvaranih u SBF	70
6.15	EDS analize kompaktnih uzoraka.....	71
6.16	FTIR analize uzoraka.....	74
7.	OBRADA REZULTATA I DISKUSIJA.....	76
7.1	Analiza hemijskog sastava.....	76

7.2	Uticaj temperature na rastvaranje stakla u dejonizovanoj vodi	77
7.3	Uticaj temperature na rastvaranje stakla u 2 % rastvoru limunske kiseline.....	84
7.4	Analiza "početne" faze rastvaranja stakla.....	91
7.4.1	Određivanje početnih brzina gubitaka mase i otpuštanja jona u dejonizovanoj vodi	91
7.4.2	Određivanje početnih brzina gubitka mase i otpuštanja jona u 2 % rastvoru limunske kiseline.....	95
7.4.3	Određivanje početnih brzina gubitka mase i otpuštanja jona u SBF.....	98
7.4.4	Zavisnost početnih brzina gubitka mase i otpuštanja jona od temperature pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi	100
7.4.5	Zavisnost početnih brzina gubitka mase i otpuštanja jona od temperature pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline	102
7.4.6	Određivanje koeficijenata difuzije katjona pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi	104
7.4.7	Određivanje koeficijenata difuzije katjona pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline.....	105
7.4.8	Određivanje koeficijenata difuzije katjona pri rastvaranju u SBF	107
7.4.9	Zavisnosti koeficijenata difuzije katjona od temperature pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi	107
7.4.10	Zavisnost koeficijenata difuzije katjona od temperature pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline.....	109
7.5	Analiza procesa rastvaranja u "prelaznoj" fazi	112
7.5.1	Analiza procesa rastvaranja u "prelaznoj" fazi u dejonizovanoj vodi.....	112
7.5.2	Analiza procesa rastvaranja u "prelaznoj" fazi u 2 % rastvoru limunske kiseline	115
7.5.3	Analiza procesa rastvaranja u "prelaznoj" fazi u SBF	118
7.6	Analiza procesa rastvaranja u "krajnjoj" fazi.....	120
7.6.1	Određivanje brzina otpuštanja jona pri hidrolizi stakla u dejonizovanoj vodi ...	120
7.6.2	Određivanje brzina otpuštanja jona pri hidrolizi stakla u 2 % rastvoru limunske kiseline	123
7.6.3	Određivanje brzina otpuštanja jona pri hidrolizi stakla u SBF	127

7.6.4	Zavisnosti brzine otpuštanja jona pri hidrolizi od temperature pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi.....	130
7.6.5	Zavisnosti brzine otpuštanja jona pri hidrolizi od temperature pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline	131
8.	ZAKLJUČCI.....	133
	LITERATURA.....	136
	SPISAK SIMBOLA.....	142
	BIOGRAFIJA	

1. UVOD

Staklo ima veoma široku i raznovrsnu primenu. Staklo dobijeno od prirodnih materijala u upotrebi je već hiljadama godina. Pećinski ljudi koristili su komade obsidian stakla, prirodnog vulkanskog stakla, za izradu alata i oružja (noževa, sekira, vrhova za strele i koplja), čak i za izradu posuđa. Stari Egipćani smatrali su staklo vrlo dragocenim materijalom. U grobnicama faraona pronađene su staklene perle i staklene maske. Smatra se da je ovo staklo napravljeno najmanje 7000 godina pre nove ere [1, 2].

Otkriće duvanog stakla datira od prvog veka pre nove ere. Duvana stakla su značajno povećala primenu stakala u različite svrhe. Kvalitet ambalažnog stakla značajno je poboljšao, a posude za različite tečnosti i čaše postale su popularne i dostupne. Razvijanjem metoda za dobijanje stakla, dobijena su i stakla za prozore te su ljudi po prvi put mogli da potpuno zatvore svoje kuće [3, 4].

Razvojem hemije, dobijanje stakla nije više bilo tajna alhemičara, nego postaje značajna industrijska grana koja zapošljava milione radnika širom sveta. Dolaskom nove tehnološke ere proizvedene su nove vrste stakla i njihova primena u svim sferama ljudske delatnosti je znatno proširena. Za neke specifične primene, staklo se pokazalo bolje od plastičnih i metalnih materijala [5]. Moderna elektronika postaje stvarnost svakog čoveka sa otkrićem staklenih vakuum cevi, koje evoluiraju u monitore i televizore koji se svakodnevno koriste. Razvoj staklenih optičkih vlakana napravio je revoluciju u telekomunikacionoj industriji [6]. Danas se staklo koristi i za odlaganje nuklearnog otpada, a bioaktivna stakla i staklo-keramika pokazali su izuzetan potencijal pri reparaciji oštećenih delova kosti i kao implantati [7-10]. Hemijska aktivnost stakla iskorišćena je za dobijanje spororazlažućih veštačkih đubriva [11, 12].

Iako su silikatna stakla najviše primenjivana i ispitivana, fosfatna stakla, zbog svojih specifičnih osobina, privlače pažnju istraživača već duži niz godina. U poslednjih dvadesetak godina, fosfatna stakla su našla niz specijalizovanih primena. Alkalno alumofosfatna stakla imaju koeficijent termičkog širenja od $160-180 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ i zato se koriste za specijalne hermetičke zaptivače [13]. Cink-fosfatna stakla koriste se za LED lampe [14]. Litijum i oksinitridna fosfatna stakla imaju veliku jonsku provodljivost pa se koriste kao elektroliti za gorivne ćelije [15-17]. Fosfatna stakla sa elementima retkih

zemalja, koriste se za poluprovodničke lasere [18]. Utvrđeno je da neka fosfatna stakla imaju tzv. "bioaktivnost" odnosno sposobnost da učestvuju u biološkim procesima živih organizama. Biološka aktivnost daje im mogućnost da se koriste kao materijali za proizvodnju implanata za hirurgiju i stomatologiju [19].

Dosadašnja istraživanja pokazala su da fosfatna stakla, mogu da učestvuju u biološkim procesima živih organizama. Njihova hemijska aktivnost u procesima koji nastaju pri kontaktu sa raznim rastvorima veoma pomaže u dizajniranju i proizvodnji novih materijala koji su efikasni pri razvoju i rastu živih organizama i u zaštiti prirodne okoline. Prednosti fosfatnih stakala uočavaju se na primeru ishrane biljaka. Poseban značaj, imaju brzine izdvajanja komponenata iz ovih materijala koje se mogu izjednačiti sa brzinama njihovog utroška od strane biljaka ili mikroorganizama. Na taj način se njihovo nagomilavanje ili nedostatak, koji mogu da budu štetni, potpuno odklanja. Predmet ove doktorske disertacije je proučavanje reakcija koje se dešavaju pri rastvaranju fosfatnog stakla, tj. određivanje mehanizma i kinetike rastvaranja.

U okviru ove doktorske disertacije sintetizovano je staklo sastava: $45\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 25\text{K}_2\text{O} \cdot 15\text{CaO} \cdot 10\text{MgO} \cdot 1\text{ZnO} \cdot 1\text{MnO}$. Definisani su eksperimentalni uslovi topljenja stakla i određene strukturne karakteristike. Nakon toga, ispitivana je hemijska postojanost ovog stakla u tri rastvarača: dejonizovanoj vodi (za ispitivanje hidrolitičke postojanosti stakla), 2 % rastvoru limunske kiseline (medijum koji najbolje simulira prostor oko korena biljke) i simuliranoj telesnoj tečnosti (za ispitivanje ponašanje u *in vitro* uslovima).

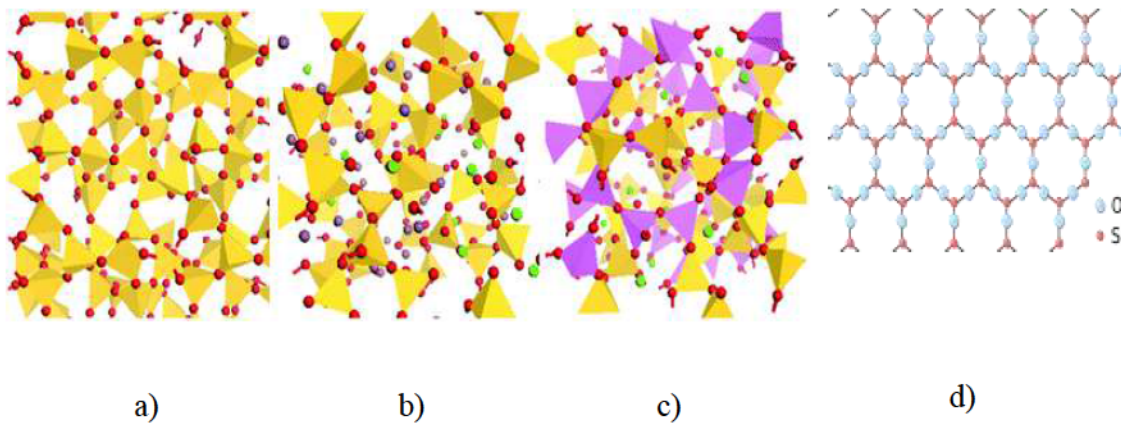
Eksperimenti rastvaranja stakla izvedeni su korišćenjem dve granulacije staklenog praha (0,1-0,3 mm i 0,3-0,65 mm) pod stacionarnim uslovima na pet temperatura (15, 20, 30, 37 i 50 °C). Rezultati rastvaranja analizirani su u cilju određivanja mehanizma i kinetike rastvaranja.

Ukupni rezultati omogućili su da se definiše hemijska postojanost dobijenog fosfatnog stakla, zatim uticaj temperature, granulacije staklenog praha, kao i uticaj rastvarača na proces rastvaranja stakla. Dobijeni rezultati daju doprinos proučavanju složenog procesa rastvaranja stakla uopšte i određuju dalji pravac ispitivanja postojanosti fosfatnih stakala.

2. STAKLASTO STANJE

Stakla koja se koriste kroz celokupnu ljudsku istoriju uglavnom su silikatna stakla. Danas je, međutim, moguće dobiti neograničen broj neorganskih stakala koja ne sadrže silicijum-dioksid. Staklo se na uobičajen način dobija brzim hlađenjem rastopa ali, takođe se može dobiti i drugim postupcima, recimo sol-gel postupkom, naporavanjem iz parne faze, neutronske zračenjem kristalnog materijala [20-23]. Većina stakala je neorganska nemetalna. Danas se koriste i organska stakla [24,25]. Metalna stakla su postala veoma važna poslednjih godina [26,27]. Na osnovu ovoga može se zaključiti da nije moguće dati definiciju stakla preko njegove hemijske prirode.

Utvrđeno je da sva stakla imaju dve zajedničke karakteristike. Prvo, nijedno staklo nije pravilno uređeno kao što je to slučaj u kristalima. Strukturu stakla karakteriše uređenost samo na "kratkom rastojanju". Na slici 1 prikazane su strukture: a) staklastog SiO_2 , b) natrijum-kalcijum-silikatnog stakla, c) alumosilikatnog stakla, d) kristalnog SiO_2 .



Sl.1. Struktura: a) silikatnog stakla (žuti tetraedri su SiO_4 jedinice, a crvene sfere su atomi kiseonika), b) natrijum-kalcijum-silikatnog stakla, zelene i ljubičaste sfere su joni kalcijuma i natrijuma, c) alumosilikatnog stakla (ljubičasti tetraedri predstavljaju AlO_4 jedinice) i d) kristalnog SiO_2 [28].

Druga važna karakteristika, po kojoj se staklo razlikuje od kristalnih materijala, je vremenski zavisno ponašanje prilikom zagrevanja (transformacija stakla). Ovakvo

ponašanje je prisutno iznad određenog opsega temperatura poznatog kao oblast transformacije stakla. Iz praktičnih razloga koristi se samo jedna temperatura kao pokazatelj početka oblasti transformacije pri zagrevanju stakla. Ova temperatura se naziva *temperatura transformacije stakla* ili *temperatura prelaza stakla* (T_g). Temperatura transformacije nema jednoznačnu vrednost već zavisi od "toplotne istorije" stakla. Staklo bi, prema tome, moglo da se definiše kao "amorfni čvrsti materijal bez periodične atomske strukture koji poseduje oblast transformacije" [29, 30]. Stakla su izotropni sistemi, imaju ista fizička svojstva u svim pravcima i po tome se razlikuju od kristala. Staklasto stanje je metastabilno stanje. Energetsko stanje svakog pojedinačnog stakla takođe zavisi od njegove toplotne istorije [31, 32].

2.1 Teorije o strukturi stakla

Prva stakla koja su ljudi koristili bila su pronađena u prirodi. Ova stakla nastala su hlađenjem rastopljenih stena ili lave i sadržala su različite komponente: okside alkalnih i zemnoalkalnih i drugih metala. Silicijum-dioksid je bio glavna komponenta ovih stakala. Upravo zato, prva stakla koja su ljudi napravili bila su silikatna [33]. Prve teorije, kojima je objašnjavano formiranje stakla, bile su zasnovane na poznavanju ponašanja silikatnih rastopa i strukture silikatnih kristala. Sve ove teorije se često nazivaju *Strukturne teorije o formiranju stakla*.

Poslednjih godina, razvijen je veliki broj nesilikatnih stakala, a utvrđeno je i da mogućnost nastanka stakla zavisi od brzine hlađenja rastopa. Teorije o nastanku stakla nisu više usmerene na pitanje zašto neki materijal formira staklo, nego šta treba uraditi da bi neki materijal formirao staklo. Pomeranjem pažnje sa vrste materijala koji formiraju staklo na kontrolu samog procesa formiranja stakla, postala je očigledna važnost kinetike. Kao rezultat toga došlo se do novog pristupa poznatog kao *Kinetička teorija o formiranju stakla*, koja je u velikoj meri zamenila ranije strukturne teorije [29].

2.1.1 Strukturne teorije o formiranju stakla

Goldšmit (Goldschmidt) je prvi ispitivao proces nastajanja stakla i najjednostavnije teorije o formiranju stakla zasnovane su na njegovim opažanjima [29, 33]. Prema njegovoj teoriji za oksidno staklo opšte formule R_nO_m odnos veličina jona ima presudnu ulogu pri nastajanju stakla. Oksid odnosno jedinjenje, nakon topljenja formira staklo, kada je odnos radijusa katjona i anjona u oblasti od 0,2 do 0,4. Taj uslov važi za glavne staklotvorce kao što su SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 itd. Ova njegova tvrdnja je kasnije potvrđena pronalaskom da i BeF_2 formira staklo. Navedeni odnos odgovara tetraedarskom rasporedu kiseonika oko katjona. Goldšmit je verovao da samo oni rastopi koji sadrže tetraedarski koordinisane katjone mogu da formiraju staklo tokom hlađenja. Ova tvrdnja je bila čisto empirijska, bez pokušaja da se objasni zašto je tetraedarska koordinacija neophodna da bi se formiralo staklo.

Kasnije, Zaharijasen (Zachariasen) je pokušao da objasni zašto je baš tetraedarska koordinacija pogodna za formiranje stakla [29, 33]. Njegov rad je postao osnova većine modela o strukturi stakla (i verovatno jedan od najviše citiranih radova u literaturi o neorganskim staklima) iako je imao za cilj samo da objasni formiranje stakla. Zaharijasen je primetio da kristali SiO_2 nakon topljenja i hlađenja lako formiraju staklo, odnosno da dolazi do formiranja mreže koja je suprotna gusto pakovanim strukturama, umesto da dođe do kristalizacije. Tetraedri su, u ovim mrežama, međusobno povezani preko sva četiri vrha baš kao i u odgovarajućim kristalima, ali mreže nisu periodične i simetrične kao u kristalima. Mreža se širi u sve tri dimenzije tako da su osobine nastale strukture u svim pravcima iste. Zaharijasen je zaključio da je sposobnost da se formira ovakva mreža najvažniji uslov za formiranje stakla [29, 34].

Prema teoriji o mreži koju je postavio Zaharijasen, a dopunio Voren (Warren) rendgenografskim ispitivanjima, za stvaranje prostornih mreža nižeg reda, tj. za formiranje stakla jednostavnih jedinjenja SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , As_2S_3 , BeF_2 itd., važe sledeća pravila:

1. oksid ili jedinjenje teži da formira staklo ako lako formira male poliedre kao osnovne gradivne jedinice,
2. po dva takva poliedra ne smeju da imaju više od jednog zajedničkog ugla,

3. anjon, npr. O^{2-} , S^{2-} ili F^- , može biti povezan najviše sa dva centralna atoma poliedra. Na taj način anjoni u jednostavnim staklima stvaraju mostove između dva poliedra,
4. broj uglova poliedra mora biti manji od 6 i
5. najmanje tri ugla poliedra moraju preko mostnih vezujućih anjona biti povezana sa susednim poliedrima.

Veoma su značajne i Zaharijasenove tvrdnje:

- (a) da bi se formirala kontinualna struktura neophodna je dovoljno velika mreža katjona,
- (b) mreža je otvorene strukture,
- (c) neophodno je da postoji dovoljan broj veza između poliedara da bi nastala kontinualna struktura.

Zaharijasen je sve elemente koji učestvuju u izgradnji stakla podelio u tri grupe:

I *graditelji mreže* (Si, B, P, Ge, As, Be, itd.) koji uglavnom imaju koordinacioni broj 3 ili 4,

II *modifikatori mreže* (Na, K, Ca, Ba, itd.) čiji je koordinacioni broj ≥ 6 i

III *intermedijeri* (Al, Mg, Zn, Pb, Be, Nb, Ta, itd.) sa koordinacionim brojevima od 4 do 6 [29, 34, 35].

Zaharijasenovo pravilo je i da se stakla mogu formirati samo pod određenim uslovima i da nakon topljenja moraju biti ohlađena pri odgovarajućim uslovima, zbog toga su i kasnije izvedene teorije o formiranju stakla uzimale u obzir i kinetiku formiranja stakla. Postoji i veliki broj drugih Zaharijasenovih pravila koja su osnov različitih modela o strukturi stakla i koja su sastavni deo Teorije o neuređenoj mreži (*Random Network Theory*) [29].

Veliki broj drugih teorija o formiranju stakla zasnivaju se na prirodi veze u materijalu. Smekal (Smekal) je npr., smatrao da se za ocenu mogućnosti formiranja stakla može koristiti karakter veze [34]. Rastopi koji sadrže veze čiji je karakter između čisto kovalentnih i čisto jonskih veza, lako formiraju staklo. Čisto jonske veze nisu usmerene, materijali u kojima je tip veze čisto jonski ne grade mrežne strukture. S druge strane, kod čisto kovalentnih veza postoji stalna težnja da se formiraju veze sa definisanim uglovima pa se sprečava formiranje neperiodične mreže. Jedinjenja koja formiraju staklo je zbog toga podelio u dve grupe. Prva, u koju spadaju neorganska

jedinjenja koja sadrže veze koje su delimično jonske delimično kovalentne i druga, u koju spadaju neorganska ili organska jedinjenja koja formiraju lančane strukture, sa kovalentnim vezama unutar lanca i Van der Valsovim (Van der Waals) vezama između lanaca [35].

Stanvort (Stanworth) je pokušao da kvantifikuje koncept mešovityh veza korišćenjem Polingovog (Pauling) modela o parcijalnom jonskom karakteru, a jačinu veze je koristio kao kriterijum za predviđanje mogućnosti formiranja stakla. Sun (Sun) je tvrdio da jake veze sprečavaju da se struktura rastopa menja u kristalnu strukturu za vreme hlađenja i stoga omogućavaju formiranje stakla. Ravson (Rawson) je ukazao na činjenicu da je Sun u svom modelu zanemario uticaj temperature. Pri višim temperaturama topljenja u sistemu je prisutna značajna količina energije koja olakšava raskidanje veza, dok je pri nižim temperaturama topljenja ima manje. Uz pomoć ovog modela pretpostavljena je izuzetna sklonost B_2O_3 ka formiranju stakla. Primenom ovog modela na binarne i ternarne sisteme pokazalo se da se staklo lakše formira ako je sastav blizu eutektičkog sastava. Ovaj fenomen je često bio zapažan i nazvan je "uticaj temperature likvidusa" (*liquidus temperature effect*). Formiranje stakla u binarnom sistemu $CaO-Al_2O_3$ u oblasti bliskoj eutektikumu se često navodi kao primer ovog fenomena [29, 35].

Teorija kristalita Lebedeva (Lebedev), koju su kasnije razvili Randal (Randall), Kuper (Cooper) i drugi, posmatra staklo kao agregat visoko disperznih mikrokristala, a postojanje delimično iskristalinalih mikroregiona u strukturi stakla eksperimentalno potvrđuju Valenkov (Valenkov) i Porai-Košic (Porai-Koshic) [34, 36]. Metodama elektronske mikroskopije i difrakcije rendgenskih zraka pod malim uglom potvrđeno je postojanje nehomogenosti u staklu, koje su reda veličine nekoliko desetina nanometara. Ove nehomogenosti se pojavljuju u vidu zasebnih kapljičastih delova u strukturi stakla. Postoji mnogo više binarnih stakloformirajućih rastopa kod kojih postoji nemešljivost tečnost-tečnost nego onih u kojima se tečnosti homogeno mešaju. Stoga, formiranje homogenih stakala iz rastopa može da se smatra neobičnim. Da li će se rastop razdvojiti na dve tečne faze ili će ostati homogen zavisi od promene slobodne energije sistema. Ako prilikom mešanja dve komponente dolazi do smanjivanja slobodne energije, smeša će ostati homogena. Ako međutim, razdvajanje smeše na dve komponente doprinosi smanjivanju slobodne energije, doći će do razdvajanja ako to dozvole kinetički

parametri. Zbog svoje složenosti, mehanizam faznog razdvajanja nije potpuno razjašnjen, a teorijska razmatranja su bazirana na termodinamici mešoviti faza, kao i kinetici različitih procesa koji su važni za fazno razdvajanje [30, 37].

2.1.2 Kinetičke teorije o formiranju stakla

Svaki materijal može da formira staklo ako se dovoljno brzo hladi, tako da nema dovoljno vremena da dođe do kristalizacije, odnosno da se uspostavi periodična struktura. Strukturne teorije o formiranju stakla bavile su se pitanjem da li neki materijal može da formira staklo dok su kinetičke teorije usmerene na pitanje koliko brzo treba hladiti neki rastop da bi se izbegla kristalizacija. Dobri staklotvorci su jedinjenja ili smeše koji pri umerenoj brzini hlađenja rastopa relativno lako formiraju staklo [29].

Kritična brzina hlađenja nekog rastopa, R_c , odnosno brzina pri kojoj rastop očvršćava bez pojave kristalizacije, pri čemu je minimalni udeo kristalne faze $\chi_c = V_c/V$ koji se može detektovati metodom rendgenske difraktometrije 10^{-6} , može se odrediti ako su poznate temperaturske zavisnosti brzine nukleacije $I=I(t,T)$ i brzine rasta kristala $u=u(t,T)$. Kolmogorov, Džonson, Mel i Avrami (Kolmogorov, Johnson, Mehl i Avrami) su dali jednačinu pomoću koje se može opisati kinetika procesa fazne transformacije:

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

gde je g geometrijski faktor koji zavisi od oblika rastućih kristala, j označava dimenzionalnost rasta kristala, a $I = I(t')$ i $u = u(t'')$ su vremenske zavisnosti brzine nukleacije i brzine rasta kristala, a t' i t'' su odgovarajuća vremena. Za sfernu morfologiju rasta i konstantne vrednosti I i u jednačina (1) se svodi na oblik:

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

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

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

gde je T_m temperatura topljenja, a T_N i t_N su temperatura i vreme toplotne obrade [38, 39].

Ulman i Onorato (Uhlmann i Onorato) su predložili korišćenje empirijski određenog odnosa između temperature topljenja i temperature toplotne obrade ($T_N \approx 0,77T_m$).

Vrednosti kritičnih brzina hlađenja dobijene korišćenjem predloženih funkcionalnih zavisnosti, najčešće pokazuju dobro slaganje sa eksperimentalnim rezultatima kontinualnog hlađenja, ali se predložene jednačine ne mogu koristiti bez ograničenja. Kritična brzina hlađenja je najmanja brzina hlađenja pri kojoj sistem ne kristališe i određuje sklonost sistema ka formiranju stakla.

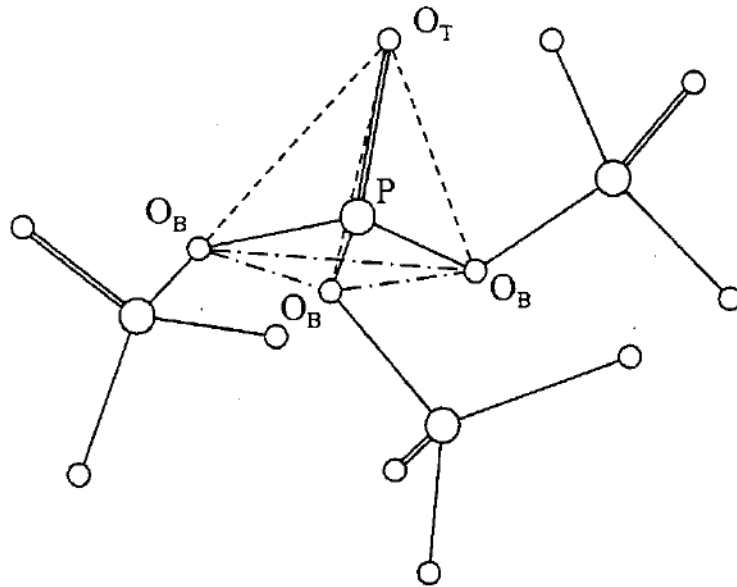
Mnogi autori su pokušali da uspostave vezu između naklonosti ka formiranju stakla i otpornosti stakla prema kristalizaciji pri zagrevanju. Svi oni su u svojim istraživanjima koristili karakteristične temperature stakla određene metodama diferencijalno-termijske analize (DTA) i diferencijalno-skenirajuće kalorimetrije (DSC). Hrubí (Hruby) je predložio korišćenje parametra K_{gl} za ocenu otpornosti stakla ka kristalizaciji:

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

gde su T_k temperatura kristalizacije, T_g temperatura transformacije i T_m temperatura topljenja određene sa DTA stakla. Stakla sa visokim vrednostima K_{gl} trebalo bi da pokazuju veću otpornost ka kristalizaciji [40, 41].

3. FOSFATNA STAKLA

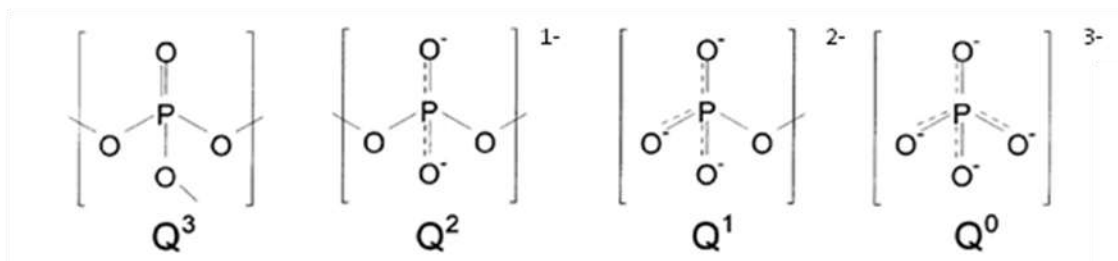
Osnovne jedinice građe fosfatnih stakala su $[\text{PO}_4]$ -tetraedri koji se međusobno povezuju preko tri atoma kiseonika (vezujući kiseonik), četvrti kiseonik vezan je dvostrukom vezom. Na taj način formiraju se dva tipa P–O veza u strukturalnoj jedinici [42]. Na slici 2 dat je šematski prikaz povezivanja $[\text{PO}_4]$ -tetraedara.



Sl. 2. Šematski prikaz vezivanja $[\text{PO}_4]$ -tetraedra u strukturalnoj mreži P_2O_5 stakla [43].

O_B - vezujući kiseonik (bridging); O_T - kiseonik vezan dvostrukom vezom (terminal)

Povezivanjem ovih tetraedara formiraju se različiti fosfatni anjoni. Tetraedri su klasifikovani korišćenjem Q^i terminologije gde "i" predstavlja broj vezujućih atoma kiseonika po tetraedru (šematski prikazano na slici 3) [44].



Sl. 3. Q^i terminologija [44].

Na tip i broj strukturnih jedinica Q^i koje prevlađuju u nekom fosfatnom staklu odlučujući uticaj imaju prisutni katjoni koji ulaze u sastav stakla. Struktura jednostavnih fosfatnih stakala sastoji se od $[\text{PO}_4]$ -tetraedara koji su međusobno povezani preko vezujućih kiseonika. Složena fosfatna stakla, takođe, imaju polimerizovanu neuređenu strukturu, čija je mreža izgrađena od $[\text{PO}_4]$ -tetraedara, ali su neke od veza prekinute usled prisustva jednovalentnih (Na^+ , K^+) ili dvovalentnih (Ca^{2+} , Mg^{2+}) katjona. Hemijske veze između ovih katjona i kiseonika su jonskog karaktera, a između kiseonika i katjona umreživača (P) su kovalentno-jonskog karaktera [44, 45].

Dodatkom male količine alkalnih oksida u staklo temperatura transformacije se smanjuje zato što dolazi do depolimerizacije mreže u fosfatnom staklu. Temperatura transformacije kod fosfatnih stakala se ne smanjuje kontinuirano kako se povećava količina alkalnih oksida, kao što je to slučaj kod silikatnih stakala. Naime, ona se smanjuje i dostiže minimum za ~20 mol % alkalija i nakon toga se povećava sve dok se ne dostigne metafosfatni sastav [46].

3.1 Struktura fosfatnih stakala

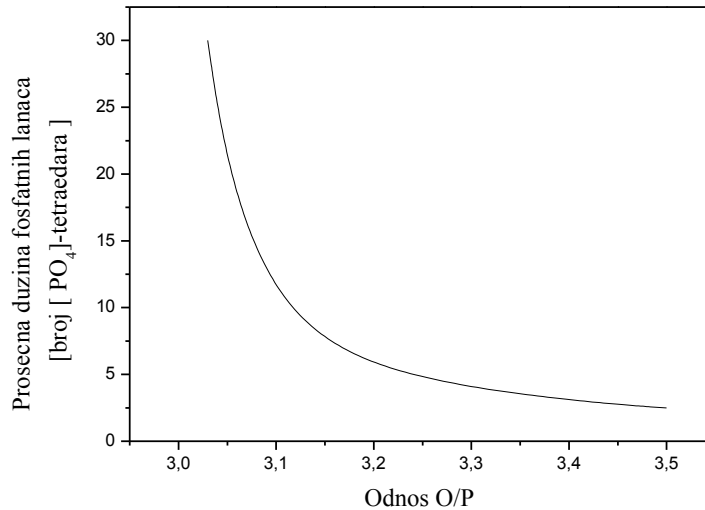
Na osnovu odnosa kiseonika i fosfora, koji pokazuje broj tetraedarskih veza preko vezujućih kiseonika između susednih $[\text{PO}_4]$ -tetraedara, mreža fosfatnih stakala klasifikuje se na:

- ultrafosfatna stakla ($\text{O/P} < 3$)
- metafosfatna stakla ($\text{O/P} = 3$)
- polifosfatna stakla ($\text{O/P} > 3$) [44].

Opšta formula fosfatnih anjona je $(\text{P}_n\text{O}_{3n+1})^{(n+2)-}$. Odnos kiseonika i fosfora u sastavu stakla određuje prosečnu dužinu lanca (\bar{n}). Za fosfatna stakla \bar{n} se može izračunati pomoću jednačine (5) [47]:

$$\bar{n} = \frac{2}{\sum_j \frac{[M_j]Z_j}{[P]} - 1} \quad (5)$$

gde su: $[M_j]$ koncentracija katjona metala j , Z_j naelektrisanje katjona metala j i $[P]$ koncentracija fosfora. Zavisnost prosečne dužine fosfatnih lanaca od odnosa P/O prikazana je na slici 4:



Sl. 4. Zavisnost teorijske dužine fosfatnog lanca od odnosa O/P [48].

Prosečna dužina veze P–O je oko $(1,54-1,57) \times 10^{-10}$ m. Za vezujući kiseonik (O_B), dužina veze P–O je oko $(1,61-1,64) \times 10^{-10}$ m; za nevezujući kiseonik dužina P–O veze smanjuje se u nizu Q^3 , Q^2 , Q^1 i Q^0 tetradara. Fosfatni anjoni sa n $[PO_4]$ -tetradara ($n > 2$) imaju dva Q^1 i $(n-2)$ Q^2 tetraedra [44, 48]. Dodatkom oksida metala u fosfatno staklo raste prosečan broj nevezujućih kiseonika po $[PO_4]$ -tetradru, odnosno, dolazi do prekidanja fosfatnih lanaca, odnosno dolazi do stvaranja nevezujućih kiseonika na račun vezujućih. Dodatkom npr. nekog alkalnog oksida R_2O dolazi do depolimerizacije fosfatne mreže koja se može opisati pseudo reakcijom (odnosno dolazi do zamene Q^i sa Q^{i-1}) [48, 49]:



Katjoni metala (M) u fosfatnim staklima formiraju helatne strukture sa jonskim vezama M–O sa nevezujućim kiseonikom. Dužina ovih veza u fosfatnim staklima je duža od prosečne dužine veze P–O u $[PO_4]$ -tetradru. Obično je prosečna dužina veze M–O_T kraća i jača, a manji je i koordinacioni broj kiseonika. Kod katjona Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} i Fe^{3+} formira se kovalentna M–O veza, koja smanjuje prosečnu dužinu P–O veze.

Nastajanje jačih M–O veza dovodi do povećanja temperature transformacije (T_g) stakla, a povećava se i hemijska postojanost ovih stakala [44, 49].

3.1.1 Staklasti P_2O_5 ($O/P=2,5$)

Fosfor(V)-oksid (P_2O_5) se javlja u dve kristalne modifikacije. Romboedarska, koja je metastabilna na sobnoj temperaturi i koja se sastoji od grupa P_4O_{10} molekula, i ortorombična, koja se sastoji od PO_4 tetraedara [42]. Postoji veliki broj polimorfnih oblika kristalnog P_2O_5 . Tetraedri u svakom polimorfu vezani su za tri druga tetraedra preko vezujućeg kiseonika (P–O–P). Sa četvrte strane su vezani terminalnim kiseonikom (P=O) i ova veza je znatno kraća nego ostale, zbog π -veze [44].

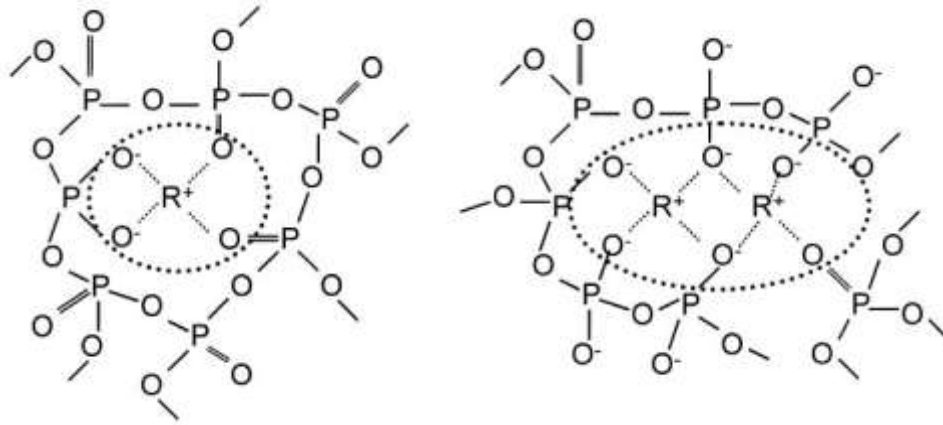
Od kristalnog fosfor(V)-oksida mogu se dobiti anhidrovana stakla. Zbog specifične strukture fosfor(V)-oksid se dosta razlikuje od drugih umreživača. Na osnovu dosadašnjih ispitivanja može se zaključiti da je osnovna gradivna jedinica za strukturu P_2O_5 stakla, Q^3 tetraedar. Ovi tetraedri su povezani u trodimenzionalnu mrežu koja nalikuje strukturi P_4O_{10} molekula [43]. Rendgenskom difrakcionom analizom utvrđeno je i da su P–O_T veze kraće, a P–O_B veze duže kod stakla nego kod različitih kristalnih polimorfa [44, 45]. Galiner i Mikelsen (Galeener i Mikkelsen) su pomoću Raman spektara potvrdili tetraedarsku strukturu gradivnih jedinica staklastog P_2O_5 [50]. Postoje različita mišljenja o povezanosti Q^3 tetraedara, Suzuja (Suzuya) i saradnici smatraju da su za dužinu veza odgovorne P_4O_{10} molekulske jedinice [51], dok Valter (Walter) i saradnici smatraju da je staklo sastavljeno od izvijenih šestočlanih prstenova Q^3 tetraedara [44].

3.1.2 Ultrafosfatna stakla ($O/P < 3.0$)

Ultrafosfatna stakla su higroskopna, kao i P_2O_5 , pa se prilikom analize njihove strukture mora obratiti posebna pažnja na ovu osobinu. Hidratacija zemnoalkalnih ultrafosfata je sporija u odnosu na P_2O_5 , ali ipak primetna [52]. Ultrafosfatna stakla sa lantanoidima imaju veoma interesantne optičke i magnetne osobine te imaju različite

opto-električne i opto-magnetne primene (fosfatna stakla sa Nd_2O_3 koriste se za lasere visoke snage) [53].

Na slici 5 dat je šematski prikaz veza u ultrafosfatnom staklu za različite slučajeve koordinacionog broja jona alkalnih metala (R).



Sl. 5. Šematski prikaz veza kod ultrafosfatnih stakala kada je $M_{OT} > CN_R$ (levo) i $M_{OT} < CN_R$ (desno) (CN je koordinacioni broj metala, M_{OT} -broj atoma kiseonika vezanih dvostrukom vezom, po atomu modifikatora) [44].

Ultrafosfatna stakla u svojoj strukturi imaju Q^3 i Q^2 tetraedre [54]. Značajna količina vode je prisutna u obliku terminalnih OH-grupa u ultrafosfatnim staklima. Ove grupe smanjuju broj Q^2 i Q^3 tetraedara [44]. Za binarna fosfatna stakla $z\text{R}_2\text{O}$ (ili RO)-(1- z) P_2O_5 , gde je R alkalni ili zemnoalkalni metal, udeo Q^2 i Q^3 grupa u strukturi ultrafosfatnih stakala ($0 < z < 0,5$) može se prikazati jednačinama (7) i (8):

$$y(Q^2) = \frac{z}{1-z} \quad (7)$$

$$y(Q^3) = \frac{1-2z}{1-z} \quad (8)$$

gde je z molski udeo oksida metala [44].

3.1.3 Metafosfatna stakla ($O/P=3$)

Metafosfatna stakla ($z=0,50$) imaju mreže sastavljene isključivo od Q^2 tetraedara koji formiraju lance i prstenove. Tehnikom nuklearne magnetne rezonance (NMR) utvrđeno je da je kod metafosfatnih stakala došlo do potpune degradacije

trodimenzionalne mreže. Katjoni modifikatora se prvenstveno okružuju nevezujućim atomima kiseonika i stvaraju više jonskih veza povezujući fosfatne lance i prstenove [55-57]. Joni modifikatora sa većom jačinom polja izazivaju povećanje stepena neuređenosti, a veza modifikatora–O_T ima sve veći kovalentni karakter kako raste jačina polja katjona modifikatora [44]. Zbog teškoće dobijanja tačne stehiometrije, ovi sastavi se tačnije opisuju kao polifosfati dugih lanaca. Termin "metafosfat" se uglavnom koristi za ciklične anjone (PO₃)_n sastava. Međutim, konvencija zahteva obeležavanje sastava sa $z \approx 0,50$ kao "metafosfatno staklo" [44, 55].

Klasična metafosfatna stakla imaju lance sa prosečnom dužinom u opsegu od 40 do 100 [PO₄]-tetraedara, a na kraju lanaca su hidroksilne grupe. Uklanjanjem vode iz alkalnih metafosfatnih rastopa, nastaju stakla čija dužina lanaca je približno 1000 tetraedara [44]. Temperatura transformacije alkalnih metafosfatnih stakala veoma zavisi od prirode alkalnog katjona. Krutost mreže metafosfatnog stakla raste sa povećanjem njegove temperature transformacije. Zbog toga osobine metafosfatnih stakala manje zavise od prirode P–O–P veza u fosfatnim lancima a više od P–O–M povezivanja između lanaca. Veća jačina polja katjona izaziva porast T_g [46, 55, 58].

3.1.4 Polifosfatna stakla ($O/P > 3,0$)

Mreže polifosfatnih stakala sastavljene su od lanaca Q^2 tetraedara koji se završavaju Q^1 tetraedrom. Prosečna dužina lanca se progresivno smanjuje sa povećanjem $[O]/[P]$ odnosa. Osobine polifosfatnih stakala prvenstveno zavise od katjona modifikatora, a manje od mreže umreživača. Pri odnosu $O/P=3,5$ ($z=0,67$, pirofosfatna stehiometrija) u strukturi mreže dominiraju fosfatni dimeri, dva Q^1 tetraedra koja su povezana vezujućim kiseonikom. Stakla kod kojih je $O/P > 3,5$ sadrže izolovani Q^0 (ortofosfatnu jedinicu) tetraedar [59]. Udeo Q^1 i Q^2 tetraedara u mreži, u oblasti od $z=0,50$ (metafosfata) do $z=0,67$ (pirofosfata) predstavljen je jednačinama (9) i (10) [44]:

$$y(Q^1) = \frac{2z-1}{1-z} \quad (9)$$

$$y(Q^2) = \frac{2-3z}{1-z} \quad (10)$$

Udeo Q^0 i Q^1 tetraedara u mreži, u oblasti od $z=0,67$ (pirofosfat) do $z=0,75$ (ortofosfat) predstavljen je jednačinama (11) i (12) [44]:

$$y(Q^0) = \frac{3z-2}{1-z} \quad (11)$$

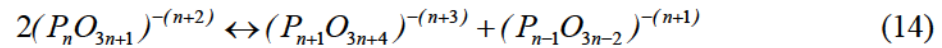
$$y(Q^1) = \frac{3-4z}{1-z} \quad (12)$$

Uobičajenim brzinama hlađenja moguće je dobiti polifosfatna binarna stakla ako je molski udeo alkalnog ili zemnoalkog oksida z između 0,55-0,60 [44]. Tehnikom brzog hlađenja dobijena su litijum-fosfatna stakla sa $z=0,70$ ($O/P \sim 3,67$) sa strukturama sastavljenim od Q^1 i Q^2 tetraedara [60, 61]. Za binarna stakla, odnos vezujućeg i terminalnog kiseonika, za $0 \leq z \leq 0,75$, dat je jednačinom (13):

$$\frac{O_B}{O_T} = 0,5(3-4z) \quad (13)$$

Različitim spektroskopskim tehnikama ispitivane su promene prosečne dužine lanaca kod polifosfatnih stakala. Montanj (Montange) i saradnici su NMR tehnikom ispitivali udeo Q^1 grupa i ustanovili da π karakter P-O_T veze zavisi od broja O_B koji su povezani sa fosforom [62]. Raspodela dužine lanaca u polifosfatnim staklima najbolje

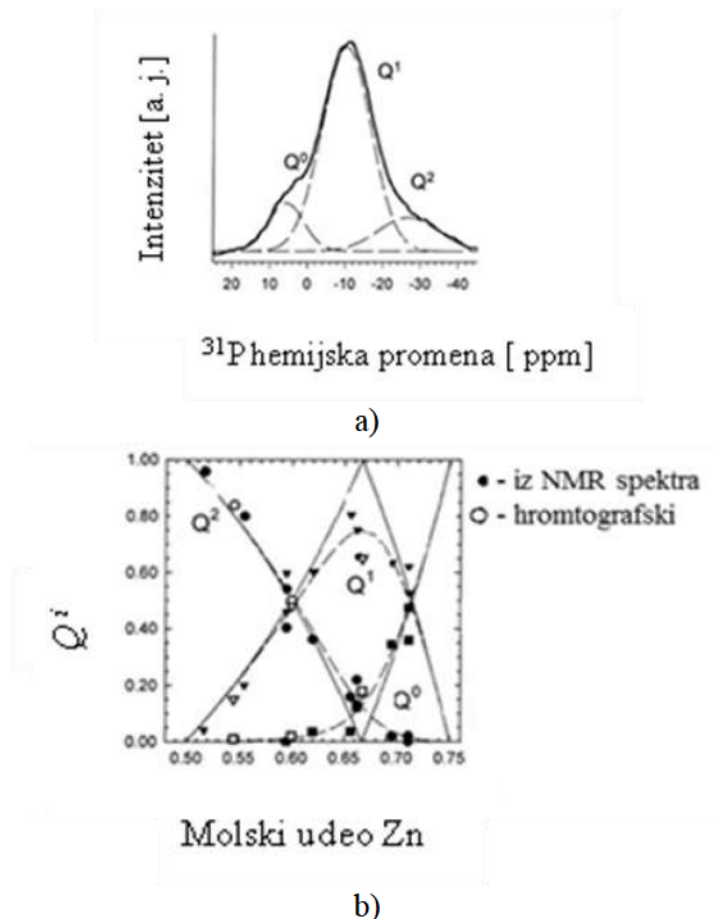
se određuje hromatografskom analizom rastvora dobijenih pri rastvaranju stakla [44]. Van Vazer (Van Wazer) je objasnio kvantitativnu raspodelu anjona korišćenjem pristupa raspodele molekulske mase polimera, koji je prvi razvio Flori (Flory). Uređenje fosfatnih anjona u rastopu zavisi od reakcija disproporcije tipa [63]:



Konstanta ravnoteže ovih reakcija definisana je izrazom:

$$k_n = \frac{[(P_{n+1} O_{3n+4} O)^{-(n+3)}][(P_{n-1} O_{3n-2})^{-(n+1)}]}{[(P_n O_{3n+1})^{-(n+2)}]^2} \quad (15)$$

Na slici 6 a) prikazan je ^{31}P NMR spektar dobijen ispitivanjem $67\text{ZnO} \cdot 33\text{P}_2\text{O}_5$ stakla.



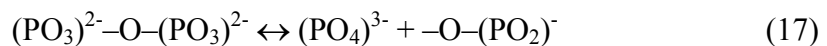
Sl. 6. a) ^{31}P MAS NMR spektar $0,67\text{ZnO} \cdot 0,33\text{P}_2\text{O}_5$ stakla i b) raspodela tetraedara određena iz NMR spectra i hromatografski za serije cink-fosfatnih stakala [48, 64].

Na osnovu odnosa P/O, trebalo bi da budu prisutni samo Q^1 tetraedri, međutim spektri ukazuju na prisustvo Q^2 i Q^0 tetraedara, koji potiču iz reakcija disproporcije Q^1 mesta do kojih dolazi pri prelazu staklo-rastop [62]:

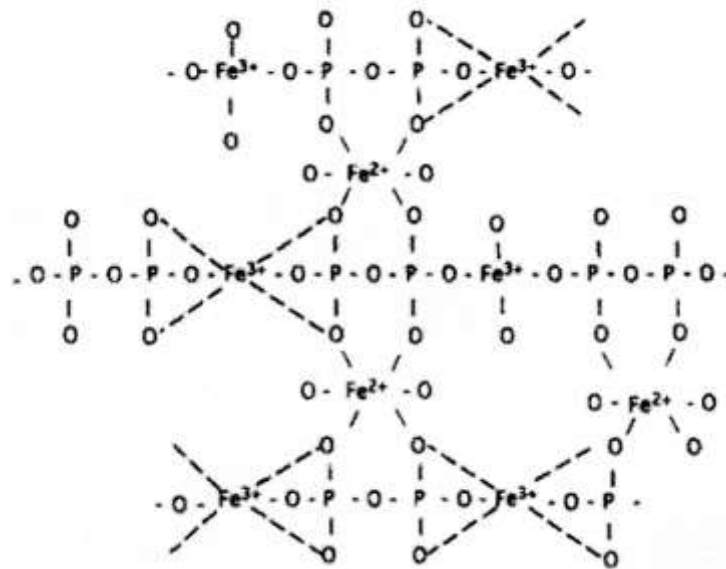


Na slici 6 b) prikazan je udeo Q^1 tetraedara za $z\text{ZnO}(1-z)\text{P}_2\text{O}_5$ stakala [48]. Navedena ispitivanja pokazala su da konstanta ravnoteže ne zavisi samo od jačine polja katjona modifikatora već i od temperature likvidusa pa se može zaključiti da je moguće modifikovati fosfatnu mrežu različitim uslovima topljenja [44].

Strukturu polifosfatnih stakala ispitivali su različiti istraživači. Montanj i saradnici su koristili NMR za praćenje reakcija disproporcije kod polifosfatnih stakala kod kojih je ZnO dodat u NaPO_3 [62]. Li-polifosfatna stakla pripadaju čvrstim elektrolitima i dosta su ispitivana [65]. Efimov (Efimov) je koristio IR spektroskopiju za ispitivanje strukture cink-pirofosfatnih stakala i zaključio da su Q^2 tetraedri smešteni u $(\text{P}_3\text{O}_9)^{3-}$ metafosfatne prstenove, naročito kod sastava bogatih cinkom. U pirofosfatnim staklima dominiraju pirofosfatni anjoni $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$, a prisutna je i izvesna količina izolovanih $(\text{PO}_4)^{3-}$ i $-\text{O}-(\text{PO}_2)^-$ fragmenata, koji su posledica reakcije disproporcije [66]:



Dodatkom alkalnih oksida u Zn-pirofosfatno staklo povećava se otpornost stakla na korozivno dejstvo vode. Ova povećana postojanost povezuje se sa smanjenjem udela Q^2 tetraedara koji lakše hidrolizuju; odnosno zamena ZnO alkalnim oksidom dovodi do toga da se reakcija disproporcije (16) pomera u levo [44, 66]. Slično povećanje otpornosti primećeno je i kod gvožđe-fosfatnih stakala. Kod gvožđe-natrijum-pirofosfatnih stakala $[\text{P}_2\text{O}_7]$ grupe povezane su sa poliedrima kiseonika koji sadrže Fe^{2+} , Fe^{3+} i Na^+ jone [67]. Na slici 7 prikazana je idealna struktura Fe-pirofosfatnog stakla.



Sl. 7. Struktura gvožđe-pirofosfatnog stakla [67].

Dodatkom Fe_2O_3 u fosfatno staklo, sve veze $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ koji spajaju susedne $[\text{PO}_4]$ -tetraedre zamenjuju se Fe^{3+} jonima i nastaje veza $\text{P}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$, koja je mnogo otpornija na hidrataciju, sa izuzetkom $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ veze u pirofosfatnoj grupi $[\text{P}_2\text{O}_7]$. Zbog toga su, npr. gvožđe-olovo-fosfatna stakla hemijski mnogo otpornija od borsilikatnih stakala pa se koriste za odlaganje nuklearnog otpada [67].

Feike (Feike) i saradnici su pomoću ^{31}P NMR spektara stakla sastava $58\text{Na}_2\text{O}\cdot 42\text{P}_2\text{O}_5$ došli do zaključka da dolazi do povezivanja Q^2-Q^2 , Q^2-Q^1 i Q^1-Q^1 grupa kao i da se staklo sastoji od linearnih lanaca Q^2 grupa na čijim krajevima su Q^1 grupe. Oni takođe smatraju i da se Q^1-Q^1 može pripisati i slabom dipolarnom privlačenju između susednih Q^1 grupa koje se nalaze na krajevima lanca, a razdvojene su Na-poliedrima [68]. Džeger (Jäger) i saradnici su pomoću NMR spektara otkrili da su Q^2 tetraedri u anjonu $(\text{P}_3\text{O}_{10})^{5-}$ povezani sa dva Q^1 tetraedra (označavaju se sa $Q^{2,11}$), odnosno Q^2 tetraedri povezani su sa jednim Q^1 i jednim $Q^2(Q^{2,12})$ tetraedrom ili je Q^2 tetraedar povezan sa druga dva $Q^2(Q^{2,22})$ tetraedra, kao i da povećanje sadržaja katjona modifikatora povećava broj Q^1 grupa [69].

Fosfatna stakla u kojima je sadržaj P_2O_5 manji od 40 mol% nazivaju se invertna polifosfatna stakla i ona imaju niz veoma interesantnih osobina. Dodatkom TiO_2 u ova stakla dobija se bioaktivno staklo (u prisustvu simulirane telesne tečnosti dolazi do formiranja sloja apatita na površini stakla). Dodatak TiO_2 dovodi do povećanja hemijske

postojanosti stakla [70]. Neka cink-fosfatna stakla sa alkalnim oksidima imaju temperaturu transformacije 275-375 °C. Srodna grupa stakala je i (SnO+ZnO)-pirofosfati koja se koristi za zaptivanje pri niskim temperaturama (<200 °C). Osobine ovih stakala mogu se prilagođavati različitim potrebama, menjanjem odnosa SnO/ZnO [44]. Cink-fosfatna stakla sa vanadijum-oksidom mogu se koristiti kao poluprovodnici [71].

Ortofosfatni sastavi iz sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ koriste se za dobijanje superprovodne staklo-keramike i porozne staklo-keramike. Jedna od najpoznatijih familija iz ove grupe sastava je i NASICON (*Na-superionic conductors*) familija [72].

3.2 Hemijska postojanost i kristalizaciono ponašanje

Predmet doktorske disertacije je ispitivanje svojstava fosfatnih stakala koja određuju njihovu primenu, odnosno ispitivanje hemijske postojanosti u različitim sredinama, kao i ispitivanje kristalizacionog ponašanja.

3.2.1 Hemijska postojanost

Pod hemijskom postojanošću stakla podrazumeva se njegova otpornost na dejstvo različitih hemijskih agenasa. Hemijska postojanost stakla zavisi od njegovog hemijskog sastava, površine stakla, vrste agenasa i uslova pod kojim on deluje (temperature, vreme itd.) i sl.[73].

Bunker (Bunker) je ispitivao rastvaranje natrijum-kalcijum-polifosfatnog stakla, praćenjem mase rastvorenog stakla u zavisnosti od vremena rastvaranja. Uočio je dva stadijuma u procesu rastvaranja stakala. U prvom, masa rastvorenog stakla je u zavisnosti od $t^{1/2}$, dok je u drugom, vremenska zavisnost mase rastvorenog stakla linearna. To ukazuje da je prvi stadijum rastvaranja kontrolisan difuzijom određenih jona, a drugi je kontrolisan hidratacijom polifosfatnih lanaca na površini stakla. Rezultati pokazuju da rastvaranje fosfatnih stakala veoma zavisi od pH rastvarača. Prema Bunkeru fosfatna stakla rastvaraju se kongruentno (isti je odnos elemenata u staklu i u rastvoru, ne rastvaraju se selektivno), a debljina hidratisanog sloja se ne menja

sa vremenom i kontrolisana je prosečnom dužinom fosfatnih anjona. Međutim, Bunkerov model nije potvrđen u nekim drugim studijama, koje su pokazale važnost nekih drugih parametara na proces rastvaranja, kao što su površina stakla, efekti zasićenja, odnos površine koja se rastvara i zapremine rastvarača i sl. [74, 75].

Fosfatna stakla imaju relativno slabu hemijsku postojanost, ali se dodatkom različitih jona modifikatora njihova hemijska postojanost poboljšava. Dodatkom SnO, PbO, ZnO, Al₂O₃ i Fe₂O₃ u staklo formiraju se Sn–O–P, Pb–O–P, Zn–O–P, P–O–Al i Fe–O–P veze koje dovode do velikog povećanja hemijske postojanosti fosfatnog stakla, smanjenja koeficijenta toplotnog širenja i povećanja temperature omekšavanja stakla. Jedino dodatak PbO u staklo dovodi do smanjenja temperature omekšavanja. Pri uvođenju CuO u staklo hemijska postojanost zavisi od $[Cu^{1+}]/[Cu_{ukupni}]$ u fosfatnom staklu i raste sa povećanjem odnosa [76-80].

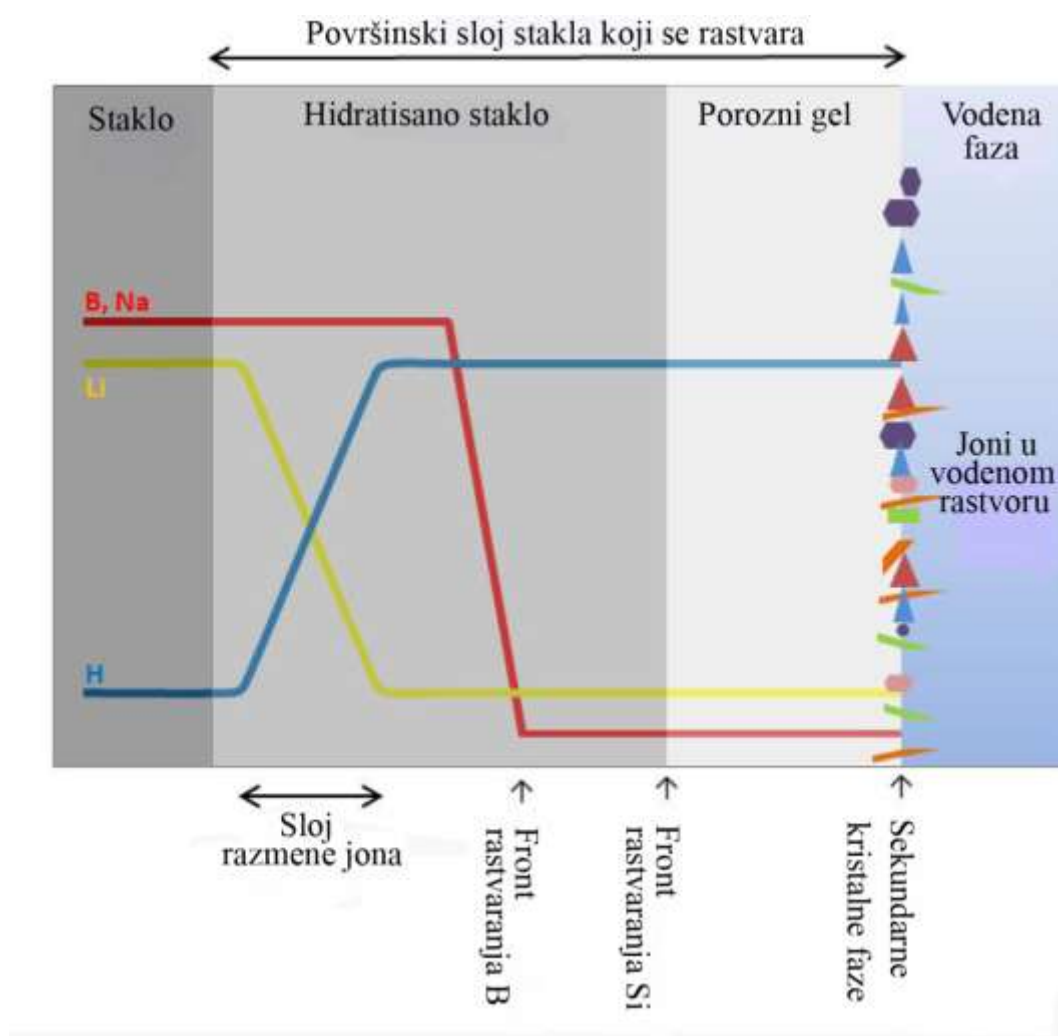
3.2.2 *Kristalizaciono ponašanje*

Sklonost ka nastajanju stakla povezana je sa lakoćom ostakljivanja rastopa prilikom hlađenja. Svako dobijanje stakla odvija se između dva granična slučaja i to između dobijanja dobrog stakla bez greške i dobijanja stakla sa greškom. Jedan od glavnih uzroka pojave grešaka u staklu jeste kristalizacija. S druge strane, pojava kristalizacije je osnova za razvoj novih materijala iz stakla [81-83].

Brojne studije potvrđuju da su fosfatna stakla i staklo-keramika, koji su dobijeni iz sistema CaO-P₂O₅, bioaktivni materijali. Fosfatna stakla iz sistema P₂O₅-CaO-MgO-Na₂O imaju hemijski sastav koji je sličan sastavu mineralne faze u kostima, te ova stakla predstavljaju pogodan materijal za medicinske implante. Rastvorljivost i sklonost ka kristalizaciji, kao i bioaktivnost se veoma lako menjaju sa promenom hemijskog sastava, što je takođe njihova prednost. Bioaktivnost ovih materijala je povezana sa prisustvom kalcijum-fosfatnih kristalnih faza koje nastaju prilikom kristalizacije stakla. Sinterovanjem prahova stakla po određenoj proceduri, dobijaju se staklo-keramički materijali koji se mogu koristiti za izradu medicinskih implanta [84-88].

4. MODELI RASTVARANJA STAKLA

Hemijska postojanost, tj. rastvaranje, uglavnom silikantnih i borosilikatnih stakala ispitivana je od strane mnogih istraživača [74, 75, 89-109]. Cilj ovih istraživanja je dobijanje stakala sa izrazitom hemijskom postojanošću koja su pogodna za odlaganje nuklearnog otpada. Najveći broj istraživanja odnosi se na ispitivanje hemijske postojanosti stakla u kontaktu sa vodom. Definisanje procesa rastvaranja podrazumeva opisivanje mehanizama rastvaranja stakla. Na slici 8 dat je šematski prikaz procesa rastvaranja [110-112].

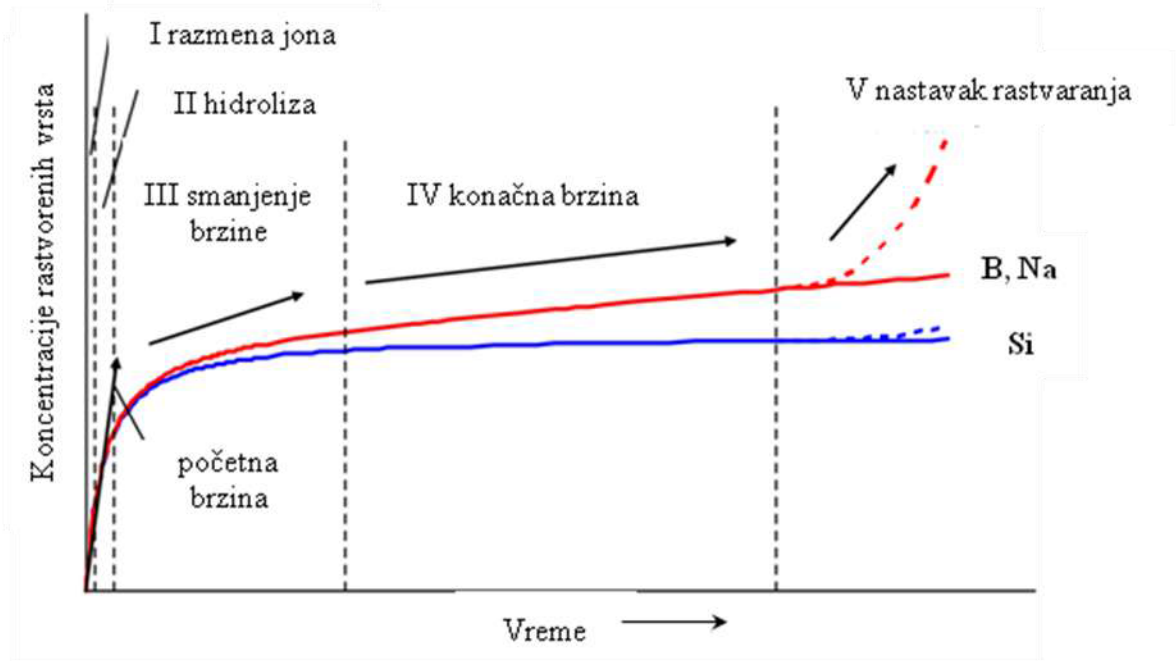


Sl.8. Šematski prikaz rastvaranja borosilikatnog stakla u kontaktu sa vodom [110-112].

Radi detaljnog uvida u fenomen rastvaranja stakla neophodno je detaljnije objasniti oznake na slici 8:

- "staklo" predstavlja originalni staklasti materijal koji nije izložen rastvaranju,
- "hidratirano staklo" je sloj između stakla i poroznog gela. Usled difuzije vode iz vodenog rastvora formira se sloj "hidratiranog stakla". Njegova struktura je slična staklastoj silikatnoj mreži ali je u njemu visok sadržaj molekula vode.
- "sloj razmene jona" predstavlja sloj neposredno uz staklo u kome se vrši razmena katjona modifikatora mreže (alkalija i zemnoalkalija) sa vodoničnim (hidronijum jonima) iz rastvora. Razmena jona često se naziva i "međudifuzija", odvija se paralelno sa hidrolizom. Tokom hidrolize dolazi do kidanja kovalentnih veza graditelja mreže stakla (Si, Al, Zr) sa kiseonikom. "Sloj razmene jona" prethodi frontu rastvaranja graditelja mreže stakla jer je proces razmene jona brži od hidrolize. Kod borosilikatnih stakala ovaj sloj je reda veličine oko 15 nm.
- "front rastvaranja B". Smatra se da se B pri rastvaranju ponaša kao i katjoni modifikatori, uglavnom zato što se ne zadržava u sloju koji se rastvara i ne formira sekundarne kristalne faze. Međutim, najnovija istraživanja izvedena tehnikom atomske tomografije, pokazuju nesumnjivo da je B umreživač, koji se ne razlikuje od ostalih umreživača kao što su Si ili Al. Primena tehnike atomske topografije koja dopušta 3D rekonstrukciju raspodele elemenata u čvrstoj fazi sa sub-nanometarskom preciznošću, otkriva da B pokazuje neočekivano oštar profil fronta rastvaranja (~3 nm širine) što je saglasno sa pretpostavkom da je front rastvaranja B kontrolisan oslobađanjem difuzijom. Primetno je da Na pokazuje sličan oštar gradijent kao B u hidratisanom sloju. Takođe, uočeno je da je oštar profil B značajno pomeren od tačke na kojoj se Si mreža menja u porozni gel ("front rastvaranja Si").
- "porozni gel" formira se od hidratiranog stakla pri reakcijama hidrolize i kondenzacije. To je reaktivni nestehiometrijski materijal koji sadrži veliki broj pora i ima potpuno izmenjenu Si mrežu.
- "sekundarne kristalne faze" mogu da se uoče na granici između vodenog rastvora i poroznog gela, čiji sastav zavisi od početnog sastava stakla.
- "vodena faza" sadrži rastvorene vrste, koje su obuhvaćene procesom rastvaranja stakla.

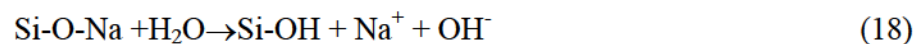
Obimne studije o rastvaranju stakla u vodi, dale su opštu sliku kinetike ovih procesa koja je šematski prikazana na slici 9 [98].



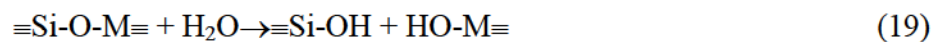
Sl.9. Šematski prikaz koncentracija rastvorenih komponenta stakla kao funkcije vremena.

Na slici 9 prikazano je pet kinetičkih režima rastvaranja stakla:

I *Razmena katjona i početna hidratacija*, šematski se prikazuje (za Na^+) kao:



II *Hidroliza silikatne mreže*:



gde su M elementi koji formiraju mrežu Si, Al, Zr, B. Ovo dalje rezultira u rastvaranju silikata kao: $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$.

III *Režim smanjenja brzine*, povezan je sa:

- razvojem hidratisanog sloja stakla,
- povećanjem koncentracije elemenata iz stakla u vodi, koje karakteriše nekongruentno rastvaranje,
- brzina reakcije se smanjuje zbog uticaja hemijskog afiniteta (koje je rezultat povećanja koncentracija jona u vodi) i pasiviziranja površine stakla;

IV *Konačna brzina ili režim zasićenja*, karakteriše:

- da se staklo rastvara kontinualno (kongruentno) pri brzini tipično za red veličine manjoj od početne brzine,
- da koncentracija Si dostiže stacionarno stanje i

V *Nastavak rastvaranja*

U toku procesa rastvaranja može doći do taloženja kristalnih faza, usled čega dolazi do nestanka specifičnih vrsta iz rastvora i povećanja brzine rastvaranja. Faza V može, a i ne mora da se odvija. Da li će se odvijati ili neće zavisi od sastava stakla, pH, itd.

Kombinacija prve dve faze obično se uzima kao režim brzine "unapred", odnosno početna faza rastvaranja. Teško je, međutim, razlikovati fazu I i II u eksperimentima rastvaranja zato što je kratak vremenski period u kome je razmena jona brža od hidrolize.

Početna brzina rastvaranja zavisi od pH, temperature, sastava stakla, sastava rastvora, površine stakla, zapremine rastvora [96, 100], prisustva nekih specifičnih katjona kao što je Ca^{2+} u rastvoru [113-115]. U III fazi smanjenje brzine rastvaranja je uslovljeno promenom afiniteta rastvarača prema staklu. IV fazu karakteriše kongruentno rastvaranje. U Fazi V, dominiraju dva glavna mehanizma: difuzija u čvrstoj fazi i izdvajanje novoformiranih kristalnih faza [112].

Kompleksni procesi i višekomponentni sistemi zahtevaju obimna izračunavanja da bi mogao biti napravljen model rastvaranja stakla, odnosno da bi se moglo predvideti otpuštanje jona za duže vremenske intervale. Intenzivan razvoj softvera poslednjih decenija stvorio je mogućnosti za primenu modela koji mogu da prate promene u ovakvim složenim sistemima. Do sada razvijeni i korišćeni modeli za predviđanje rastvaranja stakla mogu da se podele na: (1) *analitičke* (hemijske i geohemijsko-transportne) i (2) *molekularne modele* [100, 116].

4.1 Analitički modeli za predviđanje rastvaranja stakla

Prvi modeli, koji predviđaju reakciju između stakla i vode, bili su zasnovani na kinetici difuzije i fokusirali su se na razvoj kvantitativnog opisa oslobađanja alkalija i rastvornog sloja na osnovu izmerenih koncentracionih profila [89-92]. Prvi modeli su opisivali proces razmene jona za alkalno-silikatna stakla. Primena pojednostavljenog difuzionog kinetičkog modela za opisivanje otpuštanja elemenata višekomponentnih stakala nije bila uspešna. Značajan doprinos razvoju modela koji opisuju reakcije staklo-voda nastao je 1985. godine kada je predloženo da se pored difuzije katjona uključi i rastvaranje mreže stakla (hidroliza mreže) u reakcionu mehanizam rastvaranja [111]. Protoni (H^+ ili H_3O^+) ulaze u staklo, a istovremeno katjoni modifikatora prelaze u rastvor. Zavisnost koncentracije otpuštenih jona od kvadratnog korena vremena ukazuje na difuzionu prirodu ovog procesa. Matematički opis otpuštanja katjona u rastvor difuzijom, zasnovan je na brojnim pojednostavljenim pretpostavkama [93]. Brzina oslobađanja i -tog katjona u rastvor, r_{ei} ($gm^{-2}h^{-1}$), odgovara veličini fluksa dotične date vrste kroz površinu tj. granicu staklo-voda: $r_{ei} = \left| \vec{J}_{ei} \right| = J_{ei}$. Fluks jona prema prvom Fikovom (Fick) zakonu dat je jednačinom (20) [117]:

$$J_{ei} = -D_i \nabla c_i \quad (20)$$

gde je: c_i koncentracija katjona u staklu i D_i je efektivni koeficijent difuzije. Gradijent koncentracije katjona na granici staklo-rastvor može da se prikaže kao:

$$\nabla c_i = \frac{c_i - c_{i,s}}{\sqrt{\pi} \cdot l_i} \quad (21)$$

gde je: $c_{i,s}$ koncentracija katjona u rastvoru i l_i je dužina puta difuzije katjona koja, prema Anštajnovoj (Einstein) jednačini, može da se izrazi:

$$l_i = \sqrt{D_i \cdot t} \quad (22)$$

gde je t vreme. Kako je koncentracija katjona i u rastvoru mnogo manja nego u staklu, $c_{i,s}$ može da se zanemari u jednačini (21). S obzirom da je $c_i = \delta_i \cdot \rho$, gde je δ_i maseni udeo katjona i u staklu, a ρ je gustina stakla i zamenom jednačina (21) i (22) u jednačinu (20) dobija se:

$$J_{ei} = \rho \delta_i \sqrt{\frac{D_i}{\pi \cdot t}} \quad (23)$$

Koeficijent D_i zavisi od temperature prema Arenijusovoj (Arrhenius) jednačini:

$$D_i = D_{oi} \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) \quad (24)$$

gde je: D_{oi} predeksponencijalni član, T je apsolutna temperatura, R je gasna konstanta i E_{ai} je energija aktivacije difuzije katjona i . Zamenom jednačine (24) u jednačinu (23) dobija se brzina katjona i koji se oslobađa iz stakla u procesu razmene jona:

$$r_{ei} = \rho \cdot \delta_i \sqrt{\frac{D_{oi}}{\pi \cdot t}} \exp\left(-\frac{E_{ai}}{2RT}\right) \quad (25)$$

Ukoliko se usvoji Doremusov (Doremus) predlog [92] da je $D_i \equiv D_{iH}$, gde je D_{iH} koeficijent difuzije H^+ jona u staklu, predeksponencijalni član može da se prikaže kao funkcija pH rastvora. Tada je predeksponencijalni član $D_{oi} \cong \xi_i \cdot D_{oH}^* \cdot 10^{-pH}$, gde je D_{oH}^* predeksponencijalni član koeficijenta difuzije protona u staklu i ξ_i je bezdimenzioni parametar, pa je konačan izraz za brzinu otpuštanja katjona pri razmeni jona:

$$r_{ei} = \rho \cdot \delta_i \sqrt{\frac{\xi_i D_{oH}^*}{\pi \cdot t}} \cdot 10^{-\frac{pH}{2}} \exp\left(-\frac{E_{ai}}{2RT}\right) \quad (26)$$

Kao što se vidi iz jednačine (26) razmena jona je brža u kiselim rastvorima. Sa povećanjem pH rastvora brzina zamene jona se smanjuje. Razmena jona između rastvora i stakla vodi postepenom osiromašenju sadržaja katjona u površinskim slojevima stakla.

Razmena jona i reakcije hidrolize mreže stakla identifikovani su kao ključni procesi u rastvaranju stakla [100, 101, 103]. Hidroliza nastaje pri reakciji molekula vode sa mrežom stakla pri čemu dolazi do potpunog rastvaranje stakla i oslobađanja svih komponenti stakla u rastvor. Fluks vrste i usled hidrolize predstavlja se kao:

$$J_{hi}(x=0, t) = \rho \cdot \delta_i \cdot r_h \quad (27)$$

gde je r_h stacionarna brzina hidrolize stakla, tj. stacionarna brzina pomeranja fronta hidrolize u staklu. Kinetika hidrolize stakla opisuje se opštim zakonom Agarda i Helgensona (Agaard i Helgenson) [94, 98-100, 104, 105]. Agard i Helgenson su predložili da se hemijski afinitet iskoristi u objašnjenju uticaja temperature, pH i

hemijskog sastava na površinski kontrolisane reakcije u vodenim rastvorima. Homogene i heterogene reakcije mogu se podeliti prema tipu mehanizama koji kontroliše brzinu reakcije. U slučaju površinski kontrolisanog mehanizma, brzina je kontrolisana energetsom barijerom, tj. aktivacionim kompleksom na površini. Prema teoriji prelaznog stanja brzina rastvaranja je proporcionalna udelu aktivacionog kompleksa datog kao $\exp(-\Delta G^\ddagger)$, gde je ΔG^\ddagger Gibsova (Gibbs) energija aktiviranog kompleksa [102]. Uticaj temperature, pH i hemijskog sastava rastvora na brzinu hidrolize predstavlja se kao [98, 99]:

$$r_h = k \cdot a_{H^+}^{-\chi} \left[1 - \left(\frac{A}{K} \right)^\sigma \right] \exp\left(-\frac{E_{ah}}{RT} \right) \prod_j a_j^{n_{ij}} \quad (28)$$

gde je k konstanta brzine, a_{H^+} je aktivnost vodonikovog jona, a_j je aktivnost vrste j u rastvoru koja deluje kao inhibitor ili katalizator rastvaranja, E_{ah} je energija aktivacije, A je jonska aktivnost proizvoda reakcije koja kontroliše brzinu, K je ravnotežna konstanta reakcije, χ je pH koeficijent, σ je neto red reakcije i n_{ij} je stehiometrijski koeficijent reaktanta j u reakciji i koja kontroliše brzinu.

Razvijeni su različiti modeli iz jednačine (28). Za silikatna stakla, Grambow (Grambow) [100] je predložio da je hidroliza SiO_2 u staklu korak koji kontroliše brzinu rastvaranja. Njegov jednostavan izraz je poznat kao "zakon prvog reda". Drugi autori dali su različite prilaze za jonsku aktivnost proizvoda uzimajući u obzir i druge prisutne okside. Ipak, smatra se da uzimanje u obzir svih prisutnih elemenata u staklu ne daje bolje rešenje, pa se uzima da kinetika prvog reda daje dovoljno dobru aproksimaciju za opisivanje rastvaranja silikatnih stakala [103, 104]. Pojednostavljen izraz jednačine (28) glasi:

$$r_h = r_c \exp\left(-\frac{E_{ah}}{RT} \right) \quad (29)$$

gde je

$$r_c = k a_{H^+}^{-\chi} \left[1 - \left(\frac{A}{K} \right)^\sigma \right] \quad (30)$$

Smatra se da je član afiniteta $1 - (A/K)^\sigma$ odgovoran za smanjenje agresivnosti rastvora u odnosu na staklo, zbog povećanja koncentracija elemenata koji prelaze iz stakla u rastvor, u reakciji koja kontroliše ukupnu brzinu reakcije. U razblaženim rastvorima

$A \ll K$ i član afiniteta postaje jednak jedinici $[1 - (A/K)^\sigma] = 1$. Takođe, iz jednačine (28) se vidi da brzina hidrolize stakla nije zavisna od vremena i ima temperaturnu zavisnost Arenijusovog tipa. Sa povećanjem pH rastvora brzina hidrolize se povećava. Na sobnoj temperaturi kad pH prelazi 9-10, u procesu rastvaranja stakla dominira hidroliza.

Ukoliko se pretpostavi da posmatrani sistem nije daleko od ravnoteže onda se na njega može primeniti linearni odnos slobodnih energija (linear free energy relationship-LFER) [102]. Prema LFER-u materijalni fluksevi se mogu predstaviti kao:

$$J_i(x=0,t) = J_{ei}(x=0,t) + J_{hi}(x=0,t) \quad (31)$$

Korišćenjem jednačina (20), (27) i (31) promena koncentracije vrste i u pravcu x je:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right) + r_{hi} \cdot c_i \right] \quad (32)$$

Ako se pretpostavi da je c_i ista po celom staklu i izvrši diferenciranje i integracija jednačine (32) pri graničnim uslovima:

$$\begin{aligned} c_i &= c_o \text{ za } t=0 \text{ i } x \geq 0 \\ c_i &= 0 \text{ za } t > 0 \text{ i } x=0 \end{aligned} \quad (33)$$

i ako je $D_i = \text{const}$ i $r_{hi} = \text{const}$, dobija se [91,93]:

$$c_i = \frac{c_o}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_i \cdot t}} + \frac{r_{hi}}{2} \sqrt{\frac{t}{D_i}} \right) - \exp \left(-\frac{r_{hi} x}{D_i} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_i \cdot t}} - \frac{r_{hi}}{2} \sqrt{\frac{t}{D_i}} \right) \right] \quad (34)$$

Količina otpuštenih vrsta i iz stakla u rastvor može se predstaviti jednačinom:

$$M_{(it)} = \int_0^t D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_{x=0} \cdot dt \quad (35)$$

Zamenom jednačine (34) u jednačinu (35) i integracijom od 0 do t određuje se količina otpuštenih vrsta i iz stakla u rastvor. Radi upoređivanja količina različitih oslobođenih vrsta iz stakla, koristi se kao odgovarajući parametar normalizovani i -ti element oslobođene mase po jedinici površine definisan izrazom:

$$f_i = \frac{M_{(it)}}{\delta_i \cdot S} \quad (36)$$

gde je S specifična površina uzorka.

Koristeći odnos iz jednačine (36), rešenja jednačine (35) su [91, 93, 118]:

➤ za kratka vremena, rešenje jednačine (35) se svodi na

$$f_i = 2\rho \cdot \sqrt{\frac{D_i \cdot t}{\pi}} \quad (37)$$

➤ u prelaznom vremenskom intervalu, zavisnost f_i od vremena data je izrazom:

$$f_i = \rho \left(2\sqrt{\frac{D_i \cdot t}{\pi}} + r_{hi} \cdot t \right) \quad (38)$$

➤ za dovoljno duga vremena, rešenje jednačine (35) je:

$$f_i = \rho \cdot \left(\frac{D_i}{r_{hi}} + r_{hi} \cdot t \right) \quad (39)$$

kad $t \rightarrow \infty$ ili je $r_{hi} \gg D_i$ jednačina (39) se svodi na izraz:

$$f_i \approx \rho \cdot r_{hi} \cdot t \quad (40)$$

Jednačine (31, 32) zasnovane su na pretpostavci da je početna koncentracija vrste c_i ista u staklu. Međutim, koncentracije na površini nisu jednake koncentracijama u zapremini. Za stakla ove razlike zavise od metode pripreme stakla i mogu da postoje do dubine od oko 100 nm [119]. Ovo vodi brzom rastvaranju vrsta iz stakla koje prethodi fazi razmene jona kontrolisane difuzijom. Za uključivanje ovog doprinosa ukupnoj količini rastvorene vrste, rešenjima jednačine (35) dodaju se konstante koje označavaju trenutno površinski rastvorenu količinu posmatrane vrste.

Drugi značajan prilaz koji pripada ovoj grupi modela rastvaranja stakla su geohemijski modeli. Ovi modeli uzimaju u obzir većinu komponenti stakla i opisuju rastvaranje stakla kao funkciju promenljive nazvane "reakcioni progres". Glavni problem ovde je veza ove promenljive sa vremenom. Tradicionalni geohemijski modeli razmatraju samo stanja najniže energije, tako da oni ne omogućavaju da se opiše kinetika. Međutim, moderni geohemijski kodovi spajaju makroskopsku kinetiku reakcija sa ravnotežnom termodinamikom. Uzimanjem da su potrebni ulazni podaci raspoloživi, ovi kodovi mogu da se razmatraju kao reakcije taloženja/rastvaranja. Najčešće prikazivan model iz ove grupe je GRAAL (Glass Reactivity with Allowance for the Alteration Layer), model koji opisuje kinetiku starenja i uključuje konačnu brzinu rastvaranja (faza IV, slika 9) [103, 120, 121]. Model je objavljen korišćenjem geohemijskog koda HYTEC sa CTDP termodinamičkim bazama podataka [120, 121]. GRAAL model ima dve osnovne karakteristike: prvo, to je spoj razmene i rastvaranja u

jednom setu jednačina; drugo, uzima se u obzir amorfni hidratizirani sloj koji može da formira deo ostarelog sloja i sekundarne kristalne faze, koji mogu da održe starenje stakla potrošnjom elemenata iz amornog sloja. Model je izveden korišćenjem sledećih pretpostavki:

- ✓ ostareli sloj se formira za vreme procesa rastvaranja stakla koji nastaje iz međureakcije rastvorno-kondenzacionih reaktanata osnovnog stakla. Sloj koji stari uključuje amorfni sloj i deo koji se naziva "pasivizirajuća reaktivna međufaza (Passivating Reactive Interphase –PRI)". Brzina rastvaranja stakla je kontrolisana reaktivnošću PRI;
- ✓ ostareli PRI se opisuje pH i temperaturno zavisnom brzinom rastvaranja i članom hemijskog afiniteta između PRI i rastvora;
- ✓ jedan difuzioni koeficijent se koristi za difuziju vode kroz PRI i difuziju hidroliziranih i rastvorenih elemenata stakla u rastvor;
- ✓ taloženje sekundarnih kristalnih mineralnih faza održava se starenjem PRI ako se aktivnosti elemenata u rastvoru smanjuju.

Primetno je da je rastvaranje stakla kontrolisano kinetičkim zakonom (difuzijom kroz PRI). Međutim, formiranje amornih faza koje se sastoje od PRI, kao i formiranje neke sekundarne kristalne faze, termodinamički je kontrolisan. Pojednostavljena verzija modela se sastoji od pet jednačina koje sadrže najvažnije mehanizme koji ograničavaju brzinu i korišćenje ograničenog broja parametara (početna brzina rastvaranja, r_o , ravnotežna konstanta za reakciju rastvaranja PRI, K_{PRI} , koeficijent difuzije, D_{PRI}). Parametri modela mogu da se odrede i iz nezavisnih eksperimenata i zavise od temperature, pH i sastava stakla.

Postoji nekoliko verzija GRAAL modela što ukazuje na njegov razvoj sa povećanjem stepena sofisticiranosti, od prvog "2009 GRAAL" modela [121] sa jednostavnim setom čvrstih faza do "2012/2013 GRAAL model" [122, 123] gde se koristi šest čvrstih faza za prikaz amornog sloja i više sekundarnih kristalnih faza.

GRAAL modeli primenjeni su na jednostavne sastave stakala da bi se izbegla kompleksnost uvođenja velikog broja novonastalih sekundarnih faza, koje mogu da kontrolišu sastave rastvora. Takođe, objavljeni modeli razmatraju proces na jednoj temperaturi, 90 °C. Ekstrapolacija za široku temperaturnu oblast zahteva dodatne ulazne parametre zasnovane na eksperimentalnim dokazima.

Glavna prednost analitičkih i geochemijskih modela je da oni daju dobru ekstrapolaciju za duga vremena rastvaranja. Problem su osnovne pretpostavke ovih modela koje nisu uvek korektne. Ne postoji još potpuna saglasnost o osnovnim mehanizmima rastvaranja stakla u ovim modelima. Postoji samo saglasnost da model za rastvaranje stakla iz ove grupe treba da bude saglasan sa teorijom prelaznog stanja. Pored toga, parametri ovih modela su često dobijeni samo fitovanjem (ponekad nezavisno od načina njihovog merenja).

4.2 Molekularni modeli rastvaranja stakla

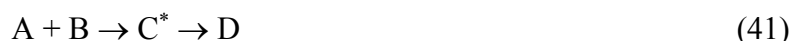
Druga grupa modela, koji analiziraju proces rastvaranja stakla na kratkoj vremenskoj skali, su *molekularni modeli*. Ovi modeli imaju čvrstu matematičku osnovu. Oni pokušavaju da analiziraju rastvaranje stakla kroz bolje razumevanje osnovnih mehanizama i tačniji prikaz procesa. U molekularne modele spadaju: (1) Monte Carlo simulacije, (2) molekularno dinamička i (3) "*ab initio*" izračunavanja.

Monte Carlo (MC) simulacija je zasnovana na verovatnoći. Ideja je da se višestrukim ponavljanjem stohastičkih procesa dođe do jasne slike mehanizma rastvaranja. Odnosno, da se matematičkom apstrakcijom stvarnog procesa uz pomoć velikog broja slučajnih promenljivih definiše verovatnoća dešavanja nekog procesa. Ova metoda je korisna tehnika za rešavanje kompleksnih jednačina, gde analitička rešenja nisu na raspolaganju tj. koristi se za izračunavanje numeričkih integrala [111, 116].

Struktura stakla, pri MC simulaciji, se prikazuje kao trodimenzionalna (dijamantska) rešetka, koja omogućuje visoku efikasnost izračunavanja, gde se u svakom položaju rešetke nalazi katjon umreživač (tj., Si, Al ili B), a njegova prva kiseonikova koordinaciona okolina sa katjonima modifikatora mreže (tj. Na) je postavljena u intersticijalnim položajima. Modelovanje procesa rastvaranja vrši se na osnovu verovatnoće odvijanja hidrolize/rastvaranja i kondenzacije elemenata na graničnim položajima kao funkcije položaja i broja najbližih suseda. Verovatnoće rastvaranja i kondenzacije različitih komponenata stakla su refleksija njihovih karakteristika i eksperimentalnih podataka.

MC simulacije su poslužile za proveru postojećih modela rastvaranja stakla. Jedan od glavnih nalaza MC simulacije je da, suprotno od Grambovog modela rastvaranja stakla [100], koncentracija zasićenja S_i ne ostaje konstantna kroz proces rastvaranja stakla. Ovo je pripisano kondenzaciji S_i i promeni zasićenja S_i sa vremenom. Početna koncentracija zasićenja je povezana sa rastvaranjem stakla, ali pri dužim vremenima koncentracija zasićenja S_i povezana je za amorfni sloj. Naknadna usavršavanja MC modela pokazala su da se u vodenim rastvorima rastvorljivost S_i povezuje sa slojem gela. Ovaj nalaz doveo je do preispitivanja Grambovog zakona brzine rastvaranja prvog reda [111]. Takođe, ove simulacije su pokazale da se ostareli sloj menja i formira zaštitni sloj koji sprečava dalje oslobađanje komponenata iz stakla, što je i eksperimentalno potvrđeno [125].

Pored toga, Monte Carlo simulacije omogućavaju jednostavnije rešavanje jednačina teorije prelaznog stanja (TST). Ako se razmatra jednostavna hemijska reakcija data jednačinom:



u kojoj reaktanti A i B, formiraju proizvod D preko aktiviranog kompleksa C^* , kinetika može da se opiše:

- verovatnoćom P^+ da susedni molekuli A + B formiraju D i
- verovatnoćom P^- za povratnu reakciju.

Tada se Monte Carlo simulacija može primeniti, za svaki vremenski korak, transformisanje A + B do D sa verovatnoćom P^+ i istovremeno D do A + B sa verovatnoćom P^- . Ova kinetička jednačina rešava se jednostavno korišćenjem stohastičkog prilaza. Gornji primer može da se reši i analitički ali za kompleksne sisteme kao što je ovaj, kod rastvaranja stakla sa brojnim reakcionim putevima i geometrijskim ograničenjima, MC prilaz predstavlja konvencionalni metod za rešavanje jednačina teorije prelaznog stanja.

Zajedničke karakteristike Monte Carlo prilaza za modele rastvaranja stakla su:

- pojednostavljena prezentacija kompleksne strukture stakla kao mreže katjon – kiseonik koje mogu da se prikažu u kubnoj rešetki;
- pripisivanje verovatnoća kidanja veza (različite verovatnoće mogu se pripisati u zavisnosti od koordinacionog broja katjona i prirode susednih atoma);

- pripisivanje verovatnoća za prenos rastvorenih vrsta iz rastvora do čvrste faze i za difuziju kroz amorfni sloj gela.

Monte Carlo simulacije su moćan alat za modelovanje procesa rastvaranja stakla na eksperimentalno relevantnoj vremenskoj skali. Pošto Monte Carlo modeli uzimaju trodimenzionalnu strukturu stakla, oni mogu da opišu i razdvajanje faza, kondenzaciju Si, otvorenu strukturu itd. Nijedan od ovih fenomena ne može da bude uključen u analitičke modele. Monte Carlo modeli takođe su odličan način za testiranje osnovnih pretpostavki analitičkih modela [111, 116].

Molekularno dinamičkim modelom izračunavaju se putanje svih atoma i na taj način se opisuje ponašanje sistema atoma na nanometarskoj skali. Ona omogućava simulaciju dinamike reda nekoliko pikosekundi [111, 116, 126].

Prvi korak u ovim izračunavanjima je izbor analitičkih funkcija koje će biti korišćene za izračunavanje sila na svakom atomu posmatrane zapremine. Za ovo može da se koristi "ab initio" metoda ali se najčešće koriste standardni potencijali čiji su parametri određeni fitovanjem osobina materijala (faktor strukture, konstante elastičnosti itd.). Potencijali međureakcija koji se koriste za stakla uzimaju u obzir i hemijsku prirodu veza (jonske i kovalentne veze). To su Born-Majer-Haginsovi (Born-Mayer-Huggins) potencijali koji se sastoje od tri člana. Prvi član predstavlja sile odbijanja između dva jona, drugi predstavlja Kulonove interakcije i treći član sadrži parametre podešavanja [127].

Hamiltonijan, H , atomskog sistema dat je izrazom:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + E_{pot}(x_1, \dots, x_N) \quad (42)$$

gde je N broj atoma u sistemu, p je kinetički momenat svakog atoma, m_i je masa vrste i , x_i je koordinata položaja i $E_{pot}(x_1, \dots, x_N)$ je ukupna potencijalna energija.

Rešavanjem jednačine kretanja:

$$\dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i} \quad (43)$$

gde oznaka \bullet predstavlja izvode sa aspekta vremena, dobija se putanja svakog atoma. Atomske putanje se izračunavaju korak po korak u vremenskom intervalu od 100 ps. U slučaju simulacije konstantne zapremine najčešće se koristi algoritam Verleta (Verlet) [128].

Molekularna dinamika je jedna od najkorisnijih metoda za opisivanje karakteristika stakala na atomskom nivou (strukture, nekih termodinamičkih osobina i dr). Na kratkim rastojanjima može se odrediti koordinacija atoma, međuatomske rastojanje i raspodela uglova. Na srednjim rastojanjima, dobija se ugaona raspodela između katjona (Si-O-Si, Si-O-Al itd.) tj. raspodela prstenova mreže i njihova polimerizacija (broj nevezujućih atoma kiseonika), prosečan koordinacioni broj Si. Ove analize pokazuju praktičnu ulogu alkalija i zemnoalkalija u strukturi stakla. Konačno, ova tehnika dopušta određivanje parametara migracije za pokretne jone (npr. Na).

Zbog mogućnosti analize strukture stakla, molekularna dinamika je veoma korisna za proučavanje uticaja strukturnih faktora na rastvaranje stakla. Na primer: (1) uticaj strukture stakla (gela) na difuziju svakog elementa, (2) uticaj modifikacije strukture i stabilnosti gela na difuziju, (3) modifikacije strukture stakla na površini, (4) moguće promene u ponašanju rastvaranja uslovljene modifikovanom strukturom stakla (gela) zbog zračenja itd.

Posebno treba naglasiti da molekularna dinamika izvodi simulacije reda pikosekundi, dok Monte Carlo metoda daje simulacije u vremenskom intervalu reda časa-dana.

"*Ab initio*" izračunavanja podrazumevaju analizu reakcija između individualnih atoma sistema. Ako se uzme da je promena energije sistema funkcija rastojanja između individualnih atoma, onda sile koje deluju na atome mogu da se izračunaju. Za izračunavanje sila individualnih atoma mora se rešiti vremenski nezavisna Šredingerova (Schredinger) jednačina:

$$H\psi = E\psi \quad (44)$$

gde je H Hamiltonijan, ψ talasna funkcija i E energija. U Born-Openhamerovoj aproksimaciji, položaj jezgra se fiksira i jedna talasna funkcija se koristi za opisivanje kretanja elektrona. Ova aproksimacija je moguća jer je masa elektrona mnogo manja od mase jezgra, a kretanje elektrona mnogo brže. U ovoj aproksimaciji H daje zbir kinetičke i potencijalne energije elektrona, a takođe i elektrostatičko odbijanje jezgro-jezgro:

$$H = T + V \quad , \quad (45)$$

$$T = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \sum_{i=1}^{N_{elec}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (46)$$

$$V = -\sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{n=1}^{N_{nucl}} \frac{Z_n e^2}{r_n} + \sum_{i=1 < j=1}^{N_{nucl} N_{elec}} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{n=1 < p=1}^{N_{nucl} N_{nucl}} \frac{Z_n Z_p e^2}{R_{np}} \quad (47)$$

gde je h Plankova konstanta, m_e je masa elektrona, (x_i, y_i, z_i) su koordinate položaja elektrona, Z_n i Z_p su bezdimenzioni naboji jezgara n i p , N_{elec} je broj elektrona u sistemu, N_{nucl} je broj jezgara u sistemu, r_{ij} je rastojanje između elektrona i i j i R_{np} je rastojanje između jezgara n i p . Rešavanje jednačina (44)-(47) dopušta izračunavanje energije E kao funkcije rastojanja između dva jezgra. Pri tačnom poznavanju $E(R)$ moguće je predvideti detaljno atomske sile i hemijsko ponašanje sistema. Takođe, moguće je da se izvede minimizacija klaster geometrije i izračuna ravnotežna geometrija rešavanjem jednačine:

$$\frac{\partial E}{\partial x_i} = 0 \quad (48)$$

za svako N_{nucl} jezgra u sistemu. Slično, može da se izračuna maksimalna geometrije i odredi aktivaciona energija.

Očigledno da su "*ab initio*" izračunavanja veoma tačna ali su kompjuterski obimna zbog čega se obično razmatra model male zapremine. Zbog toga, "*ab initio*" izračunavanja ne omogućavaju stvaranje modela potpunog procesa rastvaranja stakla. Međutim, ona mogu da daju važne ulazne parametre za druge metode modelovanja i da omogućće bolje razumevanje eksperimenata. S tim u vezi, "*ab initio*" izračunavanja daju (1) funkcije potencijalne energije koje se koriste u molekularnoj dinamici ili (2) energije aktivacije ili ravnotežne konstante potrebne za Monte Carlo modelovanje ili (3) ravnotežne konstante koje mogu da se uporede sa onima u geohemijskim bazama.

5. EKSPERIMENTALNI DEO

U ovom poglavlju prikazan je sastav izabranog fosfatnog stakla, definisani su uslovi dobijanja i opisani su eksperimenti rastvaranja stakla u stacionarnim uslovima u različitim rastvaračima. Takođe, prikazane su i metode karakterizacije stakla i rastvora dobijenih nakon rastvaranja stakla.

5.1 Sinteza stakla i plan vođenja eksperimenta

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitivana je hemijska postojanost fosfatnog stakla sastava $45\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 25\text{K}_2\text{O} \cdot 15\text{CaO} \cdot 10\text{MgO} \cdot 1\text{ZnO} \cdot 1\text{MnO}$ pri rastvaranju u različitim rastvaračima. Ispitan je uticaj temperature, vremena, vrste rastvarača i granulacije praha stakla.

Eksperimentalni rad je organizovan u dve faze.

U prvoj fazi ispitivanja definisani su parametri sinteze i eksperimenti topljenja fosfatnog stakla i određene su osnovne fizičko-hemijske karakteristike stakla.

U drugoj fazi ispitivana je hemijska postojanost stakla. Ova faza ispitivanja podeljena je na tri podfaze:

- ispitivanje hemijske postojanosti fosfatnog stakla u dejonizovanoj vodi,
- ispitivanje hemijske postojanosti fosfatnog stakla u 2 % rastvoru limunske kiseline i
- ispitivanje hemijske postojanosti fosfatnog stakla u simuliranoj telesnoj tečnosti (*simulated body fluid-SBF*).

Sva ispitivanja urađena su pri stacionarnim uslovima. Ispitivanje hemijske postojanosti fosfatnog stakla u dejonizovanoj vodi i rastvoru limunske kiseline izvršeno je na pet temperatura, 15, 20, 30, 37 i 50 °C, a u SBF na 37 °C. Ispitivanje hemijske postojanosti stakla u različitim rastvaračima i na različitim eksperimentalnim temperaturama urađeno je za:

- dve serije granulacija praha stakla: 0,1-0,3 i 0,3-0,65 mm i
- kompaktne uzorke stakla.

5.2 Opis eksperimenta dobijanja stakla

U cilju dobijanja fosfatnog stakla izabranog sastava pripremljena je staklarska smeša od sledećih sirovina: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (pro analysis-Sigma Aldrich), K_2CO_3 (pro analysis-Analytika Ltd.), CaCO_3 (pro analysis-Carlo Erba), SiO_2 (pro analysis-Lachner), MgO (pro analysis-Eurohemija), ZnO (pro analysis-Kemika) i MnO_2 (pro analysis-Merck). Sve sirovine su prethodno osušene u električnoj sušnici Memmert na $T=105\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 3 sata. Nakon toga osušene sirovine izmešane su u ahatnom avanu i dobijena je homogena staklarska smeša.

P_2O_5 je u staklo uveden preko $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Prilikom zagrevanja ovog jedinjenja dolazi do oslobađanja veće količine NH_3 , zbog toga je bilo neophodno staklarsku smešu pre topljenja zagrejati da bi došlo do oslobađanja NH_3 . Zagrevanje je izvršeno u električnoj peći Nabertherm G100/9 pri režimu prikazanom u tabeli 1:

Tabela 1. Režim zagrevanja staklarske smeše.

$T\text{ [}^\circ\text{C]}$	$t\text{ [min]}$
20-120	60
120	180
120-190	180
190	180

Topljenje stakla izvedeno je u električnoj peći CARBOLITE BLF 17/3 u pokrivenom neglaziranom porcelanskom tigliu na temperaturi $T=1230\text{ }^\circ\text{C}$ u vremenu $t=1\text{ h}$. Temperaturni režim topljenja staklarske smeše prikazan je u tabeli 2. Rastop stakla izliven je na čeličnu ploču i hlađen na vazduhu. Dobijeno staklo je bilo homogeno, bezbojno i providno. Nakon toga, određen je hemijski sastav stakla.

Tabela 2. Temperaturni režim topljenja stakla.

T [°C]	v [°C /min]	t [min]
20-500	10	48
500-700	5	40
700-900	2	100
900	-	30
900-1200	2	150
1200-1230	1	30
1230	-	30

5.3 Opis eksperimenta rastvaranja stakla

Kompaktan uzorak stakla usitnjen je u ahatnom avanu. Dobijeni stakleni prah prosejan je kroz standardna sita i dobijene su dve serije granulacija: 0,1-0,3 mm i 0,3-0,65 mm. Svaka od dve serije granulacija staklenog praha korišćena je za ispitivanje rastvorljivosti na način opisan u daljem tekstu.

Stakleni prah je opran šest puta sa po 30 ml destilovane vode, radi uklanjanja staklene prašine. Nakon toga, stakleni prah je sušen do konstantne mase na 105 °C za vreme od 3 h i potom korišćen za dalja ispitivanja. Stakleni prah pripreman je uvek neposredno pre ispitivanja.

1,00 g staklenog praha stavljen je u plastične normalne sudove od 50 ml i dodato je 50 ml rastvarača. Normalni sudovi sa staklenim prahom i rastvaračem postavljeni su u vodeno kupatilo koje je prethodno termostatirano na određenu temperaturu i držani tokom određenog vremena (0,5-720 h). Kao rastvarači korišćeni su:

- dejonizovana voda, čiji su pH=6,93 i provodljivost $\chi=0,055 \mu\text{Scm}^{-1}$ ($T=298,15$ K),
- 2 % rastvor limunske kiseline, čiji su pH=2,31 i provodljivost $\chi=3,103 \mu\text{Scm}^{-1}$ ($T=298,15$ K),
- simulirana telesna tečnost (SBF), čiji su pH=7,40 i provodljivost $\chi=17,0 \mu\text{Scm}^{-1}$ ($T=298,15$ K).

Nakon isteka određenog vremena normalni sudovi su izvađeni iz vodenog kupatila. Rastvor iznad stakla je proceđen kroz filter papir (bela traka) i sačuvan za dalje analize. Ostatak stakla je prebačen na filter papir i sušen na 105 °C do konstantne mase. Filter papir, koji je korišćen za razdvajanje stakla od rastvora, je pre korišćenja sušen u električnoj sušnici na 105 °C, do konstantne mase. Nakon toga je određen gubitak mase početnog uzorka prema jednačini:

$$\Delta m = (l + m_{fp}) - m_{stf} \quad (49)$$

gde su: Δm masa rastvorenog stakla; m_{fp} masa filter papira; m_{stf} ukupna masa stakla posle rastvaranja i masa filter papira ($m_{stf} = m_{fp} + m_{stakla \text{ posle rastvaranja}}$).

U dobijenim rastvorima izmeren je pH i određen je sadržaj prisutnih jona (PO_4^{3-} , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}).

Na opisan način, ispitana je hemijska postojanost fosfatnog stakla na temperaturama od 15, 20, 30, 37 i 50 °C u dejonizovanoj vodi i rastvoru limunske kiseline i u SBF na temperaturi od 37 °C.

Ispitivanje hemijske postojanosti fosfatnog stakla izvršeno je i na kompaktnim komadima stakla, a u cilju dobijanja uzoraka neophodnih za ispitivanje mikrostrukturnih karakteristika stakla nakon njegovog rastvaranja u različitim rastvaračima. Eksperimenti sa kompaktnim komadima stakla urađeni su pod istim uslovima kao i eksperimenti sa staklenim prahom. U eksperimentima su korišćeni komadi mase 1 g.

5.3.1 Kvalitet vode korišćene za eksperimente rastvaranja

Dejonizovana voda koja je korišćena u eksperimentima ispitivanja hemijske postojanosti fosfatnog stakla, kao i za pripremu rastvora limunske kiseline i SBF, dobijena je iz destilatora IONPRO™LX-Veolia water (Tehnološko-metalurški fakultet). Karakteristike vode: pH=6,93 i provodljivost $\chi=0,055 \mu\text{Scm}^{-1}$ ($T=298,15 \text{ °K}$).

5.3.2 Način pripreme rastvora limunske kiseline i SBF-a

Rastvor limunske kiseline korišćen u eksperimentima rastvaranja napravljen je rastvaranjem: 10,937 g limunske kiseline $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (pro analysis-99,8 % -Lachner) rastvoreno je u 500 ml dejonizovane vode. Rastvor je čuvan na sobnoj temperaturi. U svim eksperimentima korišćen je rastvor limunske kiseline ne stariji od sedam dana.

Reagensi korišćeni za pripremu SBF osušeni su na $50\text{ }^\circ\text{C}$ u toku 2 h. Na magnetnu mešalicu je stavljena plastična čaša od 1000 ml u koju je dodato 700 ml dejonizovane vode. Voda je zagrejana do $36,5 \pm 1,5\text{ }^\circ\text{C}$. Reagensi su dodavani jedan po jedan. Naredni reagens je dodavan tek kada se prethodni potpuno rastvorio. Reagensi su dodavani po redu i u količini navedenoj u tabeli 3. Higroskopni reagensi su brzo izmereni i odmah dodavani u rastvor. Pre dodavanja tris-hidroksimetil aminometana (TRIS) dodata je voda do 900 ml i temperatura podešena na $36,5 \pm 1,5\text{ }^\circ\text{C}$. Rastvarane su male količine TRIS da bi pH bio u zahtevanim granicama. Na kraju su naizmenično dodavani TRIS i HCl da bi se pH podesio tačno na 7,40 pri temperaturi od $36,5\text{ }^\circ\text{C}$. Rastvor je zatim prebačen u normalni sud od 1000 ml. Rastvor je ohlađen na $20\text{ }^\circ\text{C}$. Nakon toga dodata je još mala količina vode do oznake na normalnom sudu. Rastvor je čuvan u frižideru do upotrebe. Korišćen je rastvor ne stariji od 20 dana [129, 130].

Tabela 3. Reagensi korišćeni za pripremu SBF

R.b.	Reagens	Količina	Proizvođač
1.	NaCl	8.035 g	SIGMA ALDRICH 99,99
2.	NaHCO ₃	0.355 g	SIGMA ALDRICH BioXtra
3.	KCl	0.225 g	MERCK $\geq 99,99$
4.	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0.231 g	SIGMA ALDRICH za molekularnu biologiju
5.	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.311 g	SIGMA ALDRICH BioXtra
6.	1.0M-HCl	39 ml	MERCK
7.	CaCl ₂	0.292 g	MERCK $\geq 99,99$
8.	Na ₂ SO ₄	0.072 g	MERCK $\geq 99,99$
9.	(HOCH ₂) ₃ CNH ₂	6.118 g	SIGMA ALDRICH 99,99
10.	1.0M-HCl	0–5 ml	MERCK

5.4 Opis korišćenih metoda analize

5.4.1 Atomska apsorpciona spektroskopija (AAS)

Hemijski sastav dobijenog stakla, određen je metodom atomske apsorpcione (emisione) spektroskopije AAS (K_2O , CaO , MgO , ZnO , MnO) i spektrofotometrijskom metodom (P_2O_5). Uzorak stakla je najpre rastvoren fluorovodoničnom kiselinom. Iz dobijenog rastvora određen je sadržaj prisutnih katjona korišćenjem spektrometra PERKIN ELMER Aanalyst 300 pri sledećim uslovima:

λ_{Si} –251,2 nm; $N_2O-C_2H_2$ AES

λ_K – 297,1 nm; vazduh- C_2H_2 AES

λ_{Ca} –422,7 nm; $N_2O-C_2H_2$ AES

λ_{Mg} –285,2 nm; vazduh- C_2H_2 AES

λ_{Zn} –213,3 nm; vazduh- C_2H_2 AES

λ_{Mn} –279,5 nm; vazduh- C_2H_2 AES.

Spektrofotometrijskim (SF) molibdatnim postupkom na spektrofotometru SPEKOL Analytik JENA UV/VIS 1300 određen je sadržaj P_2O_5 .

Hemijski sastav rastvora, dobijenih nakon rastvaranja stakla, određen je metodom atomske apsorpcione (emisione) spektroskopije AAS (SiO_2 , K_2O , CaO , MgO , ZnO , MnO) i spektrofotometrijskom metodom (P_2O_5) pri istim uslovima i na istim uređajima koji su korišćeni i za karakterizaciju stakla.

Merna nesigurnost AAS metode iznosi 0,85 %, a SF metode određivanja fosfora 1,16 %.

5.4.2 Infracrvena spektroskopija (FTIR)

Za određivanje strukturnih karakteristika izabranog fosfatnog stakla i kompaktnih uzoraka stakla koji su rastvarani u određenom rastvaraču na određenoj temperaturi u toku određenog vremena, korišćena je metoda infracrvene spektroskopske analize (FTIR). Uzorak stakla je sprasen i pomešan sa KBr, 1 % stakla i 99 % KBr. Od ove

smeše napravljene su pilule, a analize su urađene u rasponu talasnih dužina 4000-400 cm^{-1} na aparatu PERKIN ELMER 2000.

5.4.3 Diferencijalno-termijska analiza (DTA)

Za određivanje karakterističnih temperatura dobijenog stakla i praćenja ponašanja stakla tokom zagrevanja korišćena je DTA metoda na uređaju DTA/TGA NETZSCH STA 409EP pri uslovima: veličina čestica staklenog praha $<0,038$ mm, masa uzorka 100 mg, temperaturna oblast merenja od 20 do 800 °C, brzina zagrevanja uzorka 10 °Cmin⁻¹, kao referentna supstanca korišćen je Al₂O₃ u statičnoj atmosferi vazduha. Stakleni prah za DTA dobijen je ručnim usitnjavanjem kompaktnih uzoraka stakla u ahatnom avanu i prosejavanjem na situ otvora 0,038 mm. Sa DTA krive određene su karakteristične temperature ispitivanog stakla: temperatura transformacije, T_g , temperatura kristalizacionog pika, T_p , i temperatura topljenja, T_l .

5.4.4 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i energetski disperziona spektroskopija (EDS)

Za ispitivanje mikrostrukture kompaktnih uzoraka stakla nakon njihovog rastvaranja u različitim rastvaračima na različitim temperaturama korišćen je mikroskop SEM -Jeol JSM-6610LV. Svi uzorci su pre ispitivanja napareni zlatom na uređaju Leica SCD005.

SEM mikroskop radi simultano u dva moda SEI-*secondary electron mode* i BEC-*backscattered electron mode*. Takođe, ovaj mikroskop poseduje i EDS-*energy dispersive spectroscope*, model X-Max Large Area Analytical Silicon Drift povezan sa INCA Energy 350 Microanalysis System detektuje elemente sa $Z \geq 5$, granica detekcije $\approx 0,1$ mas % i rezolucije od 126 eV.

5.4.5 Analiza specifične površine staklenog praha

Specifična površina staklenih prahova određena je na uređaju Laser particlesizer Fritsch Analysette 22.

5.4.6 pH analiza

Za merenje pH vrednosti rastvora korišćen je pH-metar Consort C830P, sva merenja su izvršena pri temperaturi rastvora od 25 °C. Pre svakog merenja izvršeno je kalibrisanje instrumenta pomoću standard FLUKA: buffer-solution pH 4,0 (33643) i buffer-solutionpH=7,0(73208).

6. REZULTATI

6.1 Hemijski sastav stakla

Sastav stakla ispitivanog u ovom radu izveden je od stakla sastava $50\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 25\text{K}_2\text{O} \cdot 25\text{CaO}$. Sadržaj oksida glavnog umreživača, P_2O_5 , je 45 mol %. Radi kontrole rastvorljivosti i sklonosti ka kristalizaciji dodato je 3 mol % SiO_2 . Sadržaj jednovalentnog modifikatora mreže je 25 mol % K_2O . Ostatak sadržaja čine oksidi kalcijuma, magnezijuma, cinka i mangana. U tabeli 4 prikazani su izabrani sastav i rezultati hemijske i EDS analize dobijenog stakla. Rezultati analiza sastava pokazuju da je dobijeno staklo blisko izabranom sastavu u okvirima eksperimentalnih grešaka.

Tabela 4. Hemijski sastav stakla

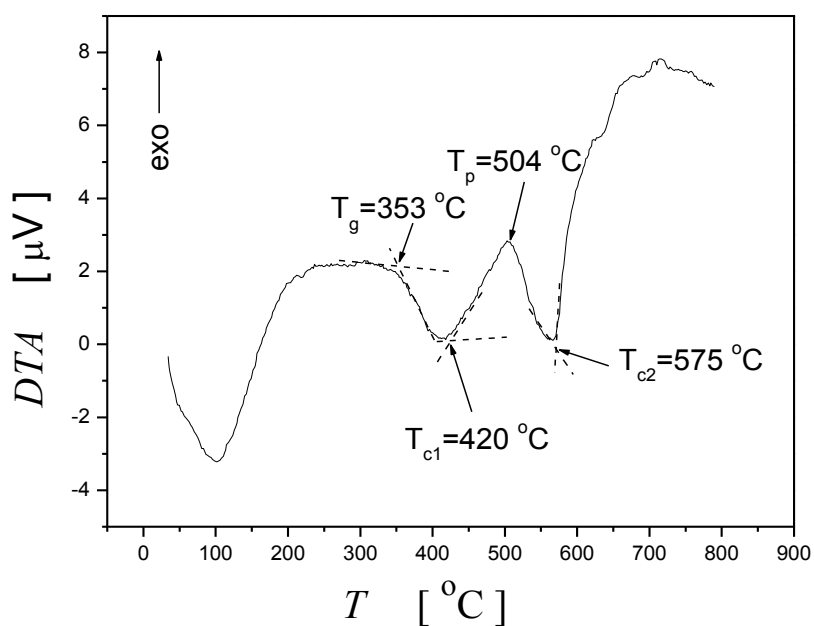
Oksidi							
	P_2O_5	SiO_2	K_2O	CaO	MgO	ZnO	MnO
Izabrani sastav stakla							
[mol %]	45	3	25	15	10	1	1
Hemiska analiza sastava stakla							
[mol %]	45,4	3,1	25,6	14,5	9,3	1,2	0,9
[mas %]	62	1,8	23,2	7,8	3,6	1	0,6
EDS analiza sastava stakla							
[mas %]	64,38	1,30	24,11	5,26	3,15	1,30	0,50

Na osnovu rezultata iz tabele 4, izračunata je molska masa izabranog stakla i ona iznosi: $M = 103,91 \text{ gmol}^{-1}$. Gustina stakla određena je Arhimedovom (Αρχιμηδης) metodom i ona iznosi $\rho = 2,705 \text{ gcm}^{-3}$. Računskim putem, a na osnovu hemijskog sastava, dobijena je ista vrednost za gustinu stakla.

Specifične površine uzoraka su: za granulaciju 0,1-0,3 mm je $0,0367 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, a za granulaciju 0,3-0,65 mm je $0,0178 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

6.2 DTA analiza uzorka

Za određivanje karakterističnih temperatura, kao i stabilnosti stakla korišćeni su rezultati DTA. DTA je izvedena korišćenjem uzorka granulacije $<0,038$ mm, pri brzini zagrevanja od $\beta = 10$ °Cmin⁻¹ u temperaturnom intervalu 20-900 °C Na slici 46 prikazana je DTA kriva.

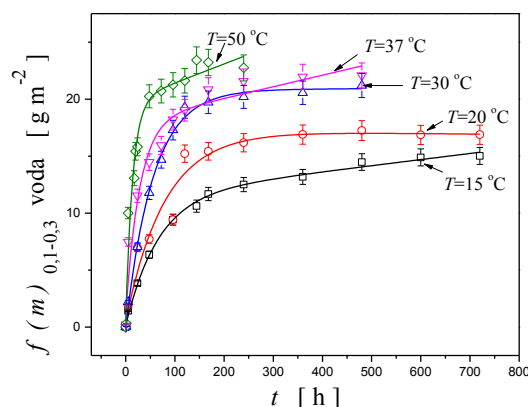


Sl. 10. DTA kriva snimljena pri brzini zagrevanja od 10 °Cmin⁻¹ za uzorak granulacije $<0,038$ mm.

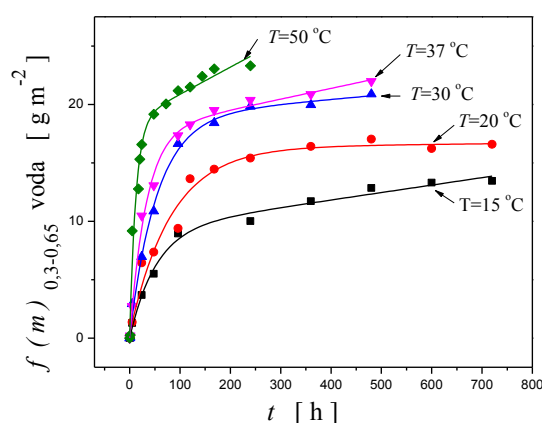
Sa DTA krive određena je temperatura transformacije $T_g = 353$ °C, a u temperaturnoj oblasti od $T = 420$ do 575 °C registrovan je kristalizacioni pik na $T_p = 504$ °C. Temperaturna razlika od $T_{c1} - T_g \approx 67$ °C ukazuje na nisku toplotnu stabilnost ovog stakla.

6.3 Promene normalizovanog gubitka mase sa vremenom pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi

Po završetku svakog eksperimenta izmerena je masa preostalog uzorka i upoređena je sa početnom masom. Na taj način dobijen je gubitak mase u izvedenom eksperimentu. Korišćenjem jednačine (36) izračunat je normalizovani gubitak mase. Na slikama 11 i 12 prikazane su promene normalizovanog gubitka mase sa vremenom u eksperimentima sa dejonizovanom vodom za oba uzorka. Radi lakšeg uočavanja toka promena normalizovanog gubitka mase, vrednosti na istoj temperaturi su povezane krivama.



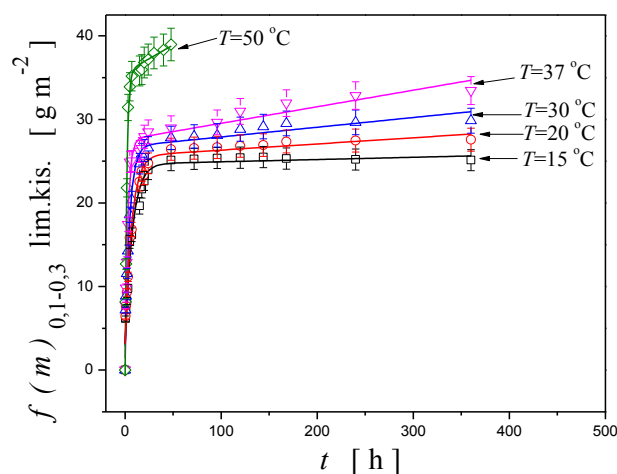
Sl. 11. Vremenska zavisnost normalizovanog gubitka mase za uzorak granulacije 0,1-0,3 mm na $T=15, 20, 30, 37$ i 50°C .



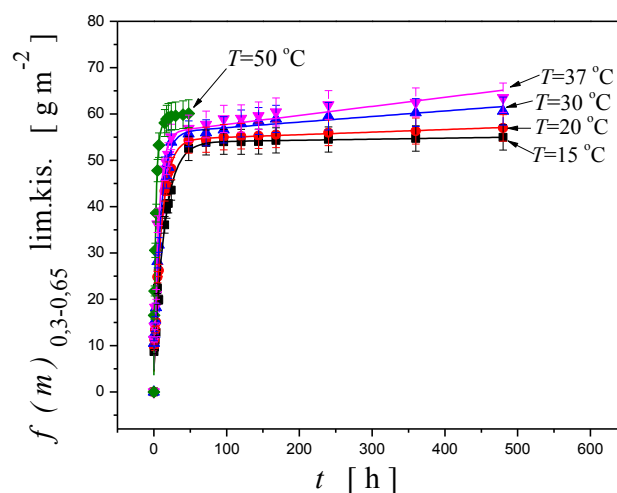
Sl. 12. Vremenska zavisnost normalizovanog gubitka mase za uzorak granulacije 0,3-0,65 mm na $T=15, 20, 30, 37$ i 50°C .

6.4 Promene normalizovanog gubitka mase sa vremenom pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline

Na slikama 13 i 14 prikazane su promene normalizovanog gubitka mase sa vremenom u eksperimentima sa 2 % rastvorom limunske kiseline za oba uzorka. Radi lakšeg uočavanja toka promena normalizovanog gubitka mase, vrednosti na istoj temperaturi povezane su krivama.



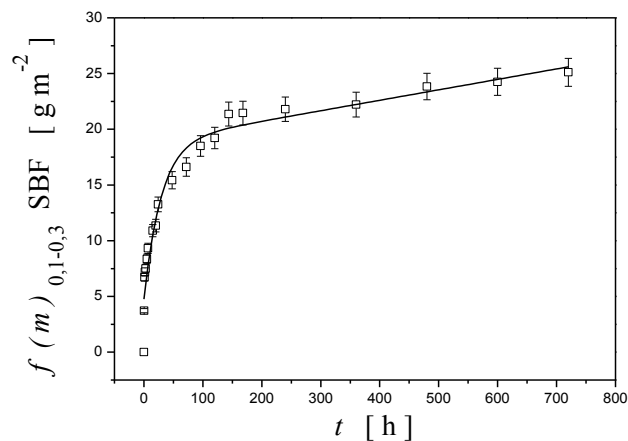
Sl. 13. Vremenska zavisnost normalizovanog gubitka mase za uzorak granulacije 0,1-0,3 mm na $T=15, 20, 30, 37$ i 50°C .



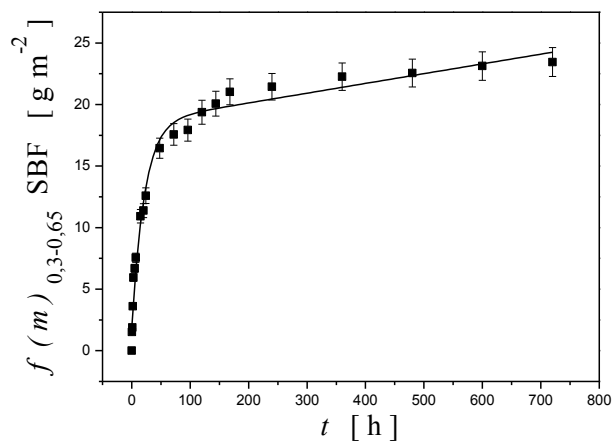
Sl. 14. Vremenska zavisnost normalizovanog gubitka mase za uzorak granulacije 0,3-0,65 mm na $T=15, 20, 30, 37$ i 50°C .

6.5 Promene normalizovanog gubitka mase sa vremenom pri rastvaranju u SBF

Na slikama 15 i 16 prikazane su promene normalizovanog gubitka mase sa vremenom u eksperimentima sa SBF za oba uzorka. Radi lakšeg uočavanja toka promena normalizovanog gubitka mase, vrednosti su povezane krivama.



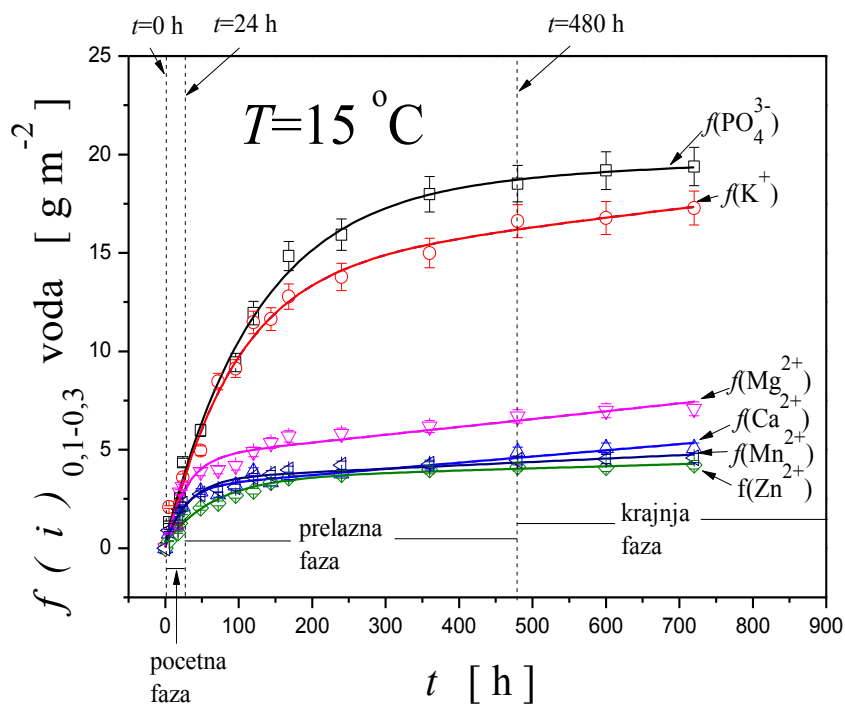
Sl. 15. Vremenska zavisnost normalizovanog gubitka mase za uzorak granulacije 0,1-0,3 mm na $T= 37\text{ }^{\circ}\text{C}$.



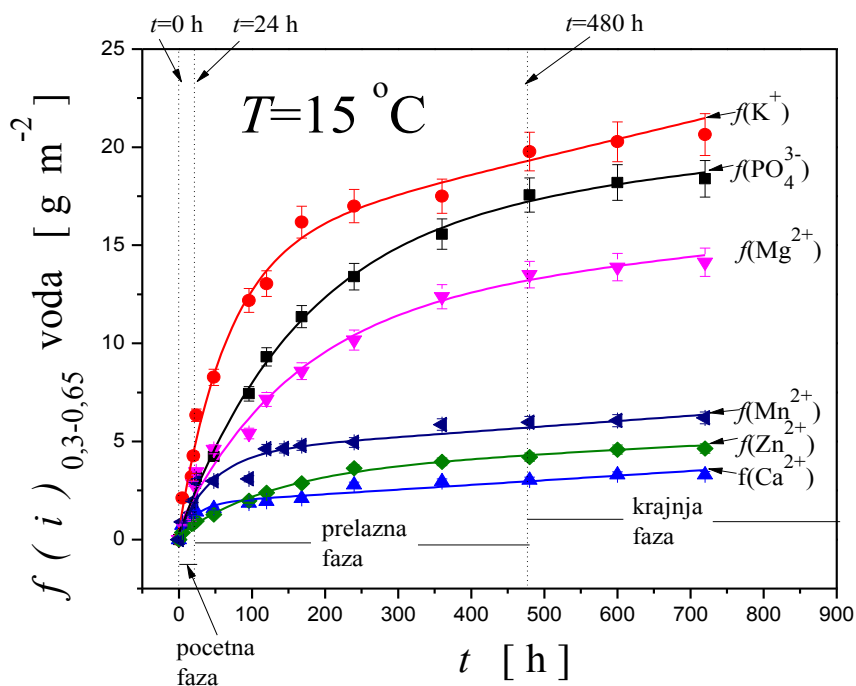
Sl. 16. Vremenska zavisnost normalizovanog gubitka mase za uzorak granulacije 0,3-0,65 mm na $T= 37\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6.6 Promene normalizovanih koncentracija jona sa vremenom pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi

Po završetku svakog eksperimenta pored određivanja mase rastvorenog stakla, analizirani su i rastvori u kojima su izmerene koncentracije prisutnih jona, c_i (gl^{-1}). U svim eksperimentima rastvori su bili bistri i bez izdvojenih taloga. Zapremina rastvora bila je mnogo veća u odnosu na masu stakla, pa se može smatrati da se rastvaranje u ovim eksperimentima odvijalo pri nezasićenim uslovima. Na osnovu izmerenih koncentracija, korišćenjem jednačine (36) izračunate su normalizovane koncentracije jona u rastvoru za oba uzorka. Na slikama 17-21 prikazane su vremenske zavisnosti normalizovanih koncentracija jona za oba uzorka na određenim temperaturama u dejonizovanoj vodi. Radi lakšeg uočavanja toka promena normalizovanih koncentracija jona, vrednosti za isti jon su povezane krivama. Na slikama se lako uočava da su promene normalizovanih koncentracija jona slične. Na početku eksperimenata, pri kratkim vremenima uočavaju se linearne (najveće) promene normalizovanih koncentracija jona sa vremenom ("početna" faza). U ovoj fazi brzine rastvaranja su najveće, a ova faza je najkraća. Pri stacionarnim uslovima rastvaranja, kakvi su u ovim eksperimentima, "početnu" fazu brzo zamenjuje "prelazna" faza u kojoj su promene normalizovanih koncentracija jona manje, odnosno manja je i brzina rastvaranja stakla. U trećoj ("krajnjoj" fazi) promene normalizovanih koncentracija jona su takođe linearne ali veoma male, a brzina rastvaranja je nekoliko desetina puta manja od početne brzine. Sa povećanjem temperature "početna" i "prelazna" faza se sužavaju dok se "krajnja" faza širi. Promene za svaki pojedinačan jon kod oba uzorka su slične. Međutim, uočavaju se određene razlike kod redosleda krivih. Redosled krivih katjona kod obe granulacije je isti: $f(\text{K}^+)$, $f(\text{Mg}^{2+})$, $f(\text{Ca}^{2+})$, $f(\text{Zn}^{2+})$ i $f(\text{Mn}^{2+})$. Međutim, krive $f(\text{PO}_4^{3-})$ su kod uzorka 0,1-0,3 mm iznad, a kod uzoraka 0,3-0,65 mm ispod krivih za $f(\text{K}^+)$.



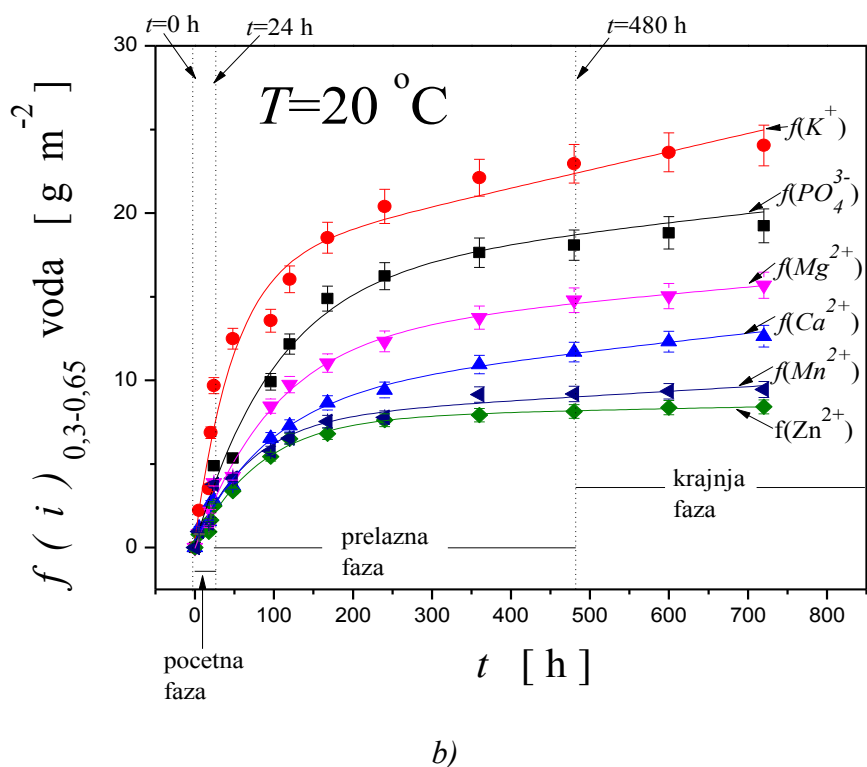
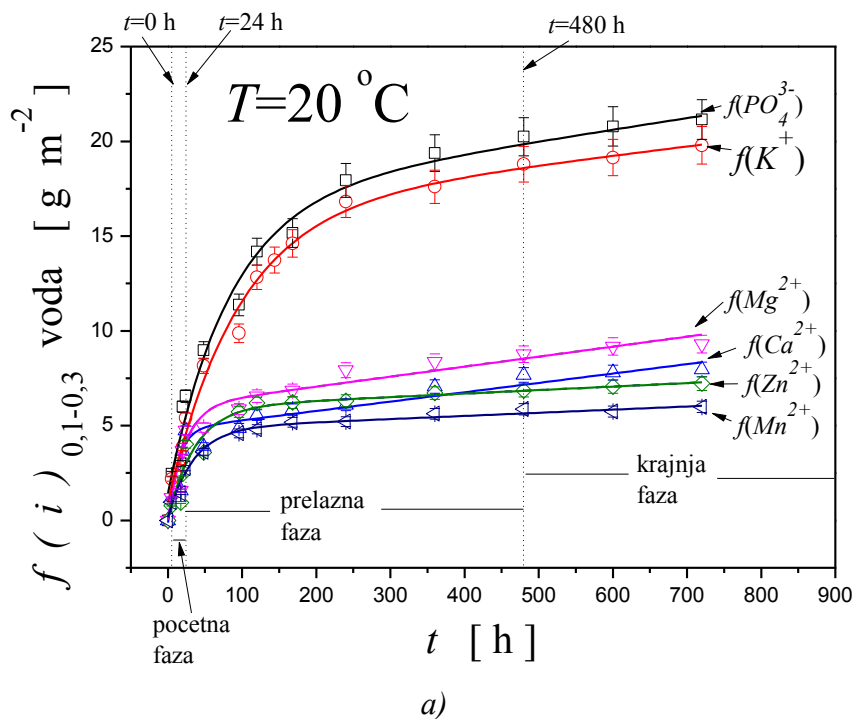
a)



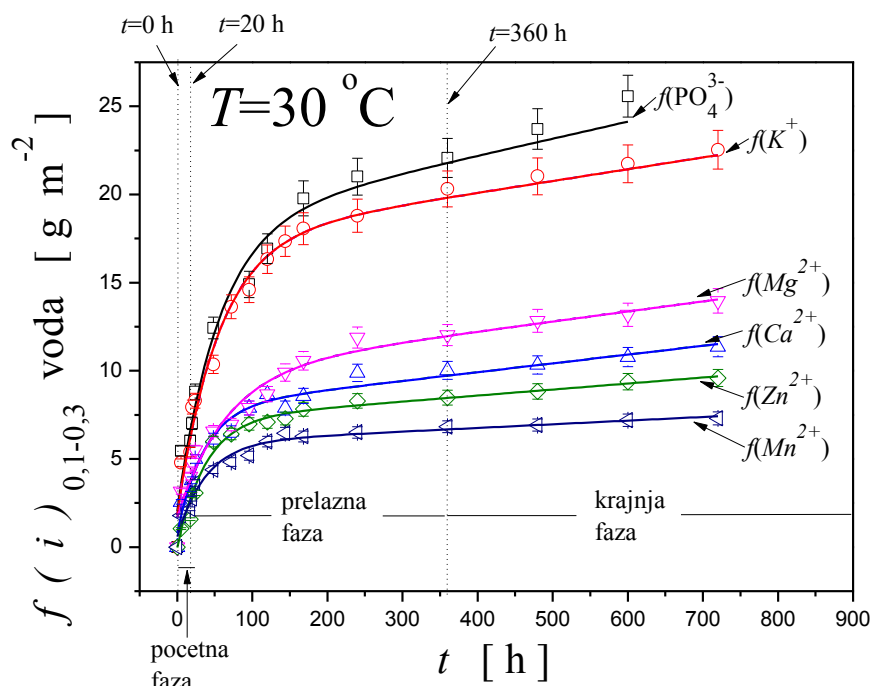
b)

Sl. 17. Vremenska zavisnost normalizovanih koncentracija jona za uzorke granulacija:

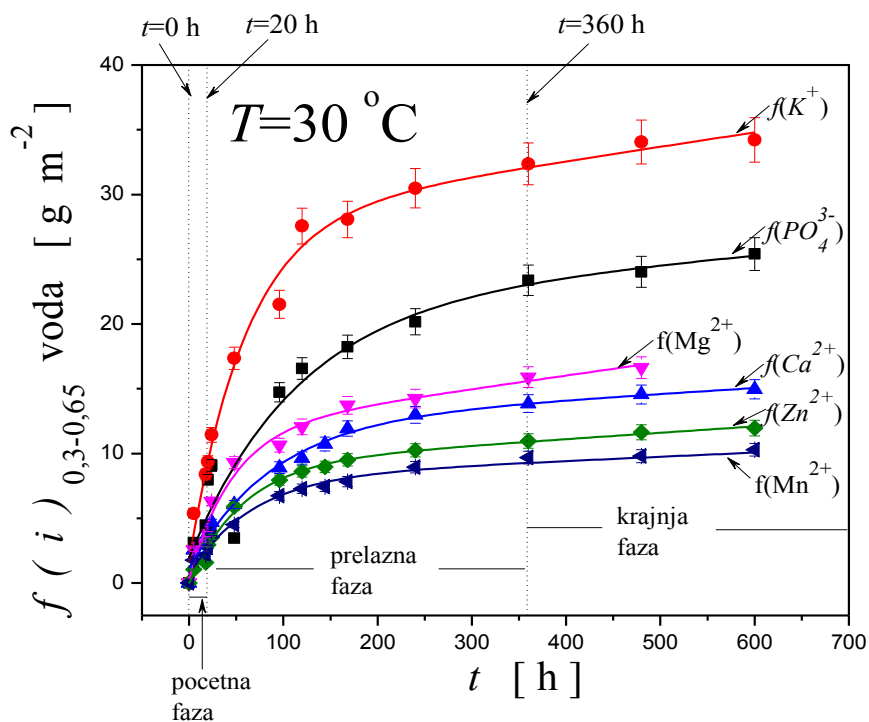
a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm u dejonizovanoj vodi na $T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Sl.18. Vremenska zavisnost normalizovanih koncentracija jona za uzorke granulacija:
 a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm u dejonizovanoj vodi na $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$.



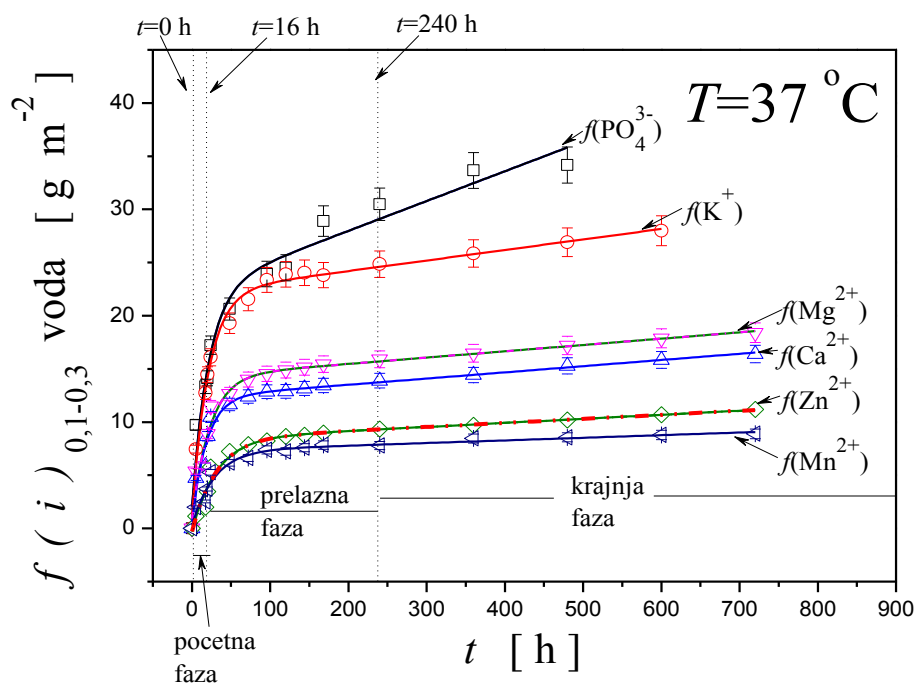
a)



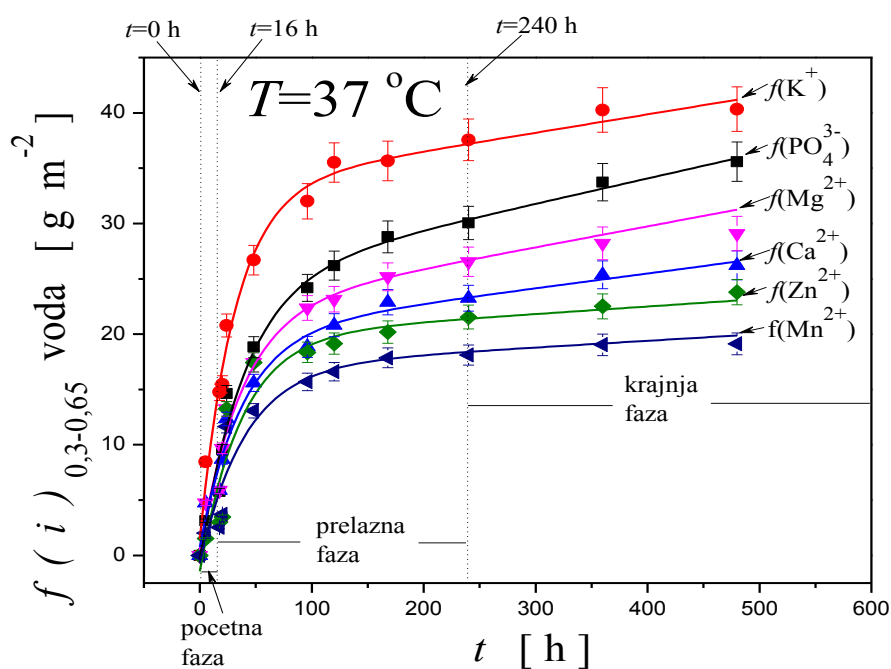
b)

Sl. 19. Vremenska zavisnost normalizovanih koncentracija jona za uzorke granulacija:

a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm u dejonizovanoj vodi na $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$.



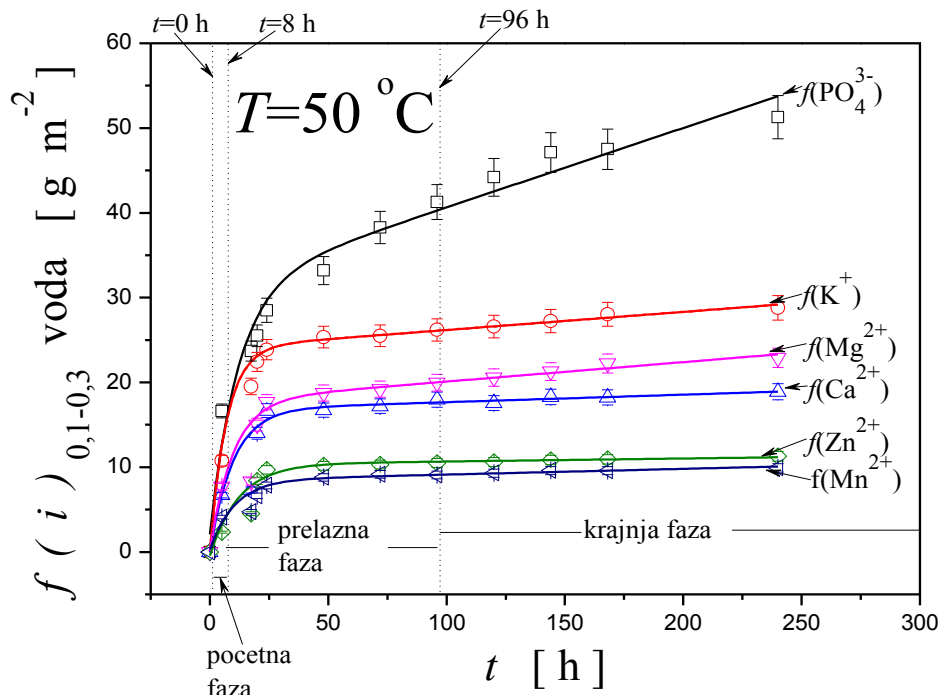
a)



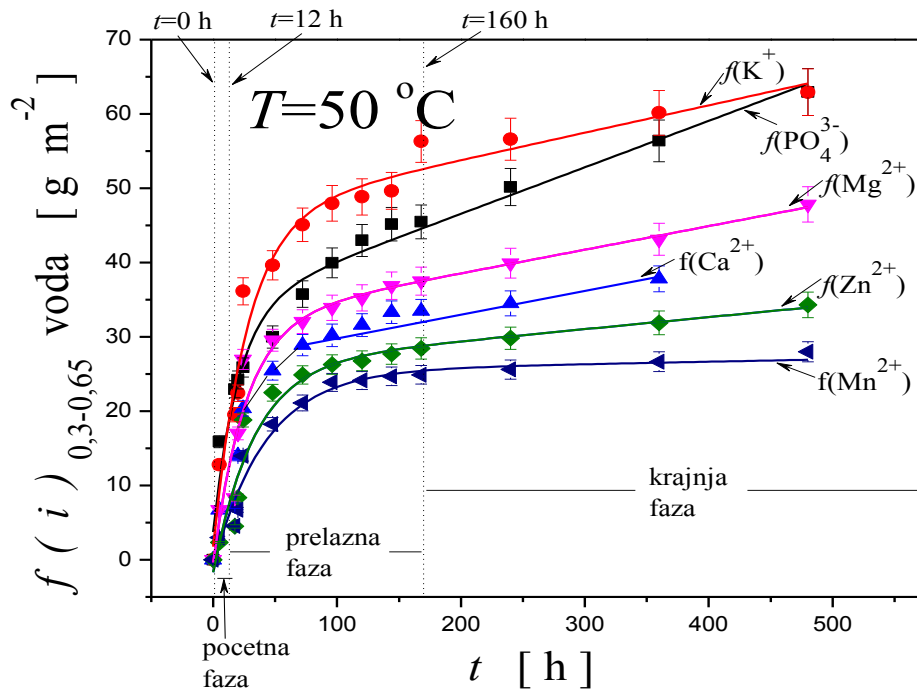
b)

Sl. 20. Vremenska zavisnost normalizovanih koncentracija jona za uzorke granulacija:

a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm u dejonizovanoj vodi na $T=37$ °C.



a)



b)

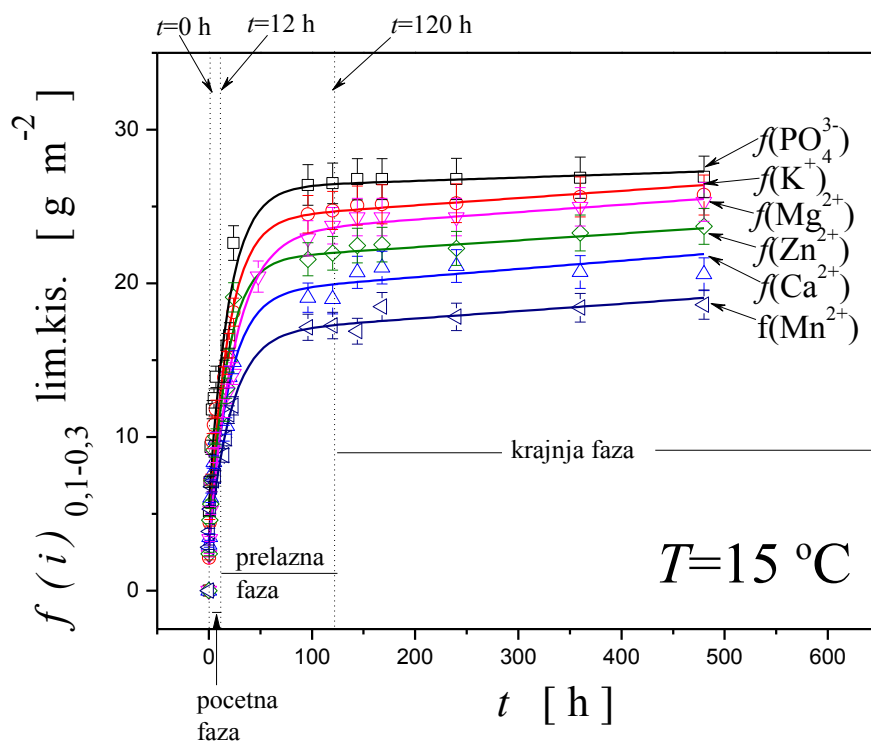
Sl. 21. Vremenska zavisnost normalizovanih koncentracija jona za uzorke granulacija:

a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm u dejonizovanoj vodi na $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$.

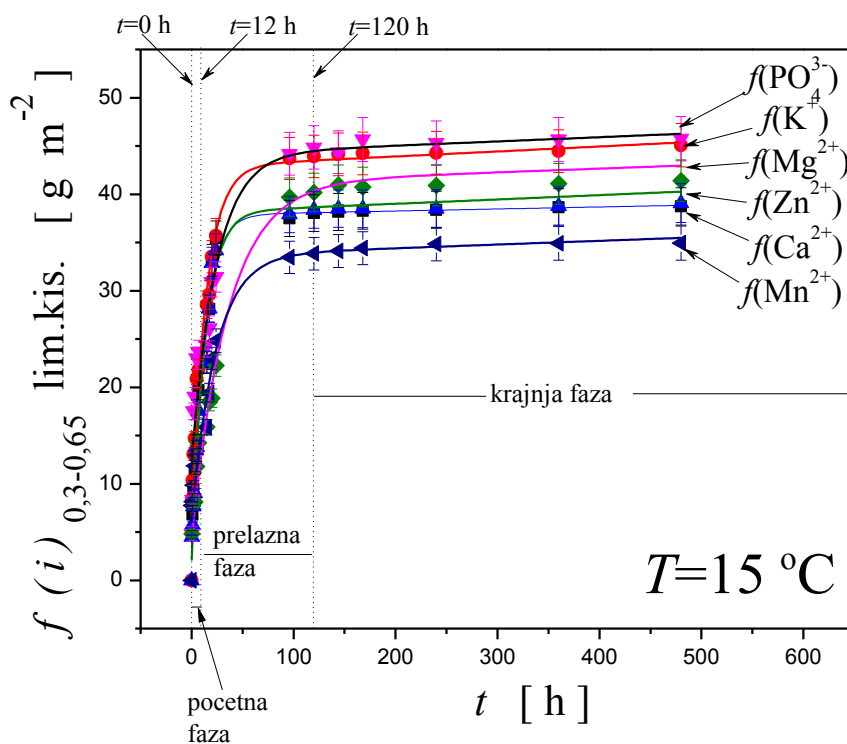
6.7 Promene normalizovanih koncentracija jona sa vremenom pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline

Eksperimenti u 2 % rastvoru limunske kiseline izvedeni su pod istim uslovima kao i eksperimenti sa dejonizovanom vodom. Takođe, po završetku ovih eksperimenata rastvori su bili bistri i bez izdvojenih taloga. Razdvojeni rastvor i uzorak su analizirani posebno. Na osnovu izmerenih koncentracija prisutnih jona, korišćenjem jednačine (36) izračunate su normalizovane koncentracije jona u rastvoru za oba uzorka. Na slikama 22-26 prikazane su vremenske zavisnosti normalizovanih koncentracija jona za oba uzorka na određenim temperaturama u 2 % rastvoru limunske kiseline. Radi lakšeg uočavanja toka promena normalizovanih koncentracija jona, vrednosti za isti jon povezane su krivama.

Na slikama se uočava da su promene normalizovanih koncentracija jona sa vremenom slične, kao što je uočeno i kod dejonizovane vode. Pri veoma kratkim vremenima uočavaju se linearne (najveće) promene normalizovanih koncentracija sa vremenom - "početna" faza. Ovu fazu zamenjuje "prelazna" faza u kojoj su promene normalizovanih koncentracija jona manje, odnosno smanjuje se i brzina rastvaranja stakla. U trećoj - "krajnjoj" fazi, promene normalizovanih koncentracija jona su takođe linearne ali veoma male, a brzina rastvaranja je nekoliko desetina puta manja od početne brzine. Sa povećanjem temperature "početna" i "prelazna" faza se sužavaju dok se "krajnja" faza širi. Širina "početne" i "prelazne" faze su znatno uže nego pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi, dok je "krajnja" faza šira (za istu temperaturu). Promene za svaki pojedinačni jon za oba uzorka su slične. Redosled krivih kod oba uzorka je isti: $f(\text{PO}_4^{3-})$, $f(\text{K}^+)$, $f(\text{Mg}^{2+})$, $f(\text{Zn}^{2+})$, $f(\text{Mn}^{2+})$ i $f(\text{Ca}^{2+})$. Odstupanja od ovog redosleda krivih uočavaju se za uzorak granulacije 0,3-0,65 mm na $T= 15\text{ }^\circ\text{C}$ i na $T= 50\text{ }^\circ\text{C}$.

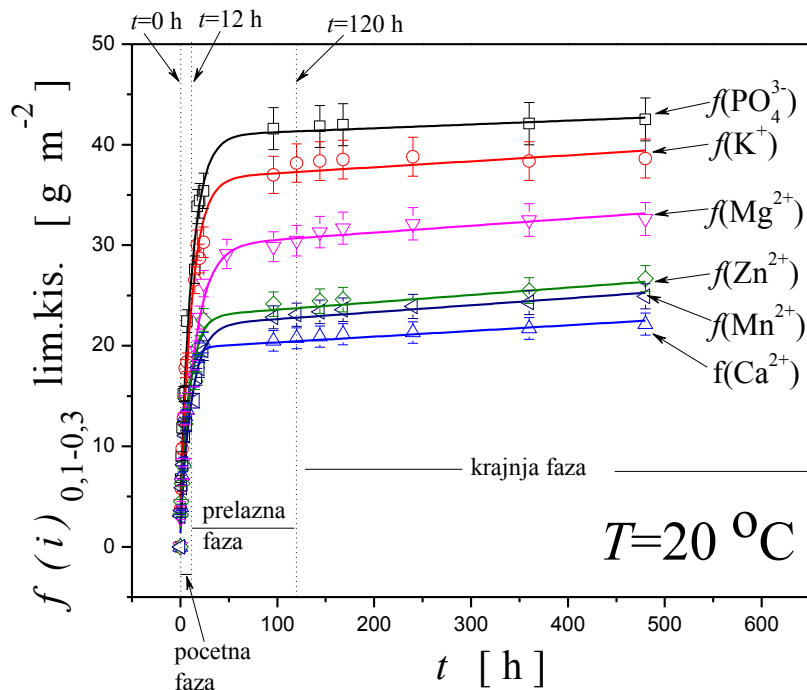


a)

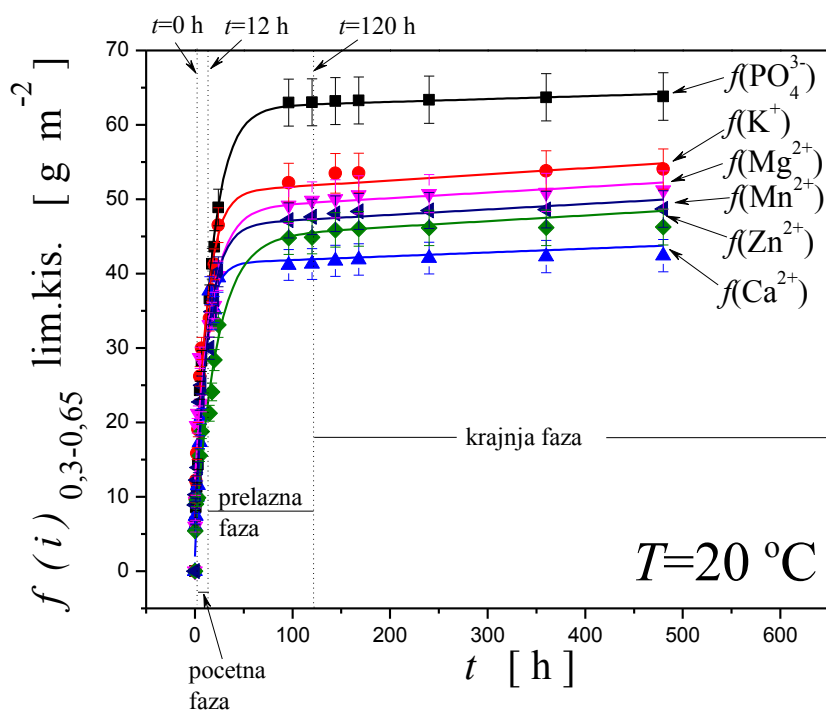


b)

Sl. 22. Vremenska zavisnost normalizovanih koncentracija jona za uzorke granulacija:
 a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm u 2 % rastvoru limunske kiseline na $T=15 \text{ }^\circ\text{C}$.



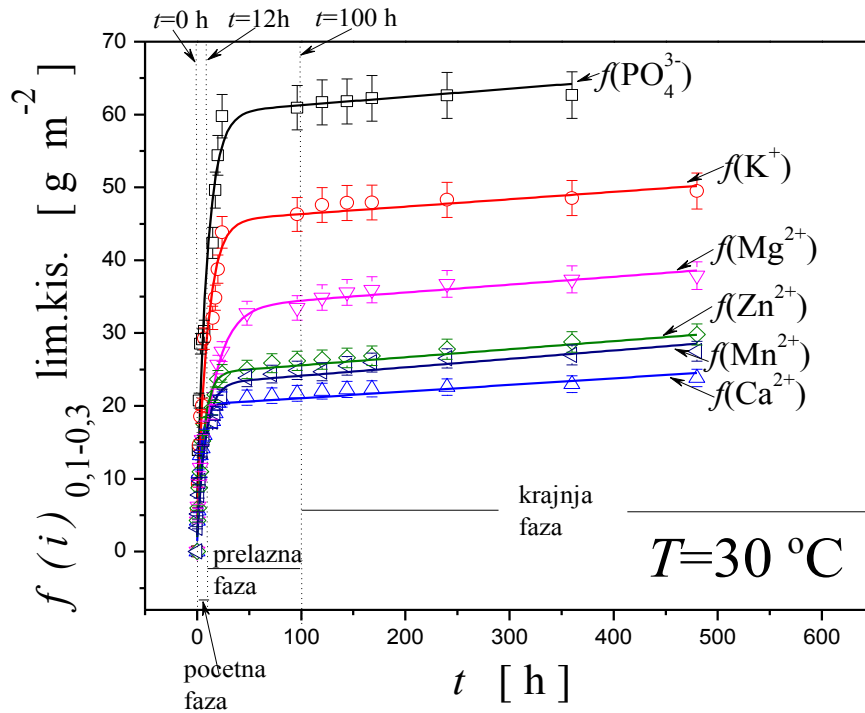
a)



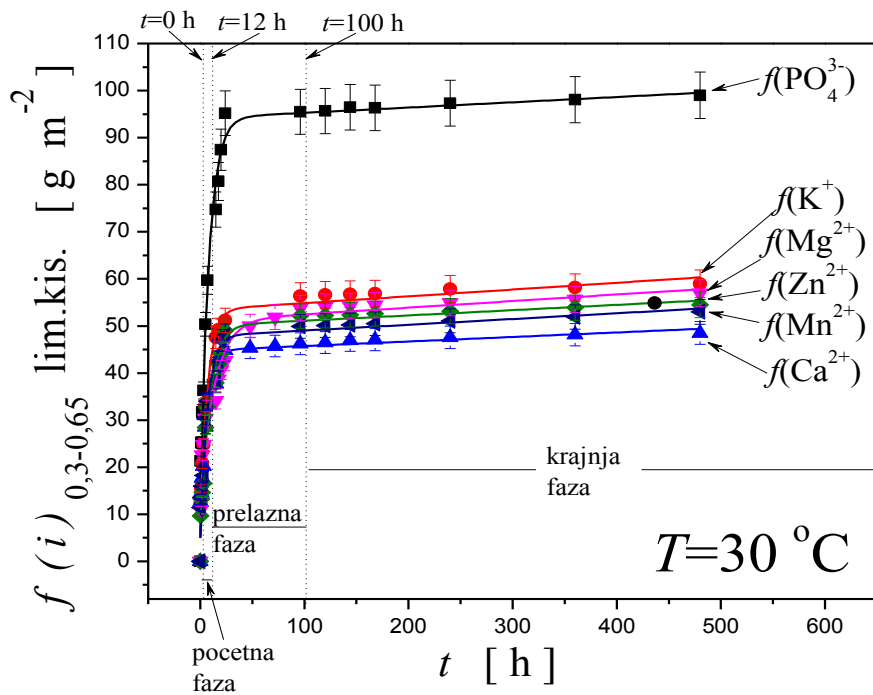
b)

Sl. 23. Vremenska zavisnost normalizovanih koncentracija jona za uzorke granulacija:

a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm u 2 % rastvoru limunske kiseline na $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$.

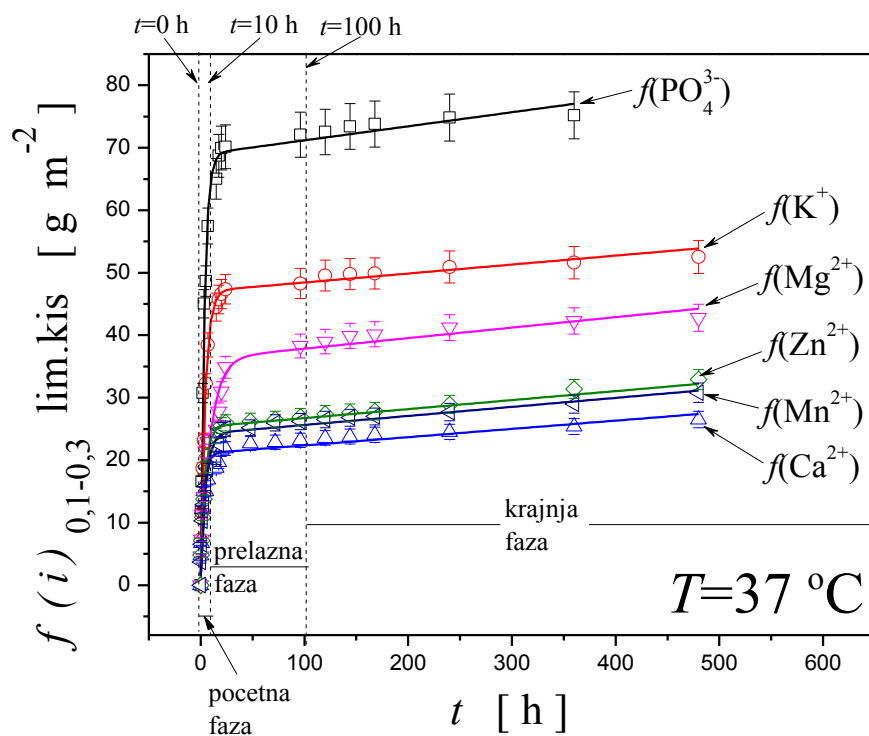


a)

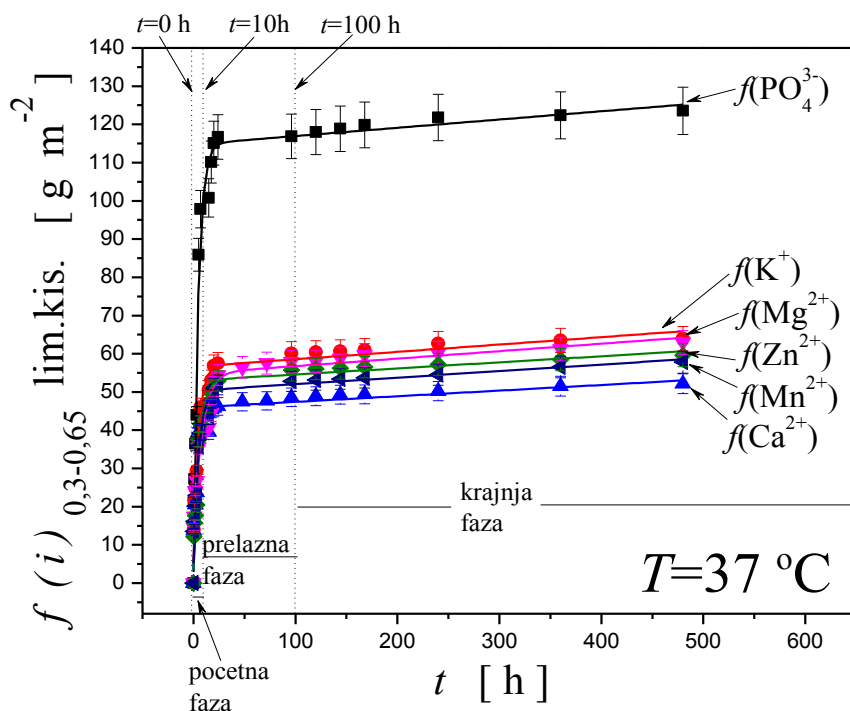


b)

Sl. 24. Vremenska zavisnost normalizovanih koncentracija jona za uzorke granulacija:
 a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm u 2 % rastvoru limunske kiseline na $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$.

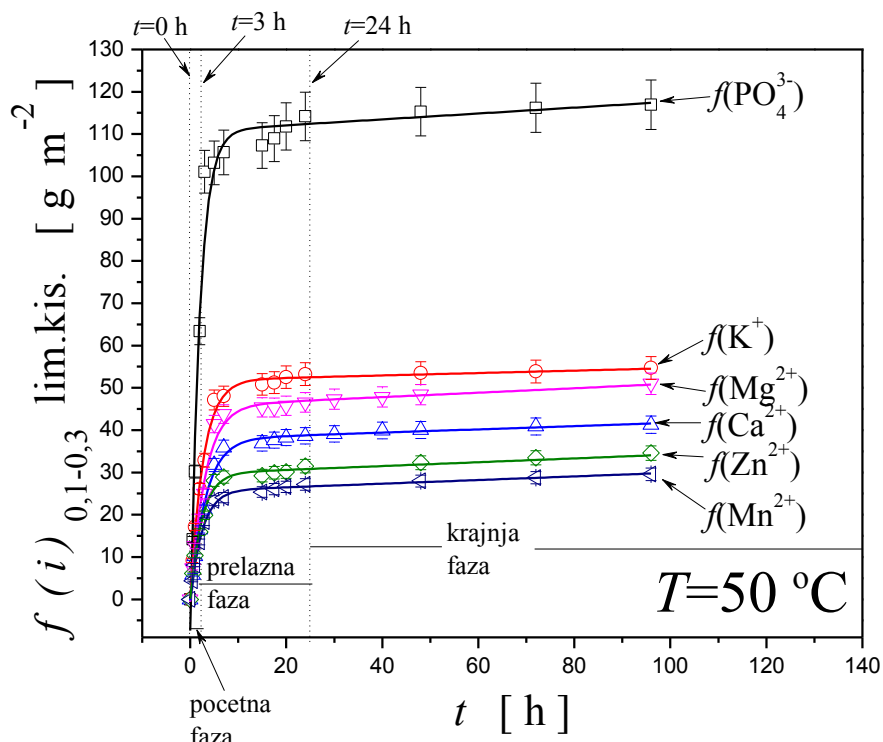


a)

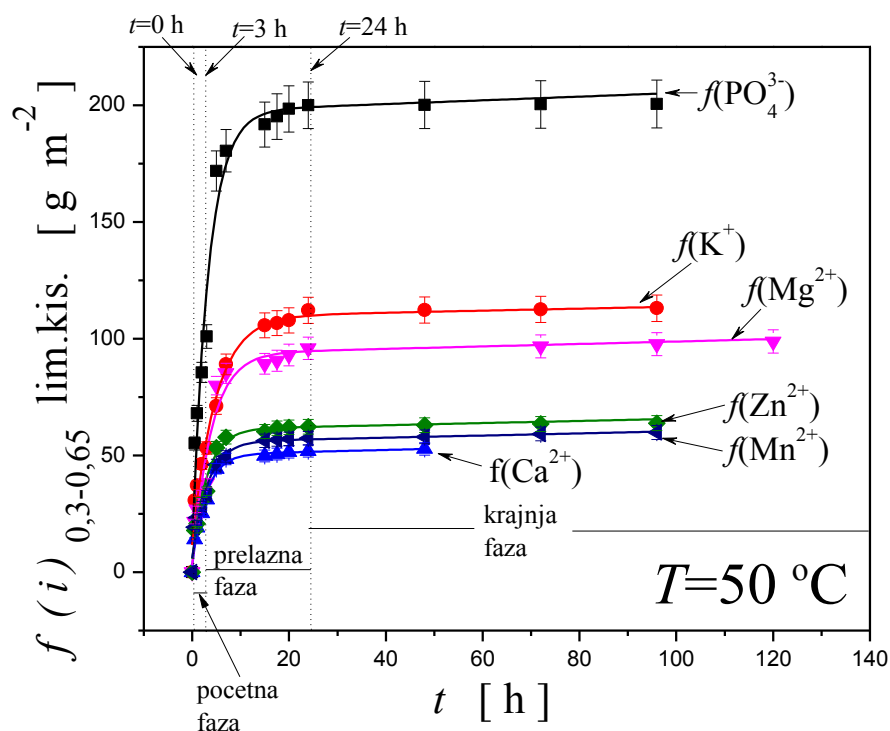


b)

Sl. 25. Vremenska zavisnost normalizovanih koncentracija jona za uzorke granulacija:
a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm u 2 % rastvoru limunske kiseline na $T=37 \text{ }^\circ\text{C}$.



a)



b)

Sl. 26. Vremenska zavisnost normalizovanih koncentracija jona za uzorke granulacija:

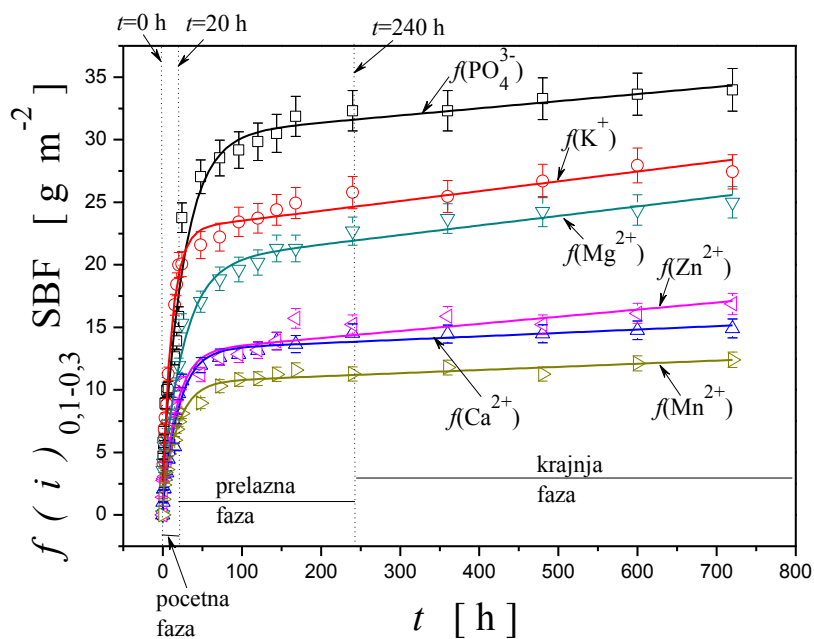
a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm u 2 % rastvoru limunske kiseline na $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.8 Promene normalizovanih koncentracija jona sa vremenom pri rastvaranju u SBF

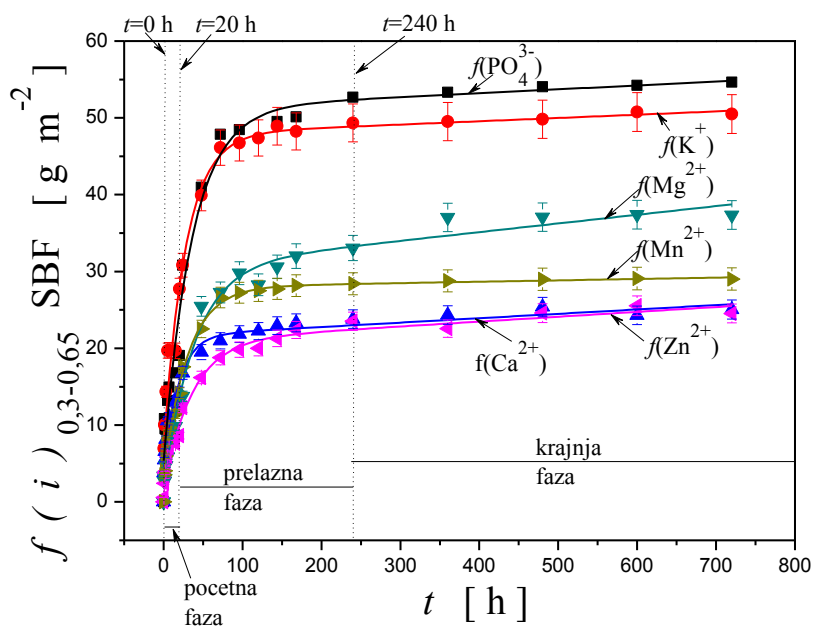
Eksperimenti u SBF izvedeni su pod istim uslovima kao i eksperimenti u dejonizovanoj vodi i u 2 % rastvoru limunske kiseline. Takođe, po završetku ovih eksperimenata rastvori su bili bistri i bez izdvojenih taloga. Na osnovu izmerenih koncentracija prisutnih jona, korišćenjem jednačine (36) izračunate su normalizovane koncentracije jona u rastvoru za oba uzorka. Na slikama 27 i 28 prikazane su vremenske zavisnosti normalizovanih koncentracija jona za oba uzorka na temperaturi od 37 °C u SBF. Radi lakšeg uočavanja toka promena normalizovanih koncentracija jona, vrednosti za isti jon povezane su krivama.

Promene normalizovanih koncentracija jona u SBF sa vremenom su slične, što je uočeno i kod dejonizovane vode i limunske kiseline. Pri kratkim vremenima uočavaju se linearne (najveće) promene normalizovanih koncentracija sa vremenom - "početna" faza. "Početnu" fazu brzo zamenjuje "prelazna" faza u kojoj su promene normalizovanih koncentracija jona manje, odnosno manja je i brzina rastvaranja stakla. U trećoj ("krajnjoj" fazi) promene normalizovanih koncentracija jona su takođe linearne ali veoma male, a brzina rastvaranja je nekoliko desetina puta manja od početne brzine. Promene za svaki pojedinačan jon kod oba uzorka su slične. Širine sve tri faze su skoro iste kao i pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi na 37 °C, dok je u odnosu na rastvaranje u 2 % rastvoru limunske kiseline širina "početne" i "prelazne" faze veća, a širina "krajnje" faze je znatno manja. Ovi rezultati pokazuju da je trend rastvaranja stakla u SBF sličan kao i u dejonizovanoj vodi na temperaturi od 37 °C. Redosled krivih kod uzorka je za:

- granulaciju 0,1-0,3 mm : $f(\text{PO}_4^{3-})$, $f(\text{K}^+)$, $f(\text{Mg}^{2+})$, $f(\text{Zn}^{2+})$, $f(\text{Ca}^{2+})$ i $f(\text{Mn}^{2+})$
- granulaciju 0,3-0,65 mm : $f(\text{PO}_4^{3-})$, $f(\text{K}^+)$, $f(\text{Mg}^{2+})$, $f(\text{Mn}^{2+})$, $f(\text{Ca}^{2+})$ i $f(\text{Zn}^{2+})$.



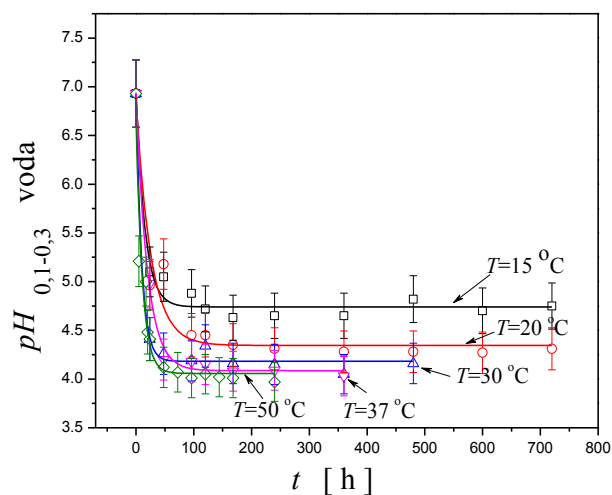
Sl. 27. Vremenska zavisnost normalizovanih koncentracija jona za uzorak granulacije $0,1-0,3$ mm u SBF na $T=37$ °C.



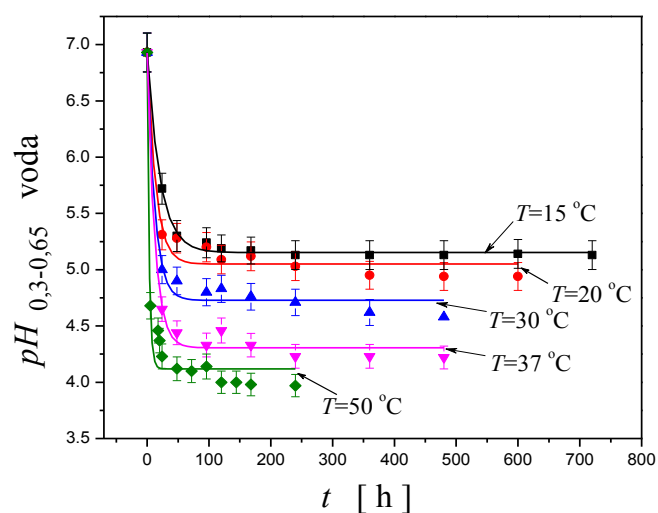
Sl. 28. Vremenska zavisnost normalizovanih koncentracija jona za uzorak granulacije $0,3-0,65$ mm u SBF na $T=37$ °C.

6.9 Promene pH sa vremenom pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi

Eksperimenti nisu izvedeni pri konstantnim pH vrednostima rastvora, što je omogućilo lakše uočavanje promene mehanizma i kinetike rastvaranja stakla. Na slikama 29 i 30 prikazane su vremenske zavisnosti pH rastvora pri rastvaranju stakla u dejonizovanoj vodi za oba uzorka stakla na određenim temperaturama.



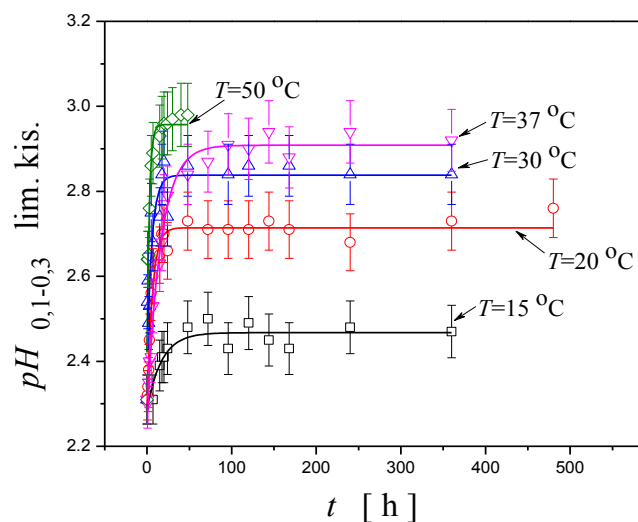
Sl. 29. Vremenska zavisnost pH rastvora pri rastvaranju uzorka granulacije 0,1-0,3 mm u dejonizovanoj vodi na $T=15, 20, 30, 37$ i $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.



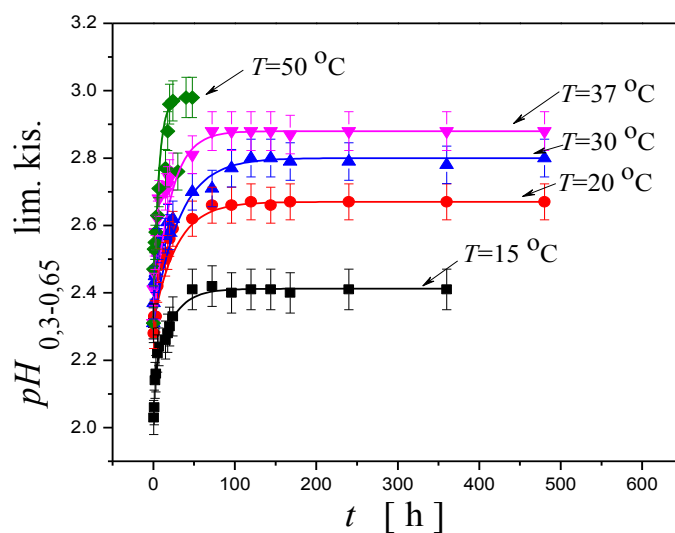
Sl. 30. Vremenska zavisnost pH rastvora pri rastvaranju uzorka granulacije 0,3-0,65 mm u dejonizovanoj vodi na $T=15, 20, 30, 37$ i $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6.10 Promene pH sa vremenom pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline

Na slikama 31 i 32 prikazane su vremenske zavisnosti pH rastvora, dobijenih pri rastvaranju stakla u 2 % rastvoru limunske kiseline za oba uzorka na određenim temperaturama.



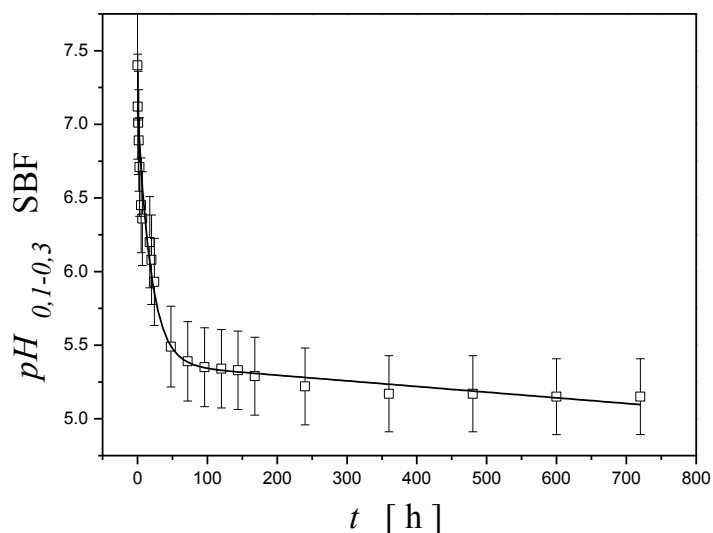
Sl. 31. Vremenska zavisnost pH rastvora pri rastvaranju uzorka granulacije 0,1-0,3 mm u 2 % rastvoru limunske kiseline na $T=15, 20, 30, 37$ i 50 °C.



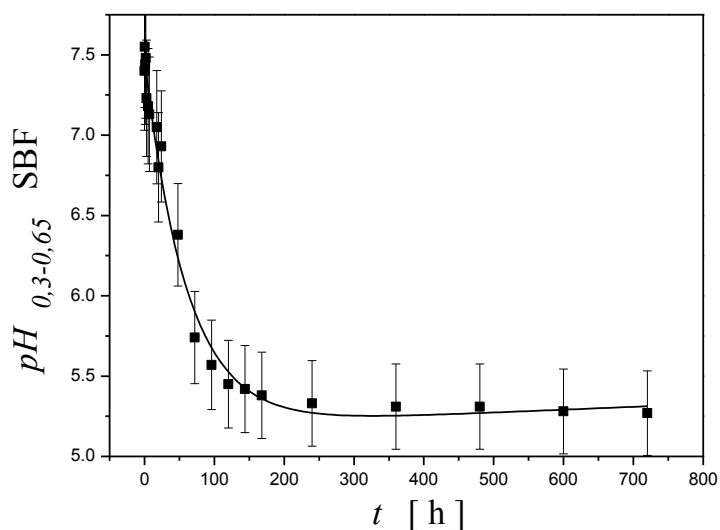
Sl. 32. Vremenska zavisnost pH rastvora pri rastvaranju uzorka granulacije 0,3-0,65 mm u 2 % rastvoru limunske kiseline na $T=15, 20, 30, 37$ i 50 °C.

6.11 Promene pH sa vremenom pri rastvaranju u SBF

Na slikama 33 i 34 prikazane su vremenske zavisnosti pH rastvora, dobijenih pri rastvaranju stakla u SBF za oba uzorka na 37 °C.



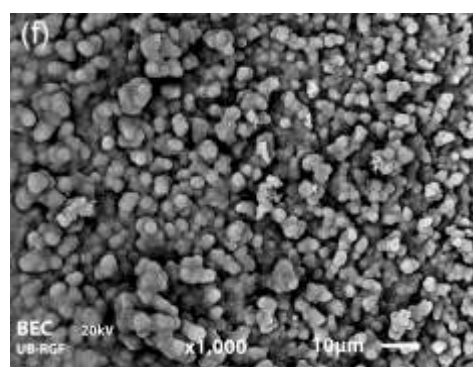
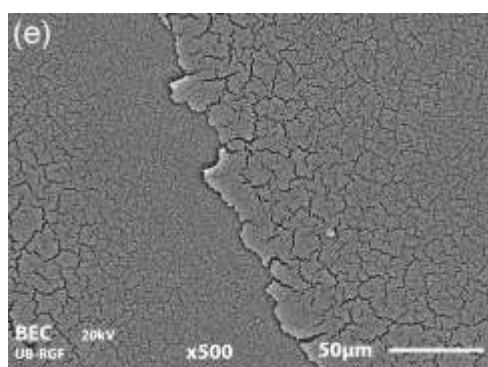
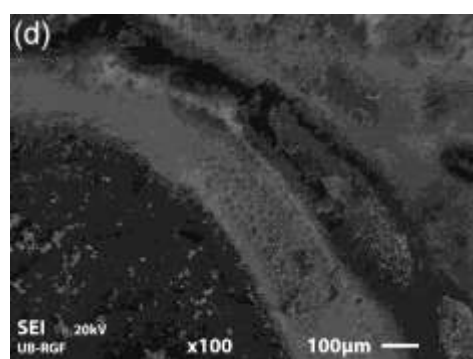
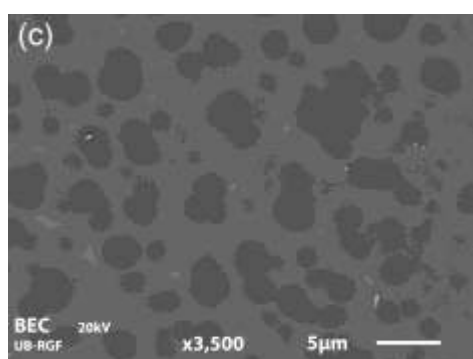
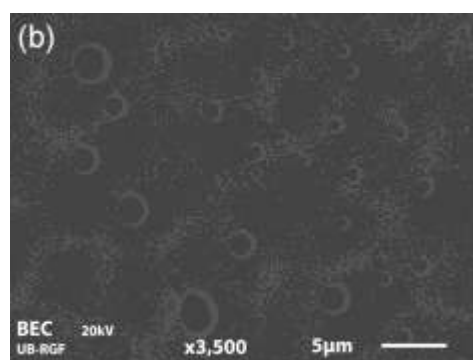
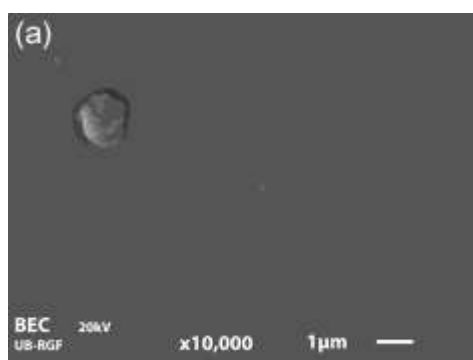
Sl. 33. Vremenska zavisnost pH rastvora pri rastvaranju uzorka granulacije 0,1-0,3 mm u SBF na $T=37$ °C.

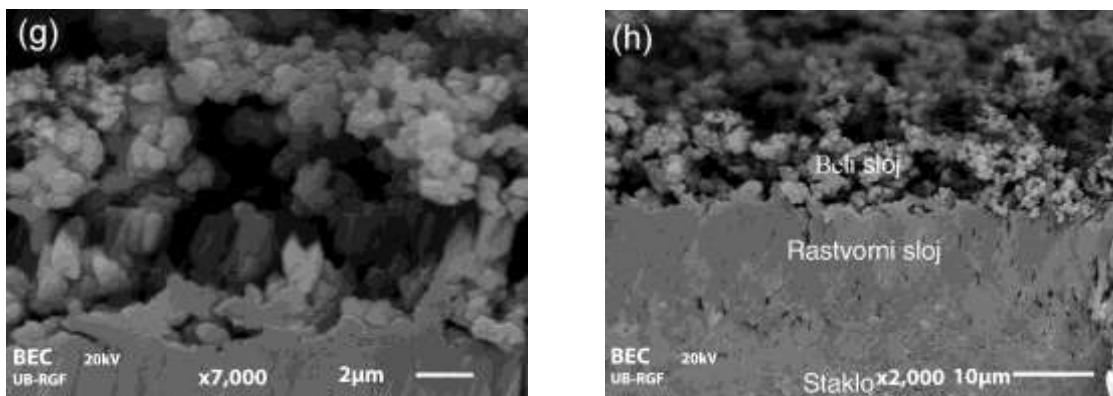


Sl. 34. Vremenska zavisnost pH rastvora pri rastvaranju uzorka granulacije 0,3-0,65 mm u SBF na $T=37$ °C.

6.12 SEM analize kompaktnih uzoraka stakla rastvaranih u dejonizovanoj vodi

Na slikama 35 a) - h) prikazane su mikrostrukture kompaktnih uzoraka posle rastvaranja u dejonizovanoj vodi na temperaturi 50 °C u toku različitog vremena. Posle izvesnog vremena dolazi do formiranja tri sloja u staklu: "beli sloj" na površini stakla, ispod koga se može uočiti "rastvorni sloj", a ispod njega staklo.

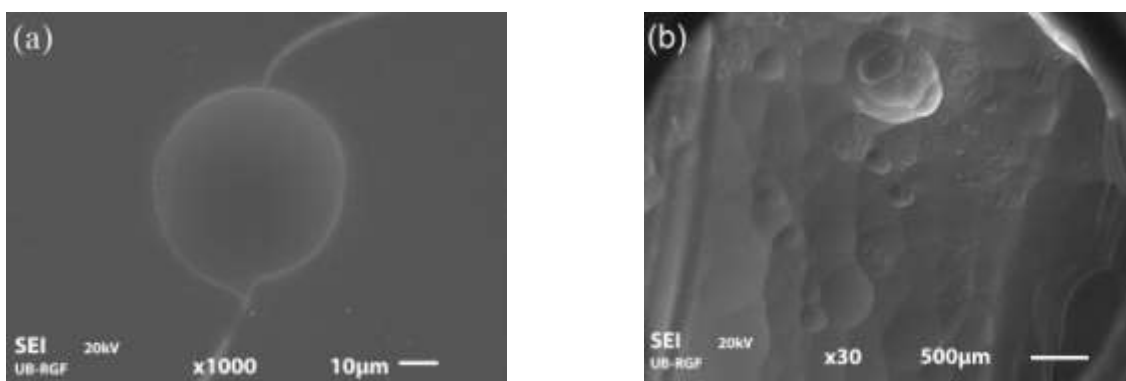


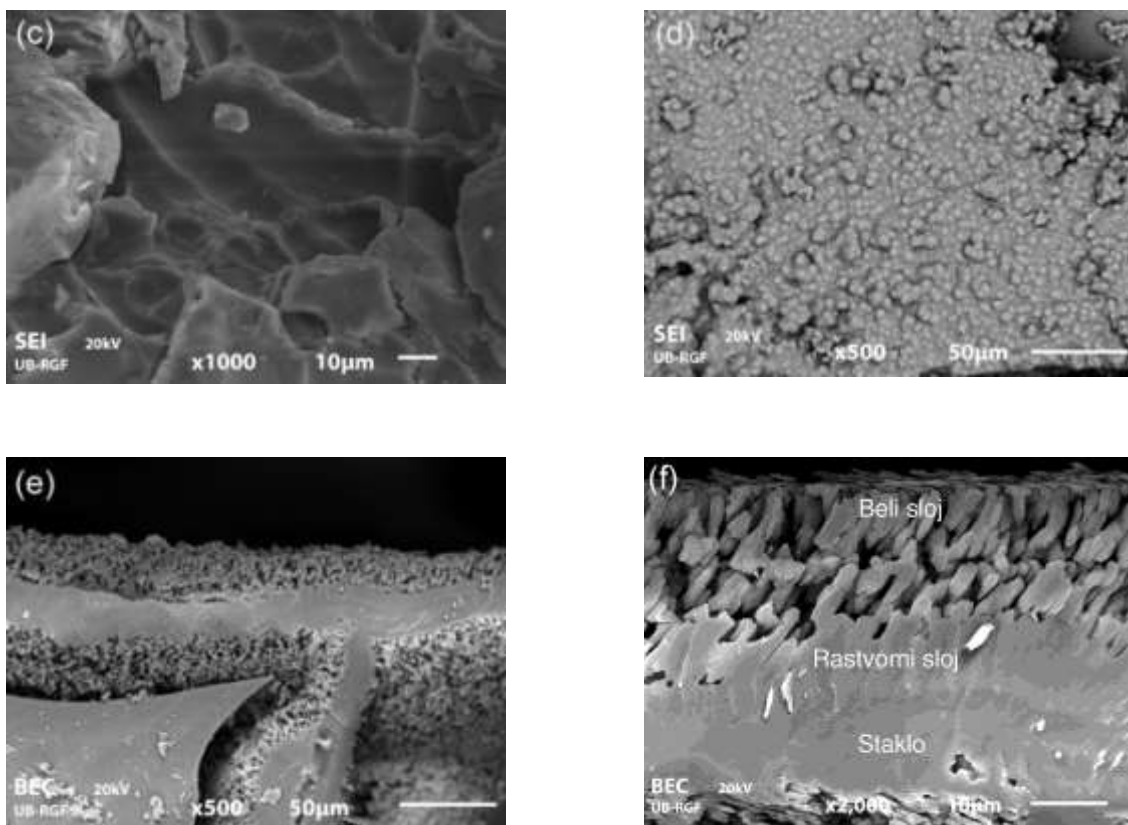


Sl. 35. a)-h) SEM fotografije (BEC i SEI modovi) površine kompaktnih uzoraka stakla posle rastvaranja u dejonizovanoj vodi na $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ u toku vremena: (a) početni uzorak stakla, (b) 5 h, (c) 24h, (d) 48 h, (e) 120 h, (f) 240 h, (g) 240 h (prelom) i (h) 240 h (prelom).

6.13 SEM analize kompaktnih uzoraka stakla rastvaranih u 2 % rastvoru limunske kiseline

Na slikama 36 a)-f) prikazane su mikrostrukture kompaktnih uzoraka posle rastvaranja u 2 % rastvoru limunske kiseline na temperaturama 15 i 30 °C u toku različitog vremena. Kao i pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi i ovde posle izvesnog vremena dolazi do formiranja tri sloja.

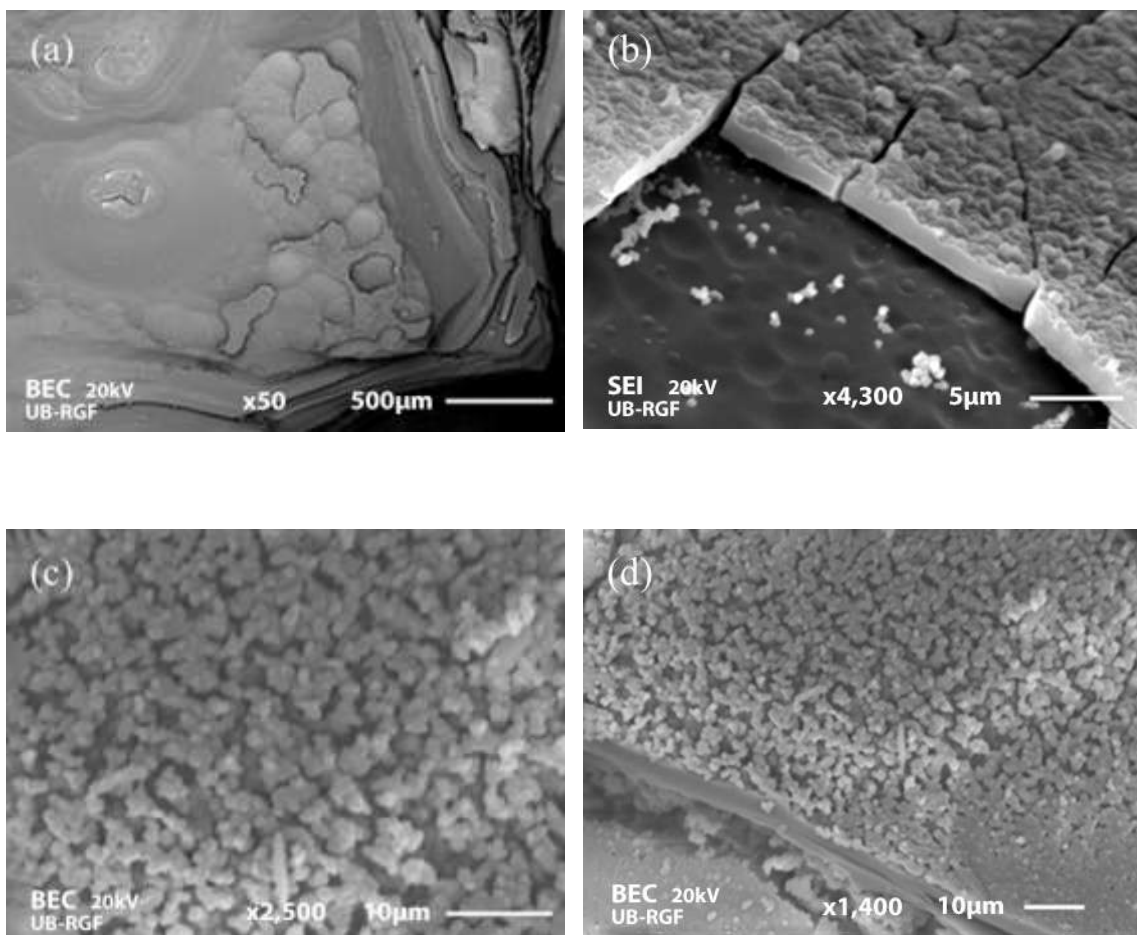




Sl. 36. a)-f) SEM fotografije (BEC i SEI modovi) površine kompaktnih uzoraka stakla posle rastvaranja u 2 % rastvoru limunske kiseline na određenim temperaturama i u toku vremena: (a) $T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0,5 h, (b) $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0,5 h, (c) $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h, (d) $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 96 h, (e) $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 96 h (prelom) i (f) $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ za 96 h (prelom).

6.14 SEM analize kompaktnih uzoraka stakla rastvaranih u SBF

Na slikama 37 a) - d) prikazane su mikrostrukture kompaktnih uzoraka posle rastvaranja u SBF na temperaturi 37 °C u toku različitog vremena.

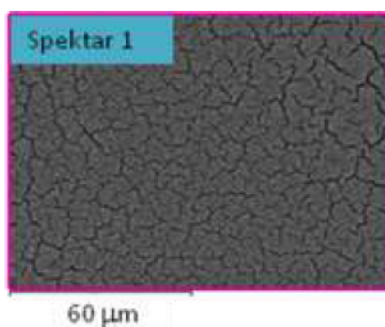


Sl. 37. a)-f) SEM fotografije (BEC i SEI modovi) površine kompaktnih uzoraka stakla rastvaranih u SBF na $T=37\text{ °C}$ u toku vremena: (a) 48 h, (b) 96 h, (c) 120 h i (d) 240 h.

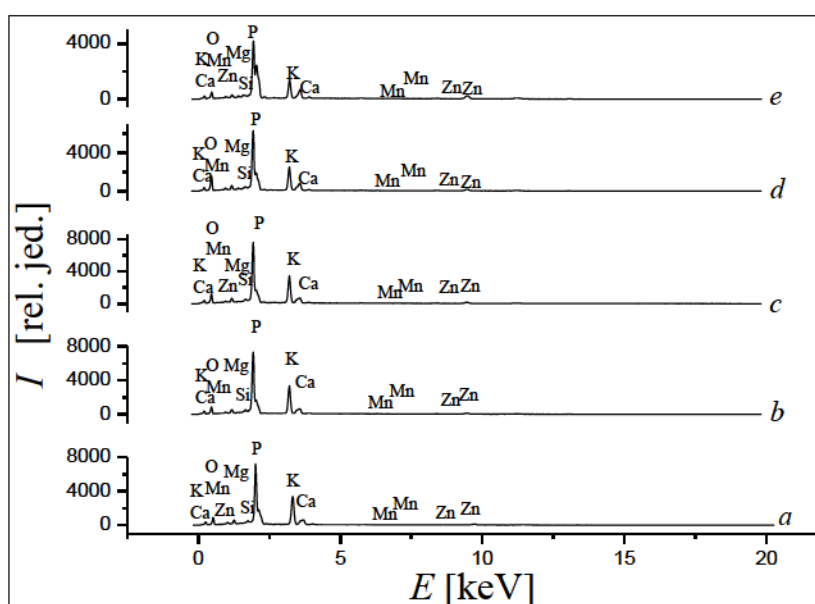
Prilikom rastvaranja stakla u SBF dolazi do formiranja tri sloja: "belog sloja", ispod koga je "rastvorni sloj", a ispod njega je sloj stakla.

6.15 EDS analize kompaktnih uzoraka

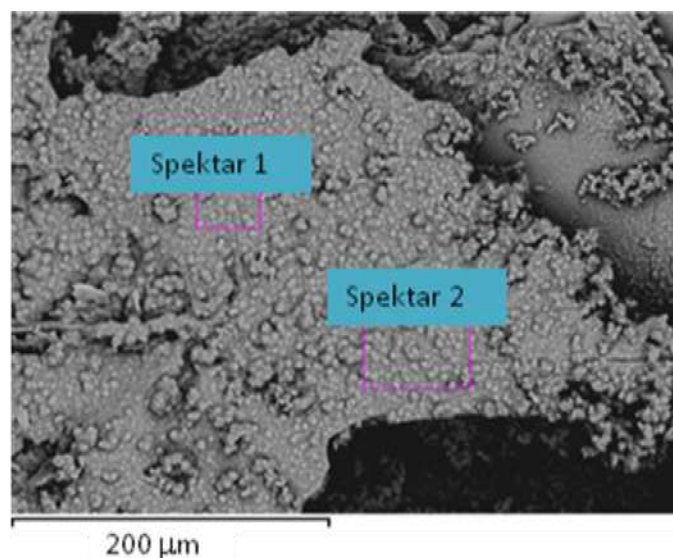
Na kompaktnim uzorcima posle rastvaranja u dejonizovanoj vodi, 2 % rastvoru limunske kiseline i SBF, istovremeno sa SEM analizama snimljeni su EDS spektri. Rezultati EDS analiza prikazani su na slikama: 38 i 39 za dejonizovanu vodu, 40 i 41 za 2 % rastvor limunske kiseline, 42 i 43 za SBF. Na svakom uzorku izabrana su najmanje dva položaja na kojima je urađena EDS analiza. Na slikama je prikazan po jedan izabrani spektar.



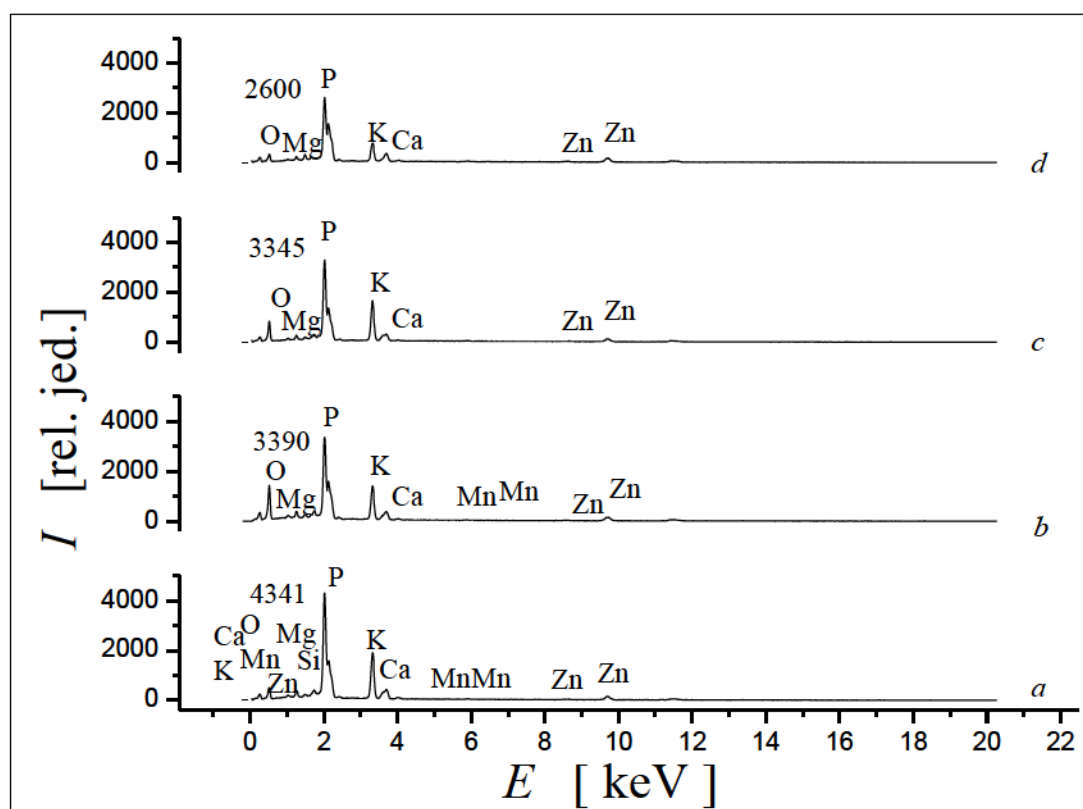
Sl. 38. SEM fotografija belog sloja na površini uzorka rastvaranog na $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ za vreme $t = 120\text{ h}$ u dejonizovanoj vodi i izabrana površina na kojoj je izvršena EDS analiza.



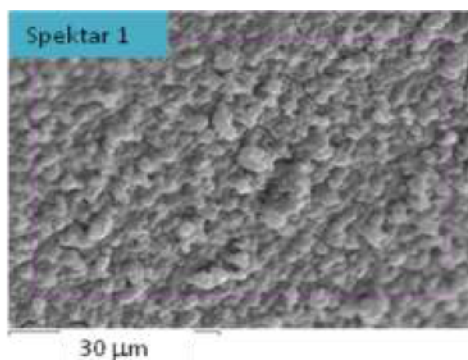
Sl. 39. EDS spektri površina: a) početni uzorak i uzorci rastvarani u dejonizovanoj vodi na $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ u toku vremena: b) 5, c) 24, d) 48 i e) 120 h.



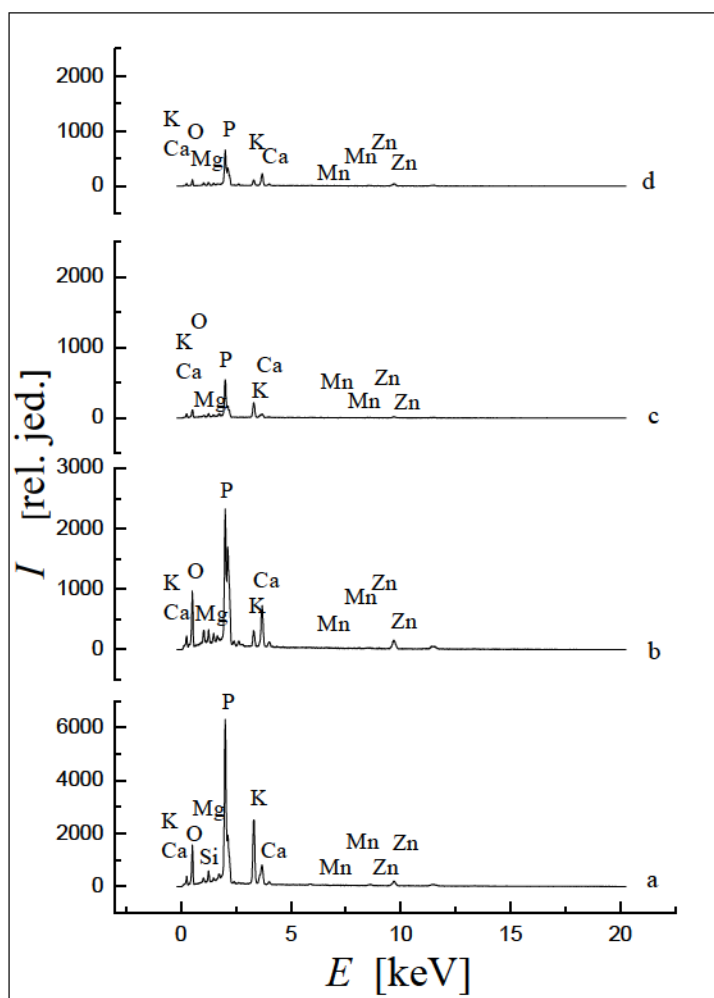
Sl. 40. SEM fotografija belog sloja na površini uzorka rastvaranog na $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ za vreme $t = 96\text{ h}$ u 2 % rastvoru limunske kiseline i izabrane površine na kojima su izvršene EDS analize.



Sl. 41. EDS spektri površina: a) početni uzorak i uzorci rastvarani u 2 % rastvoru limunske kiseline na $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ u toku vremena: b) 3, c) 20, i d) 96 h (spektar 1).



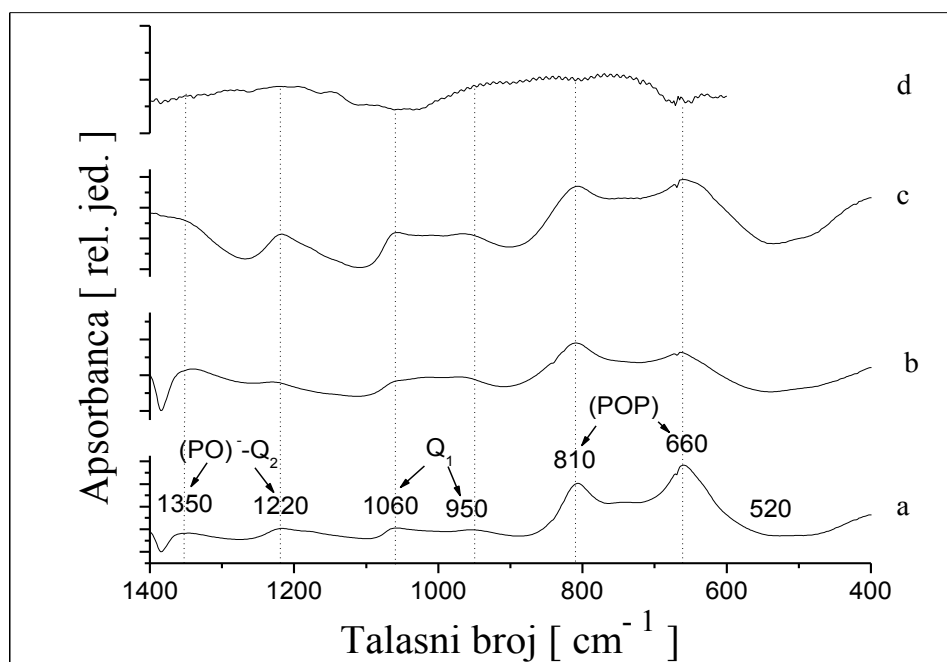
Sl. 42. SEM fotografija belog sloja na površini uzorka rastvaranog na $T=37\text{ }^{\circ}\text{C}$ za vreme $t = 240\text{ h}$ u SBF i izabrana površina na kojoj je izvršena EDS analiza.



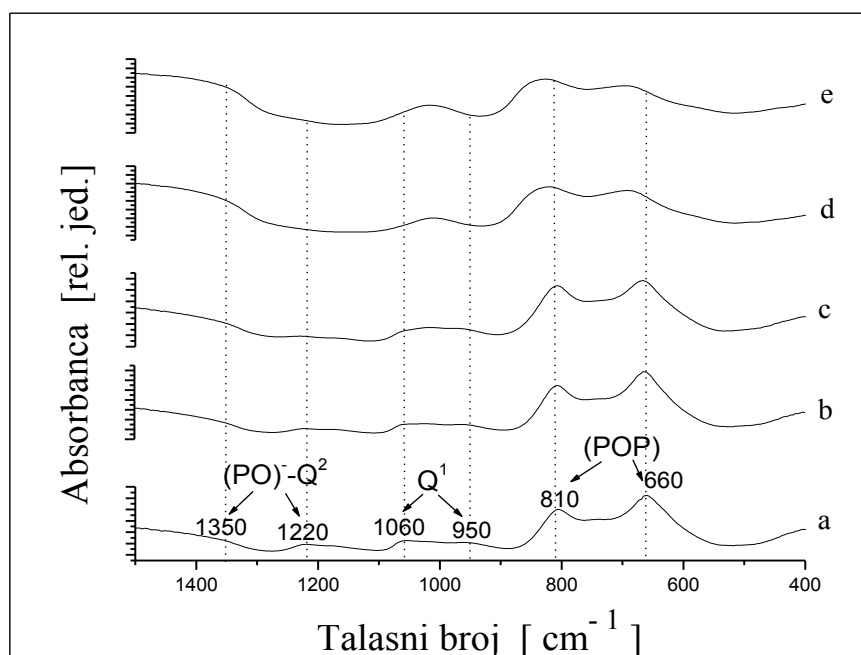
Sl. 43. EDS spektri površina: a) početni uzorak i uzorci rastvarani u SBF na $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ u toku vremena: b) 48, c) 120 i d) 240 h.

6.16 FTIR analize uzoraka

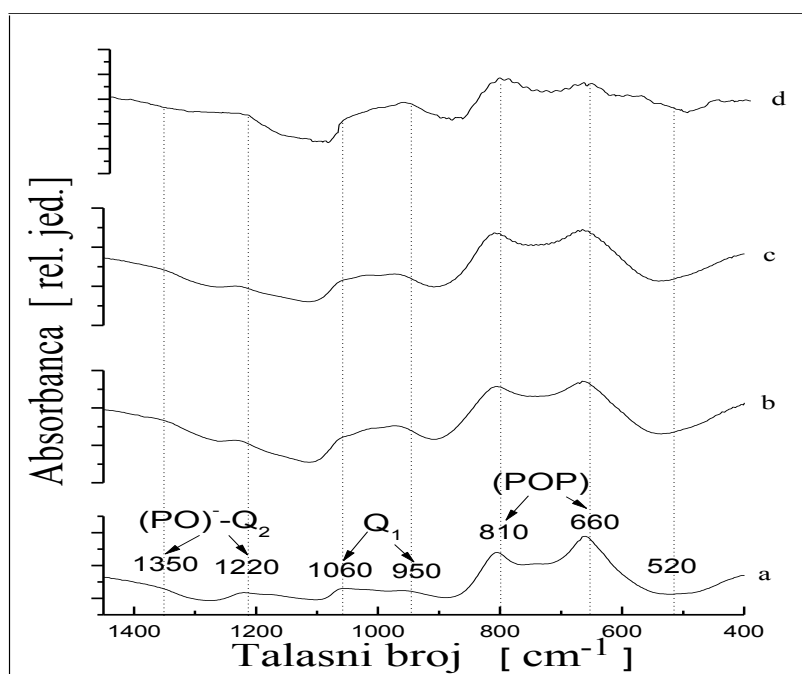
Kompaktni uzorci posle rastvaranja korišćeni su i za FTIR analize. Na uzorcima koji su korišćeni za FTIR analize najpre je mehanički skinut površinski sloj na kome je zatim izvršena analiza. Na slikama 44-46 prikazani su rezultati FTIR analiza uzoraka rastvaranih u dejonizovanoj vodi, 2 % rastvoru limunske kiseline i SBF.



Sl. 44. FTIR spektri: a) početnog stakla i uzoraka rastvaranih u dejonizovanoj vodi na $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ u toku vremena: b) 42, c) 120 i d) 240 h.



Sl. 45. FTIR spektri: a) početnog stakla i uzoraka rastvaranih u 2 % rastvoru limunske kiseline na $T= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ u toku vremena: b)3, c) 20, d) 72 i e) 96 h.



Sl. 46. FTIR spektri: a) početnog stakla i uzoraka rastvaranih u SBF na $T= 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ u toku vremena: b) 48, c) 96 i d) 120 h.

7. OBRADA REZULTATA I DISKUSIJA

7.1 Analiza hemijskog sastava

Rezultati analize hemijskog sastava prikazani u tabeli 4, pokazuju da ispitivano staklo pripada grupi polifosfatnih stakala. Ova grupa stakala sastoji se od fosfatnih lanaca koji sadrže Q^2 tetraedre sa dva vezujuća atoma kiseonika i Q^1 tetraedre na krajevima lanaca sa jednim vezujućim kiseonikom. Da bi se odredila struktura ispitivano staklo može se posmatrati kao staklo binarnog sastava: $z\text{Me}_{2\nu}\text{O}\cdot(1-z)\text{NFO}$, gde su Me oksidi modifikatora mreže, ν je valenca atoma Me, NFO su oksidi graditelja mreže i z je molski udeo oksida modifikatora u staklu. U ovom slučaju: $[\text{Me}_{2\nu}\text{O}] = [\text{M}_2\text{O}] + [\text{MO}] = [\text{K}_2\text{O}] + [\text{CaO}] + [\text{MgO}] + [\text{ZnO}] + [\text{MnO}]$ i $[\text{NFO}] = [\text{P}_2\text{O}_5] + [\text{SiO}_2]$. Na osnovu rezultata iz tabele 4, binarni sastav ovog stakla je $0,515 \text{Me}_{2\nu}\text{O}\cdot 0,485\text{NFO}$. Koristeći jednačine (9) i (10) za polifosfatna stakla sa molskim udelima u oblasti $0,5 < z < 0,67$, udeli tetraedara Q^1 i Q^2 u ovom staklu su: $y(Q^1)=0,062$ i $y(Q^2)=0,938$. Prosečna dužina fosfatnih lanaca dobija se iz odnosa [44]:

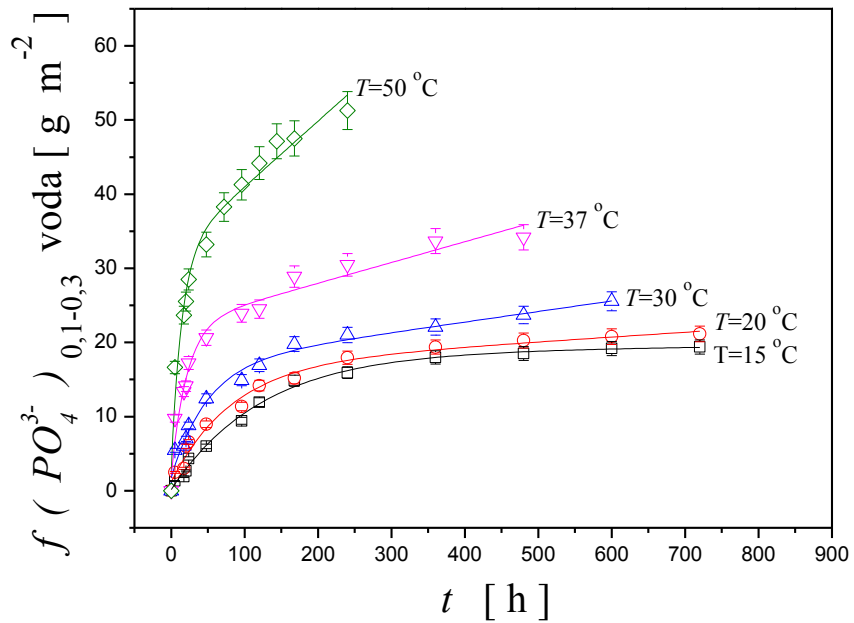
$$L_{\text{av}} = 2(1-z)/(2z-1) = 32,3 \quad (49)$$

Na osnovu dobijenih vrednosti može se zaključiti da ovo staklo ima strukturu koja se sastoji od fosfatnih lanaca koji sadrže približno 32 tetraedra, od kojih 30 ima dva vezujuća kiseonika i po dva tetraedra na krajevima lanaca koji poseduju po jedan vezujući kiseonik. Joni modifikatori su smešteni u šupljinama između izprepletanih fosfatnih lanaca.

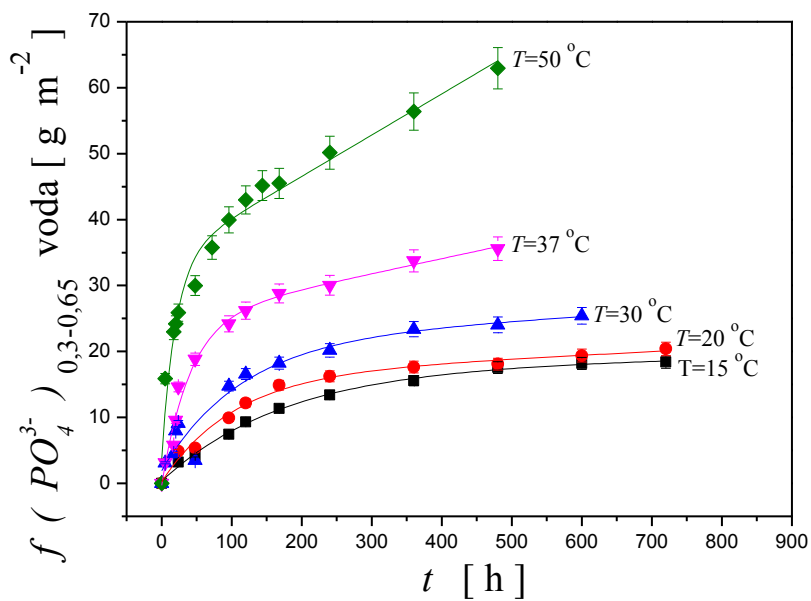
7.2 Uticaj temperature na rastvaranje stakla u dejonizovanoj vodi

U cilju sagledavanja uticaja temperature na osnovu rezultata iz poglavlja 6.3, radi daljih analiza, na slikama 47-52 prikazane su uporedne vremenske zavisnosti normalizovanih koncentracija katjona i anjona na određenim temperaturama pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi, za oba uzorka. Uočava se da se sa povećanjem temperature "početna" faza skraćuje. Nagibi linearnih delova krivih se povećavaju sa povećanjem temperature, odnosno brzina otpuštanja određenog jona u "početnoj" fazi raste sa povećanjem temperature. Širina "prelazne" faze se smanjuje sa povećanjem temperature. I u ovoj fazi rastvaranja brzina otpuštanja jona raste sa porastom temperature. "Krajnja" faza se širi sa povećanjem temperature, a nagibi linearnih delova krivih su sve veći što ukazuje da brzina otpuštanja jona raste sa povećanjem temperature.

Trend brzine otpuštanja određenog jona je sličan za oba uzorka.

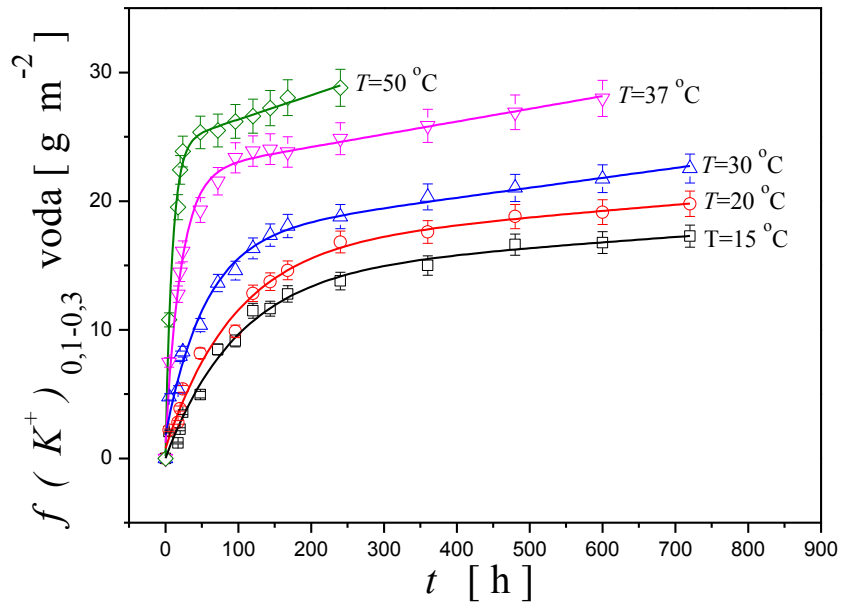


a)

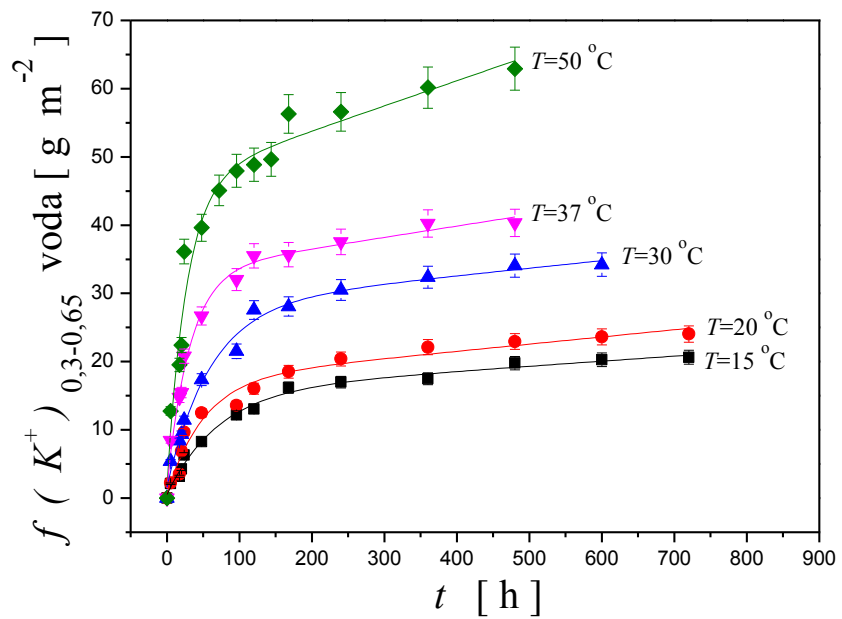


b)

Sl. 47. Vremenska zavisnost normalizovane koncentracije anjona PO_4^{3-} , $f(PO_4^{3-})$, za uzorke granulacija: a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm, rastvarane u dejonizovanoj vodi na $T=15, 20, 30, 37$ i 50 °C.

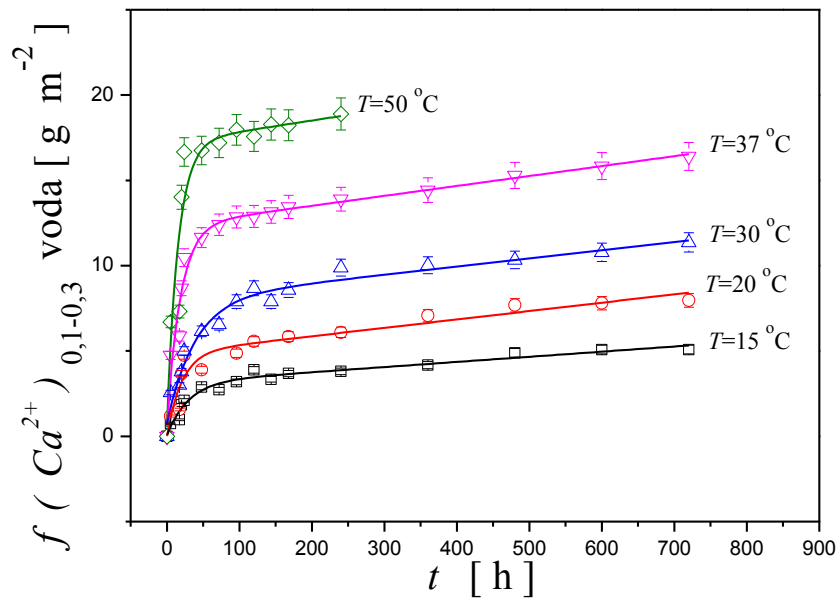


a)

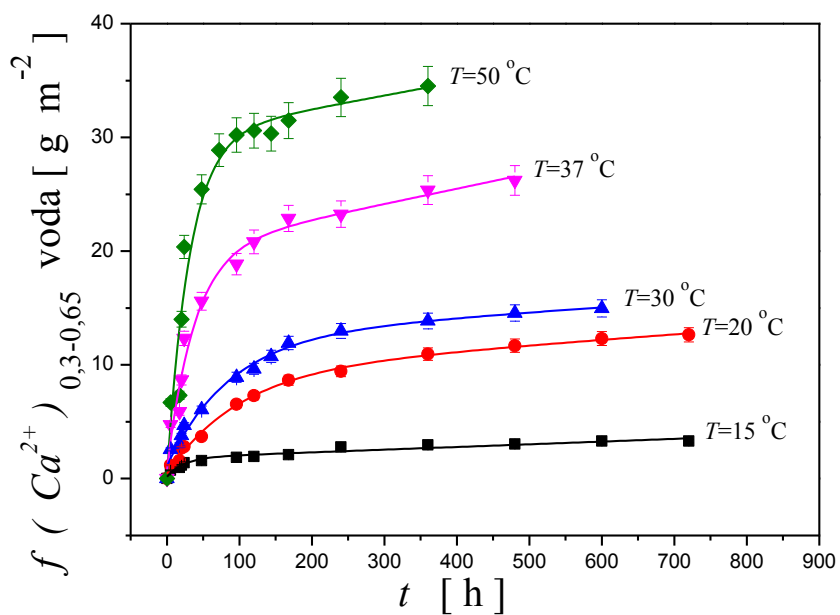


b)

Sl. 48. Vremenska zavisnost normalizovane koncentracije katjona K^+ , $f(K^+)$, za uzorke granulacija: a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm rastvarane u dejonizovanoj vodi na $T=15, 20, 30, 37 \text{ i } 50 \text{ }^\circ\text{C}$.

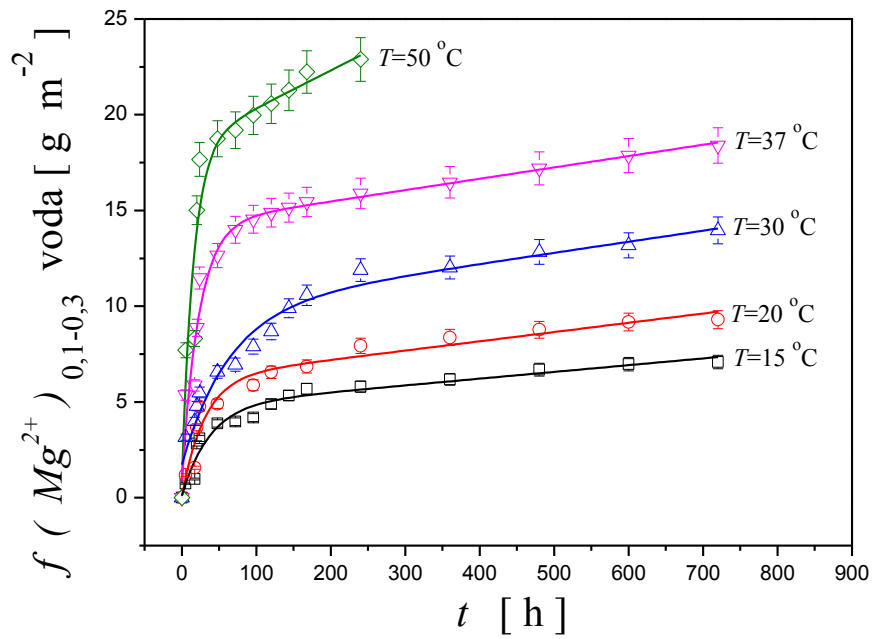


a)

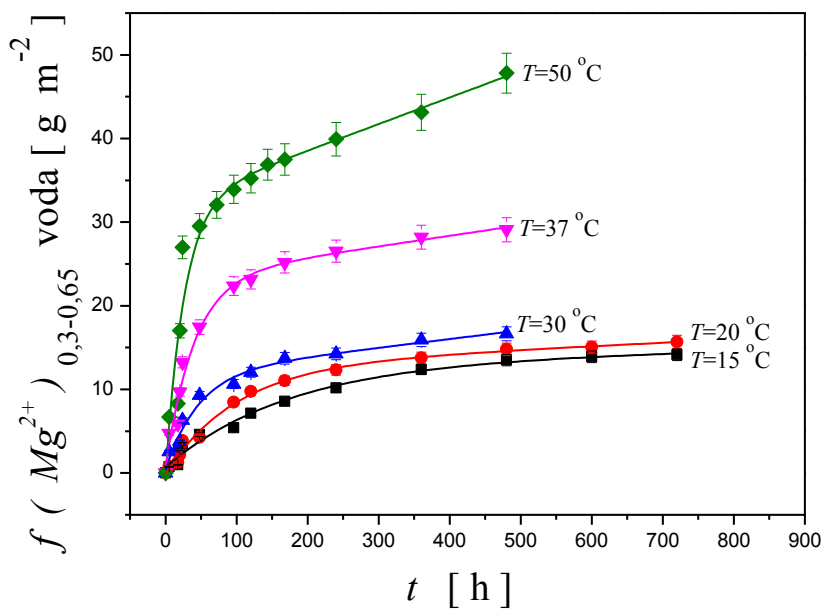


b)

Sl.49. Vremenska zavisnost normalizovane koncentracije katjona Ca^{2+} , $f(Ca^{2+})$, za uzorke granulacija: a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm rastvarane u dejonizovanoj vodi na $T=15, 20, 30, 37$ i $50\ ^\circ C$.

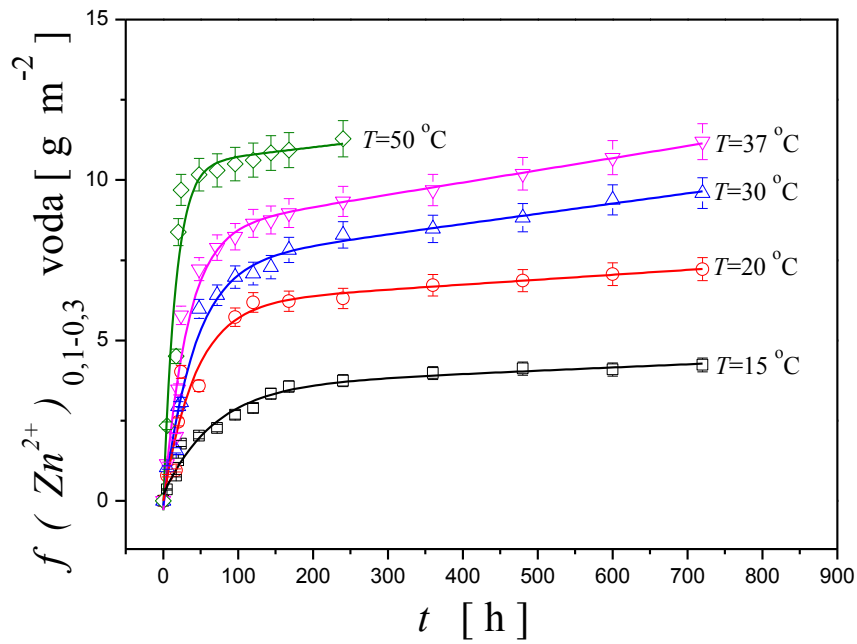


a)

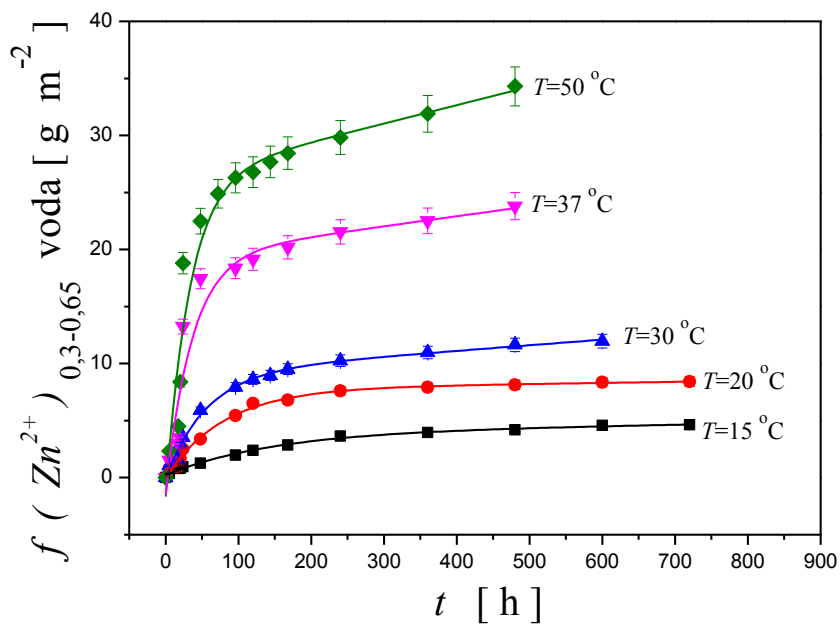


b)

Sl.50. Vremenska zavisnost normalizovane koncentracije katjona Mg^{2+} , $f(Mg^{2+})$, za uzorke granulacija: a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm rastvarane u dejonizovanoj vodi na $T=15, 20, 30, 37$ i $50\ ^\circ C$.

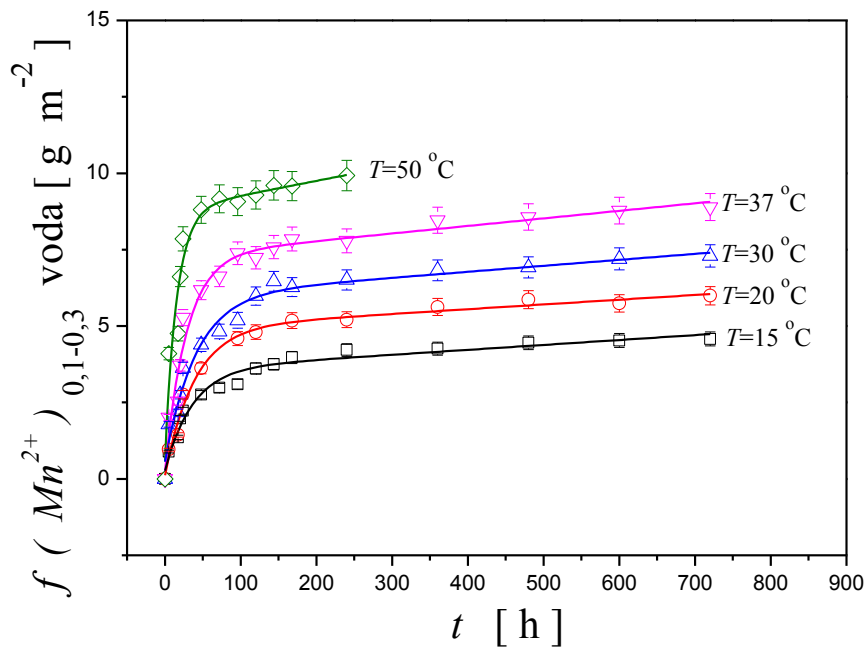


a)

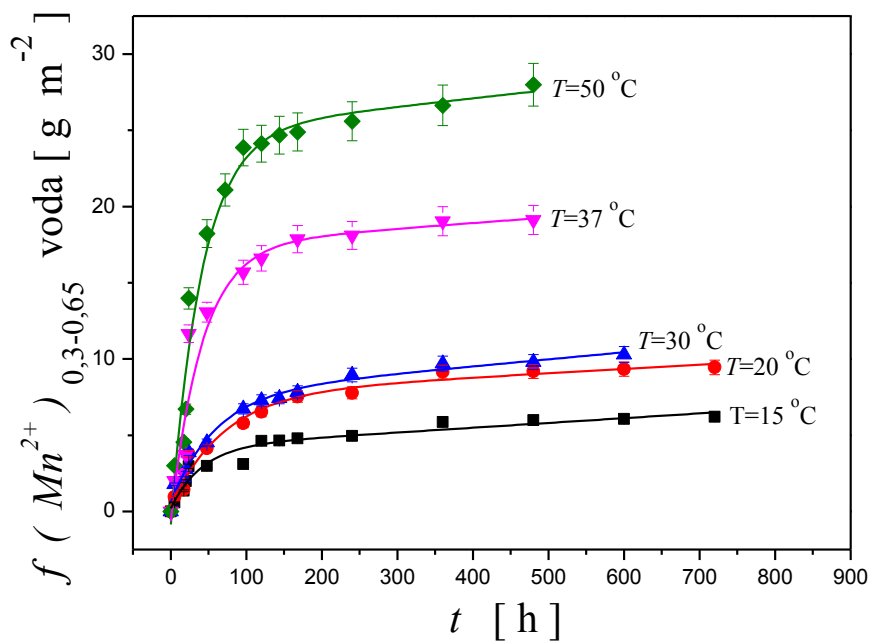


b)

Sl.51. Vremenska zavisnost normalizovane koncentracije katjona Zn^{2+} , $f(Zn^{2+})$, za uzorke granulacija: a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm rastvarane u dejonizovanoj vodi na $T=15, 20, 30, 37$ i 50 °C.



a)



b)

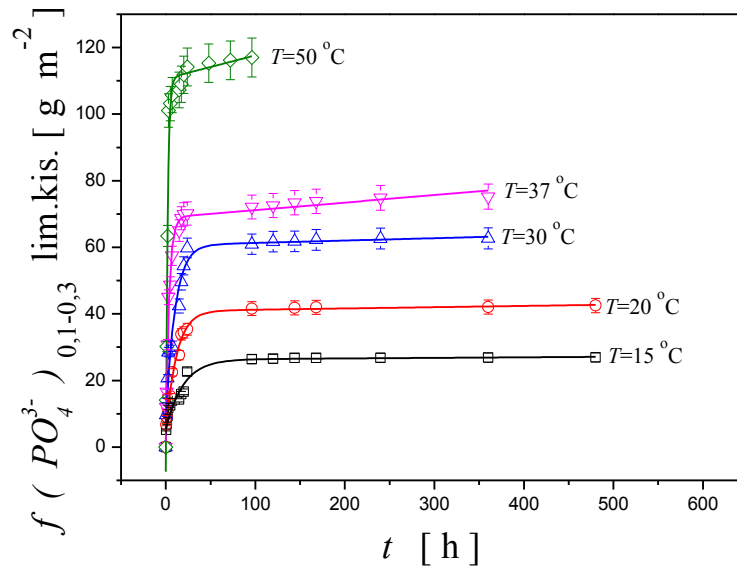
Sl.52. Vremenska zavisnost normalizovane koncentracije katjona Mn^{2+} , $f(Mn^{2+})$, za uzorke granulacija: a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm rastvarane u dejonizovanoj vodi na $T=15, 20, 30, 37$ i 50 °C.

7.3 Uticaj temperature na rastvaranje stakla u 2 % rastvoru limunske kiseline

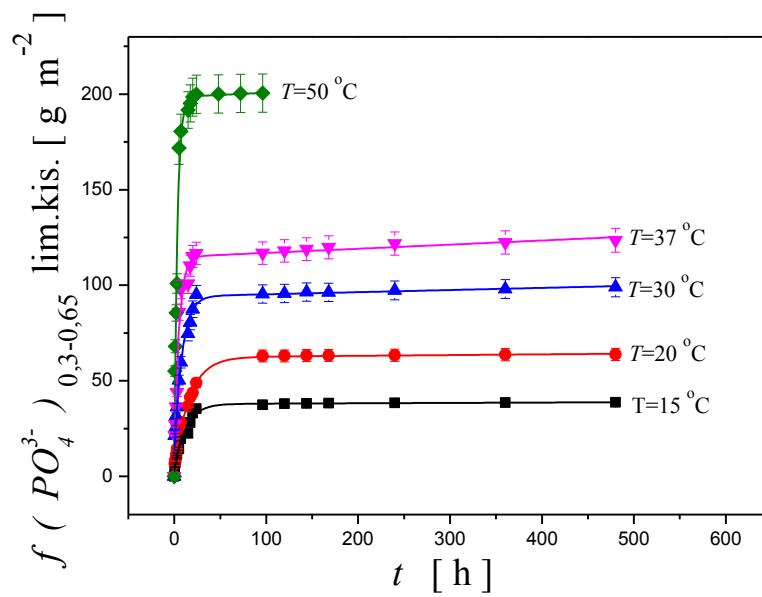
U cilju sagledavanja uticaja temperature na osnovu rezultata iz poglavlja 6.7, radi daljih analiza, na slikama 53-58 prikazane su uporedne vremenske zavisnosti normalizovanih koncentracija katjona i anjona na određenim temperaturama pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline, za oba uzorka. Uočene promene imaju isti trend kao i pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi. Sa povećanjem temperature početna faza se skraćuje. Nagibi linearnih delova krivih se povećavaju sa povećanjem temperature, usled bržeg prelaska jona u rastvor, odnosno brzina otpuštanja određenog jona u "početnoj" fazi raste sa povećanjem temperature. Ovo potvrđuju i gradijenti pH vrednosti rastvora (slike 31 i 32). Širina "prelazne" faze se smanjuje sa povećanjem temperature. I u ovoj fazi rastvaranja brzina otpuštanja jona raste sa porastom temperature. "Krajnja" faza se širi sa povećanjem temperature, a nagibi linearnih delova krivih su sve veći što ukazuje da brzina otpuštanja jona raste sa povećanjem temperature.

Trend brzine otpuštanja određenog jona je sličan za oba uzorka. Uočena su i manja odstupanja, kod granulacije 0,3-0,65 mm krive $f(K^+)-t$ i $f(Mg^{2+})-t$ na 50 °C imaju značajno veći nagib u "početnoj" fazi u odnosu na krive za niže temperature što nije slučaj za iste krive za granulaciju 0,1-0,3 mm. Moguće je da prilikom pripreme i čuvanja uzoraka stakla, vlaga iz vazduha dospe u površinski sloj stakla, tako da prilikom kontakta sa rastvaračem dođe do trenutnog otpuštanja jona.

Poređenjem krivih za isti jon u dejonizovanoj vodi i 2 % rastvoru limunske kiseline, može se uočiti da su brzine otpuštanja jona značajno veće u rastvoru limunske kiseline na svi temperaturama.

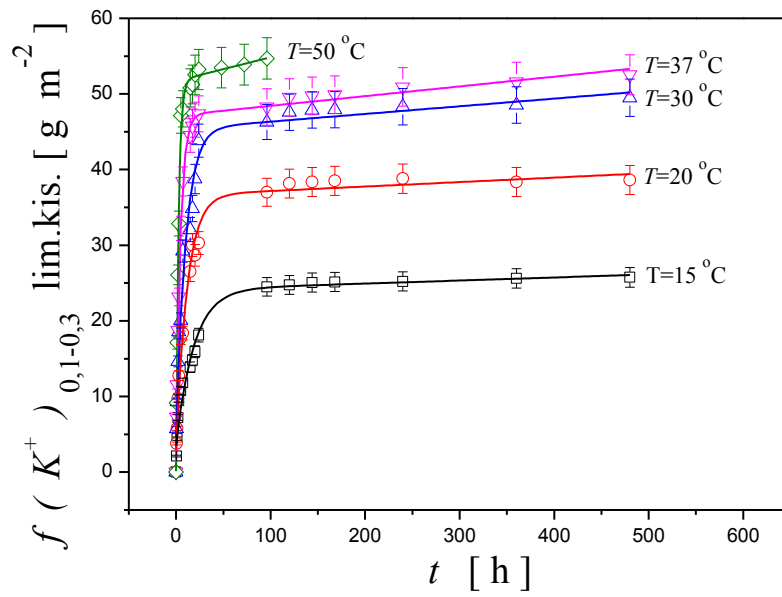


a)

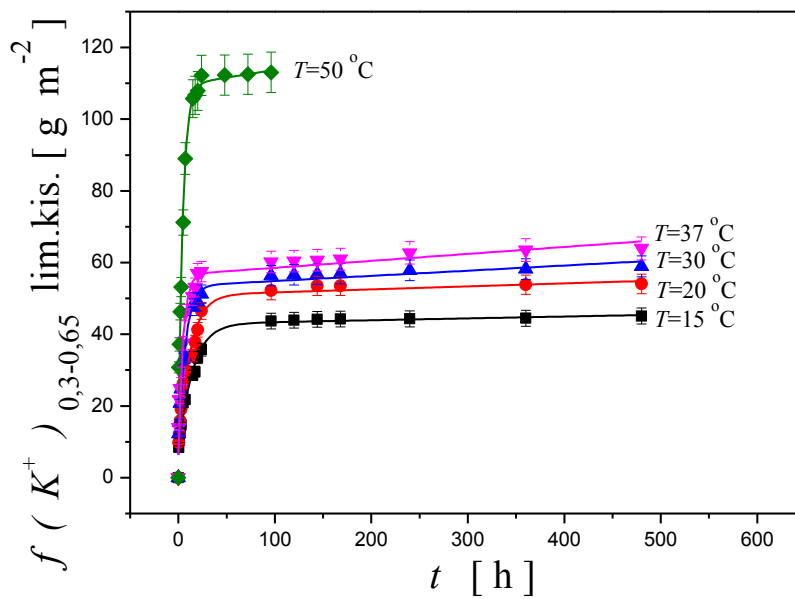


b)

Sl.53. Vremenska zavisnost normalizovane koncentracije anjona PO_4^{3-} , $f(PO_4^{3-})$, za uzorke granulacija: a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm, rastvarane u 2 % rastvoru limunske kiseline na $T=15, 20, 30, 37$ i 50 °C.

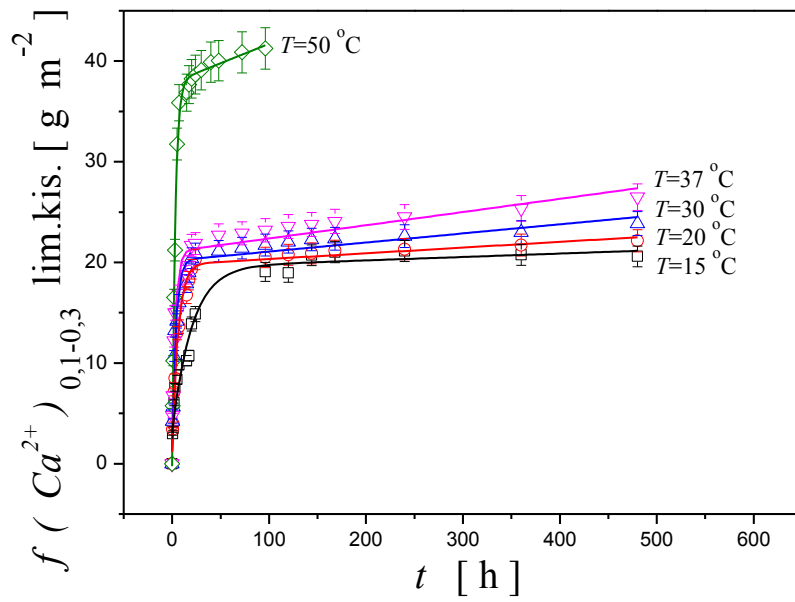


a)

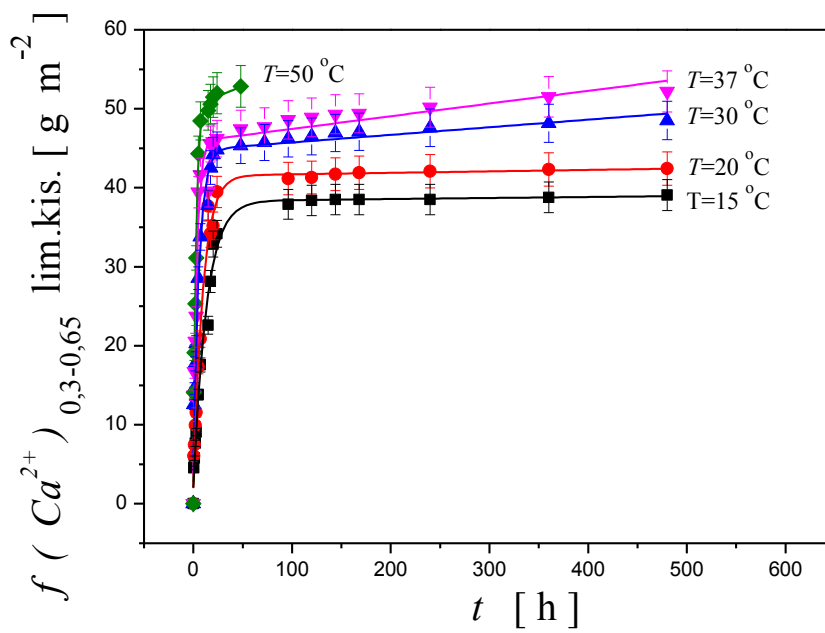


b)

Sl.54. Vremenska zavisnost normalizovane koncentracije katjona K^+ , $f(K^+)$, za uzorke granulacija: a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm rastvarane u 2 % rastvoru limunske kiseline na $T=15, 20, 30, 37$ i 50°C .

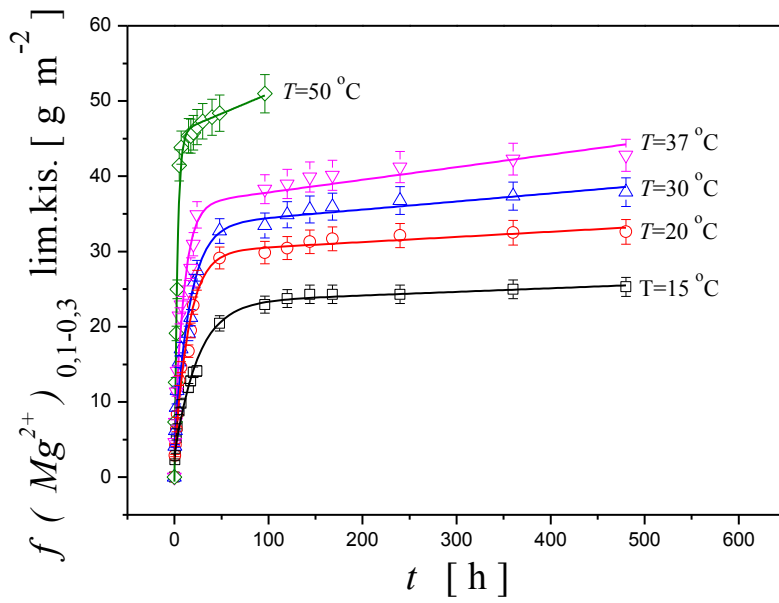


a)

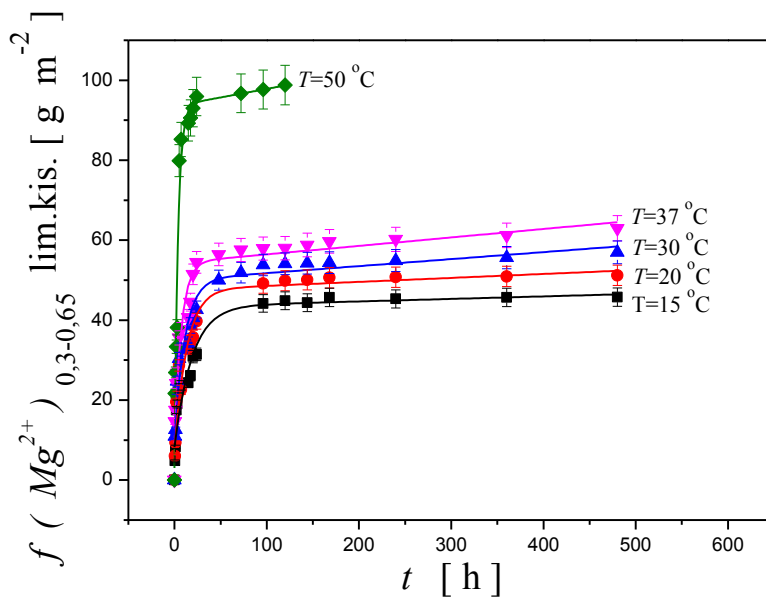


b)

Sl.55. Vremenska zavisnost normalizovane koncentracije katjona Ca^{2+} , $f(Ca^{2+})$, za uzorke granulacija: a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm rastvarane u 2 % rastvoru limunske kiseline na $T=15, 20, 30, 37$ i 50 °C.

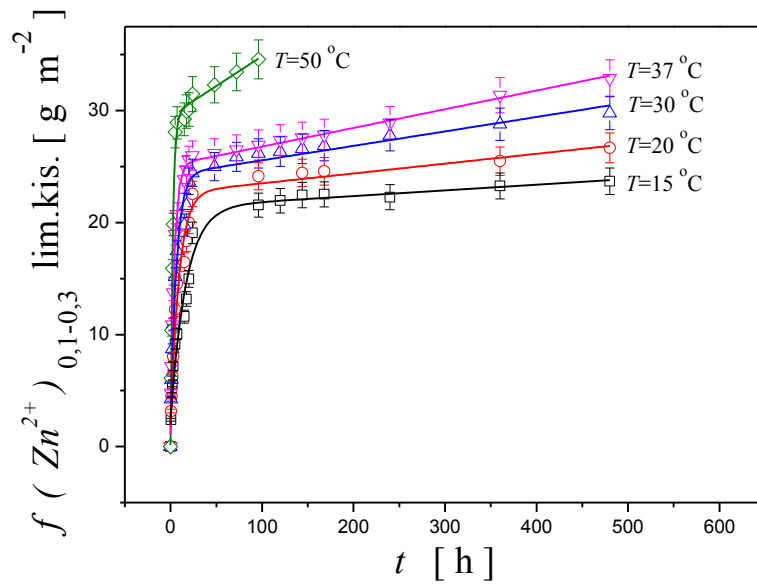


a)

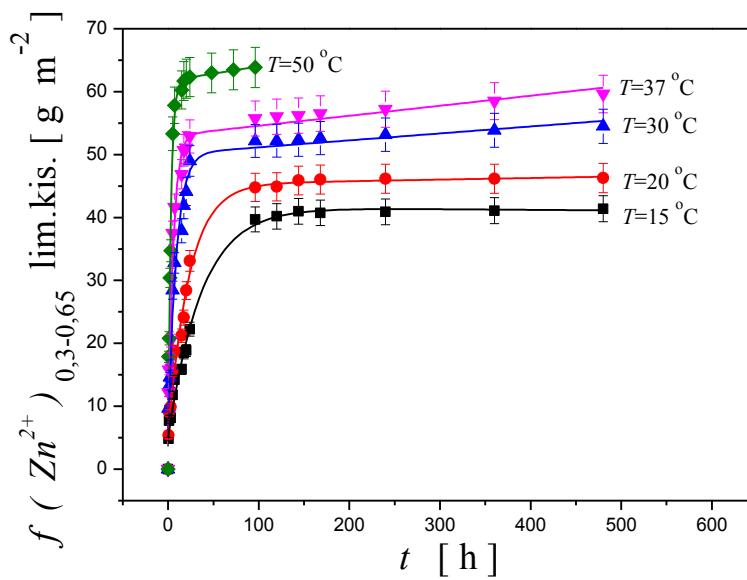


b)

Sl.56. Vremenska zavisnost normalizovane koncentracije katjona Mg^{2+} , $f(Mg^{2+})$, za uzorke granulacija: a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm rastvarane u 2 % rastvoru limunske kiseline na $T=15, 20, 30, 37 \text{ i } 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

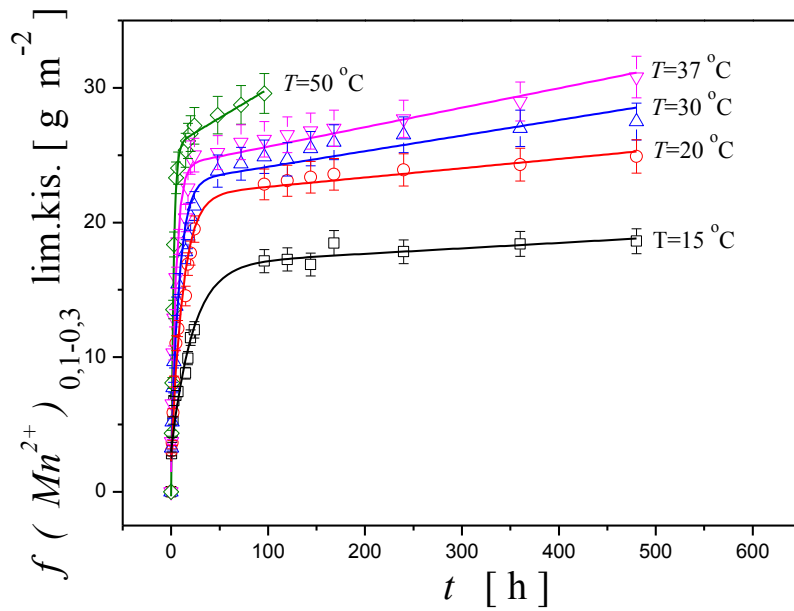


a)

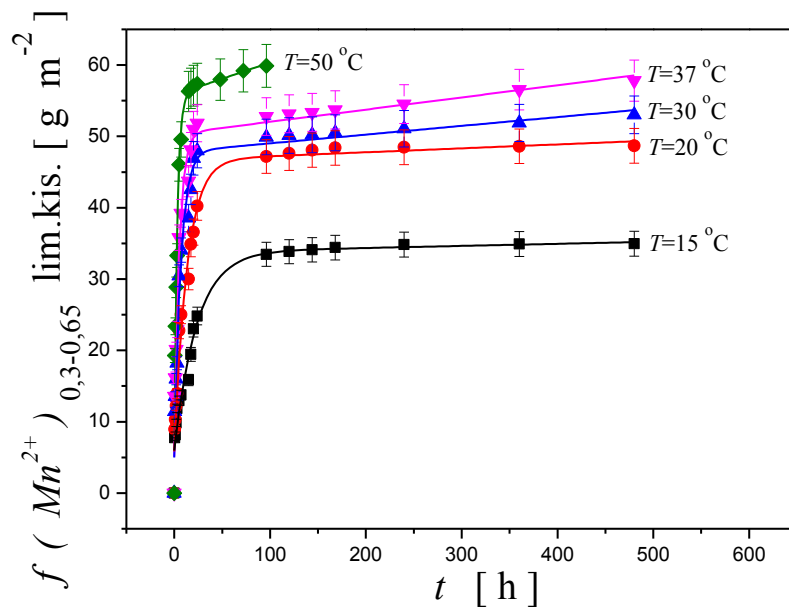


b)

Sl.57. Vremenska zavisnost normalizovane koncentracije katjona Zn^{2+} , $f(\text{Zn}^{2+})$, za uzorke granulacija: a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm rastvarane u 2 % rastvoru limunske kiseline na $T=15, 20, 30, 37$ i 50 °C.



a)



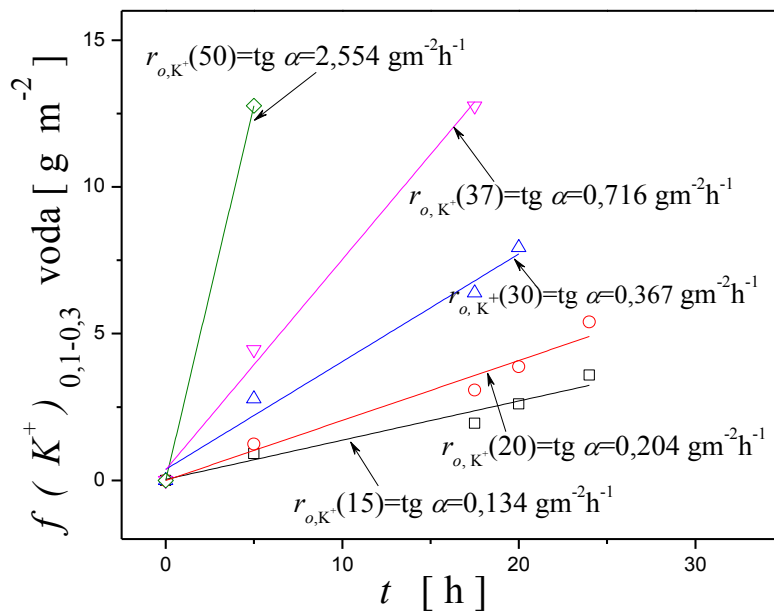
b)

Sl.58. Vremenska zavisnost normalizovane koncentracije katjona Mn^{2+} , $f(Mn^{2+})$, za uzorke granulacija: a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm rastvarane u 2 % rastvoru limunske kiseline na $T=15, 20, 30, 37$ i 50 °C.

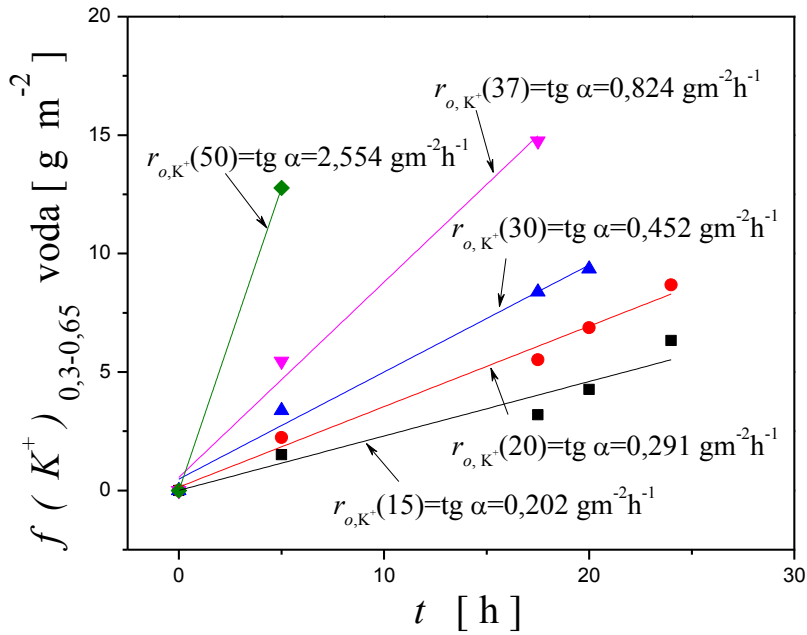
7.4 Analiza "početne" faze rastvaranja stakla

7.4.1 Određivanje početnih brzina gubitaka mase i otpuštanja jona u dejonizovanoj vodi

Početna brzina rastvaranja je osnovna karakteristika rastvaranja stakla i ona se određuje iz nagiba linearnog dela krivih $f(m)-t$ i $f(i)-t$. Na osnovu rezultata iz potpoglavlja 6.6. određena su vremena do kojih su promene $f(i)$ linearne sa vremenom. Na slici 59 prikazano je određivanje početnih brzina otpuštanja jona na primeru katjona K^+ (r_{o,K^+}) za oba uzorka. Na isti način određene su početne brzine gubitka mase. Dobijeni rezultati prikazani su u tabelama 5 i 6.



a)



Sl. 59. Određivanje početnih brzina otpuštanja katjona K^+ u dejonizovanoj vodi za uzorke granulacija: a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm.

Tabela 5. Početne brzine gubitka mase i otpuštanja jona za granulaciju uzorka 0,1-0,3 mm u dejonizovanoj vodi.

T [°C]	$r_o [g m^{-2} h^{-1}]$						
	Granulacija 0,1-0,3 mm						
	$r_{o,m}$	$r_{o,PO_4^{3-}}$	r_{o,K^+}	$r_{o,Ca^{2+}}$	$r_{o,Mg^{2+}}$	$r_{o,Zn^{2+}}$	$r_{o,Mn^{2+}}$
15	0,16	0,18	0,13	0,082	0,13	0,069	0,090
20	0,29	0,27	0,20	0,14	0,18	0,094	0,11
30	0,30	0,28	0,37	0,19	0,23	0,12	0,13
37	0,48	0,58	0,72	0,34	0,34	0,17	0,16
50	0,72	0,71	2,55	1,34	1,54	0,47	0,82

Tabela 6. Početne brzine gubitka mase i otpuštanja jona za granulaciju uzorka 0,3-0,65 mm u dejonizovanoj vodi.

T [°C]	r_o [g m ⁻² h ⁻¹]						
	Granulacija 0,3-0,65 mm						
	$r_{o,m}$	$r_{o,PO_4^{3-}}$	r_{o,K^+}	$r_{o,Ca^{2+}}$	$r_{o,Mg^{2+}}$	$r_{o,Zn^{2+}}$	$r_{o,Mn^{2+}}$
15	0,15	0,14	0,20	0,076	0,14	0,063	0,067
20	0,27	0,21	0,29	0,11	0,16	0,080	0,092
30	0,29	0,22	0,45	0,18	0,19	0,11	0,12
37	0,44	0,44	0,82	0,32	0,34	0,17	0,17
50	0,71	0,70	2,55	1,34	1,34	0,57	0,67

Greška određivanja početnih brzina je 10 %.

Pri kraćim vremenima rastvaranja dominantan je proces difuzije katjona, odnosno njihovo otpuštanje iz staklene matrice [98]. Katjoni jednovalentnih elemenata skoro trenutno prelaze u rastvor. Promena koncentracije PO_4^{3-} jona u rastvoru rezultat je hidrolize staklene mreže, koja je sporiji proces u odnosu na difuziju katjona.

Brzine gubitka mase i otpuštanja jona se značajno povećavaju sa povišenjem temperature od 15 do 50 °C. Sa porastom temperature od 15 do 50 °C, početne brzine gubitka mase i otpuštanja PO_4^{3-} jona povećaju se za oko 4,5 puta za oba uzorka. Brzina otpuštanja K^+ jona u "početnoj" fazi rastvaranja značajno raste sa povećanjem temperature od 15 do 50 °C, oko 8,5 za uzorak granulacije 0,1-0,3 mm i preko 12 puta za uzorak granulacije 0,3-0,65 mm. Početne brzine otpuštanja Zn^{2+} , Mn^{2+} i Mg^{2+} jona za uzorak granulacije 0,1-0,3 mm se povećaju 7-11 puta, dok kod uzorka granulacije 0,3-0,65 mm imaju sličan trend porasta sa porastom temperature (povećaju se za oko 10 puta). Najveći uticaj temperature na početnu brzinu otpuštanja može se uočiti kod Ca^{2+} jona, čija se brzina otpuštanja sa porastom temperature poveća oko 16 puta za oba uzorka. Jačina polja Ca^{2+} i Mg^{2+} jona, i u fosfatnim staklima, je veća od jačine polja jednovalentnih katjona, te se zbog toga Ca^{2+} i Mg^{2+} joni teže otpuštaju iz stakla. Rezultati pokazuju da se sa povećanjem temperature značajno smanjuje širina "početne" faze u kojoj je dominantan proces difuzije.

Radi lakšeg uočavanja uticaja granulacije na početne brzine gubitka mase i otpuštanja jona u dejonizovanoj vodi, dat je uporedni prikaz (tabela 7) vrednosti r_o .

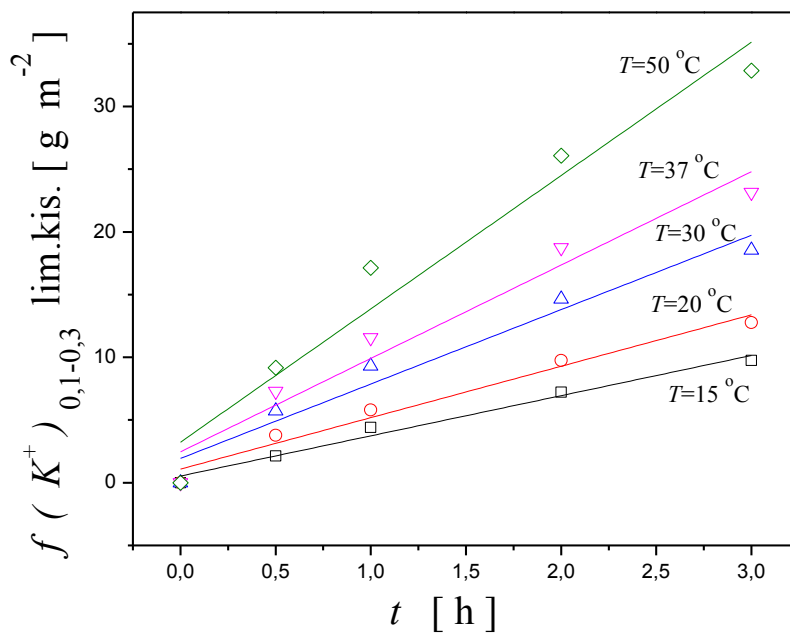
Tabela 7. Poređenje početnih brzina gubitka mase i otpuštanja jona u dejonizovanoj vodi.

Početna brzina [gm ⁻² h ⁻¹]	Granulacija [mm]	Temperatura [°C]				
		15	20	30	37	50
$r_{o,m}$	0,1-0,3	0,16	0,29	0,29	0,48	0,72
	0,3-0,65	0,15	0,27	0,29	0,44	0,71
$r_{o,PO_4^{3-}}$	0,1-0,3	0,18	0,27	0,28	0,58	0,71
	0,3-0,65	0,14	0,21	0,22	0,44	0,70
r_{o,K^+}	0,1-0,3	0,13	0,20	0,37	0,72	2,55
	0,3-0,65	0,20	0,29	0,45	0,82	2,55
$r_{o,Ca^{2+}}$	0,1-0,3	0,082	0,14	0,19	0,34	1,34
	0,3-0,65	0,076	0,11	0,18	0,32	1,34
$r_{o,Mg^{2+}}$	0,1-0,3	0,13	0,18	0,23	0,34	1,54
	0,3-0,65	0,14	0,16	0,19	0,34	1,34
$r_{o,Zn^{2+}}$	0,1-0,3	0,069	0,094	0,12	0,17	0,47
	0,3-0,65	0,063	0,080	0,11	0,17	0,57
$r_{o,Mn^{2+}}$	0,1-0,3	0,090	0,11	0,13	0,16	0,82
	0,3-0,65	0,067	0,092	0,12	0,17	0,67

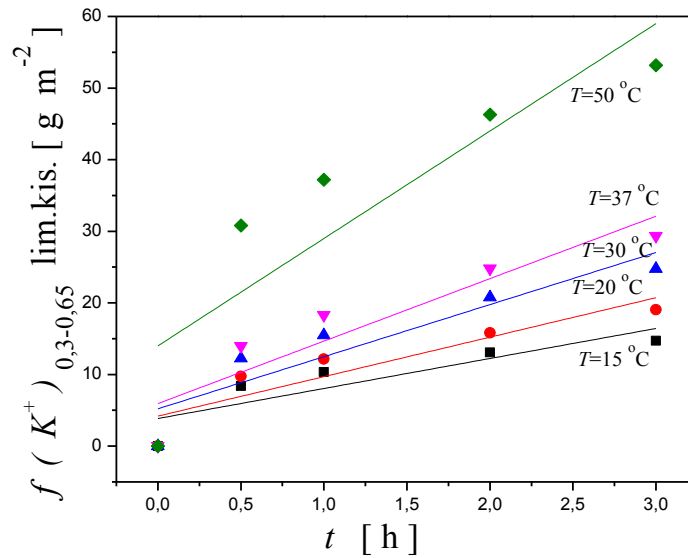
Analizom rezultata prikazanih u tabeli 7 može se uočiti da granulacija kod ispitivanih uzoraka ima veoma mali uticaj na početnu brzinu otpuštanja jona.

7.4.2 Određivanje početnih brzina gubitka mase i otpuštanja jona u 2 % rastvoru limunske kiseline

Početne brzine gubitka mase i otpuštanja jona, pri tretiranju stakla u 2 % rastvoru limunske kiseline, za oba uzorka, određene su na isti način kao i početne brzine u potpoglavlju 7.4.1, a na osnovu rezultata prikazanih u potpoglavlju 6.7. Na slici 60 prikazano je određivanje početnih brzina otpuštanja ($r_{o,i}$) na primeru katjona K^+ za oba uzorka. Isti način određivanja početnih brzina primenjen je i za masu i za ostale jone. Dobijeni rezultati prikazani su u tabelama 8 i 9.



a)



b)

Sl. 60. Određivanje početnih brzina otpuštanja katjona K^+ u 2 % rastvoru limunske kiseline za uzorke granulacija: a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm.

Na početku procesa rastvaranja katjoni se oslobađaju prvenstveno difuzijom, i očekivano je difuzija jednovalentnih katjona veća od difuzije dvovalentnih katjona. Fosfor se oslobađa iz stakla samo hidrolizom koja je sporiji proces od difuzije, a pogotovo pri niskim pH vrednostima (u kiseljoj sredini).

Sa porastom temperature od 15 do 50 °C, početne brzine gubitka mase povećaju se oko 3,5 puta za oba uzorka, početne brzine otpuštanja PO_4^{3-} jona povećaju se 9,5 puta za uzorak 0,1-0,3 mm i oko 8 puta za uzorak 0,3-0,65mm. Brzine otpuštanja svih katjona sa porastom temperature povećaju se između 3 i 3,5 puta za oba uzorka.

Tabela 8. Početne brzine gubitka mase i otpuštanja jona za granulaciju uzorka 0,1-0,3 mm u 2 % rastvoru limunske kiseline.

T [°C]	r_o [g m ⁻² h ⁻¹]						
	Granulacija 0,1-0,3 mm						
	$r_{o,m}$	$r_{o,PO_4^{3-}}$	r_{o,K^+}	$r_{o,Ca^{2+}}$	$r_{o,Mg^{2+}}$	$r_{o,Zn^{2+}}$	$r_{o,Mn^{2+}}$
15	2,64	3,50	3,20	2,32	2,12	2,21	2,03
20	3,11	4,49	4,10	2,63	2,60	2,45	2,50
30	4,12	8,81	5,93	4,25	3,61	3,37	3,05
37	5,09	14,40	7,45	4,81	4,48	4,31	4,17
50	10,06	33,39	10,63	6,89	7,97	6,36	6,00

Tabela 9. Početne brzine gubitka mase i otpuštanja jona za granulaciju uzorka 0,3-0,65 mm u 2 % rastvoru limunske kiseline.

T [°C]	r_o [g m ⁻² h ⁻¹]						
	Granulacija 0,3-0,65 mm						
	$r_{o,m}$	$r_{o,PO_4^{3-}}$	r_{o,K^+}	$r_{o,Ca^{2+}}$	$r_{o,Mg^{2+}}$	$r_{o,Zn^{2+}}$	$r_{o,Mn^{2+}}$
15	3,40	3,49	4,19	2,65	3,26	3,28	3,17
20	4,08	4,23	5,51	3,37	4,16	3,84	3,80
30	5,11	10,22	7,28	4,25	5,64	4,67	4,99
37	6,08	12,92	8,72	6,68	7,26	5,70	6,45
50	11,59	28,78	15,01	9,25	10,84	9,65	9,37

Greška određivanja početnih brzina je 15 %.

Poređenjem rezultata iz tabela 8 i 9 uočava se da su kod svih vrsta u kiseloj sredini početne brzine veće kod uzorka granulacije 0,3-0,65 mm. Ovo ukazuje da u kiseloj sredini granulacija uzorka nema dominantan uticaj na početne brzine. Radi lakšeg poređenja početnih brzina u dejonizovanoj vodi i 2 % rastvoru limunske kiseline, u tabeli 10 prikazane su početne brzine rastvaranja za uzorak granulacije 0,3-0,65 mm. Poređenjem početnih brzina za isti jon, može se uočiti da su početne brzine otpuštanja

jona značajno veće u 2 % rastvoru limunske kiseline. Isto važi i za početne brzine gubitka mase.

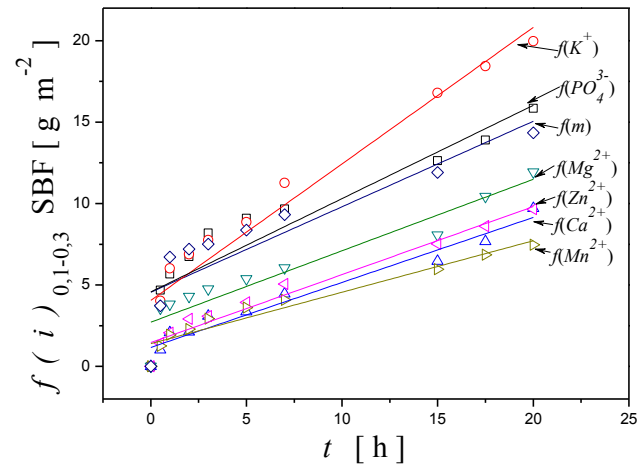
Tabela 10. Poređenje početnih brzina rastvaranja mase i otpuštanja jona u dejonizovanoj vodi i 2 % rastvoru limunske kiseline za uzorak granulacije 0,3-0,65 mm.

Početna brzina [g m ⁻² h ⁻¹]	Rastvarač	Temperatura [°C]				
		15	20	30	37	50
$r_{o,m}$	Voda	0,15	0,27	0,29	0,44	0,71
	Lim.kis.	3,40	4,08	5,11	6,08	11,59
$r_{o,PO_4^{3-}}$	Voda	0,14	0,21	0,22	0,44	0,70
	Lim.kis.	3,49	4,23	10,22	12,92	28,78
r_{o,K^+}	Voda	0,20	0,29	0,45	0,82	2,55
	Lim.kis.	4,19	5,51	7,28	8,72	15,01
$r_{o,Ca^{2+}}$	Voda	0,076	0,11	0,18	0,32	1,34
	Lim.kis.	2,65	3,37	4,25	6,68	9,25
$r_{o,Mg^{2+}}$	Voda	0,14	0,16	0,19	0,34	1,34
	Lim.kis.	3,26	4,16	5,64	7,26	10,84
$r_{o,Zn^{2+}}$	Voda	0,063	0,080	0,11	0,17	0,57
	Lim.kis.	3,28	3,84	4,67	5,70	9,65
$r_{o,Mn^{2+}}$	Voda	0,067	0,092	0,12	0,17	0,67
	Lim.kis.	3,19	3,80	4,99	6,45	9,37

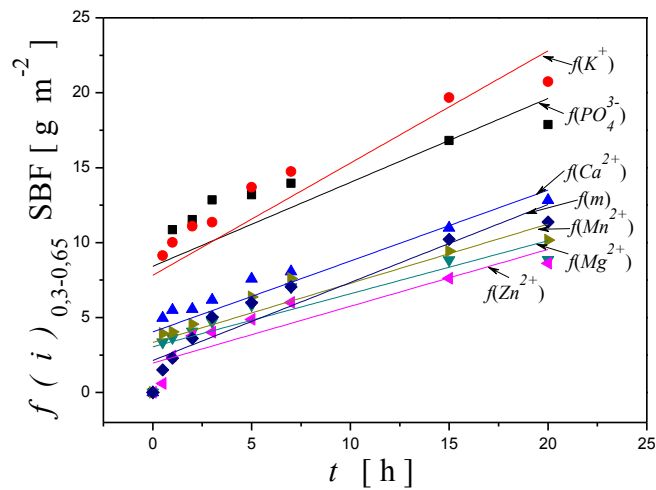
7.4.3 Određivanje početnih brzina gubitka mase i otpuštanja jona u SBF

Početne brzine gubitka mase i otpuštanja jona, pri tretiranju stakla u SBF, za oba uzorka, određene su na isti način kao i početne brzine u potpoglavlju 7.3.1, a na osnovu rezultata prikazanih u potpoglavlju 6.8.

Na slici 61 prikazano je određivanje početnih brzina, $r_{o,i}$, za oba uzorka. Vremena do kojih su promene $f(i)$ linearne sa vremenom uzeta su iz eksperimentalnih rezultata. Dobijene vrednosti za $r_{o,i}$ prikazani su u tabeli 11.



a)



b)

Sl. 61. Određivanje početnih brzina gubitka mase i otpuštanja jona u SBF za uzorke granulacija: a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm.

Tabela 11. Početne brzine gubitka mase i otpuštanja jona u SBF.

Granulacija [mm]	$r_{o,i} [g m^{-2} h^{-1}]$						
	$r_{o,m}$	$r_{o,PO4^{3-}}$	r_{o,K^+}	$r_{o,Ca^{2+}}$	$r_{o,Mg^{2+}}$	$r_{o,Zn^{2+}}$	$r_{o,Mn^{2+}}$
0,1-0,3	0,53	0,57	0,84	0,40	0,44	0,42	0,32
0,3-0,65	0,52	0,56	0,75	0,47	0,35	0,38	0,39

Greška određivanja početnih brzina je 15 %.

Poređenjem vrednosti za početne brzine uočava se da početne brzine imaju približno iste vrednosti (u okviru greške merenja) za oba uzorka. Ovo ukazuje da granulacija uzorka nema značajan uticaj na početnu brzinu otpuštanja jona u SBF.

U tabeli 12 dat je uporedni prikaz početnih brzina gubitka mase i otpuštanja jona u dejonizovanoj vodi, 2 % rastvoru limunske kiseline i u SBF za oba uzorka na $T=37$ °C.

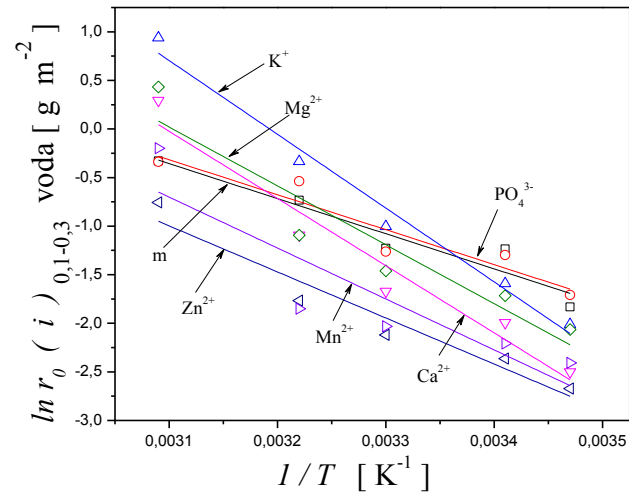
Tabela 12. Početne brzine rastvaranja mase i otpuštanja jona u dejonizovanoj vodi, 2 % rastvoru limunske kiseline i SBF na 37 °C.

Gran.[m m]	Rastvarač	$r_{o,i} [g\ m^{-2}\ h^{-1}]$						
		$r_{o,m}$	$r_{o,PO_4^{3-}}$	r_{o,K^+}	$r_{o,Ca^{2+}}$	$r_{o,Mg^{2+}}$	$r_{o,Zn^{2+}}$	$r_{o,Mn^{2+}}$
0,1-0,3	Voda	0,48	0,58	0,72	0,34	0,34	0,17	0,16
	Lim.kis.	5,09	14,40	7,45	4,81	4,48	4,31	4,17
	SBF	0,53	0,57	0,84	0,40	0,44	0,42	0,32
0,3-0,65	Voda	0,44	0,44	0,82	0,32	0,34	0,17	0,17
	Lim.kis.	6,08	12,92	8,72	6,68	7,26	5,70	6,45
	SBF	0,52	0,56	0,75	0,47	0,35	0,38	0,39

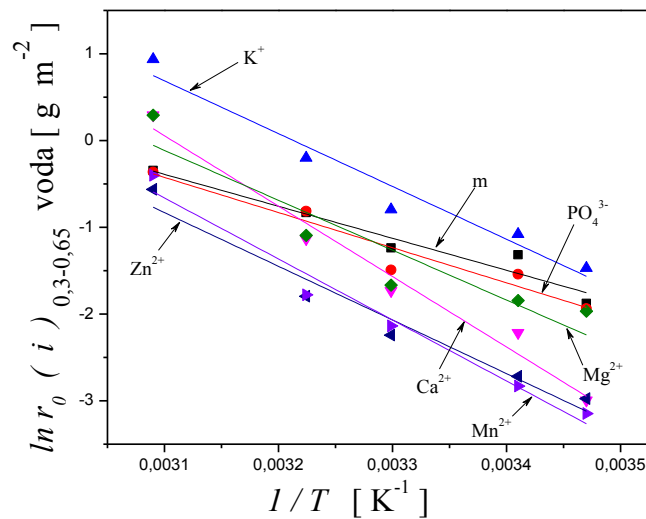
Poređenjem vrednosti za početne brzine u sva tri rastvarača može se zaključiti da je početna brzina rastvaranja ispitivanog stakla daleko najveća u rastvoru limunske kiseline. Razlike početnih brzina u dejonizovanoj vodi i SBF nisu značajne.

7.4.4 Zavisnost početnih brzina gubitka mase i otpuštanja jona od temperature pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi

Prema jednačinama (26) i (28), brzine otpuštanja jona difuzijom i hidrolizom pokazuju Arenijusovu temperaturnu zavisnost. Na osnovu rezultata iz tabela 5 i 6, izračunate su energije aktivacije za rastvaranje stakla i otpuštanje jona u "početnoj" fazi u dejonizovanoj vodi. Na slici 62 dati su grafički prikazi odnosa $\ln r_{o,i} - 1/T$ iz čijih nagiba su određene energije aktivacije ($E_a, r_{o,i}$).



a)



b)

Sl.62. Odnos $\ln r_{o,i} - 1/T$ jona pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi za uzorke granulacije: a) 0,1-0,3 mm i b) 0,3-0,65 mm.

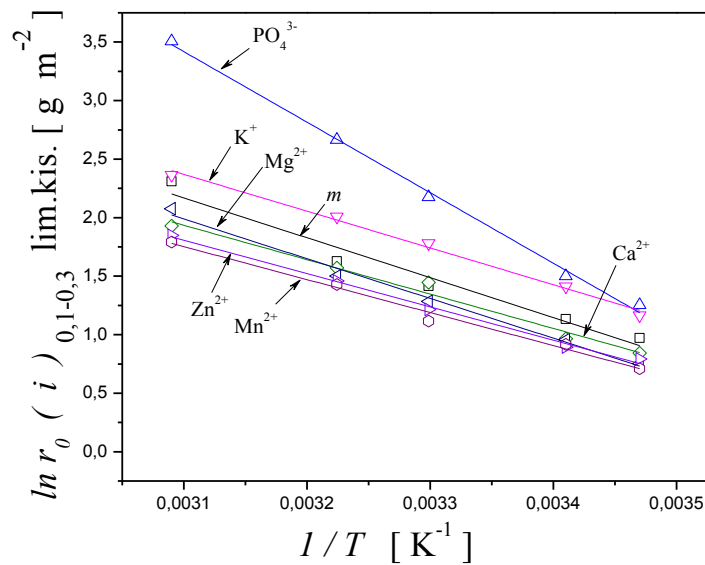
U tabeli 13 prikazane su dobijene vrednosti $E_{a,r_{o,i}}$ za rastvaranje stakla i otpuštanje jona za oba uzorka. Vrednosti $E_{a,r_{o,i}}$ za svaki jon su slične kod oba uzorka, u okviru računskih grešaka. Ovo ukazuje da granulacija uzorka nema uticaj na vrednost energija aktivacije u dejonizovanoj vodi.

Tabela 13. Energije aktivacije za "početnu" fazu rastvaranja u dejonizovanoj vodi.

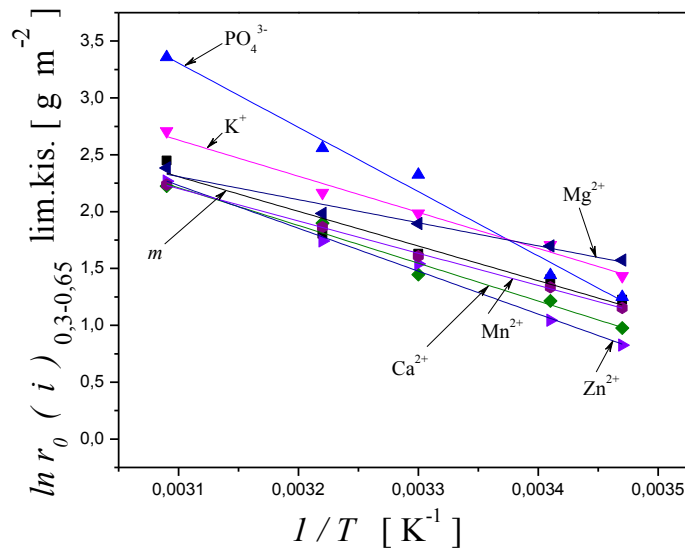
Granul. [mm]	$Ea,r_{o,i}$ [kJ mol ⁻¹]						
	m	PO_4^{3-}	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}
0,1-0,3	30±1,4	30±1,5	63±0,6	57±1,1	50±1,6	39±1,2	44±2,4
0,3-0,65	31±1,2	34±1,3	51±1,0	67±0,8	48±1,8	51±0,9	58±0,8

7.4.5 Zavisnost početnih brzina gubitka mase i otpuštanja jona od temperature pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline

Na osnovu rezultata iz tabela 8 i 9, izračunate su energije aktivacije za gubitak mase i otpuštanje jona u "početnoj" fazi rastvaranja u 2 % rastvoru limunske kiseline. Na slici 63 dati su grafički prikazi odnosa $\ln r_{o,i}$ prema $1/T$ iz čijih nagiba su izračunate energije aktivacije ($Ea,r_{o,i}$).



a)



b)

Sl.63. Odnos $\ln r_{o,i}$ - $1/T$ prisutnih jona pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline za uzorke granulacija :a) 0,1-0,3 mm i b) 0,3-0,65 mm.

U tabeli 14 date su energija aktivacija ($E_{a,r_{o,i}}$) za gubitak mase i otpuštanje jona u "početnoj" fazi rastvaranja u 2 % rastvoru limunske kiseline za oba uzorka. Kao što se vidi, vrednosti $E_{a,r_{o,i}}$ za svaki jon su slične za oba uzorka u 2 % rastvoru limunske kiseline. Ovo ukazuje da granulacija uzorka ne utiče na vrednost $E_{a,r_{o,i}}$. Poređenjem rezultata iz tabela 13 i 14, može se uočiti da su E_{a,r_o} za PO_4^{3-} , tj. jona koji se oslobađa hidrolizom, veće u kiseljoj sredini nego u dejonizovanoj vodi što ukazuje da se sa povećanjem pH vrednosti rastvora ubrzava proces hidrolize. Energije aktivacije za ostale jone su značajno niže u 2 % rastvoru limunske kiseline nego u dejonizovanoj vodi, što ukazuje da je proces difuzije brži u kiseljoj sredini.

Tabela 14. Energije aktivacije za "početnu" fazu rastvaranja u 2 % rastvoru limunske kiseline za oba uzorka.

Gran. [mm]	$E_{a,r_{o,i}}$ [kJ mol ⁻¹]						
	m	PO_4^{3-}	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}
0,1-0,3	28±0,88	50±0,26	26±0,38	24±0,64	28±0,44	24±0,33	23±0,51
0,3-0,65	25±1,04	47±0,57	26±0,58	28±0,66	26±0,80	23±0,33	24±0,17

7.4.6 Određivanje koeficijenta difuzije katjona pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi

Dosadašnja istraživanja su pokazala da proces rastvaranja stakla počinje razmenom katjona na površini stakla sa protonima iz rastvora (H^+ ili H_3O^+). Ovaj proces dominira u kratkom vremenskom intevalu, slika 9. Kombinacija prve dve faze na slici 9 obično se uzima kao početna faza ili režim brzine "unapred". Na slikama 17 do 21 označene su "početne" faze određene na osnovu eksperimentalnih merenja u dejonizovanoj vodi. Promene koncentracija katjona u rastvoru sa vremenom u ovoj fazi opisuje jednačina (37). Primena jednačine (37) omogućava da se na osnovu izmerenih koncentracija katjona u rastvoru u "početnoj" fazi procesa odrede koeficijenti difuzije prisutnih katjona u ovoj fazi. U tabelama 15 i 16 prikazani su koeficijenti difuzije izračunati iz nagiba linearnog dela zavisnosti $f(i)-t^{1/2}$ za oba uzorka. Sa porastom temperature koeficijenti difuzije rastu za sve prisutne katjone. Vrednosti koeficijenta difuzije izračunate su za oba uzorka u cilju provere tačnosti eksperimentalnih podataka. Rezultati se slažu u okviru greške eksperimentalnog određivanja.

Tabela 15. Koeficijenti difuzije prisutnih katjona pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi uzorka granulacije 0,1-0,3 mm.

T	$D(K^+)$	$D(Ca^{2+})$	$D(Mg^{2+})$	$D(Zn^{2+})$	$D(Mn^{2+})$
[°C]	[m^2h^{-1}]	[m^2h^{-1}]	[m^2h^{-1}]	[m^2h^{-1}]	[m^2h^{-1}]
15	$1,14 \times 10^{-13}$	$4,72 \times 10^{-15}$	$1,73 \times 10^{-14}$	$8,39 \times 10^{-15}$	$9,31 \times 10^{-15}$
20	$1,43 \times 10^{-13}$	$1,3 \times 10^{-14}$	$2,77 \times 10^{-14}$	$3,85 \times 10^{-14}$	$1,92 \times 10^{-14}$
30	$2,05 \times 10^{-13}$	$4,6 \times 10^{-14}$	$5,73 \times 10^{-14}$	$6,83 \times 10^{-14}$	$2,82 \times 10^{-14}$
37	$8,87 \times 10^{-13}$	$3,79 \times 10^{-13}$	$3,8 \times 10^{-13}$	$9,45 \times 10^{-14}$	$5,24 \times 10^{-14}$
50	$2,54 \times 10^{-12}$	$1,18 \times 10^{-12}$	$1,32 \times 10^{-12}$	$3,54 \times 10^{-13}$	$1,75 \times 10^{-13}$

Tabela 16. Koeficijenti difuzije prisutnih katjona pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi uzorka granulacije 0,3-0,65 mm.

T	$D(K^+)$	$D(Ca^{2+})$	$D(Mg^{2+})$	$D(Zn^{2+})$	$D(Mn^{2+})$
[°C]	[m^2h^{-1}]	[m^2h^{-1}]	[m^2h^{-1}]	[m^2h^{-1}]	[m^2h^{-1}]
15	$1,56 \times 10^{-13}$	$1,83 \times 10^{-15}$	$4,98 \times 10^{-14}$	$5,42 \times 10^{-15}$	$1,05 \times 10^{-14}$
20	$2,05 \times 10^{-13}$	$4,19 \times 10^{-14}$	$8,84 \times 10^{-14}$	$3,33 \times 10^{-14}$	$2,76 \times 10^{-14}$
30	$6,33 \times 10^{-13}$	$8,10 \times 10^{-14}$	$1,31 \times 10^{-13}$	$7,02 \times 10^{-14}$	$3,78 \times 10^{-14}$
37	$1,11 \times 10^{-12}$	$3,54 \times 10^{-13}$	$6,69 \times 10^{-13}$	$6,63 \times 10^{-13}$	$3,09 \times 10^{-13}$
50	$2,82 \times 10^{-12}$	$1,40 \times 10^{-13}$	$1,55 \times 10^{-12}$	$8,27 \times 10^{-13}$	$7,74 \times 10^{-13}$

7.4.7 Određivanje koeficijenata difuzije katjona pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline

Na slikama 22 do 26 označene su "početne" faze određene na osnovu eksperimentalnih merenja u 2 % rastvoru limunske kiseline. Širina "početne" faze u procesu rastvaranja u 2 % rastvoru limunske kiseline je znatno uža u odnosu na "početnu" fazu u dejonizovanoj vodi, na istoj temperaturi. Sa porastom temperature i u ovom slučaju širina "početne" faze se sužava. Primenom jednačine (37) izračunati su koeficijenti difuzije i za rastvaranje u 2 % rastvoru limunske kiseline. U tabelama 17 i 18 prikazani su koeficijenti difuzije izračunati iz nagiba linearnog dela zavisnosti $f(i)$ -

$t^{1/2}$ za oba uzorka. Sa porastom temperature koeficijenti difuzije rastu za sve prisutne katjone. Vrednosti koeficijenta difuzije izračunate su za oba uzorka u cilju provere tačnosti eksperimentalnih podataka. Rezultati se slažu u okviru greške eksperimentalnog određivanja.

Međutim, upoređivanjem određenih vrednosti koeficijenata difuzije istih katjona iz tabela 15-18, uočava se da su koeficijenti difuzije katjona za red veličine veći u 2 % rastvoru limunske kiseline u odnosu na odgovarajuće u dejonizovanoj vodi, što jasno ukazuje na uticaj pH (vrste rastvarača) na difuziju katjona. S obzirom da je koeficijent difuzije direktno povezan sa strukturom stakla, ovi rezultati pokazuju da nastaju različite strukture prilikom rastvaranja u ovim rastvaračima.

Tabela 17. Koeficijent difuzije prisutnih katjona pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline uzorka granulacije 0,1-0,3 mm.

T [°C]	D(K ⁺) [m ² h ⁻¹]	D(Ca ²⁺) [m ² h ⁻¹]	D(Mg ²⁺) [m ² h ⁻¹]	D(Zn ²⁺) [m ² h ⁻¹]	D(Mn ²⁺) [m ² h ⁻¹]
15	1,25x10 ⁻¹²	7,54x10 ⁻¹³	1,62x10 ⁻¹²	1,65x10 ⁻¹²	1,58x10 ⁻¹²
20	4,64x10 ⁻¹²	1,99x10 ⁻¹²	2,46x10 ⁻¹²	3,29x10 ⁻¹²	2,22x10 ⁻¹²
30	7,49x10 ⁻¹²	2,57x10 ⁻¹²	4,81x10 ⁻¹²	4,82x10 ⁻¹²	3,41x10 ⁻¹²
37	2,4x10 ⁻¹¹	4,85x10 ⁻¹²	7,28x10 ⁻¹²	7,71x10 ⁻¹²	6,19x10 ⁻¹²
50	4,84x10 ⁻¹¹	2,16x10 ⁻¹¹	1,95x10 ⁻¹¹	1,45x10 ⁻¹¹	9,53x10 ⁻¹²

Tabela 18. Koeficijent difuzije prisutnih katjona pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline uzorka granulacije 0,3-0,65 mm.

T [°C]	D(K ⁺) [m ² h ⁻¹]	D(Ca ²⁺) [m ² h ⁻¹]	D(Mg ²⁺) [m ² h ⁻¹]	D(Zn ²⁺) [m ² h ⁻¹]	D(Mn ²⁺) [m ² h ⁻¹]
15	4,98x10 ⁻¹²	4,36x10 ⁻¹²	1,28x10 ⁻¹¹	2,60x10 ⁻¹²	2,50x10 ⁻¹²
20	8,00x10 ⁻¹²	6,27x10 ⁻¹²	1,75x10 ⁻¹¹	4,75x10 ⁻¹²	6,55x10 ⁻¹²
30	1,55x10 ⁻¹¹	1,48x10 ⁻¹¹	2,32x10 ⁻¹¹	9,58x10 ⁻¹²	1,12x10 ⁻¹¹
37	2,93x10 ⁻¹¹	1,93x10 ⁻¹¹	2,57x10 ⁻¹¹	1,42x10 ⁻¹¹	2,22x10 ⁻¹¹
50	1,05x10 ⁻¹⁰	3,38x10 ⁻¹¹	6,13x10 ⁻¹¹	5,01x10 ⁻¹¹	6,22x10 ⁻¹¹

7.4.8 *Određivanje koeficijenata difuzije katjona pri rastvaranju u SBF*

Primenom jednačine (37) a na osnovu eksperimentalnih rezultata prikazanih na slikama 27 i 28 izračunati su koeficijenti difuzije i za rastvaranje u SBF. Koeficijenti difuzije izračunati su iz nagiba linearnog dela zavisnosti $f(i)-t^{1/2}$ za oba uzorka. U tabeli 19 prikazani su koeficijenti difuzije katjona pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi, 2 % rastvoru limunske kiseline i SBF na temperaturi od 37 °C za oba uzorka.

Tabela 19. Koeficijenti difuzije prisutnih katjona pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi, 2% rastvoru limunske kiseline i SBF na temperaturi od 37 °C.

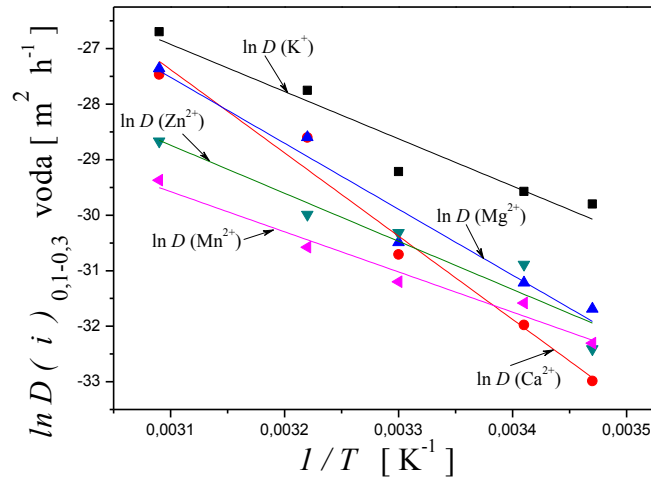
Granulacija [mm]	Rastvarač	$D(K^+)$ [m ² h ⁻¹]	$D(Ca^{2+})$ [m ² h ⁻¹]	$D(Mg^{2+})$ [m ² h ⁻¹]	$D(Zn^{2+})$ [m ² h ⁻¹]	$D(Mn^{2+})$ [m ² h ⁻¹]
0,1-0,3	voda	8,87x10 ⁻¹³	3,79x10 ⁻¹³	3,80x10 ⁻¹³	9,45x10 ⁻¹⁴	5,24x10 ⁻¹⁴
	SBF	1,91x10 ⁻¹²	3,8x10 ⁻¹³	4,88x10 ⁻¹³	4,48x10 ⁻¹³	2,57x10 ⁻¹³
	lim.kis.	2,4x10 ⁻¹¹	4,85x10 ⁻¹²	7,28x10 ⁻¹²	7,71x10 ⁻¹²	6,19x10 ⁻¹²
0,3-0,65	voda	1,11x10 ⁻¹²	3,54x10 ⁻¹³	6,69x10 ⁻¹³	6,63x10 ⁻¹³	3,09x10 ⁻¹³
	SBF	6,25x10 ⁻¹²	1,23x10 ⁻¹²	6,78x10 ⁻¹³	5,31x10 ⁻¹³	9,57x10 ⁻¹³
	lim.kis.	2,93x10 ⁻¹¹	1,93x10 ⁻¹¹	2,57x10 ⁻¹¹	1,42x10 ⁻¹¹	2,22x10 ⁻¹¹

Upoređivanjem izračunatih koeficijenata difuzije katjona pri rastvaranju u SBF za oba uzorka, uočava se da su dobijene slične vrednosti za svaki katjon. Poređenjem izračunatih vrednosti koeficijenata difuzije katjona u sva tri rastvarača uočava se da su vrednosti u SBF slične kao i u dejonizovanoj vodi, a za red veličine manji nego u 2 % rastvoru limunske kiseline. Ovi rezultati, takođe ukazuju da pH rastvarača utiče na difuziju katjona. Smanjenjem pH vrednosti rastvarača difuzija katjona postaje intenzivnija.

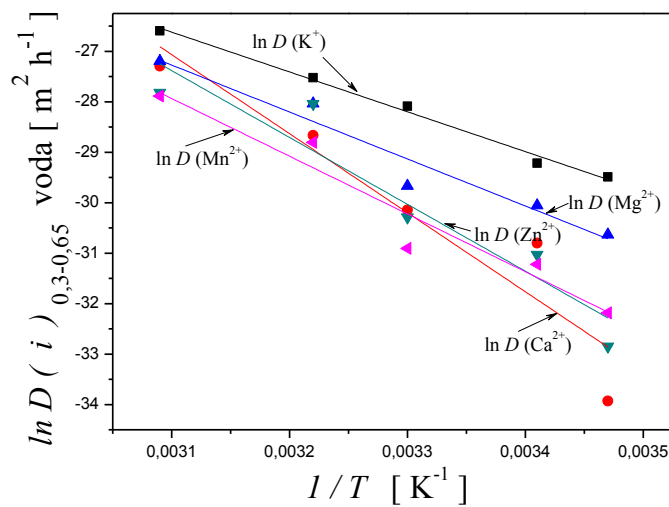
7.4.9 *Zavisnosti koeficijenata difuzije katjona od temperature pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi*

Prema jednačini (24), koeficijenti difuzije katjona i brzine njihovog otpuštanja difuzijom pokazuju Arenijusovu temperaturnu zavisnost. Na osnovu rezultata iz tabela 15 i 16, izračunate su energije aktivacije difuzije prisutnih katjona pri rastvaranju u

dejonizovanoj vodi. Na slici 64 dati su grafički prikazi odnosa $\ln D(i)$ prema $1/T$ iz čijih nagiba su izračunate energije aktivacije difuzije katjona ($E_{ad,i}$).



a)



b)

Sl.64. Odnos $\ln D(i)$ - $1/T$ prisutnih katjona pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi za uzorke granulacija: a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm.

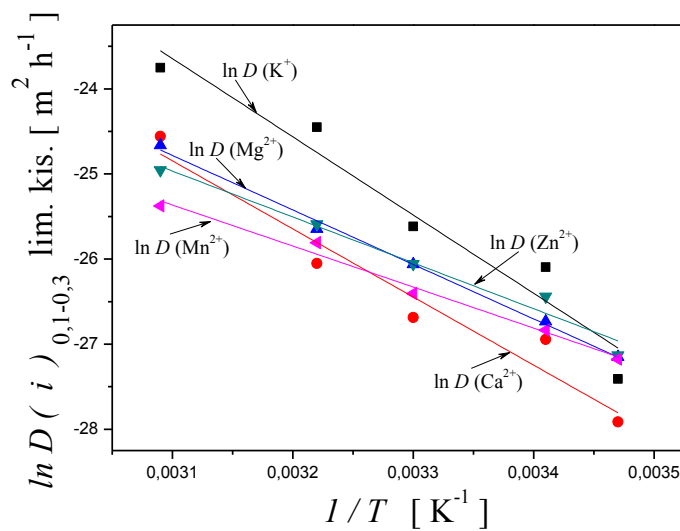
U tabeli 20 prikazane su izračunate vrednosti $E_{ad,i}$ za prisutne katjone kod oba uzorka. Izračunate vrednosti $E_{ad,i}$ za svaki katjon kod oba uzorka ukazuju da granulacija uzorka nema uticaja na temperaturnu zavisnost koeficijenata difuzije prisutnih katjona pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi.

Tabela 20. Energije aktivacije difuzije prisutnih katjona pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi.

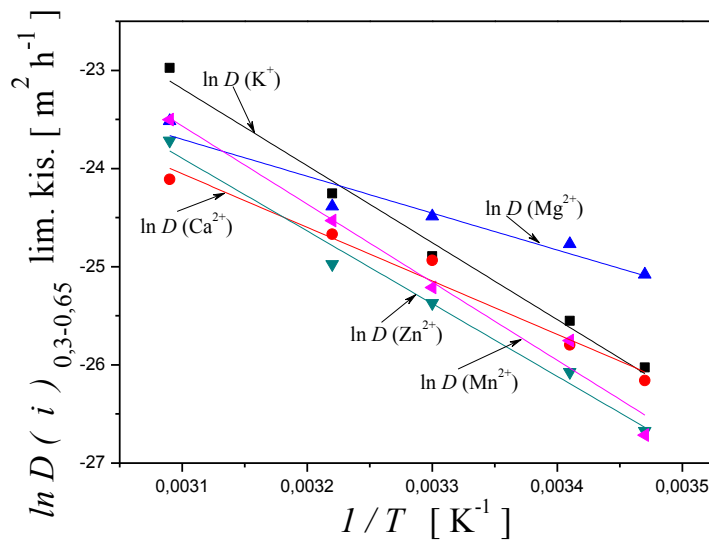
Granulacija [mm]	$E_{ad,i}$ [kJ mol ⁻¹]				
	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}
0,1-0,3	70,8±1,3	124,7±0,7	98,8±1,0	72,0±1,4	60,2±0,8
0,3-0,65	65,7±0,4	130,3±1,6	77,4±1,1	110,2±1,6	95,1±1,2

7.4.10 Zavisnost koeficijenta difuzije katjona od temperature pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline

Na osnovu rezultata iz tabela 17 i 18, izračunate su energije aktivacije difuzije prisutnih katjona pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline. Na slici 65 dati su grafički prikazi odnosa $\ln D(i) - 1/T$ iz čijih nagiba su određene energije aktivacije difuzije katjona ($E_{ad,i}$).



a)



b)

Sl.65. Odnos $\ln D(i) - 1/T$ prisutnih katjona pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline za uzorke granulacija :a) 0,1-0,3 mm i b) 0,3-0,65 mm.

U tabeli 21 prikazane su izračunate vrednosti $E_{ad,i}$ za prisutne katjone kod oba uzorka. Izračunate vrednosti $E_{ad,i}$ za svaki katjon kod oba uzorka su slične, u okviru eksperimentalne greške, što ukazuje da granulacija uzorka nema uticaja na temperaturnu zavisnost koeficijenta difuzije prisutnih katjona pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline. Takođe, upoređivanjem vrednosti energija aktivacije difuzije katjona ($E_{ad,i}$) iz tabela 20 i 21 uočava se da su vrednosti $E_{ad,i}$ istih katjona u 2 % rastvoru limunske kiseline manje, tj. uticaj temperature na difuziju katjona pri rastvaranju u kiseloj sredini je manji u odnosu na dejonizovanu vodu.

Tabela 21. Energije aktivacije difuzije katjona pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline.

Granulacija [mm]	$E_{ad,i}$ [kJ mol ⁻¹]				
	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}
0,1-0,3	76,4±1,1	66,6±1,1	53,3±0,3	44,8±0,8	40,9±0,6
0,3-0,65	65,2±0,5	45,4±0,8	31,3±1,2	61,6±0,5	66,2±0,7

7.5 Analiza procesa rastvaranja u "prelaznoj" fazi

Glavna karakteristika "prelazne" faze pri rastvaranju je naglo smanjenje (pad) brzine rastvaranja stakla. Smanjenje brzine pri rastvaranju stakla sa vremenom je najkomplikovaniji kinetički režim. Brzine rastvaranja stakla u "prelaznoj" fazi su nekoliko puta manje u odnosu na početne brzine rastvaranja. Razlozi za ovakvo ponašanje nisu u potpunosti objašnjeni. Smanjenje brzine se uglavnom povezuje sa formiranjem hidratisanog sloja stakla, povećanjem koncentracija elemenata iz stakla u rastvoru, odnosno brzina rastvaranja se smanjuje usled manjeg hemijskog afiniteta rastvora, pasiviziranja površine stakla i dr. Eksperimentalni rezultati iz poglavlja 6 omogućavaju da se ovo ponašanje analizira.

Brzine oslobađanja elemenata iz stakla izračunate su iz odnosa:

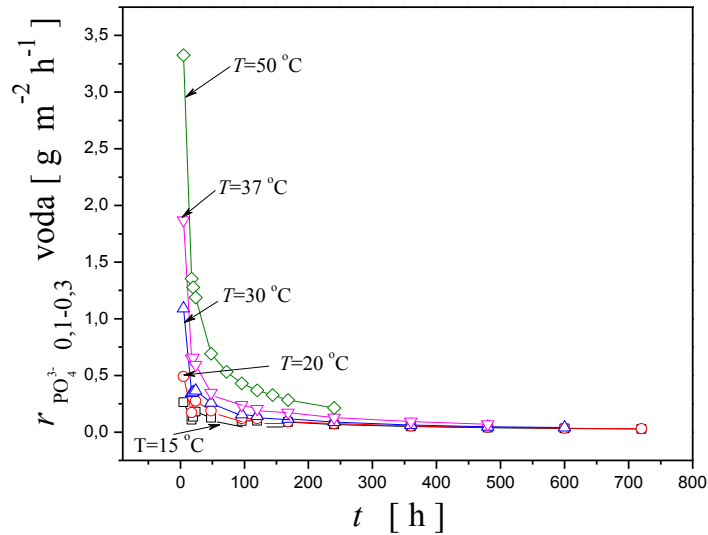
$$r_i(t) = \frac{f_i(t) - f_i(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (50)$$

gde je Δt vremenski interval u kome se vrše promene normalizovanih koncentracija Δf_i .

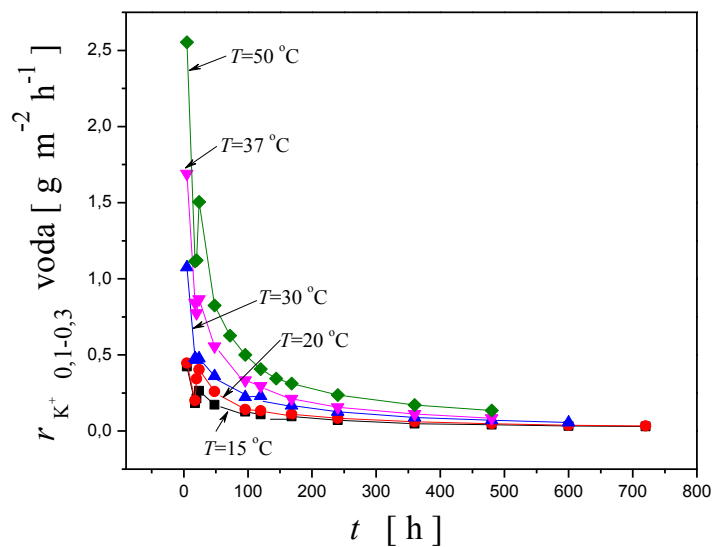
7.5.1 Analiza procesa rastvaranja u "prelaznoj" fazi u dejonizovanoj vodi

Na osnovu rezultata iz potpoglavlja 6.6 i jednačine (50) izračunate su promene brzine otpuštanja jona u dejonizovanoj vodi. Na slikama 66 i 67 prikazane su neke od vremenskih zavisnosti brzina gubitka mase i otpuštanja jona za oba uzorka. Kao što se vidi na slikama 66 i 67 u svim slučajevima uočava se eksponencijalni pad brzine sa vremenom u odnosu na početnu brzinu. Takođe, smanjenje brzina zavisi od temperature. Na nižim temperaturama brzine gubitka mase u "prelaznoj" fazi su oko 2 puta manje u odnosu na početnu brzinu gubitka mase, na 50 °C brzine gubitka mase u "prelaznoj" fazi su približno 7 puta manje u odnosu na početnu brzinu gubitka mase. Brzine otpuštanja jona u "prelaznoj" fazi su na nižim temperaturama približno 2 puta manje u odnosu na početne brzine otpuštanja jona, dok su na 50 °C manje približno 10 puta. Kao što je već napred rečeno, svi rastvori dobijeni nakon rastvaranja stakla bili su bistri, odnosno nije došlo do formiranja taloga. Pored toga, pri SEM ispitivanjima površina kompaktnih uzoraka nije utvrđeno postojanje sloja gela (slika 35 a-h)). Kako

su eksperimenti izvedeni pri stacionarnim uslovima i na osnovu eksperimentalnih rezultata može se zaključiti da je razlog za smanjenje brzina, povećanje koncentracije rastvorenih jona u rastvoru. Povećanje koncentracije elemenata iz stakla u rastvoru utiče na promenu hemijskog afiniteta rastvora prema staklu što prema jednačini (30) uslovljava smanjenje brzine rastvaranja stakla.

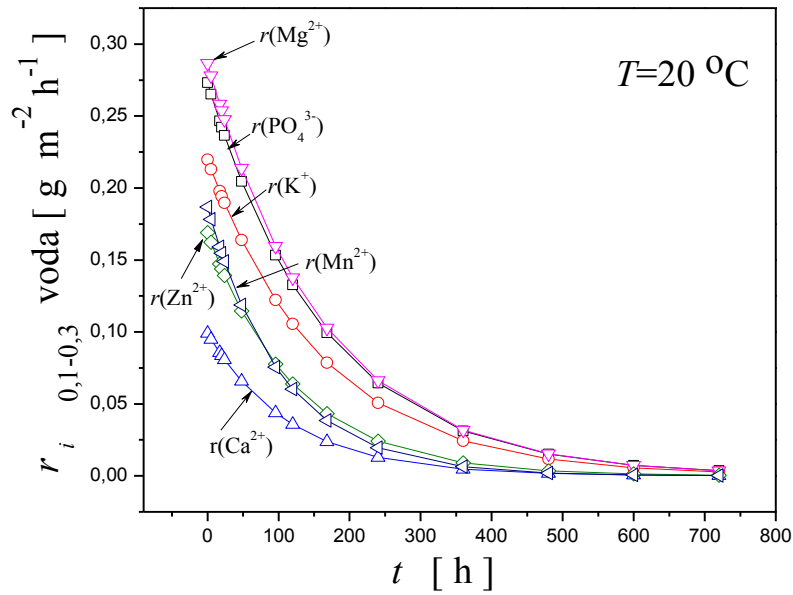


a)

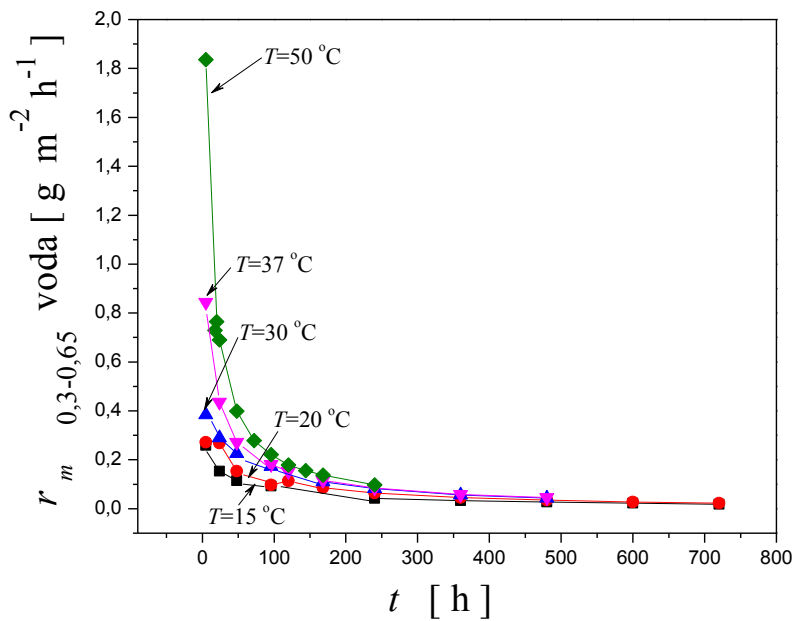


b)

Sl. 66. Vremenska zavisnosti brzina otpuštanja jona, r_i : a) PO_4^{3-} uzorka granulacije 0,1-0,3 mm i b) K^+ uzorka granulacije 0,3-0,65 mm, u dejonizovanoj vodi.



a)



b)

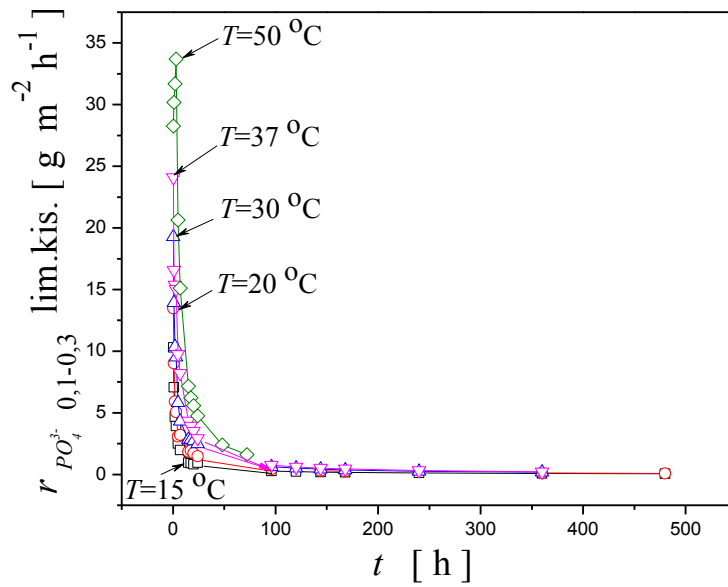
Sl. 67. Vremenska zavisnosti brzina: a) otpuštanja jona PO_4^{3-} , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} i Mn^{2+} kod uzorka granulacije 0,1-0,3 mm na $T=20\text{ °C}$ i b) gubitka mase kod uzorka granulacije 0,3-0,65 mm, u dejonizovanoj vodi.

7.5.2 Analiza procesa rastvaranja u "prelaznoj" fazi u 2 % rastvoru limunske kiseline

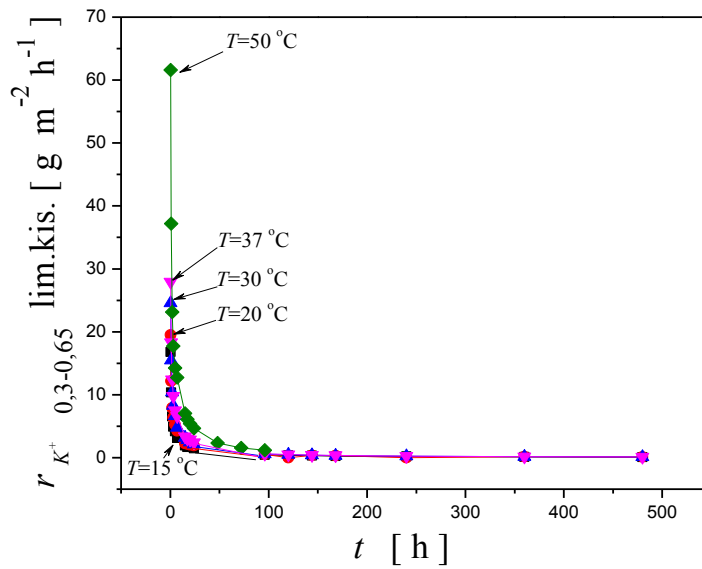
Na osnovu rezultata iz potpoglavlja 6.7 i jednačine (50) izračunate su promene brzina gubitka mase i otpuštanja jona u 2 % rastvoru limunske kiseline. Na slikama 68 i 69 prikazane su neke od zavisnosti brzina rastvaranja od vremena kod oba uzorka. Lako je uočiti, i za ovaj rastvarač, eksponencijalni pad brzina rastvaranja sa vremenom u odnosu na početne brzine. Međutim, smanjenje brzina rastvaranja u slučaju ovog rastvarača znatno je veće u odnosu na smanjenje u dejonizovanoj vodi. Smanjenje brzine zavisi od temperature. Brzine gubitka mase u "prelaznoj" fazi su približno 6 puta manje u odnosu na početne brzine gubitka mase na 15 °C, a preko 10 puta su manje na 50 °C. Brzine otpuštanja jona u "prelaznoj" fazi su približno 4 puta manje u odnosu na početne brzine otpuštanja jona na 15 °C, a preko 20 puta na 50 °C.

Svi rastvori dobijeni nakon rastvaranja stakla ostali su bistri, odnosno nije došlo do formiranja taloga. Pri SEM ispitivanjima površina kompaktnih uzoraka, takođe nije utvrđeno postojanje sloja gela (slika 36 a)-f).

Poređenje rezultata smanjenja brzina rastvaranja u dejonizovanoj vodi i u 2 % rastvoru limunske kiseline jasno ukazuje na uticaj vrste rastvarača na brzinu rastvaranja. U kiselj sredini (pH=2,31) znatno je brža difuzija jona u odnosu na hidrolizu mreže stakla. Iz tog razloga početne brzine rastvaranja su visoke što dovodi do toga da se joni modifikatora u kratkom vremenskom periodu uklanjaju iz površinskih slojeva. Brzina hidrolize mreže stakla je mala u kiselj sredini. Usled toga, u kratkom vremenskom periodu dolazi do promene dominantnog mehanizma rastvaranja, od difuzije ka hidrolizi mreže, što uslovljava veliko smanjenje brzina rastvaranja. Dodatno i u ovom slučaju povećanje koncentracije elemenata u rastvoru smanjuje agresivnost rastvora prema staklu i prema jednačini (30) takođe utiče na smanjenje brzine rastvaranja.

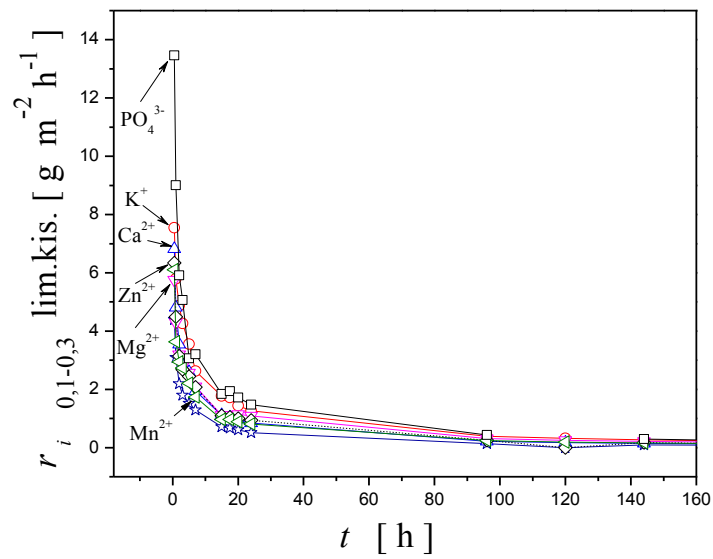


a)

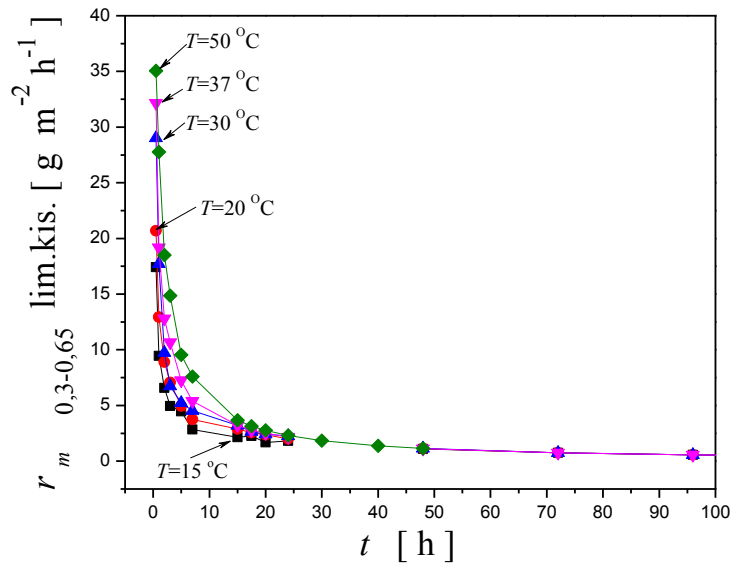


b)

Sl. 68. Zavisnosti brzina otpuštanja jona r_i od vremena: a) PO_4^{3-} kod uzorka granulacije 0,1-0,3 mm i b) K^+ kod uzorka granulacije 0,3-0,65 mm, u 2 % rastvoru limunske kiseline.



a)

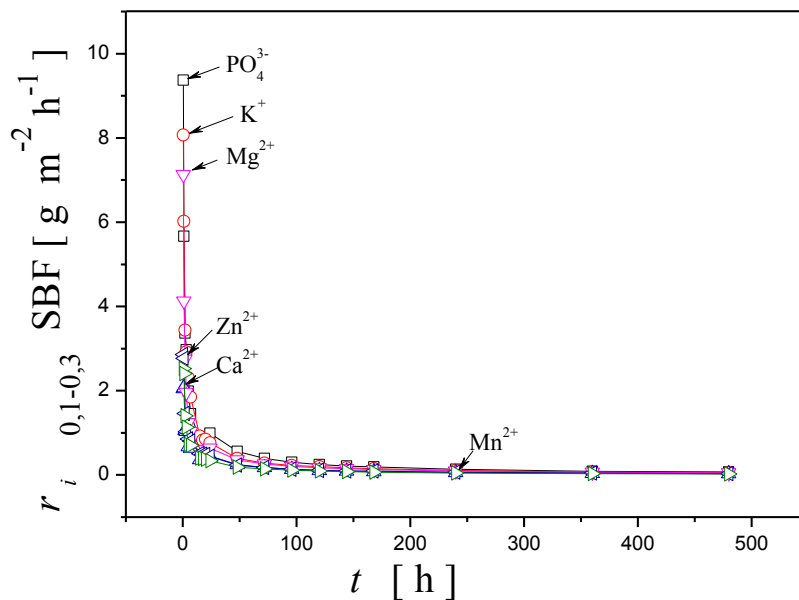


b)

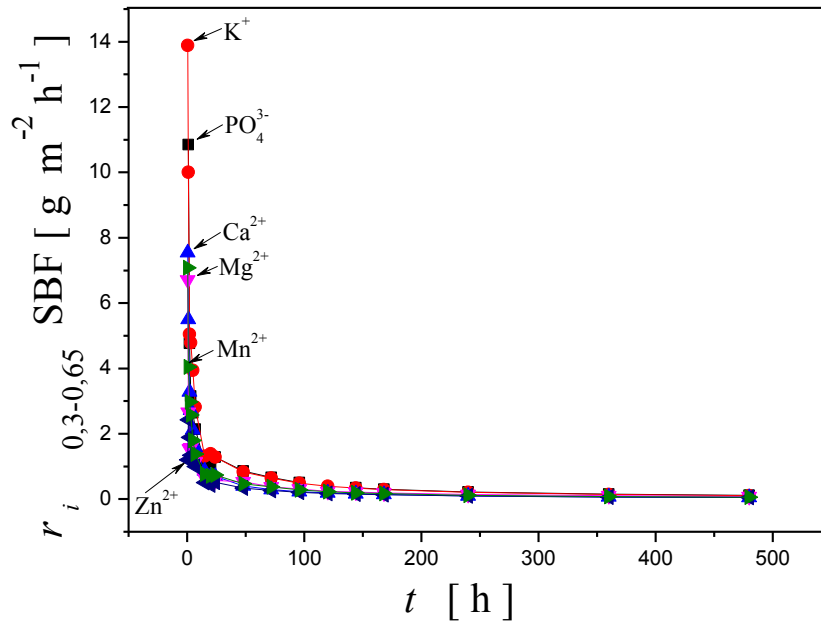
Sl. 69. Zavisnosti brzina: a) otpuštanja jona: PO_4^{3-} , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} i Mn^{2+} kod uzorka granulacije 0,1-0,3 mm na $T=20^\circ\text{C}$ i b) gubitka mase uzorka granulacije 0,3-0,65 mm od vremena, u 2 % rastvoru limunske kiseline.

7.5.3 Analiza procesa rastvaranja u "prelaznoj" fazi u SBF

Na osnovu rezultata iz potpoglavlja 6.8 i jednačine (50) izračunate su promene brzina otpuštanja jona i gubitka mase stakla u SBF u "prelaznoj" fazi procesa. Na slici 70 prikazane su vremenske zavisnosti brzina otpuštanja jona. Na slici 70 uočava se eksponencijalni pad brzina otpuštanja jona sa vremenom u odnosu na početne brzine. Brzine otpuštanja jona su 4 do 7 puta manje u odnosu na početne brzine otpuštanja jona. Brzina gubitka mase je približno 10 puta manja u odnosu na početnu brzinu gubitka mase. Pošto su eksperimenti izvedeni pri statičkim uslovima razlozi za uočeno smanjenje brzina otpuštanja jona mogu da budu pre svega u povećanju koncentracije jona u rastvoru. Povećanje koncentracije elemenata iz stakla u rastvor utiče na promenu hemijskog afiniteta rastvora prema staklu što uslovljava smanjenje brzina otpuštanja jona iz stakla u rastvor. Rastvori po završenom eksperimentu i u ovom slučaju ostali su bistri, odnosno ne dolazi do formiranja taloga. Pri SEM ispitivanjima površina kompaktnih uzoraka, takođe nije utvrđeno postojanje sloja gela (slika 37 a)-f).



a)



b)

Sl. 70. Zavisnosti brzina otpuštanja jona, r_i , od vremena u SBF za uzorke granulacija:

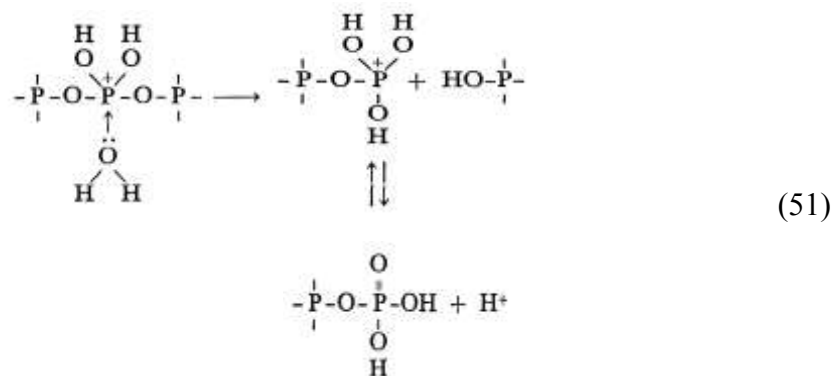
a) 0,1-0,3 mm i b) 0,3-0,65 mm na $T=37^\circ\text{C}$.

7.6 Analiza procesa rastvaranja u "krajnjoj" fazi

Nakon "prelazne" faze u kojoj dolazi do naglog smanjenja brzina rastvaranja, počinje "krajnja faza" procesa rastvaranja. U ovoj fazi brzina rastvaranja se sporo menja, te se naziva "preostala ili konačna" brzina rastvaranja. Pri stacionarnim uslovima rastvaranja, koncentracija umreživača dostiže stacionarno stanje, a koncentracije modifikatora mreže kontinualno se povećavaju ali pri mnogo nižim brzinama u odnosu na početne brzine. Dominantan mehanizam koji deluje u ovoj fazi je hidroliza staklene mreže [79].

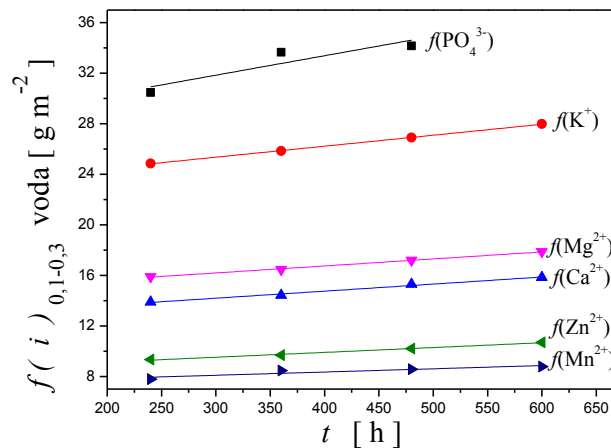
7.6.1 Određivanje brzina otpuštanja jona pri hidrolizi stakla u dejonizovanoj vodi

U potpoglavlju 6.7. prikazane su eksperimentalno određene vremenske promene normalizovanih koncentracija jona pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi, slike 17-21 i označene su "krajnje" faze. Na svi slikama može se uočiti da su vremenske promene normalizovanih koncentracija u "krajnjoj" fazi linearne. Nagibi ovih linearnih delova predstavljaju brzine dominantnog procesa, u ovom slučaju hidrolize. Hidroliza fosfatne mreže odvija se po reakcijama [79]:

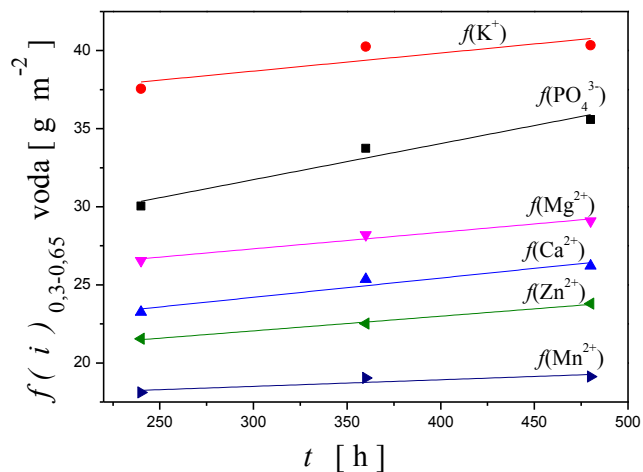


Fosfatni joni lako prihvataju nukleofilno delovanje molekula vode i dolazi do kidanja polifosfatnih lanaca. Prema reakciji (51), koncentracija H^+ jona raste, dok se pH vrednost rastvora smanjuje (slike 29 i 30). Brzina rastvaranja stakla se smanjuje tokom vremena, a samim tim su manje promene koncentracije H^+ jona u rastvoru te i pH vrednost rastvora teži konstantnoj vrednosti.

Prema rezultatima iz potpoglavlja 6.6. širina "krajnje" faze pri rastvaranju stakla sa porastom temperature raste. Koristeći rezultate sa slika 17-21, određene su brzine otpuštanja prisutnih vrsta pri hidrolizi staklene mreže u eksperimentima sa dejonizovanom vodom. Na slici 71 prikazan je primer promene normalizovanih koncentracija prisutnih jona za vremena $t > 240$ h na $T = 37$ °C koje su korišćene za određivanje ovih brzina kod oba uzoraka. U tabelama 22 i 23 prikazane su izračunate vrednosti $r_{h,i}$ za prisutne jone kod oba uzorka.



a)



b)

Sl.71. Vremenska zavisnost normalizovanih koncentracija jona $f(i)$ na $T = 37$ °C za $t > 240$ h u dejonizovanoj vodi uzorka granulacija: a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm.

Dobijene vrednosti za $r_{h,i}$, za svaki prisutni jon su slične kod oba uzorka. Ovo pokazuje da granulacija uzorka nema uticaja na brzinu otpuštanja jona pri hidrolizi u dejonizovanoj vodi. Takođe, prema rezultatima iz tabela 22 i 23 vidi se da brzina hidrolize raste sa porastom temperature.

Tabela 22. Brzine otpuštanja jona pri hidrolizi mreže stakla
uzorka granulacije 0,1-0,3 mm u dejonizovanoj vodi.

T [°C]	$r_{h,i}$ [g m ⁻² h ⁻¹]					
	Granulacija 0,1-0,3 mm					
	$r_{h,PO_4^{3-}}$	r_{h,K^+}	$r_{h,Ca^{2+}}$	$r_{h,Mg^{2+}}$	$r_{h,Zn^{2+}}$	$r_{h,Mn^{2+}}$
15	3,65 x10 ⁻³	2,79x10 ⁻³	8,60x10 ⁻⁴	1,63x10 ⁻³	4,62x10 ⁻⁴	5,08x10 ⁻⁴
20	3,79x10 ⁻³	3,71x10 ⁻³	1,21x10 ⁻³	2,19x10 ⁻³	1,51x10 ⁻³	5,27x10 ⁻⁴
30	6,87x10 ⁻³	6,19x10 ⁻³	5,14x10 ⁻³	3,73x10 ⁻³	3,25x10 ⁻³	1,40x10 ⁻³
37	1,54x10 ⁻²	8,69x10 ⁻³	5,59x10 ⁻³	5,54x10 ⁻³	3,82x10 ⁻³	2,56x10 ⁻³
50	6,57x10 ⁻²	1,87x10 ⁻²	7,66x10 ⁻³	2,06x10 ⁻³	5,52x10 ⁻³	5,65x10 ⁻³

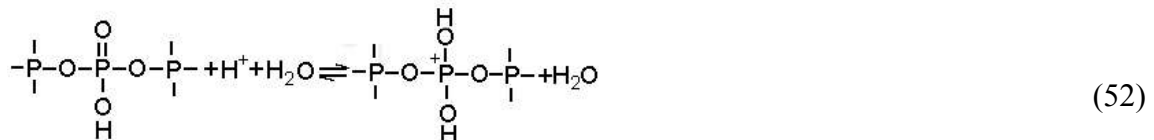
Tabela 23. Brzine otpuštanja jona pri hidrolizi mreže stakla
uzorka granulacije 0,3-0,65 mm u dejonizovanoj vodi.

T [°C]	$r_{h,i}$ [g m ⁻² h ⁻¹]					
	Granulacija 0,3-0,65 mm					
	$r_{h,PO_4^{3-}}$	r_{h,K^+}	$r_{h,Ca^{2+}}$	$r_{h,Mg^{2+}}$	$r_{h,Zn^{2+}}$	$r_{h,Mn^{2+}}$
15	3,30x10 ⁻³	3,60x10 ⁻³	1,09x10 ⁻³	2,27x10 ⁻³	1,76x10 ⁻³	8,74x10 ⁻⁴
20	4,57x10 ⁻³	4,57x10 ⁻³	3,98x10 ⁻³	3,73x10 ⁻³	2,81x10 ⁻²	1,09x10 ⁻³
30	8,44x10 ⁻³	7,71x10 ⁻³	4,60x10 ⁻³	6,95x10 ⁻³	4,17x10 ⁻³	2,40x10 ⁻³
37	2,31x10 ⁻²	1,16x10 ⁻²	9,47x10 ⁻³	1,06x10 ⁻²	9,49x10 ⁻³	4,23x10 ⁻³
50	5,44x10 ⁻²	2,24x10 ⁻²	1,50x10 ⁻²	2,32x10 ⁻²	1,85x10 ⁻²	9,76x10 ⁻³

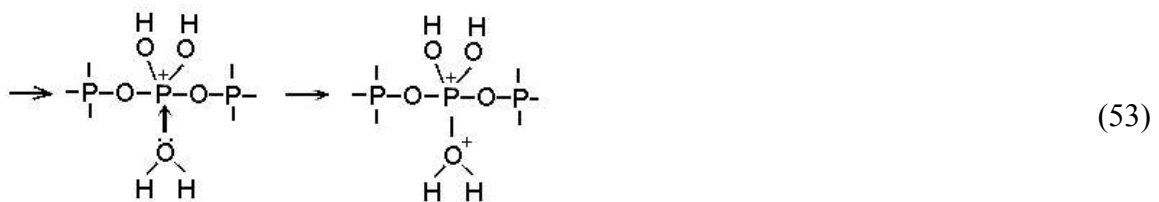
Greška određivanja brzina otpuštanja jona pri hidrolizi je 10 %.

7.6.2 *Određivanje brzina otpuštanja jona pri hidrolizi stakla u 2 % rastvoru limunske kiseline*

Prema jednačini (28) brzina rastvaranja stakla pri hidrolizi mreže zavisna je od pH sredine. Mehanizam hidrolize polifosfata u kiseljoj sredini prikazuje se nizom elementarnih reakcija [78, 79].



Fosfatni jon na desnoj strani jednačine (52) lakše prihvata nukleofilno delovanje molekula vode od fosfatnog jona na levoj strani jednačine (52). Usled intenzivne potrošnje H^+ jona u početku procesa rastvaranja i prelaska u rastvor jona modifikator, pH vrednost rastvora raste (slike 31 i 32). Tokom vremena proces rastvaranja stakla se usporava i pH vrednost teži konstantnoj vrednosti. Korak koji ograničava brzinu hidrolize polifosfata u kiseljoj sredini je formiranje aktiviranog kompleksa:



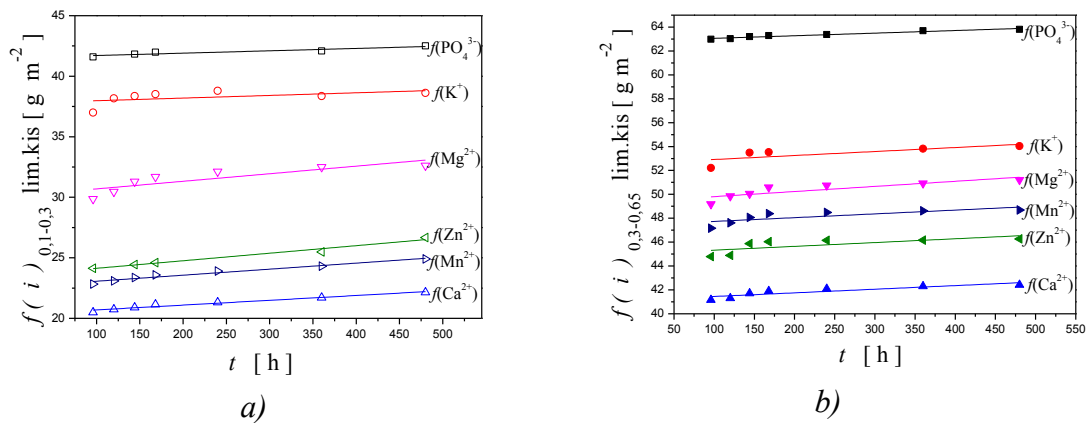
U trećem koraku dolazi do kidanja fosfatnog lanca po reakcijama:



Rezultati u potpoglavlju 6.7 pokazuju da je širina "krajnje" faze rastvaranja u 2 % rastvoru limunske kiseline znatno veća u odnosu na širinu ove faze pri rastvaranju u

dejonizovanoj vodi. Takođe, sa porastom temperature početak "krajnje" faze, pomera se ka kraćim vremenima. Koristeći rezultate sa slika 22-26, određene su brzine otpuštanja prisutnih jona pri hidrolizi mreže stakla u eksperimentima sa 2 % rastvorom limunske kiseline.

Na slici 72 prikazana je promena normalizovanih koncentracija prisutnih jona za vremena $t > 100$ h na $T = 20$ °C. U tabelama 24 i 25 prikazane su izračunate vrednosti $r_{h,i}$ za prisutne jone kod oba uzorka.



Sl.72. Vremenska zavisnost normalizovanih koncentracija jona $f(i)$ na $T = 20$ °C

za $t > 100$ h u 2 % rastvoru limunske kiseline uzorka granulacija:

a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm.

Iz tabela 24 i 25 vidi se da su dobijene slične vrednosti $r_{h,i}$ kod oba uzorka za svaki jon, što takođe pokazuje da granulacija uzorka nema uticaja na brzinu oslobađanja jona pri hidrolizi i u kiseloj sredini. Od prisutnih jona, PO_4^{3-} anjon nastaje isključivo hidrolizom mreže. Upoređivanjem podataka za ovaj jon iz tabela 22-25 uočava se da su brzine oslobađanja ovog anjona veće u dejonizovanoj vodi. Ovi rezultati pokazuju uticaj pH rastvora na brzinu hidrolize stakla na šta upućuju i rezultati SEM i FTIR ispitivanja.

Tabela 24. Brzine otpuštanja jona pri hidrolizi mreže stakla uzorka granulacije 0,1-0,3 mm u 2 % rastvoru limunske kiseline.

T [°C]	$r_{h,i}$ [g m ⁻² h ⁻¹]					
	Granulacija 0,1-0,3 mm					
	$r_{h,PO_4^{3-}}$	r_{h,K^+}	$r_{h,Ca^{2+}}$	$r_{h,Mg^{2+}}$	$r_{h,Zn^{2+}}$	$r_{h,Mn^{2+}}$
15	1,06x10 ⁻³	2,92x10 ⁻³	3,00x10 ⁻³	4,81x10 ⁻³	4,81x10 ⁻³	3,79x10 ⁻³
20	1,95x10 ⁻³	4,00x10 ⁻³	3,98x10 ⁻³	6,25x10 ⁻³	6,23x10 ⁻³	4,98x10 ⁻³
30	5,30x10 ⁻³	6,11x10 ⁻³	4,84x10 ⁻³	9,60x10 ⁻³	9,60x10 ⁻³	7,03x10 ⁻³
37	1,17x10 ⁻²	9,60x10 ⁻³	8,09x10 ⁻³	1,12x10 ⁻²	1,60x10 ⁻²	1,16x10 ⁻²
50	3,87x10 ⁻²	1,99x10 ⁻²	3,49x10 ⁻²	5,87x10 ⁻²	4,33x10 ⁻²	3,30x10 ⁻²

Tabela 25. Brzine otpuštanja jona pri hidrolizi mreže stakla uzorka granulacije 0,3-0,65 mm u 2 % rastvoru limunske kiseline.

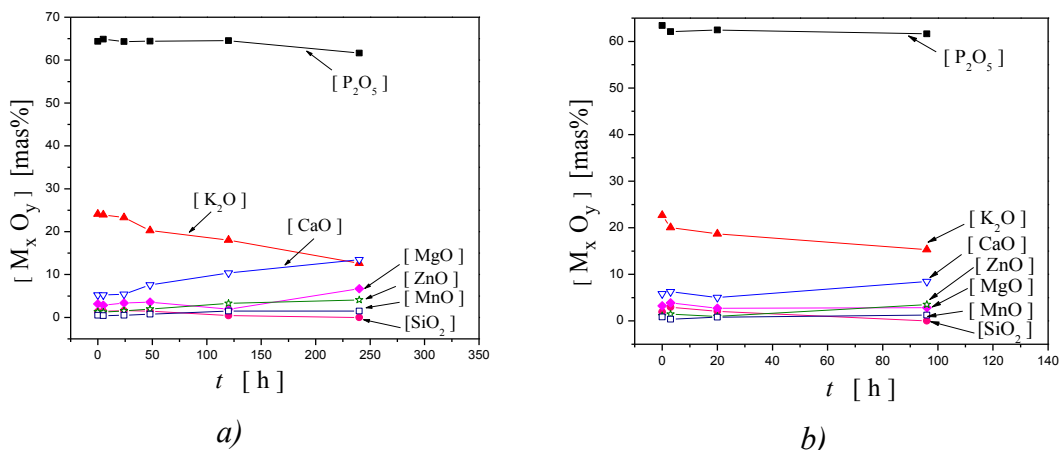
T [°C]	$r_{h,i}$ [g m ⁻² h ⁻¹]					
	Granulacija 0,3-0,65 mm					
	$r_{h,PO_4^{3-}}$	r_{h,K^+}	$r_{h,Ca^{2+}}$	$r_{h,Mg^{2+}}$	$r_{h,Zn^{2+}}$	$r_{h,Mn^{2+}}$
15	1,76x10 ⁻³	2,73x10 ⁻³	1,81x10 ⁻³	2,79x10 ⁻³	2,27x10 ⁻³	2,73x10 ⁻³
20	2,18x10 ⁻³	3,34x10 ⁻³	3,03x10 ⁻³	4,28x10 ⁻³	3,18x10 ⁻³	3,16x10 ⁻³
30	8,36x10 ⁻³	7,68x10 ⁻³	5,76x10 ⁻³	7,74x10 ⁻³	7,74x10 ⁻³	7,98x10 ⁻³
37	1,62x10 ⁻²	1,08x10 ⁻²	9,44x10 ⁻³	1,26x10 ⁻²	1,26x10 ⁻²	1,34x10 ⁻²
50	6,92x10 ⁻²	2,27x10 ⁻²	2,17x10 ⁻²	4,19x10 ⁻²	4,19x10 ⁻²	1,99x10 ⁻²

Greška određivanja brzina otpuštanja jona pri hidrolizi je 10 %.

Mikrofotografije uzoraka pokazuju da tokom rastvaranja ovog stakla prvo dolazi do formiranja rupa na površini uzorka. Jasno se vidi da je broj prisutnih rupa u dejonizovanoj vodi (slika 35 b) veći nego u 2 % rastvoru limunske kiseline (slika 36 b). Sa porastom vremena broj i dimenzije rupa rastu, proces rastvaranja se nastavlja i dolazi do formiranja sačaste strukture na površini stakla. Gustina otvora u saću na uzorku rastvaranom u dejonizovanoj vodi (slika 35 c) je uočljivo veća u odnosu na uzorak rastvaran u 2 % rastvoru limunske kiseline (slika 36 c). Sa daljim porastom vremena

formira se beli sloj. Beli sloj je sloj na površini stakla, koji je u direktnom kontaktu sa rastvaračem. Sačasta struktura je vidljiva i u belom sloju. Sa porastom vremena rastvaranja veličina belog sloja na površini stakla raste. Na uzorku rastvaranom u dejonizovanoj vodi (slika 35 c) uočava se da je beli sloj prekrrio celu površinu uzorka dok na uzorku rastvaranom u 2 % rastvoru limunske kiseline (slika 36 d) beli sloj samo delimično prekriva površinu uzorka. Na poprečnim prelomima (slike 35 f i 36 h) može se videti da beli sloj tokom vremena dobija zrnastu strukturu. Dimenzije zrna rastu od površine belog sloja ka unutrašnjosti. Ova zrna grade stubiće koji su orjentisani ka spoljnoj površini. Takođe, na poprečnim prelomima ovih uzoraka uočava se da je debljina belog sloja veća kod uzorka rastvaranog u dejonizovanoj vodi (slike 35 g i h) u odnosu na uzorak rastvaran u 2 % rastvoru limunske kiseline (slika 36 e i f) što jasno pokazuje da je razlaganje mreže stakla intenzivnije u neutralnoj sredini. Ispod belog sloja nalazi se rastvorni sloj (slike 35 h i 36 f) u čijoj strukturi se mogu zapaziti bočno slepljeni stubići. U ovoj strukturi uočljive su izdužene šupljine orjentisane ka površini uzorka.

EDS rezultati potvrđuju ovakvo ponašanje ispitivanog stakla. Na slici 73 prikazani su rezultati EDS analiza površine uzoraka pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi i 2 % rastvoru limunske kiseline. Vrednosti sadržaja oksid ($[M_xO_y]$) prikazane na slici 73, predstavljaju srednju vrednost dva merenja.



Sl.73. EDS analiza promene sadržaja oksida na površini kompaktnih uzoraka pri rastvaranju u: a) dejonizovanoj vodi i b) 2 % rastvoru limunske kiseline.

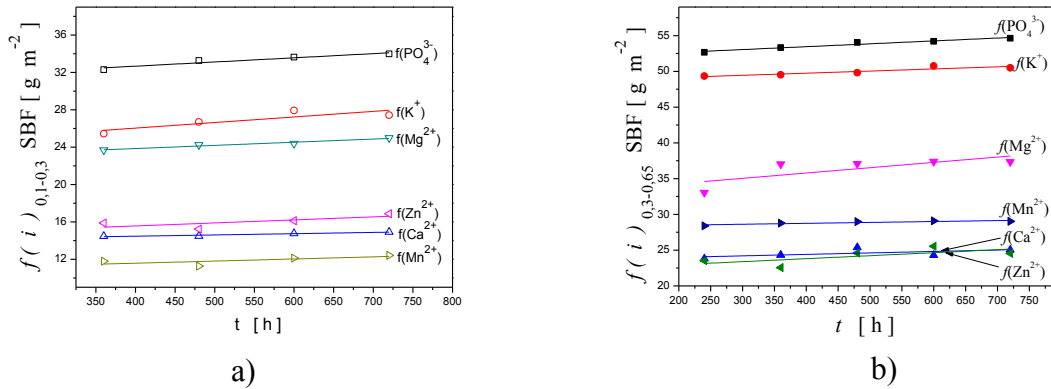
Na slici 73 uočava se da je smanjenje masene koncentracije P_2O_5 na površini uzorka veći u dejonizovanoj vodi od smanjenja u 2 % rastvoru limunske kiseline. U dejonizovanoj vodi on iznosi: 64,38-61,65=2,73 mas. %, a u 2 % rastvoru limunske kiseline: 63,39-61,6=1,79 mas %. Ovo potvrđuje da je proces hidrolize mreže stakla intenzivniji kod uzorka rastvaranog u dejonizovanoj vodi.

FTIR rezultati, su u saglasnosti sa SEM i EDS analizom, slike 43 i 44. U slučaju uzoraka rastvaranih u dejonizovanoj vodi (slika 43) uočava se nestanak pikova karakterističnih za Q^2 tetraedre prisutne u polifosfatnim lancima i jasne pojave proširenja u oblasti između 1020 i 660 cm^{-1} koja odgovaraju prisustvu piro i ortofosfatnih grupa koje nastaju pri razaranju polifosfatnih lanaca u procesu hidrolize stakla [98, 102, 104]. Kod uzoraka rastvaranih u 2 % rastvoru limunske kiseline (slika 44), uočava se da su prisutne trake koje odgovaraju vibracijama Q^2 tetraedara. Pri dužim vremenima rastvaranja uočava se i dalje prisustvo ovih traka ali je njihov intenzitet manji dok su proširenja u oblasti između 1020 i 660 cm^{-1} karakteristična za prisustvo piro i ortofosfatnih grupa slabo uočljive, što ukazuje da je proces razaranja polifosfatnih lanaca pri hidrolizi slabijeg intenziteta.

Brzine otpuštanja prisutnih katjona (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} i Mn^{2+}) nisu iste u krajnjoj fazi rastvaranja stakla i u dejonizovanoj vodi i u 2 % rastvoru limunske kiseline (tabele 22, 23, 24 i 25), ali razlike nisu značajne.

7.6.3 Određivanje brzina otpuštanja jona pri hidrolizi stakla u SBF

Koristeći rezultate iz potpoglavlja 6.8, određene su brzine otpuštanja prisutnih jona pri hidrolizi staklene mreže u eksperimentima sa SBF u krajnjoj fazi procesa. Na slici 74 prikazane su promene normalizovanih udela prisutnih jona za vremena $t > 240$ h na $T = 37$ °C koje su korišćene za određivanje ovih brzina kod oba uzoraka. U tabeli 28 prikazane su izračunate vrednosti $r_{h,i}$ za prisutne jone kod oba uzorka.



Sl.74. Vremenska zavisnost normalizovanih koncentracija jona $f(i)$ na $T=37^\circ\text{C}$ za $t>360$ h u SBF za uzorke granulacija: a) 0,1-0,3 i b) 0,3-0,65 mm.

Tabela 26. Brzine otpuštanja jona pri hidrolizi mreže stakla pri rastvaranju u SBF uzoraka granulacije 0,1-0,3 i 0,3-0,65 mm.

Granulacija [mm]	$r_{h,i}$ [$\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$]					
	$r_{h,PO_4^{3-}}$	r_{h,K^+}	$r_{h,Ca^{2+}}$	$r_{h,Mg^{2+}}$	$r_{h,Zn^{2+}}$	$r_{h,Mn^{2+}}$
0,1-0,3	$3,90 \times 10^{-3}$	$4,81 \times 10^{-3}$	$8,74 \times 10^{-4}$	$4,44 \times 10^{-3}$	$2,95 \times 10^{-3}$	$2,16 \times 10^{-3}$
0,3-0,65	$4,03 \times 10^{-3}$	$2,95 \times 10^{-3}$	$2,05 \times 10^{-3}$	$7,44 \times 10^{-3}$	$4,19 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-3}$

Greška određivanja brzina otpuštanja jona pri hidrolizi je 10 %.

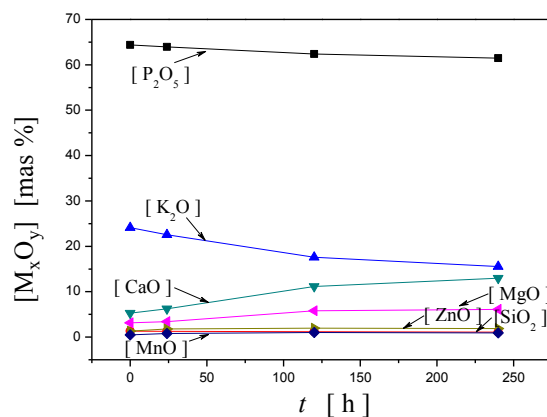
Iz tabele 26 se vidi da su dobijene slične vrednosti $r_{h,i}$ za svaki prisutni jon kod oba uzorka. Što ukazuje da granulacija uzorka nema uticaja na brzinu otpuštanja jona pri hidrolizi u SBF.

Sa SEM fotografija (slika 36) vidi se da na početku procesa rastvaranja ispitivanog stakla u SBF dolazi do formiranja rupa saćastog oblika na površini stakla. Ova saćasta struktura posle izvesnog vremena prekriva celokupnu površinu stakla. Za vremena oko 72 h dolazi do formiranja belog sloja na površini uzorka. Beli sloj je porozan i lako se odvaja od ostatka kompaktnog uzorka (slika 37 c). Na slici 37 e uočava se beli sloj i originalno staklo ispod. Pri dužim vremena rastvaranja (slika 37 e i f) beli sloj prekriva celu površinu uzorka i uočava se njegova razvijena zrnasta struktura sa mnoštvom kanala.

Na slici 42 prikazani su rezultati EDS analize površinskih slojeva kompaktnih uzoraka originalnog stakla i uzoraka tretiranih u SBF za različita vremena. Intenziteti pikova za prisutne elemente značajno se smanjuju sa vremenom što ukazuje da dolazi do smanjenja njihove koncentracije u površinskom sloju.

Na FTIR spektrima uzoraka tretiranih u SBF (slika 45) uočava se nestanak pikova karakterističnih za Q^2 tetraedre prisutne u polifosfatnim lancima. Takođe, dolazi do pojave proširenja u oblasti između 1020 i 660 cm^{-1} koja odgovaraju prisustvu piro i ortofosfatnih grupa koje nastaju pri razaranju polifosfatnih lanaca u procesu hidrolize stakla. Ovo ukazuje da dolazi do depolimerizacije staklene mreže.

Poređenjem vrednosti za brzinu otpuštanja jona pri hidrolizi mreže stakla u dejonizovanoj vodi i SBF na 37 °C (tabele 22, 23 i 26) može se videti da su vrednosti za $r_{h,i}$ slične.

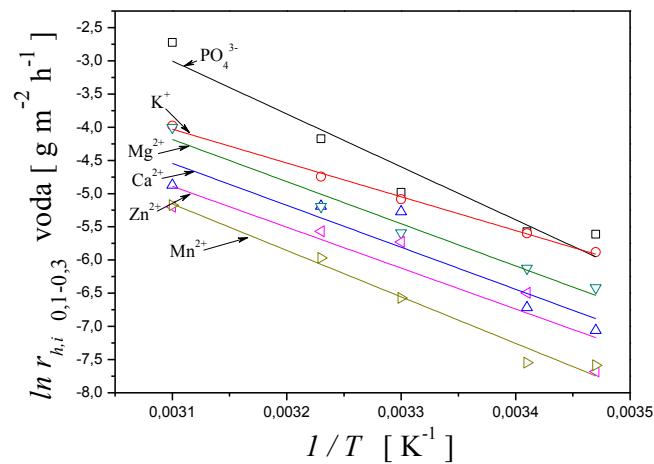


Sl.75. EDS analiza promene sadržaja oksida na površini kompaktnih uzoraka pri rastvaranju u SBF.

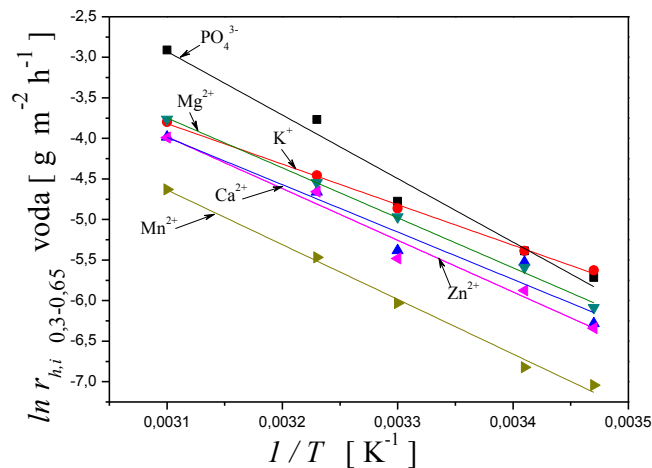
Na slici 75 uočava se da je smanjenje sadržaja P_2O_5 na površini uzorka nešto veće u SBF nego u dejonizovanoj vodi. U SBF iznosi: $64,38-61,48=2,9$ mas%. Na osnovu ovog rezultata može se reći da je proces hidrolize u SBF približno istog intenziteta kao i u dejonizovanoj vodi.

7.6.4 Zavisnosti brzine otpuštanja jona pri hidrolizi od temperature pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi

Prema jednačinama (28, 29), brzine otpuštanja prisutnih jona pri hidrolizi mreže stakla pokazuju Arenijusovu temperaturnu zavisnost. Na osnovu rezultata iz tabela 19 i 20, izračunate su energije aktivacije otpuštanja jona pri hidrolizi kod rastvaranja u dejonizovanoj vodi. Na slici 76 dati su grafički prikazi odnosa $\ln r_{h,i} - 1/T$ iz čijih nagiba su izračunate energije aktivacije otpuštanja jona pri hidrolizi ($E_{ah,i}$).



a)



b)

Sl. 76. Odnos $\ln r_{h,i} - 1/T$ prisutnih jona pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi za uzorke granulacija :a) 0,1-0,3 mm i b) 0,3-0,65 mm.

U tabeli 27 prikazane su izračunate vrednosti $E_{ah,i}$ za prisutne jone kod oba uzorka. Dobijene vrednosti $E_{ah,i}$ za svaki prisutan jon kod oba uzorka su slične što ukazuje da granulacija uzorka nema uticaja na energiju aktivacije otpuštanja jona pri hidrolizi u dejonizovanoj vodi.

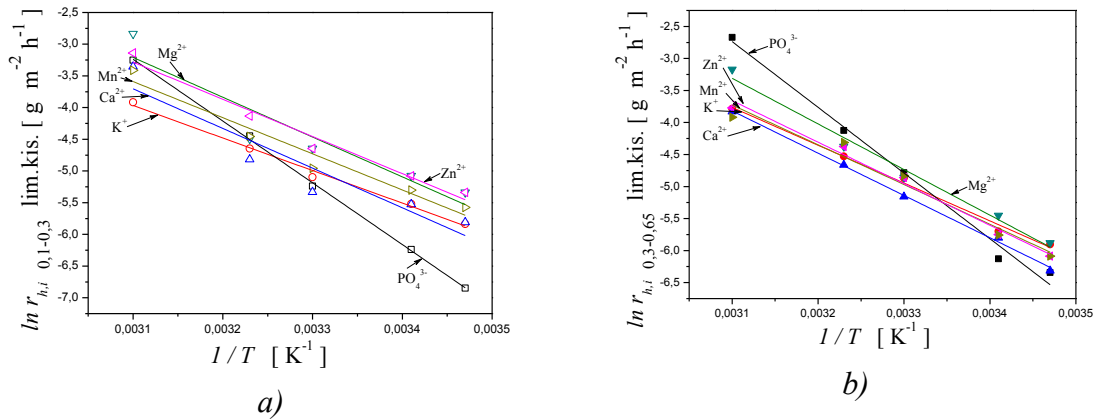
Tabela 27. Energije aktivacije otpuštanja jona pri hidrolizi u dejonizovanoj vodi uzoraka granulacija 0,1-0,3 i 0,3-0,65 mm.

Granulacija [mm]	$E_{ah,i}$ [kJ mol ⁻¹]					
	PO_4^{3-}	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}
0,1-0,3	66,3±1,2	42,3±0,3	52,6±1,8	52,8±0,8	51,2±2,1	58,2±0,7
0,3-0,65	65,2±0,7	41,5±0,2	48,5±1,1	51,2±0,2	53,0±0,7	56,1±0,4

7.6.5 Zavisnosti brzine otpuštanja jona pri hidrolizi od temperature pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline

Na osnovu rezultata iz tabela 21 i 22, izračunate su energije aktivacije otpuštanja jona pri hidrolizi pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline. Na slici 77 dati su grafički prikazi odnosa $\ln r_{h,i} - 1/T$ iz čijih nagiba su izračunate energije aktivacije otpuštanja jona pri hidrolizi ($E_{ah,i}$).

U tabeli 28 prikazane su izračunate vrednosti $E_{ah,i}$ za prisutne jone kod oba uzorka. Na osnovu dobijenih vrednosti $E_{ah,i}$ za svaki prisutan jon kod oba uzorka, može se zaključiti da granulacija uzorka nema uticaja na energiju aktivacije otpuštanja jona pri hidrolizi u kiseloj sredini.



Sl. 77. Odnos $\ln r_{h,i} - 1/T$ prisutnih jona pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline za uzorke granulacija :a) 0,1-0,3 mm i b) 0,3-0,65 mm.

Dobijena vrednost za $E_{ah,i}$ za PO_4^{3-} anjon manja je u dejonizovanoj vodi u odnosu na vrednost dobijenu za 2 % rastvor limunske kiseline. Ovaj rezultat pokazuje da sa porastom pH rastvora brzina hidrolize ovog stakla raste, a energija aktivacije opada.

Tabela 28. Energije aktivacije otpuštanja jona pri hidrolizi u 2 % rastvoru limunske kiseline uzoraka granulacija 0,1-0,3 i 0,3-0,65 mm.

Granulacija [mm]	$E_{ah,i}$ [kJ mol ⁻¹]					
	PO_4^{3-}	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}
0,1-0,3	81,0±0,1	42,7±0,4	52,0±1,7	52,2±1,7	48,8±0,8	47,4±1,0
0,3-0,65	85,3±0,5	49,1±0,4	54,9±0,2	59,2±0,6	53,9±0,5	51,6±0,9

8. ZAKLJUČCI

Predmet istraživanja u okviru ove doktorske disertacije je bio proces rastvaranja polifosfatnog stakla sastava: $45\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 25\text{K}_2\text{O} \cdot 15\text{CaO} \cdot 10\text{MgO} \cdot 1\text{ZnO} \cdot 1\text{MnO}$ u dejonizovanoj vodi, 2 % rastvoru limunske kiseline i simuliranoj telesnoj tečnosti u temperaturnom intervalu 15-50 °C za vremena 0,5-720 h. Ispitivanja su izvršena pri statičkim uslovima u nezasićenim rastvorima. U ispitivanjima su korišćene dve grupe uzoraka granulacija: 0,1-0,3 i 0,3-0,65 mm i kompaktni uzorci stakla.

Za analize rezultata eksperimenata korišćene su metode: atomska apsorpciona spektroskopija (AAS), spektrofotometrijska metoda (SF), infracrvena spektroskopija (FTIR), diferencijalno-termijska analiza (DTA), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), energetska disperziona spektroskopija (EDS), analiza specifične površine staklenog praha i pH analiza.

Na osnovu rezultata mogu se doneti sledeći zaključci:

- staklo ima strukturu koja se sastoji od fosfatnih lanaca koji sadrže 32 tetraedra, od kojih 30 ima dva umošćena kiseonika i po dva tetraedra na krajevima lanaca koji poseduju po jedan umošćeni kiseonik.

- temperatura transformacije je $T_g = 353$ °C, u temperaturnoj oblasti od $T = 420$ do 575 °C registrovan je kristalizacioni pik na $T_p = 504$ °C. Temperaturna razlika od $T_{c1} - T_g \approx 67$ °C ukazuje na nisku toplotnu stabilnost ovog stakla.

- nakon rastvaranja stakla svi rastvori su ostali bistri, bez zamućenja i uočljivog taloga.

- rastvaranje stakla u sva tri rastvarača pokazuje tri uočljive faze. Pri kratkim vremenima rastvaranja uočavaju se linearne (najveće) promene normalizovanih koncentracija sa vremenom - "početna" faza. Ovu fazu zamenjuje "prelazna" faza u kojoj se brzina rastvaranja stakla smanjuje. U trećoj - "krajnjoj" fazi, promene normalizovanih koncentracija su linearne i male, a brzine rastvaranja su nekoliko desetina puta manje od početne brzine.

- pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi na najnižoj temperaturi (15 °C), "početna" faza rastvaranja se uočava do 24 h. "Prelazna" faza se uočava do 480 h i "krajnja" faza preko 480 h. Sa porastom temperature "početna" faza se sužava, npr. do 8 h na 50 °C.

Sa porastom temperature se, takođe, sužava "prelazna" faza tako da se na 50 °C ista uočava do 160 h.

- pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline na najnižoj temperaturi, "početna" faza se uočava do 12 h. "Prelazna" faza se uočava do 120 h i "krajnja" faza posle ovog vremena. Sa porastom temperature "početna" faza se sužava, tako da se na 50 °C uočava do 3 h. Sa porastom temperature se takođe sužava "prelazna" faza tako da se na 50 °C uočava do 24 h.

- pri rastvaranju u SBF na temperaturi 37 °C , "početna" faza se uočava do 20 h, dok "prelazna" faza traje do 240 h. "Krajnja" faza procesa se uočava pri dužim vremenima.

- pri rastvaranju stakla u dejonizovanoj vodi pH rastvora opada. Sa porastom temperature razlika između početne i krajnje pH vrednosti se povećava.

- pri rastvaranju stakla u 2 % rastvoru limunske kiseline pH rastvora raste. Sa porastom temperature razlika između početne i krajnje pH vrednosti se povećava.

- pri rastvaranju stakla u SBF pH rastvora opada. Sa porastom temperature razlika između početne i krajnje vrednosti se povećava.

- pri rastvaranju kompaktnih uzoraka stakla u dejonizovanoj vodi, 2 % rastvoru limunske kiseline i SBF mikrostruktura površine se menja. Proces rastvaranja počinje formiranjem rupa na površini. Tokom vremena formira se sačasta struktura. Dalje se proces odvija formiranjem belog sloja na površini uzorka. Debljina ovog sloja raste tokom vremena, kako proces rastvaranja napreduje. Na uzorcima rastvaranim u dejonizovanoj vodi i SBF uočava se veća gustina otvora u saćima u odnosu na uzorke rastvarane u 2 % rastvoru limunske kiseline. Takođe, stepen pokrivenosti površine kao i debljina belog sloja je veća pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi i SBF;

- pri rastvaranju u dejonizovanoj vodi i SBF, FTIR rezultati ukazuju na nestanak pikova karakterističnih za Q^2 tetraedre prisutne u polifosfatnim lancima i prisustvu piro i ortofosfatnih grupa koje nastaju pri razaranju polifosfatnih lanaca u procesu hidrolize stakla. Pri rastvaranju u 2 % rastvoru limunske kiseline, FTIR rezultati ukazuju na prisustvo Q^2 tetraedara i manji sadržaj piro i ortofosfatnih grupa, što ukazuje da je proces razaranja polifosfatnih lanaca pri hidrolizi u 2 % rastvoru limunske kiseline slabijeg intenziteta;

- početne brzine gubitka mase i otpuštanja jona pri rastvaranju stakla u dejonizovanoj vodi su u intervalu $0,063-2,55 \text{ gm}^{-2}\text{h}^{-1}$; u 2 % rastvoru limunske kiseline su u intervalu $2,03-28,78 \text{ gm}^{-2}\text{h}^{-1}$ i u SBF u intervalu $0,32-0,84 \text{ gm}^{-2}\text{h}^{-1}$ za oba uzorka. Početne brzine su najveće u rastvoru limunske kiseline. Razlike početnih brzina u dejonizovanoj vodi i SBF nisu značajne;

- energije aktivacije "početne" faze rastvaranja su: u dejonizovanoj vodi u intervalu $29,93-60,66 \text{ kJmol}^{-1}$; u 2 % rastvoru limunske kiseline u intervalu $22,63-50,11 \text{ kJmol}^{-1}$;

- energija aktivacije za difuziju katjona u "početnoj" fazi rastvaranja u dejonizovanoj vodi su u intervalu $60-130 \text{ kJmol}^{-1}$; u 2% rastvoru limunske kiseline u intervalu $31-76 \text{ kJmol}^{-1}$;

- u "prelaznoj" fazi se naglo smanjuje brzina rastvaranja. Kod sva tri rastvarača javlja se eksponencijalni pad brzine rastvaranja sa vremenom u odnosu na početnu brzinu. Smanjenje brzina zavisi od temperature;

- "krajnju" fazu rastvaranja karakteriše sporo smanjenje brzine rastvaranja. Dominantan mehanizam koji deluje u ovoj fazi je hidroliza staklene mreže. Promene koncentracije jona sa vremenom su linearne. U dejonizovanoj vodi brzine otpuštanja jona pri hidrolizi su u intervalu $5,08 \cdot 10^{-4}-6,57 \cdot 10^{-2} \text{ gm}^{-2}\text{h}^{-1}$, u 2 % rastvoru limunske kiseline u intervalu $1,06 \cdot 10^{-3}-6,92 \cdot 10^{-2} \text{ gm}^{-2}\text{h}^{-1}$; a u SBF $8,74 \cdot 10^{-4}-7,44 \cdot 10^{-3} \text{ gm}^{-2}\text{h}^{-1}$

- energije aktivacije otpuštanja jona pri hidrolizi u dejonizovanoj vodi su u intervalu $41-66 \text{ kJmol}^{-1}$ i u 2 % rastvoru limunske kiseline u intervalu $42-85 \text{ kJmol}^{-1}$.

Na osnovu iznetog mogu se izvući sledeći opšti zaključci:

- rastvaranje stakla odvija se kroz tri faze: "početnu", "prelaznu" i "krajnju". U "početnoj" fazi dominantan je proces razmene jona, a u "krajnjoj" hidroliza mreže. Sa porastom temperature širina "početne" faze se smanjuje dok širina "prelazne" i "krajnje" faze raste; brzina razmene jona i brzina hidrolize rastu sa porastom temperature.

- vrsta i pH vrednost rastvarača određuje koja je faza rastvaranja dominantna; u kiseloj sredini brži je proces razmene jona nego u dejonizovanoj vodi i SBF. "Početna" faza je značajno uža, dok je "krajnja" faza značajno šira u kiseloj sredini nego u dejonizovanoj vodi i SBF;

LITERATURA

- [1] Rasmussen S.C., *How Glass Changed the World*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2012, 11-19.
- [2] Friedman I., Long W., *J. Non-Cryst. Solids*, **67**, 1984, 127-133.
- [3] Nascimento M. L. F., *World Patent Information*, **38**, 2014, 50-56.
- [4] Arbab M., Finely J.J., *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **1**, 2010, 118-129.
- [5] Axinte E., *Materials and Design*, **32**, 2011, 1717-1732.
- [7] Vienna J. D., *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **1**, 2010, 309-321.
- [8] Vernaz É., Bruezière J., *Procedia Materials Science*, **7**, 2014, 3-9.
- [9] Park J.B., Lakes R.S., "Biomaterials-An Introduction", Plenum Press, New York, 1992.
- [10] Nikolić J. D., Tošić M. B., Grujić S. R., Živanović V. D., Došić M. S., Matijašević S. D., Smiljanić S. V., *J. Serb. Chem. Soc.*, doi: 10.2298/JSC161031009N, 2017.
- [11] Waclawska I., Szumera M., *J. Alloy Compd.*, **468**, 2009, 246-253.
- [12] Waclawska I., Szumera M., Stoch P., Sitarz M., *Spectrochim. Acta A.*, **79**, 2011, 728-732.
- [13] Brow R. K., Tallant D. R., *J. Non-Cryst. Solids*, **222**, 1997, 396-406.
- [14] Smith C. E., Brow R. K., *J. Non-Cryst. Solids*, **390**, 2014, 51-58.
- [15] Fu J., *J. Mater. Sci.*, **33**, 1998, 1549-1553.
- [16] Bates J. B., Dudney N. J., Gruzalski G. R., Zuhr R. A., Choudhury A., Luck C. F., Robertson J. D., *Solid State Ionics*, **53-56**, 1992, 647-654.
- [17] Reidmeyer M. R., Day D. E., Brow R. K., *J. Non -Cryst. Solids*, **177**, 1994, 208-215.
- [18] Weber M. J., *J. Non-Cryst. Solids*, **123**, 1990, 208-222.
- [19] Yue S., Lee P. D., Poologasundarampillai G., Jones J. R., *Acta Biomater.*, **7**, 2011, 2637-2643.
- [20] Hench L. L., West J. K., *Chem. Rev.*, **90**, 1990, 33-72.
- [21] Fernandez-Lorenzo C., Esquivias L., Barboux P., Maquet J., Taulelle F., *J. Non-Cryst. Solids*, **176**, 1994, 189-199.
- [22] Cable M., *J. Non- Cryst. Solids*, **84**, 1986, 7-16.
- [23] Kim W. J., Kim D., Park J. Y., *Nucl. Eng. Technol.*, **45**, 2013, 565-572.

- [24] Traskovskis K., Lazdovica K., Tokmakovs A., Kokars V., Rutkis M., *Dyes Pigments*, **99**, 2013, 1044-1050.
- [25] Gerbreders A., Bulanovs A., Mikelsone J., Traskovskis K., Potanina E., Vembris A., Teteris J., *J. Non- Cryst. Solids*, **421**, 2015, 48-53.
- [26] Greer A. L., *Mater. Today*, **12**, 2009, 24-32.
- [27] Hufnagel T. C., Schuh C. A., Falk M. L., *Acta Mater.*, **109**, 2016, 375-393.
- [28] Charpentier T., Menziani M. C., Pedone A., *RSC Adv.*, **3**, 2013, 10550-10578.
- [29] Shelby J. E., *Introduction to Glass Science and Technology, 2nd Edition*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005, 3-25.
- [30] Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlmann D. R., *Introduction to Ceramics Second Edition*, John Wiley & Sons, Inc., 1976, 91-124.
- [31] Queiroz C. A., Šestak J., *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, **51**, 2010, 165-172.
- [32] Šestak J., *Thermochim. Acta*, **95**, 1985, 459-471.
- [33] Ericson J. E., Makishima A., Mackenzie J. D., Berger R., *J. Non- Cryst. Solids*, **17**, 1975, 129-142.
- [34] Vogel W., *Kemija stakla*, SKHT/Kemija u industriji, Zagreb, 1985.
- [35] Jiang Z. H., Zhang Q. Y., *Prog. Mater. Sci.*, **61**, 2014, 144-215.
- [36] Porai-Koshits E. A., *J. Non- Cryst. Solids*, **25**, 1977, 86-128.
- [37] Seward T. P., *Theory, Principles and Techniques of Phase Diagrams*, Academic Press, New York, 1970.
- [38] Fokin V. M., Zanutto E. D., Yuritsyn N. S., Schmelzer J. W. P., *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 2006, 2681-2714.
- [39] Uhlmann D. R., *J. Non-Cryst. Solids*, **7**, 1972, 337-348.
- [40] Grujić S. R., *Kristalizacija stakla-nukleacija i rast kristala*, monografija, TMF, Beograd, 2012, 19-38.
- [41] Kozmidis-Petrović A., Šestak J., *J. Therm. Anal. Calorim.*, **110**, 2012, 997-1004.
- [42] I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1988, 739-804.
- [43] U. Hoppe, G. Walter, A. Braz, D. Stachel, A. C. Hannon., *J. Phys: Condens Matter.*, **10**, 1998, 261-270.
- [44] R. K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids*, **263-264**, 2000, 1-28.

- [45] Hoppe U., Kranold R., Braz A., Stachel D., Neuefeind J., *Solid State Commun.*, **115**, 2000, 559-562.
- [46] Uchino T., Yoko T., *J. Non-Cryst. Solids*, **263-264**, 2000, 180-188.
- [47] Sales B.C., Ramsey R.S., Bates J.B., Boatner L.A., *J. Non-Cryst. Solids*, **87**, 1986, 137-158.
- [48] Ma L. N., Dissolution behavior of phosphate glasses, Missouri University of Science and Technology, doktorska disertacija, 2014.
- [49] Brow R. K., Click C. A., Alam T. M., *J. Non-Cryst. Solids*, **274**, 2000, 9-16.
- [50] Galeener F. L., Mikkelsen J. C., *Solid State Commun.*, **30**, 1979, 505-510.
- [51] Suzuya K., Loong C. K., Price D. L., Sales B. C., Boatner L. A., *J. Non-Cryst. Solids*, **258**, 1999, 48-56.
- [52] Meyer K., Barz A., Stachel D., *J. Non-Cryst. Solids*, **191**, 1995, 71-78.
- [53] Karabulut M., Metwalli E., Wittenauer A. K., Brow R. K., Marasinghe G. K., Booth C. H., Bucher J. J., Shuh D. K., *J. Non-Cryst. Solids*, **351**, 2005, 795-801.
- [54] Metwalli E., Karabulut M., Sidebottom D. L., Morsi M. M., Brow R. K., *J. Non-Cryst. Solids*, **344**, 2004, 128-134.
- [55] Hoppe U., Walter G., Kranold R., Stachel D., Barz A., *J. Non-Cryst. Solids*, **224**, 1998, 153-162.
- [56] Walter G., Goerigk G., Russel C., *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 2006, 4051-4061.
- [57] Walter G., Hoppe U., Baade T., Kranold R., Stachel D., *J. Non-Cryst. Solids*, **217**, 1997, 299-307.
- [58] Hoppe U., *J. Non-Cryst. Solids*, **195**, 1996, 138-147.
- [59] Walter G., Vogel J., Hoppe U., Hartmann P., *J. Non-Cryst. Solids*, **320**, 2003, 210-222.
- [60] Tatsumisago M., Minami T., *Mater. Chem. Phys.*, **18**, 1987, 1-17.
- [61] Dabas P., Hariharan K., *J. Non-Cryst. Solids*, **358**, 2012, 252-260.
- [62] Montagne L., Palavit G., Delaval R., *J. Non-Cryst. Solids*, **215**, 1997, 1-10.
- [63] Ma L., Brow R. K., *J. Non-Cryst. Solids*, **387**, 2014, 16-20.
- [64] Kirkpatrick R. J., Brow R. K., *Solid State Nucl. Mag.*, **5**, 1995, 9-21.
- [65] Hayashi A., Minami K., Tatsumisago M., *J. Non-Cryst. Solids*, **355**, 2009, 1919-1923.
- [66] Efimov A. E., *J. Non-Cryst. Solids*, **209**, 1997, 209-226.

- [67] Yu X., Day D. E., Long G. J., Brow R. K., *J. Non-Cryst. Solids*, **215**, 1997, 21-31.
- [68] Feike M., Jäger C., Spiess H. W., *J. Non-Cryst. Solids*, **223**, 1998, 200-206.
- [69] Jäger C., Hartmann P., Witter R., Braun M., *J. Non-Cryst. Solids*, **263-264**, 2000, 61-72.
- [70] Brauer D. S., Karpukhina N., Law R. V., Hill R. G., *J. Non-Cryst. Solids*, **356**, 2010, 2626-2633.
- [71] Hammad A. H., Abdelghany A. M., *J. Non-Cryst. Solids*, **433**, 2016, 14-19.
- [72] Govindaraj G., Mariappan C. R., *Solid State Ionics*, **147**, 2002, 49-59.
- [73] Jovanović M., Kostić-Gvozdrenović Lj., Blagojević N., *Praktikum iz tehnologije stakla*, TMF, Beograd, 1997.
- [74] Bunker B.C., Arnold G.W., Wilder, J.A., *J. Non-Cryst. Solids*, **64**, 1984, 291-316.
- [75] Delahaye F., Montagne L., Palavit G., Touray J.C., Baillif P., *J. Non-Cryst. Solids*, **242**, 1998, 25-32.
- [76] Watanabe M., *Bull.Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1974, 2048-2050.
- [77] Watanabe M., Sato S., Sato H., *Bull.Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 1975, 896-898.
- [78] Watanabe M., Sato S., Sato H., *Bull.Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 1975, 3593-3597.
- [79] Watanabe M., Matsuura M., Yamada T., *Bull.Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1981, 738-741
- [80] Shih P. Y, Yung S. W., Chin T. S., *J Non-Cryst. Solids*, **224**, 1998, 143-152.
- [81] Nascimento M.L.F., Souza L.A., Ferreira E.B., Zanotto E.D., *J. Non-Cryst. Solids*, **351**, 2005, 3296-3308.
- [82] Delia S. B., Natalia K., Robert V. L., Robert G. H., *J Non-Cryst. Solids*, **356**, 2010, 2626–2633.
- [83] Dias A. G., Lopes M. A., Gibson I. R., Santos J.D., *J Non-Cryst Solids*, **330**, 2003, 81–89.
- [84] Ahmed I., Lewis M., Olsen I., Knowles J.C., *Biomaterials*, **25**, 2004, 491-499.
- [85] E. A. Abou Neel, Pickup D. M., Valappil S. P., Newport R. J., Knowles J. C., *J Mater. Chem.*, **19**, 2009, 690-701.
- [86] Boccaccini A. R., Chen Q., Lefebvre L., Gremillard L., Chevalier J., *Faraday Discuss.*, **136**, 2007, 27-44.
- [87] Dias A. G., Tsuru K., Hayakawa T., Lopes M.A., Santos J.D., Osaka A., *Glass Technol.*, **45**, 2004, 78-79.

- [88] Nikolić J. D., Živanović V. D., Matijašević S. D., Stojanović J. N., Grujić S. R., Smiljanić S. V., Topalović V. S., *J. Therm. Anal. Calorim.*, **124**, 2016, 585-592.
- [89] Boksay Z., Bouquet G., Dobos S., *Phys. Chem. Glasses*, **9**, 1968, 69-71.
- [90] Doremus R. H., *J. Non-Cryst. Solids*, **19**, 1975, 137-144.
- [91] Melling P. J., Allant A. R., *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 1980, 553-560.
- [92] Doremus R. H., *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 1982, 431-436.
- [93] Belyustin A. A., Shultz M. M., *Glass Phys. Chem.*, **9**, 1983, 3-27.
- [94] McGrail B.P., Kumar A., Day D.E., *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 1984, 463-467.
- [95] Bunker B.C., *J. Non-Cryst. Solids*, **179**, 1994, 300-308.
- [96] Helebrant A., *Ceram-Silikaty*, **41**, 1997, 147-151.
- [97] McGrail B.P., Ebert W.L., Baker A.J., Peeler D.K., *J. Nucl. Mater.*, **294**, 1997, 175-189.
- [98] Vernaz E., Gin S., Jégou C., Ribet I., *J. Nucl. Mater.*, **298**, 2001, 27-36.
- [99] McGrail B. P., Bacon D. H., Icenhower J. P., Mann F. M., Puigh R. J., Schaeff H.T., Mattigod S.V., *J. Nucl. Mater.*, **298**, 2001, 95-111.
- [100] Grambow B., Müller R., *J. Nucl. Mater.*, **298**, 2001, 112-124.
- [101] Antropova T.V., *J. Non-Cryst. Solids*, **345-346**, 2004, 270-275.
- [102] Conradt R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 2008, 728-735.
- [103] Fugier P., Gin S., Minet Y., Chave T., Bonin B., Godon N., Lartigue J., Jollivet P., Ayrat A., Dewindt L., Santarini G., *J. Nucl. Mater.*, **380**, 2008, 8-21.
- [104] Gin S., Jégou C., Frugier P., Minet Y., *Chem. Geol.*, **255**, 2008, 14-24.
- [105] Jantzen C. M., Brown K. G., Pickett J. B., *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **1**, 2010, 38-62.
- [106] Ginn S., Guittonneau C., Godon N., Neff D., Rebiscol D., Cabie M., Mostefaoui S., *J. Phys. Chem. C.*, **115**, 2011, 18696-18706.
- [107] Poinssot C., Gin S., *J. Nucl. Mater.*, **420**, 2012, 182-192.
- [108] Guittonneau C., Ginn S., Mestre J. P., Dugne O., Allegri P., *J. Nucl. Mater.*, **408**, 2012, 73-89.
- [109] Tošić M. B., Nikolić J. D., Grujić S. R., Živanović V. D., Zildžović S. N., Matijašević S. D., S. V Ždrale, *J. Non-Cryst. Solids*, **362**, 2013, 185-194.
- [110] Viena J. D., Ryan J. V., Gin S., Inagaki Y., *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **4**, 2013, 283-294.

- [111] Pierce E.M., Frugier P., Criscenti L. J., Kwon K. D., Kerisit S. N., *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **5**, 2014, 421-435.
- [112] Gin S., Ryan J. V., Schreiber D. K., Neeway J., Cabié M., *Chem. Geol.*, **349-350**, 2013, 99-109.
- [113] Jollivet P., Gin S., Schumacher S., *Chem. Geol.*, **330**, 2012, 207-217.
- [114] Mercado-Depierre S., Angeli F., Frizon F., Gin S., *J. Nucl. Mater.*, **441**, 2013, 402-410.
- [115] Chave T., Frugier P., Ayrat A., Gin S., *J. Nucl. Mater.*, **362**, 2007, 466-473.
- [116] Aertsens M., Ghaleb D., *J. Nucl. Mater.*, **298**, 2001, 37-46.
- [117] Crank J., *The Mathematics of Diffusion, second Ed.*, Brunel University Uxbridge, Calrendon press, Oxford, 1975.
- [118] Elkin G. E., Belyustin A. A., *Glass Phys. Chem.*, **15**, 1989, 285-288.
- [119] Weyl W.A., *J. Non-Cryst. Solids*, **19**, 1975, 1-25.
- [120] Frugier P., Chave T., Gin S., Lartigue J.E., *J. Nucl. Mater.*, **392**, 2009, 552-567.
- [121] Debure M., Frugier P., De Windt L., Gin S., *J. Nucl. Mater.*, **420**, 2012, 347-361.
- [122] Jollivet P., Frugier P., Parisot G., Mestre J.P., Brackx E., Gin S., Schumacher S., *J. Nucl. Mater.*, **420**, 2012, 508-518.
- [123] Debure M., Frugier P., Windt L.D., Gin S., *Appl. Geochem.*, **33**, 2013, 237-251.
- [124] Debure M., Windt L.D., Frugier P., Gin S., *J. Nucl. Mater.*, **443**, 2013, 507-521.
- [125] Cailleateau C., Angeli F., Devreux F., Gin S., Jestin J., Jollivet P., Spalla O., *Nat. Mater.*, **7**, 2008, 978-983.
- [126] Zopal P., He H., Kwon K. D., Criscenti L. J., *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **4**, 2013, 395-407.
- [127] Delaye J. M., Ghaleb D., *J. Non-Cryst. Solids*, **195**, 1996, 239-248.
- [128] Verlet, L., *Phys. Rev.*, **195**, 1967, 98-103.
- [129] Kokubo T., Takadama H., *Biomaterials*, **27**, 2006, 2907-2915.
- [130] Cannillio V., Pierli F., Ronchetti I., Siligardi C., Zaffè D., *Ceram. Inter.*, **35**, 2009, 2853-2869.

SPISAK SIMBOLA T_g – temperatura transformacije stakla χ_c – minimalni udeo kristalne faze V – zapremina rastopa V_c – zapremina kristalne faze u rastopu I – brzina nukleacije u – brzina rasta kristala g – geometrijski faktor j – dimenzionalnost rasta kristala R_c – kritična brzina hlađenja T_m – temperatura topljenja T_N – temperatura toplotne obrade t_N – vreme toplotne obrade K_{gl} – Hrubijev parametar T_k – temperatura kristalizacije Q^i – P-tetraedar u staklu sa i vezujućih kiseonika O_B – kiseonik koji gradi most O_T – dvostruko vezani kiseonik \bar{n} – prosečna dužina lanca u staklu $[M_j]$ – molska koncentracija katjona metala j Z_j – valentnost katjona metala j $[P]$ – molska koncentracija fosfora $y(Q^i)$ – udeo Q^i grupa u staklu z - molski procenat oksida metala k_n – konstanta ravnoteže t – vreme NBO – neumošćeni kiseonikovi atomi u staklenoj mreži r_{ei} – brzina oslobađanja i -tog katjona u rastvoru preko difuzijom kontrolisane razmene jona J_{ei} – fluks vrste i kroz granicu staklo-voda c_i - koncentracija katjona u staklu

- D_i - efektivni koeficijent difuzije
 ∇c_i - gradijent koncentracije katjona na granici staklo-rastvor
 $c_{i,s}$ - koncentracija katjona u rastvoru
 l_i - dužina puta difuzije katjona
 δ_i - maseni udeo katjona i u staklu
 ρ - gustina stakla
 D_{oi} - predeksponencijalni član
 T - apsolutna temperatura
 R - gasna molarna konstanta
 E_{ai} - energija aktivacije efektivne difuzije katjona i
 D_{iH} - efektivni koeficijent difuzije H^+ jona u staklu
 D_{oH}^* - predeksponencijalni član koeficijenta difuzije protona u staklu
 ξ_i - bezdimenzioni parametar
 J_{hi} - hidrolitički fluks vrste i
 r_h - stacionarna brzina hidrolize stakla
 ΔG^\ddagger - Gibsova energija aktivacionog kompleksa
 k - konstanta brzine
 a_H^+ - aktivnost vodonikovog jona
 a_i - aktivnost vrste i u rastvoru
 E_{ah} - energija aktivacije
 A - jonska aktivnost proizvoda reakcije koja kontroliše brzinu
 K - ravnotežna konstanta
 χ - pH koeficijent
 σ - neto red reakcije
 n_{ij} - stehiometrijski koeficijent reaktanta j u reakciji i koja kontroliše brzinu
 J_i - ukupan fluks vrste i koja odlazi iz stakla u rastvor
 $M_{(it)}$ - količina oslobođene vrste i iz stakla u rastvor
 f_i - normalizovana oslobođena masa i vrste iz stakla
 S - specifična površina
 H - Hamiltonijan
 n - broj atoma u sistemu
 p - kinetički momenat atoma

m_i – masa i vrste

x_i – koordinata položaja

$E_{pot}(x_1, \dots, x_N)$ – ukupna potencijalna energija

y_i – koordinata položaja (iz jednačine 43)

ψ - talasna funkcija

E – energija

m – masa

h - Plankova konstanta

m_e - masa elektrona

(x_i, y_i, z_i) - koordinate položaja elektrona

Z_n – bezdimenzioni naboj jezgra n

Z_p - bezdimenzioni naboj jezgra p

N_{elec} - broj elektrona u sistemu

N_{nucl} - broj jezgara u sistemu

r_{ij} - rastojanje između elektrona i i j

R_{np} - rastojanje između jezgra n i p

Δm - masa rastvorenog stakla

m_{fp} - masa filter papira

m_{stf} - masa stakla posle rastvaranja i masa filter papira

ν - valenca atoma Me

E_a, r_o – energija aktivacije rastvaranja u početnoj fazi rastvaranja

E_a, r_o, i – energija aktivacije otpuštanja jona i u početnoj fazi rastvaranja

$E_{ad, i}$ - energija aktivacije difuzije katjona i

$r(i)$ - brzina otpuštanja jona i

$r(m)$ - brzina gubitka mase

$r_h(i)$ - brzina otpuštanja jona i pri hidrolizi

$E_{ah, i}$ - energija aktivacije otpuštanja jona i pri hidrolizi

BIOGRAFIJA

Jelena D. Nikolić (rođ. Ružić) rođena je 15. 12. 1972. godine u Paraćinu. Osnovnu školu i Gimnaziju završila je u Paraćinu. Diplomirala je 2000. godine na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju, Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu sa prosečnom ocenom tokom studija 8,08.

Školske 2007/2008 godine upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu. Školske 2015/2016 godine upisana je drugi put na treću godinu doktorskih studija Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu na smeru Hemijsko inženjerstvo.

Kandidat, Jelena D. Nikolić zaposlena je od 20. 08. 2001. godine u ITNMS u Beogradu. U Institutu je uključena u realizaciju niza projekata iz programa osnovnih istraživanja i tehnološkog razvoja. Do sada je bila angažovana na projektima: N1818 (2002-2005), ON142041 (2006-2010), OI172004 (2011-2017) i TR34001 (2011-2017).

U dosadašnjim aktivnostima na Institutu, kao član centra za neorganske tehnologije, kandidat je učestvovala u istraživanjima pripreme, karakterizacije i modifikacije različitih staklastih i staklokeramičkih materijala. Naučni rad kandidata je u oblasti stakla i staklokeramičkih materijala, odnosno istraživanja u oblasti nukleacije i kristalizacije stakla i mehanizma i kinetike rastvaranja stakla.

Autor i koautor je više od 115 radova i saopštenja objavljenih u domaćim i stranim časopisima i na konferencijama, od toga 5 u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21), 3 u istaknutom međunarodnom časopisu (M22), 6 u međunarodnom časopisu (M23) i 2 u časopisima međunarodnog značaja verifikovanih posebnom odlukom (M24), 1 rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja (M51), 3 rada u časopisima nacionalnog značaja (M52), 3 rada u naučnim časopisima (M53), kao i saopštenja na međunarodnim skupovima, 54 štampana u celini (M33) i 26 štampana u izvodu (M34), 9 saopštenja na nacionalnim skupovima, 4 štampana u celini (M63) i 5 štampanih u izvodu (M64).

Прилог 2.

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

Име и презиме аутора Јелена Д. Николић
Број индекса 4047 /2015
Студијски програм Хемијско инжењерство
Наслов рада Хемијска постојаност полифосфатног стакла у
различитим срединама
Ментор Проф. др Снежана Грујић, ван. проф ТМФ

Потписана Јелена Д. Николић

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

ХЕМИЈСКА ПОСТОЈАНОСТ ПОЛИФОСФАТНОГ СТАКЛА У РАЗЛИЧИТИМ СРЕДИНАМА

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

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

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

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

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

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

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, 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.