

Staklokeramika, 70 godina od otkrića

S. Kurajica*

Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Trg Marka Marulića 19, 10 000 Zagreb

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



Sažetak

Ove će se godine navršiti 70 godina od otkrića staklokeramike. Tim povodom u ovom je članku dan sveobuhvatan opis ovog materijala i njegova napretka od otkrića do danas. Objašnjeno je što je staklokeramika te ukazano na rast interesa i komercijalni uspjeh tog materijala. Opisan je proces pripreme staklokeramike, a posebna pozornost posvećena je ulozi nukleatora te procesu nukleacije i rasta. Navedeni su čimbenici koji presudno utječu na svojstva staklokeramike, poput kristalne faze, njezina udjela, sastava preostale staklene faze i mikrostrukture. Zahvaljujući utjecaju navedenih čimbenika, moguće je pripremiti različite vrste staklokeramike, s različitim kristalnim fazama i morfologijama te posljedično različitim svojstvima, prikladne za različite namjene. Predstavljene su najvažniji sustavi i vrste staklokeramike, opisane su i objašnjena njihova svojstva i navedene namjene, a spomenuta su i imena najvažnijih robnih marki komercijalne staklokeramike. U zaključku je dano viđenje perspektive tog materijala te vrste staklokeramike i područja primjene u kojima je napredak najizvjesniji.

Ključne riječi

Staklokeramika, nukleacija i rast, kristalne faze, mikrostruktura, vrste staklokeramike

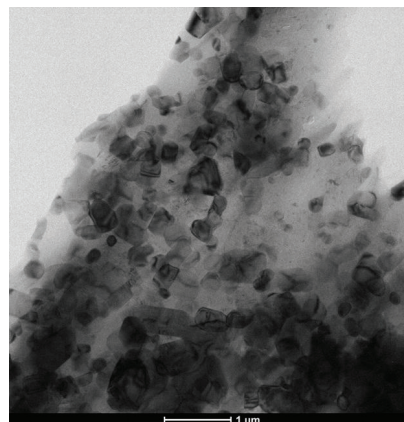
1. Uvod

Staklokeramika se definira kao mikrokristalinična krutina dobivena kontroliranom kristalizacijom stakla.¹ Radi se, u stvari, o kompozitnom materijalu koji se sastoji od kristala raspršenih u staklenoj matrici. Tipična mikrostruktura staklokeramike prikazana je na slici 1.

Svojstvima se ovaj materijal posve razlikuje od stakla budući da u staklu nema kristalnih faza, pa su mu svojstva u potpunosti definirana amorfnom fazom. S druge strane, u keramici dominira kristalna faza iako može biti prisutno i nešto staklaste faze. Međutim, kristalne faze u keramici dijelom su nepromijenjene sirovine, a dijelom produkti reakcija u čvrstom stanju te su relativno nehomogeno raspodijeljene. S druge strane, kristalne faze u staklokeramici nastaju kontroliranom kristalizacijom kroz procese nukleacije i rasta i najčešće su homogeno raspodijeljene. Budući da je kristalizacija djelomična, u staklokeramici uvijek preostaje bar nešto staklene faze.

Staklokeramika je prvi materijal koji je autor ovog članka istraživao,² i tako se prvi put susreo s nanotehnologijom. Naime, istraživanje je bilo usmjereno ka pripremi prozirne staklokeramike, a najbolja strategija da bi se polikristalinični materijal poput staklokeramike učinio prozirnim jest da bude nanostrukturiran. U međuvremenu je autor istraživao brojne materijale i s vremena na vrijeme vraćao se staklokeramici, posljednji put relativno nedavno.³ I svaki put mogao se osvjedočiti da interes za taj materijal ne jenjava, da je istraživanja sve više, baš kao i vrsta staklokeramike prisutnih na tržištu.

Evo nekoliko primjera koji svjedoče o tom interesu: Pretraga u tražilici Google provedena 15. siječnja 2023. uz ključnu



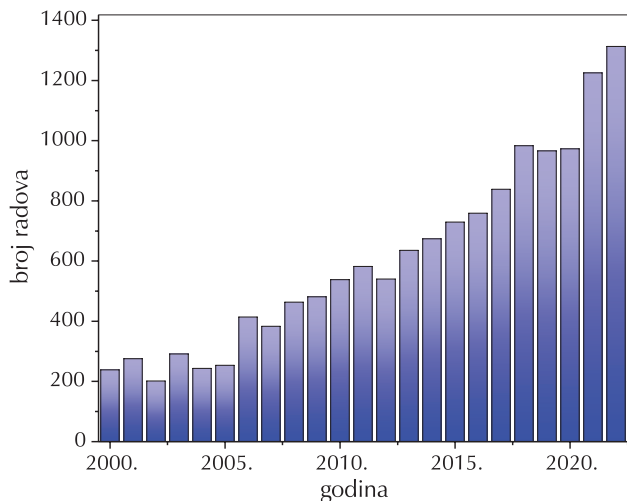
Slika 1 – TEM mikrografija staklokeramike sustava ZnO-Al₂O₃-SiO₂. Ova slika objavljena je u J. Non-Cryst. Solids, Vol. 553, S. Kurajica, J. Šipušić, M. Zupancic, Igor Brautovic, M. Albrecht, ZnO-Al₂O₃-SiO₂ glass ceramics: Influence of composition on crystal phases, crystallite size and appearance, 120481, Copyright Elsevier, 2021.

Fig. 1 – TEM micrograph of glass ceramics of the ZnO-Al₂O₃-SiO₂ system. This image was published in J. Non-Cryst. Solids, Vol. 553, S. Kurajica, J. Šipušić, M. Zupancic, Igor Brautovic, M. Albrecht, ZnO-Al₂O₃-SiO₂ glass ceramics: Influence of composition on crystal phases, crystallite size, and appearance, 120481, Copyright Elsevier, 2021.

riječ “glass-ceramics” dala je čak 3 460 000 rezultata. Iako ta tražilica pretražuje mrežne stranice, slike, prezentacije, video klipove itd., tolik broj rezultata ipak je impresivan. Istoga dana pretragom patenata iz EU-a i SAD-a u bazi *Free Patents Online* uz istu ključnu riječ pronađeno je 36 360 patenata. Pretragom baze *ScienceDirect* istoga dana i uz istu ključnu riječ pronađena su 19 214 članaka. Radi se o bazi koja sa-

* Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica
e-pošta: stankok@fkit.unizg.hr

drži samo časopise jednog izdavača, pa nema sumnje da je ukupni broj članaka znatno veći. Na slici 2 prikazan je broj članaka objavljenih godišnje u bazi *ScienceDirect* od početka stoljeća do kraja prošle godine s ključnom riječi “glass-ceramics”.



Slika 2 – Broj članaka s ključnom riječi “glass-ceramics” u bazi *ScienceDirect* od 2000. do 2022. godine

Fig. 2 – Number of papers with the keyword “glass-ceramics” in the *ScienceDirect* database from 2000 to 2022

Sa slike je lako zaključiti da broj članaka kontinuirano raste. Istina, zbog rasta ukupnog broja objavljenih članaka isti bi se zaključak vjerojatno mogao izvesti za bilo koji materijal. Međutim, za jedno relativno usko područje istraživanja rast je značajan i svjedoči o interesu znanstvene zajednice za staklokeramiku.

Staklokeramika je od devedesetih naovamo postigla i značajan komercijalni uspjeh. I tad je bilo staklokeramičkih proizvoda na tržištu, ali ne toliko kao danas, a pogotovo nisu donosili toliko prihod. Prema podacima mrežne stranice *Beyond Market Insights*⁴ godišnje se diljem svijeta proda staklokeramike u vrijednosti većoj od 1,5 milijardi američkih dolara. Ista stranica procjenjuje da će to tržište rasti godišnjom stopom od oko 6 % i 2028. godine iznositi 2,1 milijardu američkih dolara. Najveći dio tog kolača pripast će najznačajnijim tvrtkama u području proizvodnje staklokeramike, poput Corning Inc. (SAD), Schott AG (Njemačka), NEG (Nippon Electric Glass) Co. Ltd. (Japan), Saint-Gobain SA (Francuska), Ivoclar Vivadent AG (Lihtenštajn), Ohara Inc. (Japan), Kedi (Guangdong Kedi Glass-Ceramic Industrial) Co. Ltd. (NR Kina), Kyocera Corp. (Japan), Eurokera SNC (Francuska, radi se o *joint venture* tvrtci Corning Inc. i Saint-Gobain SA) itd. Međutim, postoje i brojne manje tvrtke koje su uspjele naći svoju tržišnu nišu u ovom području.

Ove će se godine napuniti 70 godina od otkrića staklokeramike. To je dobar povod da se u prigodnom članku da sažet osvrt na taj materijal, proces proizvodnje, svojstva i vrste staklokeramike. Da se vidi dokle je staklokeramika stigla u tih 70 godina i kakva joj je perspektiva.

2. Otkriće i pojam staklokeramike

Godine 1953. Stanley Donald Stookey (slika 3), istraživač u tvrtki Corning Glass Works, radio je na razvoju fotoosjetljivog stakla u kojem bi se izravno mogla razviti fotografija. Radilo se o litij silikatnom staklu s malom količinom homogeno raspršenih srebrnih iona. Selektivnim ozračivanjem stakla dolazi do redukcije srebra i precipitacije čestica srebra na ozračenim dijelovima površine. Čestice srebra potom služe kao nukleusi za kristalizaciju litijeva silikata do koje dolazi izlaganjem stakla povišenoj temperaturi te se na taj način stvara slika, odnosno obrazac.

Staklo je trebalo termički obraditi u peći pri temperaturi od 600 °C, ali peč je odlučila drugačije, pa je temperatura narasla do 900 °C. Umjesto prozirnog stakla s vrlo malim udjelom kristalne faze, Stookey je dobio materijal sa znatnim udjelom kristalne faze, posve bijele boje, nalik keramici, ali daleko boljih mehaničkih svojstava od keramike (i stakla).^{5,6} To zapažanje bilo je Stookeyu dovoljan razlog da pristupi sustavnom istraživanju novo dobivenog materijala, što je naposljetku dovelo do razvitka prvog staklokeramičkog materijala, kasnije nazvanog Pyroceram te prvog komercijalnog staklokeramičkog proizvoda, posuđa s trgovačkim imenom CorningWare®, koje se našlo na tržištu već 1957. godine.^{5,7,8} Već sljedeće godine kupcima je ponuđeno i posuđe od transparentne staklokeramike pod imenom Vision®, koje je imalo izniman tržišni uspjeh.⁹



Slika 3 – D. Stookey (1915. – 2014.), G. H. Beall, Dr. S. Donald (Don) Stookey (1915. – 2014.): Pioneering Researcher and Adventurer, *Front. Mater.*, 3 (2016) 37 (CC BY 4.0), <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmats.2016.00037/full>, pristupljeno 31. 1. 2023.

Fig. 3 – D. Stookey (1915–2014), G. H. Beall, Dr. S. Donald (Don) Stookey (1915–2014): Pioneering Researcher and Adventurer, *Front. Mater.*, 3 (2016) 37 (CC BY 4.0), <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmats.2016.00037/full>. Accessed on January, 31st 2023.

3. Proces proizvodnje staklokeramike

Proces proizvodnje staklokeramike temelji se na kontroliranoj nukleaciji i rastu kristala.¹⁰ Međutim, uzimajući u obzir cjelovit proces, proizvodnja staklokeramike sastoji se od

pripreme staklotvorne smjese, taljenja, oblikovanja i kontrolirane kristalizacije naknadnom termičkom obradom.

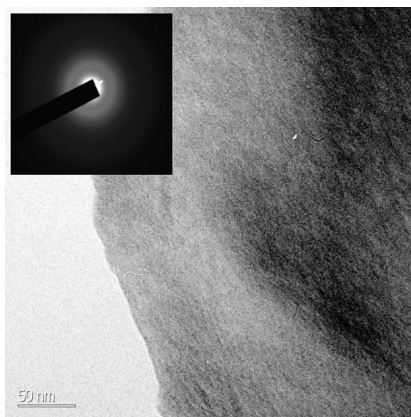
Sastav staklotvorne smjese, u prvom redu, mora osigurati nastanak stakla. Taljenje staklotvorne smjese mora se odvijati u proizvodnim uvjetima, dakle na temperaturama ne višim od 1600 °C. Talina se mora skrutnuti staklasto, odnosno ne smije kristalizirati. Taline smjesa oksida pri skrutnjavanju najčešće znatno lakše kristaliziraju, nego što skrutnu u staklo. Kapljevita faza skrutnut će staklasto ako je pokretljivost osnovnih strukturnih jedinica ograničena te sporo i otežano zauzimaju svoja mjesta u kristalnoj rešetci. Da bi se taj uvjet ispunio, staklu treba mrežotvorac poput SiO₂. SiO₂ je sklon povezivanju [SiO₄]-tetraedara u trodimenzionalne mreže, što dovodi do velikog porasta viskoznosti stakla te smanjuje pokretljivost.¹¹ Pored toga, osnovna strukturna jedinica silikata, [SiO₄]-tetraedar, relativno je velika i slabo pokretna jedinica, te je i na visokim temperaturama potrebno dosta vremena da [SiO₄]-tetraedri zauzmu svoja mjesta u kristalnoj rešetci. Vrijeme je važno i zbog kinetičkih ograničenja procesa nukleacije i rasta, uz brže hlađenje materijal će brzo proći kroz temperaturno područje u kojem se krivulje nukleacije i rasta preklapaju, te do kristalizacije neće doći. Pored mrežotvorca u recepturi stakla svoje mjesto moraju naći i modifikatori, koji reduciranjem broja veza Si–O–Si olakšavaju taljenje, čine staklo obradljivijim i otežavaju kristalizaciju. Naposljetku, u recepturi se najčešće nađu i intermedijeri koji utječu na svojstva stakla.¹¹

Sastav stakla mora omogućiti i oblikovanje stakla. Staklena talina namijenjena pripremi staklokeramike oblikuje se standardnim postupcima oblikovanja stakla, poput prešanja ili lijevanja. Preduvjet za oblikovanje je plastičnost staklene taline u što širem rasponu temperatura, što je u potpunosti definirano sastavom.

Sastav staklotvorne smjese mora osigurati i nastanak željene kristalne faze ili faza. Te kristalne faze, u kombinaciji s preostalim staklenom fazom presudno će utjecati na svojstva staklokeramike.

U staklotvornoj smjesi najčešće se nađu i nukleator ili smjesa više nukleatora. Nukleacija je proces stvaranja stabilnih nukleusa (klica), na kojima potom dolazi do rasta kristalnih faza.¹² Iako do nukleacije može doći i spontano (homogena nukleacija), u slučaju staklokeramike nukleacija je gotovo u pravilu heterogena, posredovana drugom fazom.¹⁰ Nukleatori su prikladni metali ili oksidi koji će osigurati da u staklu uopće dođe do nukleacije, ali i odrediti koja će kristalna faza nastati procesom nukleacije i rasta. Nukleator se iz stakla može izdvojiti kao fini kristalići ili može izazvati (ili pospješiti) razdvajanje faza (slika 4). U prvom slučaju do nukleacije kristalne faze doći će na kristalićima nukleatora, a u drugom iz kapljica u kojima je razdvajanjem faza sastav postao blizak ciljanoj kristalnoj fazi.¹²

Osim što omogućava sam proces nukleacije, nukleator osigurava da nukleacija bude kontrolirana. Naime, iako neka stakla teško kristaliziraju, neka druga kristaliziraju suviše lako i zbog toga nekontrolirano. Kontrola procesa nukleacije i kristalizacije u prvom redu omogućava ili olakšava kristalizaciju ciljane kristalne faze. Također, kontrolirana nukleacija omogućava kontrolu mikrostrukture, uz proces



Slika 4 – TEM mikrografija stakla sustava ZnO-Al₂O₃-SiO₂ nakon nukleacije pri 750 °C u trajanju od 2 h. Umetnuta SAD slika pokazuje da je staklo i dalje posve amorfno. Ova slika objavljena je u J. Non-Cryst. Solids, Vol. 351, E. Tkalčec, S. Kurajica, H. Ivanković, Crystallization Behavior and Microstructure of Powdered and Bulk ZnO-Al₂O₃-SiO₂ Glass-Ceramics, 149–157, Copyright Elsevier, 2005.

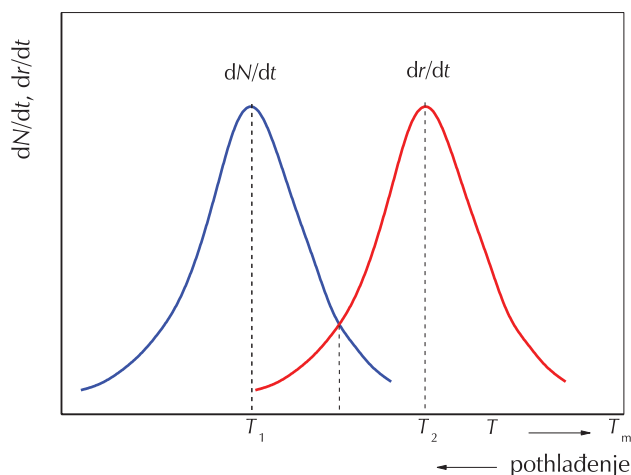
Fig. 4 – TEM micrograph of the glass of the ZnO-Al₂O₃-SiO₂ system after nucleation at 750 °C for 2 h. The inset SAD image shows that the glass is still completely amorphous. This image was published in J. Non-Cryst. Solids, Vol. 351, E. Tkalčec, S. Kurajica, H. Ivanković, Crystallization Behavior and Microstructure of Powdered and Bulk ZnO-Al₂O₃-SiO₂ Glass-Ceramics, 149–157, Copyright Elsevier, 2005.

termičke obrade nukleator je ključan za mikrostrukturu nastale staklokeramike. S druge strane nekontrolirana kristalizacija dovodi do naprezanja u strukturi i nepoželjne mikrostrukture nastale staklokeramike.

Nakon pripreme staklotvorne smjese slijedi taljenje te oblikovanje visokoautomatiziranim postupcima proizvodnje stakla, poput lijevanja ili prešanja, te tako nastaju stakleni objekti.

Naposljetku, toplinskom obradom dolazi do kontrolirane kristalizacije ciljane kristalne faze (ili više njih). Toplinska obrada obično se sastoji od dvaju stupnjeva: zadržavanja na temperaturi prikladnoj za izazivanje nukleacije, nakon čega slijedi zadržavanje na temperaturi prikladnoj za rast kristala. Naime, kristalizacija se sastoji od dvaju procesa, nukleacije (nastanka klica) i rasta, gdje je proces nukleacije preduvjet za proces rasta.¹⁰ U tipičnim staklima maksimalne brzine procesa nukleacije i rasta kristala ne nalaze se na istim temperaturama (slika 5). Ta činjenica također doprinosi procesu staklastog skrutnjavanja, jer pri hlađenju staklo najprije prolazi kroz temperaturno područje u kojem je brzina rasta velika, no do rasta ne dolazi jer ne postoje nukleusi.

Slika 5 prikazuje ovisnost brzine procesa nukleacije i rasta kristala o temperaturi za slučaj kad su krivulje brzine nukleacije i rasta slabo preklapljene. Iz slike slijedi da je za nastanak kristala staklo najprije potrebno zagrijati na temperaturu maksimalne brzine nukleacije i zadržati ga na toj temperaturi dovoljno dugo da se zasiti nukleusima. Potom staklo treba zagrijati na temperaturu maksimalne brzine ra-



Slika 5 – Shematski prikaz ovisnosti brzine procesa nukleacije i rasta kristala o temperaturi

Fig. 5 – Schematic representation of the dependence of the rate of nucleation and crystal growth on temperature

sta kristala i zadržati ga na toj temperaturi dok proces kristalizacije ne završi. Kristali najčešće rastu dok se udio elemenata potrebnih za njihov rast u matičnom staklu znatno ne smanji ili rastu do granice kapljice nastale razdvajanjem faza, u kojoj je sastav stakla jednak ili vrlo sličan rastućoj kristalnoj fazi.¹⁰ Zasićenje stakla homogeno raspodijeljenim nukleusima u kombinaciji s opisanim mehanizmom rasta osigurava nastanak gotovo monodisperznih finih kristala. Budući da je kristalizacija tek djelomična, u staklokeramici zaostaje znatna količina staklene faze. Eventualno, kad je sastav matičnog stakla jednak ili vrlo sličan rastućoj kristalnoj fazi, kristali rastu do sudara fronti rasta. U tom slučaju udio staklene faze bit će manji, ali materijal nikad neće biti posve kristalan. Tipičan tijek proizvodnog postupka staklokeramike prikazan je na slici 6.



Slika 6 – Shematski prikaz tijeka proizvodnje staklokeramike

Fig. 6 – Schematic representation of the production path of glass ceramics

Postupak proizvodnje staklokeramike prikazan na slici 6 je najčešći, no ne i jedini. Naime, kad je preklapanje krivulja nukleacije i rasta znatno veće od onog prikazanog na slici 5, prikladna brzina oba procesa može se postići na

jednoj temperaturi, pa se proces termičke obrade može provesti pri istoj temperaturi, u jednom stupnju. Naravno, u slučaju značajnog preklapanja krivulja nukleacije i rasta staklo nije niti potrebno najprije hladiti, već se staklo netom po oblikovanju daljnjim hlađenjem podvrgava procesu kristalizacije, što povećava ekonomičnost procesa.¹³ Međutim, iako se tako dobiva na brzini i donekle štedi energija, otežana je kontrola procesa, posebice kontrola mikrostrukture. Primjenom opisanih postupaka proizvodnje staklokeramike u jednom stupnju dobiveni kristali bit će polidisperzni, a dio njih i dosta velik.

Naposljetku, iako postupak pripreme staklokeramike iz oblikovanog stakla dominira, staklokeramika se može pripremiti i sinteriranjem fino smrvljenog stakla (frite), gdje i do oblikovanja i do kristalizacije dolazi tijekom samog postupka sinteriranja. U tom slučaju, budući da je površina stakla znatno veća, do izražaja dolazi površinska kristalizacija, odnosno za takav proces dodatak nukleatora nije potreban.^{14,15} Međutim, staklokeramika proizvedena na taj način ima određenu (do 3 %) zaostalu poroznost.⁵ Takav pristup ima dodatna ograničenja (veličina, oblik), a proces je, budući da je složeniji i zahtijeva više energije, skuplji u odnosu na pripremu staklokeramike iz oblikovanog stakla, pa je opravdan ako se tako može proizvesti staklokeramika faznog sastava ili svojstava koje nije moguće postići drugim postupcima. Proces se ipak najčešće primjenjuje pri proizvodnji kompozita, primjerice staklokeramike ojačane vlaknima.

4. Svojstva staklokeramike

Iz navedenog slijedi da na konačna svojstva staklokeramike utječe kristalna faza, udio kristalne faze, sastav preostale staklene faze i mikrostruktura.¹⁶ Kristalna faza može se sastojati od jedne ili više kristalnih faza koje su sastavom različite od sastava preostale staklene matrice, koja je opet različita od izvornog stakla. Udio kristalne faze ili faza je tipično 30 do 70 %, ^{5,17} a može biti i izvan tog raspona, ali, kako je već navedeno, nikad ne doseže 100 %.¹⁸

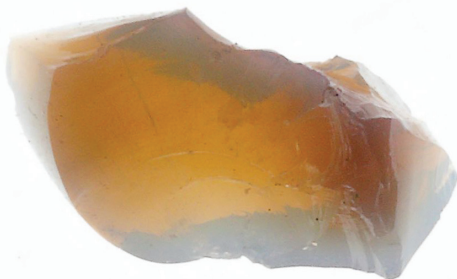
Kristalna faza, odnosno faze, i udio kristalne faze u odnosu na preostalu staklenu fazu definira brojna fizikalna i kemijska svojstva (primjerice mehanička, toplinska, električna i sl. te otpornost na koroziju). Iako na svojstva presudno utječe kristalna faza, za svojstva je važna i preostala staklena faza.¹⁹ Pored toga, postojanje rezidualne staklene faze najčešće ograničava područje uporabe budući da se staklo deformira pri relativno niskim temperaturama. Naposljetku, za brojna svojstva važna je i mikrostruktura. Nastali kristali najčešće su homogeno raspodijeljeni i nasumično orijentirani unutar staklene matrice, mogu biti nanometarskih do mikrometarskih veličina, izometrični, izduženi ili pločasti, biti u kontaktu ili udaljeni itd., što će sve utjecati na svojstva staklokeramike.¹⁶ Tipična mikrostruktura staklokeramike prikazana je na slici 1, kristali su nešto tamniji, dok je staklena matrica nešto svjetlija.

Neka od svojstava staklokeramike, primjerice koeficijent toplinskog širenja, su aditivna, određena udjelima i svojstvima svih faza te će na njih proporcionalno utjecati sve

kristalne i amorfna faza. S druge strane, većina svojstava, poput čvrstoće, vatrostalnosti i sl., nisu aditivna.

Tako je, zahvaljujući utjecaju različitih čimbenika, dakle uz različite sastave ishodne smjese, različite nukleatore i različite režime termičke obrade, moguće pripremiti različite vrste staklokeramike, s različitim kristalnim fazama i morfologijama te posljedično različitim svojstvima, prikladne za različite namjene.

Moguće je proizvesti staklokeramiku s negativnim, nultim i pozitivnim koeficijentom termičkog širenja, slabe ili dobre toplinske vodljivosti. Tako staklokeramika može imati visoku vatrostalnost i otpornost na termošokove. Moguće je proizvesti staklokeramiku velike žilavosti i tvrdoće i staklokeramiku koju je moguće brusiti i bušiti. Staklokeramika može biti električni izolator, ali i vodič, biti prozirna (slika 7) ili neprozirna, bezbojna ili obojana. Može biti kemijski posve neotporna, što primjerice može omogućiti da se resorbira u organizmu, ili iznimne kemijske postojanosti i stoga vrlo trajna.^{10,16} Što je još važnije, staklokeramika može imati i posve jedinstvene kombinacije svojstava.¹⁸ Tako je, primjerice, moguće proizvesti staklokeramiku s malim koeficijentom termičkog širenja koja je transparentna u vidljivom području spektra. Ili staklokeramiku velike žilavosti koja je dodatno kemijski postojana i biokompatibilna. Naposljetku, staklokeramika se može dizajnirati za specifičnu namjenu, odnosno pripremiti s ciljanom kombinacijom svojstava.²⁰



Slika 7 – Transparentna ganitna (ZnAl_2O_4) staklokeramika u transmitiranom svjetlu. Ova slika objavljena je u J. Non-Cryst. Solids, Vol. 553, S. Kurajica, J. Šipušić, M. Zupancic, I. Brautovic, M. Albrecht, ZnO- Al_2O_3 - SiO_2 glass ceramics: Influence of composition on crystal phases, crystallite size and appearance, 120481, Copyright Elsevier, 2021.

Fig. 7 – Transparent ganitic (ZnAl_2O_4) glass-ceramic in transmitted light. This image was published in J. Non-Cryst. Solids, Vol. 553, S. Kurajica, J. Šipušić, M. Zupancic, I. Brautovic, M. Albrecht, ZnO- Al_2O_3 - SiO_2 glass ceramics: Influence of composition on crystal phases, crystallite size, and appearance, 120481, Copyright Elsevier, 2021.

Rezultat je materijal svojstava superiornih i staklu i keramici. Brojne su prednosti staklokeramike, i u odnosu na staklo, i u odnosu na keramiku: staklokeramika se može masovno proizvoditi visokoautomatiziranim postupcima proizvodnje stakla. Pri tome je moguće primjenjivati bilo koju tehniku oblikovanja stakla, poput prešanja, lijevanja,

valjanja, vučenja i puhanja. Za razliku od procesa proizvodnje keramike, u procesu proizvodnje staklokeramike nema procesnih koraka poput sušenja i pečenja, pri kojima dolazi do značajnog skupljanja koje može dovesti do izobličenja, stoga se dimenzije oblikovanog proizvoda ne mijenjaju ili se mijenjaju vrlo malo. Staklo je moguće aplicirati izravno na metal i potom ga kontrolirano kristalizirati, što je znatno jednostavniji postupak od naknadnog spajanja keramike i metala. Nadalje, budući da nastaje iz kemijski i fizikalno homogenog materijala, a proces kristalizacije je moguće kontrolirati, nastali materijal bit će posve neporozan (ili vrlo male poroznosti), uniformne mikrostrukture, a veličina kristalita može mu biti vrlo mala. Budući da je na strukturu i mikrostrukturu staklokeramike moguće utjecati, odnosno moguće je prilagoditi strukturu i mikrostrukturu namjeni, moguće je dobiti materijal različitog faznog sastava, niske do visoke kristalichnosti te mikrostrukture od nano kristalita do velikih kristalnih zrna, usklađene ili nasumične orijentacije.¹⁰

5. Vrste staklokeramike

Staklokeramiku je moguće podijeliti prema sastavu ishodnog stakla (primjerice na staklokeramiku sustava $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, sustava $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, sustava $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ itd.). Iz spomenuta tri sustava nastaju i tri komercijalno najeksploatiranije vrste staklokeramike – litij alumosilikatna (LAS), magnezij-aluminij-silicij oksidna (MAS) i cink-aluminij-silicij oksidna (ZAS). Naravno, sustava, pa tako i vrsta staklokeramike ima više od navedena tri. Nadalje, staklokeramiku je moguće podijeliti i prema svojstvima te prema namjeni. Budući da svojstva određuju namjenu, te dvije podjele u velikoj se mjeri podudaraju, a podudaranja postoje i s podjelom prema sustavima i vrstama.

5.1. Staklokeramika s malim koeficijentom termičkog širenja

Ta vrsta staklokeramike bazira se na staklima sustava $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) uz dodatne komponente poput CaO , MgO , ZnO , BaO , P_2O_5 , As_2O_5 i SnO_2 dodaju se da bi se promoviralo uklanjanje mjehurića zraka, dok se kao nukleatori upotrebljavaju ZrO_2 i TiO_2 .¹⁴

Staklokeramike sustava LAS karakterizira mali, nulti ili čak negativni koeficijent termičkog širenja, te se zbog toga odlikuju velikom otpornošću na termošokove. Pored toga, posjeduju dobru toplinsku vodljivost, visoku propusnost za infracrveno zračenje, veliku žilavost (u usporedbi sa staklom), kemijsku postojanost, a često i transparentnost.^{21,22}

Glavne kristalne faze u staklokeramikama sustava LAS čvrste su otopine β -spodumena ($\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$) i β -kvarca ($\beta\text{-SiO}_2$). Ako je temperatura termičke obrade niža od $900\text{ }^\circ\text{C}$, doći će do kristalizacije čvrste otopine β -kvarca. Daljnjim zagrijavanjem staklokeramike s β -kvarcom ili toplinskom obradom izvornog stakla na temperaturama iznad $1000\text{ }^\circ\text{C}$ nastat će β -spodumen.^{23,24} Kad se pripremlja staklokeramika s β -spodumenom, kao nukleator se upotrebljava TiO_2 (ili ZrO_2 , iako znatno rjeđe i ne zajedno s TiO_2).

Mehanizam nukleacije TiO_2 temelji se na razdvajanju faza. Promjer kristala β -spodumena je velik (> 800 nm) kao i udio kristalne faze, pa je staklokeramika s β -spodumenom kao glavnom kristalnom fazom neprozirna i bijele boje.

Budući da β -spodumen ima vrlo mali koeficijent termičkog širenja, staklokeramika koja se primarno sastoji od te faze ima veliku otpornost na termošokove. Termošok je lom izazvan temperaturnim razlikama u materijalu. U materijalima koji imaju velik koeficijent termičkog širenja lokalne razlike u temperaturi dovest će do razlika u širenju materijala, što izaziva naprezanja i lom. Zbog toga je ta vrsta staklokeramike prikladna za izradu proizvoda koji trebaju podnositi brze opetovane promjene temperature i lokalne temperaturne razlike.²⁵ Sukladno tome upotrebljava se za izradu posuđa (slika 8), primjerice Corning Ware® (Corning), te regeneratora u turbinskim motorima Cercor® (Corning), radi se o toplinskom izmjenjivaču koji omogućava predgrijavanje zraka toplinom ispušnih plinova.



Slika 8 – Corning Ware staklokeramička posuda za pečenje, <https://pixy.org/5012570/>, Public Domain, pristupljeno 26. 1. 2023.

Fig. 8 – Corning Ware Glass Ceramic Bake Ware, <https://pixy.org/5012570/>, Public Domain, accessed on January, 26th 2023

5.2. Prozirna staklokeramika s malim koeficijentom termičkog širenja

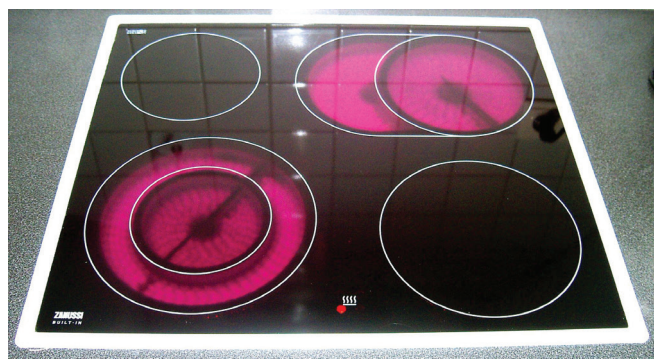
Toplinska obrada stakla sustava LAS na temperaturama do 900 °C dovest će do kristalizacije čvrste otopine β -kvarca.²⁴ Kristalizacija čvrste otopine β -kvarca potpomognuta je prisutnošću oba nukleatora, i TiO_2 i ZrO_2 , što dovodi do nastanka velikog broja fino raspršenih nukleusa ZrTiO_4 .¹⁴ Na tim nukleusima epitaksijski rastu kristali čvrste otopine β -kvarca. U čvrstoj otopini Al^{3+} zamjenjuje Si^{4+} u tetradrima, a elektroneutralnost se zadržava ulaskom iona Li^+ u tetraedarske intersticije. Zamjenom polovice iona Si^{4+} nastao bi β -eukriptit, LiAlSiO_4 . Umjesto Li^+ , u strukturu čvrste otopine β -kvarca mogu ući i Mg^{2+} i Zn^{2+} ioni, a u manjem udjelu i Fe^{2+} , Mn^{2+} i Co^{2+} . Budući da su nešto veći, ti ioni ulaze u oktaedarske intersticije.¹⁰ Kako je već navedeno, čvrsta otopina β -kvarca je metastabilna te na temperaturama višim od 900 °C u sustavu LAS prelazi u čvrstu otopinu β -spodumena. Međutim, ulazak iona poput Al^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} itd. u kristalnu strukturu stabilizira čvrstu otopinu β -kvarca do temperature od 1200 °C, čak i u slučaju dugotrajnog zagrijavanja.²⁶

Budući da je do kristalizacije došlo na velikom broju fino raspršenih nukleusa, promjer kristala čvrste otopine β -kvarca vrlo je malen (< 100 nm), a kristali su smješteni unutar

staklene matrice i nisu u međusobnom kontaktu. Zahvaljujući tome staklokeramika s nanokristalima čvrste otopine β -kvarca je prozirna čak i kad je visoko kristalična (kad je udio kristala u odnosu na staklo velik).²⁵

Staklokeramika s čvrstom otopinom β -kvarca kao glavnom kristalnom fazom prikladna je za iste namjene kao i staklokeramika s čvrstom otopinom β -spodumena, no njezina dodatna kvaliteta, prozornost, daje joj dodatnu estetsku i sigurnosnu komponentu te šire područje uporabe. Prvi komercijalni proizvod od te vrste keramike bilo je prozirno posuđe koje je dugo bilo na tržištu pod imenom Vision® (Corning). Grijaće ploče (slika 9) nalaze se pod imenima Ceran® (Schott), KeraBlack®, CeraWhite®, CeraVision® (EuroKera), NeoCeram® (NEG) itd.⁵ Od te vrste staklokeramike proizvode se prozirni elementi kamina i peći pod imenom Keralite® (EuroKera), Robax® (Schott) i FireLite® (Nippon Electric Glass),²⁷ a FireLite se upotrebljava i kao vatrootporna zamjena za prozorsko staklo. Za istu namjenu služi i Nextrema® (Schott). Pored toga, od staklokeramike bazirane na β -kvarcu proizvode se i spojnice, čahure i prsteni za optička vlakna (Narumi®, NEG).

Nadalje, budući da β -kvarc ima negativan koeficijent termičkog širenja, dok je koeficijent termičkog širenja preostale staklene matrice pozitivan, kontrolom udjela kristalne faze moguće je podešavati koeficijent termičkog širenja.¹⁷ Tako se koeficijent termičkog širenja staklokeramike može uskladiti s drugim materijalom s kojim staklokeramika treba biti povezana. Ako koeficijenti ne bi bili usklađeni, došlo bi do deformiranja ili pucanja tog sklopa. Pored toga, moguće je pripremiti i staklokeramiku s nultim ili čak negativnim koeficijentom termičkog širenja, primjerice negativni koeficijent termičkog širenja može se postići uz omjer kristalne i staklene faze između 60 i 75 %. Nulti koeficijent termičkog širenja prikladan je za izradu zrcala velikih astronomskih teleskopa, čime se izbjegava iskrivljenje slike zbog deformacija zrcala izazvanih termičkim promjenama. Staklokeramiku za tu namjenu proizvodi Schott pod imenom



Slika 9 – Grijaća ploča proizvođača Eurokera, Autor: Felix Reimann. CC BY-SA 3.0. <https://en.wikipedia.org/wiki/Glass-ceramic#/media/File:Ceranfeld.jpg>, pristupljeno 20. 1. 2023. Crna boja posljedica je dodatka malog udjela V_2O_5 .¹⁰

Fig. 9 – Heating plate manufactured by Euroker, Author: Felix Reimann. CC BY-SA 3.0. <https://en.wikipedia.org/wiki/Glass-ceramic#/media/File:Ceranfeld.jpg>, accessed on January 20th 2023. The black colour is due to the addition of a small proportion of V_2O_5 .¹⁰

Zerodur®. Zerodur se upotrebljava i za precizne optičke elemente u satelitima, žiroskope, i mjerne instrumente. Zerodur se, pored nultog koeficijenta termičkog širenja, odlikuje i iznimnom homogenošću i odsutnošću mjehurića i inkluzija, te zbog toga nema lokalnih odstupanja termičkih i mehaničkih svojstava.⁵ Staklokeramika sustava LAS komercijalno je najuspješnija vrsta staklokeramike, proizvodi se u velikim količinama i brojnim inačicama.

5.3. Fotoosjetljiva staklokeramika

I za fotoosjetljivu staklokeramiku može se reći da je bazirana na sustavu LAS, međutim faze koje kristaliziraju u tom tipu keramike su litijev metasilikat, Li_2SiO_3 , i litijev disilikat, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Dok je litijev metasilikat kemijski vrlo nestabilan, litijev disilikat kemijski je vrlo postojana faza. Osim Li_2O , Al_2O_3 i SiO_2 , ishodno staklo sadrži još i K_2O , Na_2O , SnO_2 , Ce_2O_3 , Sb_2O_3 te Ag_2O kao nukleator. Prikladnim maskiranjem (zastiranjem) dijela površine stakla i izlaganjem nezštićenog dijela površine UV zračenju moguće je provesti selektivnu nukleaciju samo određenih područja. U ozračenom području dolazi do oksidacije Ce^{3+} iona u Ce^{4+} te istodobne redukcije Ag^+ iona u elementarno srebro. Čestice srebra dalje djeluju kao nukleusi Li_2SiO_3 koji nastane nakon termičke obrade u temperaturnom području prikladnom za kristalizaciju. Kristali litij metasilikata daleko su topljiviji u razrijeđenoj fluorovodičnoj kiselini od stakla. Kristali se tako mogu selektivno jetkati, jer će nekristalizirani (tijekom nukleacije zaštićeni) dio ostati netaknut. Dobiveno fotojetkano staklo tad se može toplinski obraditi na višoj temperaturi, pri čemu će doći do stvaranja stabilnog litijeva disilikata i kvarcne faze.²⁵ Tako je dobivena staklokeramika s finim urezima, kanalima, rupicama (ako je ishodno staklo bilo vrlo tanko) i sl., što ovisi o uzorku maske. Istodobno, radi se o staklokeramici koja ima zadovoljavajuću čvrstoću. Staklokeramika tog tipa na tržištu se nalazi pod imenima Fotoceram® (Corning) i Futuran® (Schott) te se upotrebljava u proizvodnji mikroreaktora, mikrokanala za optička vlakna, sapnica ink-jet tiskača, senzora tlaka, slušalice i sl.^{5,14,22}

5.4. Prozirna staklokeramika

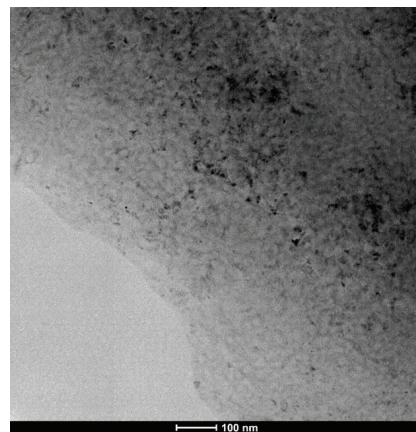
Iako su kristalne faze koje ih tvore prozirne, polikristalinični keramički materijali su neprozirni. Razlog tome su pojave loma i refleksije na granicama zrna, dakle u unutrašnjosti materijala. Većina kristalnih materijala je anizotropna; budući da kristalna zrna u polikristalnom materijalu imaju nasumičnu orijentaciju, u određenom pravcu indeksi loma pojedinih kristalnih zrna će se blago razlikovati. Pri svakom prolasku zrake svjetla kroz granicu zrna dio zračenja će se lomiti, a dio reflektirati. Prolaskom zrake kroz materijal njezin će se intenzitet smanjivati, te će materijal, ovisno o debljini, biti translucentan ili opak. Raspršenju doprinose i sve pore, defekti, nečistoće i uklopoci.²⁸ Kako onda staklokeramika može biti prozirna? Dva su načina.^{5,29,30}

Prvi je način pripremiti staklokeramiku s nanokristalima (slika 10), ili barem kristalima s veličinom znatno manjom od valne duljine vidljive svjetlosti (< 200 nm). Drugi način je svesti dvolom kristala te razliku između indeksa loma kri-

stala i staklaste faze na najmanju mjeru. Dakle, u prvom će slučaju stupanj prozirnosti staklokeramike ovisiti o udjelu i veličini kristala te njihovoj homogenoj raspodjeli. U drugom slučaju ovisit će o indeksu loma kristalne i staklene faze te dvolomu kristalne faze, pa primjerice staklokeramika s čvrstom otopinom β -kvarca dopiranom cinkom može biti prozirna unatoč tome što su kristali veći od $10 \mu\text{m}$.³¹ Staklokeramike građene od kubičnih kristala imaju manje gubitke raspršenjem budući da kubične faze ne pokazuju dvolom, pa im je indeks loma jednak u svim kristalografskim pravcima, te je tim lakše prilagoditi indeks loma staklene faze indeksu loma kristalne.³⁰ Većina prozirnih staklokeramika ipak ima malu veličinu kristala i umjeren udio kristalne faze (do 70 %)⁶.

Osim staklokeramike s čvrstom otopinom β -kvarca kao glavnom kristalnom fazom, koja se uz prozirnost odlikuje i malim koeficijentom termičkog širenja i koja je najzastupljenija prozirna staklokeramika, postoji još nekoliko vrsta staklokeramike koje se uz prozirnost odlikuju svojstvima koja ih čine prikladnim za druge namjene u odnosu na staklokeramiku s čvrstom otopinom β -kvarca. Kao i prozirna staklokeramika s čvrstom otopinom β -kvarca, i te staklokeramike uz transparentnost pokazuju veliku toplinsku stabilnost, odnosno mogu se upotrebljavati na visokim temperaturama, nekad i do 800°C , te su nanokristalične.¹⁰

U prvom redu radi se o staklokeramici sa spinelom (MgAl_2O_4) ili ganitom (MgAl_2O_4) kao glavnim kristalnim fazama. Ganitna staklokeramika kristalizira u sustavu $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (ZAS) uz TiO_2 i ZrO_2 kao nukleatore. Zahvaljujući homogenoj i intenzivnoj nukleaciji, dolazi do kristalizacije kristala ganita manjih od 100 nm. Kristali su međusobno



Slika 10 – TEM mikrografija staklokeramike sustava $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Ova slika objavljena je u J. Non-Cryst. Solids, Vol. 553, S. Kurajica, J. Šipušić, M. Župancić, Igor Brautović, M. Albrecht, *ZnO-Al₂O₃-SiO₂ glass ceramics: Influence of composition on crystal phases, crystallite size and appearance*, 120481, Copyright Elsevier, 2021.

Fig. 10 – TEM micrograph of glass ceramics of the $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. This image was published in J. Non-Cryst. Solids, Vol. 553, S. Kurajica, J. Šipušić, M. Župancić, Igor Brautović, M. Albrecht, *ZnO-Al₂O₃-SiO₂ glass ceramics: Influence of composition on crystal phases, crystallite size and appearance*, 120481, Copyright Elsevier, 2021.

izolirani i homogeno raspodijeljeni, pa je staklokeramika prozirna.^{10,15} Koeficijent termičkog širenja spinelne ili ganitne staklokeramike može se prilagoditi tako da bude blizak koeficijentu termičkog širenja silicija. Zbog toga je ta staklokeramika potencijalno primjenjiva kao supstrat za silicij u fotonaponskim panelima.¹⁰

Još jedna vrsta prozirne staklokeramike je kromom dopirana mulitna, $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$, staklokeramika koja kristalizira iz Al_2O_3 – SiO_2 sustava obogaćenog drugim oksidima. Ta staklokeramika apsorbira zračenje u vidljivom području, a fluorescira u bliskom infracrvenom području, što je čini prikladnom za primjenu u konstrukciji solarnih kolektora.³¹ Za istu se namjenu danas istražuju brojni staklotvorni sustavi dopirani različitim elementima, najčešće elementima rijetkih zemalja s kristalnim fazama ganitom, mulitom, vilemitom (Zn_2SiO_4),³² forsteritom (Mg_2SiO_4)³ itd. Osim za konstrukciju koncentratora sunčeve energije, kao potencijalna područja uporabe te vrste staklokeramike navode se laseri s podesivom valnom duljinom i infracrveni laseri, visokotemperaturne lampe itd.

Naposlijetku, transparentna staklokeramika bazirana na fluoridima, halkogenidima i oksifluoridima dopiranim s ionima rijetkih zemalja uspješno je upotrebljavana za izradu optičkih naprava namijenjenih prijenosu podataka, poput optičkih konvertera i filtera te uređaja za multipleksno dijeljenje valnih duljina, što omogućava prijenos više signala kroz jedno optičko vlakno.^{5,10,22,25} Upravo za tu namjenu razvijena je komercijalna staklokeramika WM5® (Ohara, Japan).

U posljednje vrijeme velik je uspjeh postigla prozirna staklokeramika visoke žilavosti trgovačkog imena Ceramic Shield® (Corning), koja se upotrebljava za ekrane prijenosnih telefona jednog proizvođača modela visoke klase.³⁴

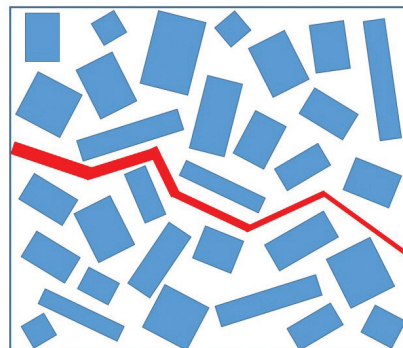
5.5. Staklokeramika velike žilavosti

Stakleni i keramički materijali su krhki, što znači da u njima dolazi do vrlo male ili nikakve plastične deformacije prije loma. Drugim riječima, nisu u stanju apsorbirati mehaničku energiju te zbog toga pucaju. S druge strane, žilavi materijali imaju sposobnost plastičnom deformacijom apsorbirati mehaničku energiju, te su zbog toga otporniji na lom. Žilavost i tvrdoća staklokeramike općenito je nešto veća od stakla, ali neke vrste staklokeramike odlikuju se iznimno velikom žilavošću i tvrdoćom. Karakteristično je za te vrste staklokeramike da imaju kristalne faze s izduljenim, gotovo igličastim te katkad lamelarnim kristalima. Tipične faze u staklokeramikama tog tipa su litijev disilikat ($Li_2Si_2O_5$), diopsid ($CaMgSi_2O_6$), enstatit ($MgSiO_3$) i volastonit ($CaSiO_3$). Radi se uglavnom o lančanim silikatima budući da morfologija kristala najčešće odražava kristalnu strukturu. Izduljeni kristali nasumično su orijentirani i isprepleteni, što toj staklokeramici daje specifičnu mikrostrukturu koja usporava napredak pukotine.⁶

U krtim materijalima pukotine najčešće napreduju transgranularno (kroz kristalna zrna). Napreduju lako i brzo, približno ravnom linijom, i brzo izazivaju pucanje materi-

jala. U staklokeramici je napredak pukotine češće intergranularan, duž sučelja kristalnog zrna i staklene faze. Zbog specifične mikrostrukture staklokeramike s isprepletenim kristalima, intergranularna pukotina u tom materijalu napreduje u tipičnom cik-cak obrascu (slika 11). Put napretka pukotine znatno je duži, za napredak pukotine troši se dodatna energija te je napredak pukotine usporen, a sam materijal je žilaviji i tvrdi.

Tipičan proizvod tog tipa je IPS e.max® (Ivoclar, Lihtenštajn), a radi se o dentalnoj staklokeramici.⁵



Slika 11 – Shematski prikaz staklokeramike velike žilavosti te napretka pukotine kroz ovaj materijal. Pukotina napreduje u tipičnom cik-cak obrascu.

Fig. 11 – Schematic representation of high-toughness glass-ceramics and crack progression through this material. The crack progresses in a typical zigzag pattern.

5.6. Staklokeramika velike žilavosti i visoke propusnosti za mikrovalove

Ta vrsta staklokeramike bazira se na staklima sustava MgO – Al_2O_3 – SiO_2 (MAS), a kao glavnu kristalnu fazu sadrži kordijerit, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$. U sustavima s velikim udjelom magnezija moguća je prisutnost i klinoenstatita, $MgSiO_3$, i forsterita, Mg_2SiO_4 . Odlikuje se velikom žilavošću i otpornošću na udarce, malim koeficijentom termičkog širenja, dobrom toplinskom stabilnošću i otpornošću na termošokove te malom dielektričnom permitivnošću (veličina koja opisuje sposobnost dielektričnih tvari da se polariziraju u električnom polju) u mikrovalnom području. Zbog male dielektrične permitivnosti dielektrični gubici, odnosno energija koja se raspršuje u materijalu pod utjecajem električnog polja, su mali.³⁵ Pored toga, takvu staklokeramiku karakterizira kemijska stabilnost te postojanost na habanje i eroziju. Stoga se staklokeramika tog tipa upotrebljava za radarske kupole, nosove aviona (slika 12), vrhove raketa (ispod kojih su također smješteni radari ili antene) i slično. Zahvaljujući jedinstvenoj kombinaciji svojstava, kordijeritna staklokeramika štiti radare i antene od atmosferilija i oštećenja, a da im ne umanjuje djelotvornost. Ta staklokeramika upotrebljava se i za supstrate u elektronici.^{5,14,24,36}

Staklokeramika tog tipa na tržištu se nalazi pod imenom Radomes® i 9606® (Corning).⁵



Slika 12 – Airbus A320 sa otvorenim radarskom kupolom. Autor: Curimedia, CC 2.0 https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Airbus_A320-214_Vueling_Airlines_EC-HTD.jpg, pristupljeno 27. 1. 2023.

Fig. 12 – Airbus A320 with an open radar dome. Author: Curimedia, CC 2.0 https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Airbus_A320-214_Vueling_Airlines_EC-HTD.jpg, accessed on January 27th, 2023.

5.7. Strojno obradiva staklokeramika

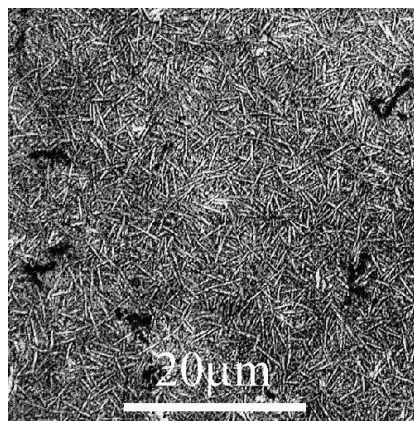
Radi se o staklokeramici u kojoj je glavna kristalna faza fluoroflogopit, $(\text{Na},\text{K})[\text{Mg}_3(\text{Al},\text{B})\text{Si}_3\text{O}_{10}]\text{F}_2$, koji kristalizira iz sustava $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-F}$. Fluoroflogopit je silikat iz grupe tinjaca (liskuna), koji se odlikuju slojevitom strukturom. Iako je fluoroflogopit najspominjaniji, za tu namjenu istražuju se i staklokeramike s drugim tinjcima. U staklokeramici su kristalići tinjca duljine nekoliko μm i širine nekoliko stotina nm nasumično orijentirani i formiraju mikrostrukturu koja se naziva “kuća od karata” (slika 13). Veze između slojeva tinjaca relativno su slabe, pa se tinjci lako kalaju. Zahvaljujući specifičnoj mikrostrukturi i dobroj kalavosti, staklokeramika na bazi tinjaca može se strojno obrađivati, što je daleko od tipičnih svojstava stakla, keramike ili drugih vrsta staklokeramike. Tijekom strojne obrade materijala dolazi do kontroliranog procesa loma. Pukotina napreduje bilo duž sučelja staklo/kristal, bilo duž ploha kalanja kristala. Kalanje povoljno orijentiranih kristala i intergranularni lom omogućavaju odvajanje finih fragmenata materijala. S druge strane, transgranularni napredak pukotine kroz kristal okomito na plohe kalanja daleko je teže izvediv, napredovanje pukotine kroz materijal se zaustavlja i ne dolazi do loma.³⁷

Strojna obrada obavlja se postupcima istovjetnim strojnoj obradi metala na istim strojevima, a upotrebljavaju se alati od SiC. Zbog toga je postupak obrade brz i jeftin, a istodobno precizan (niske tolerancije). Zahvaljujući strojnoj obradi, ta vrsta staklokeramike može se oblikovati u mnogo kompleksnije oblike u odnosu na druge vrste. Danas se za obradu strojno obradive staklokeramike primjenjuju moderne tehnike CAD/CAM.⁶

Osim što je strojno obradiva, ta vrsta staklokeramike iznimno je izolator na sobnoj i povišenoj temperaturi, a odli-

kuje se i relativno visokim koeficijentom termičkog širenja, što je čini kompatibilnom s metalima. Nadalje, zahvaljujući mikrostrukturi, odlikuje se relativno dobrim mehaničkim svojstvima.³⁸ Naposljednju, budući da se radi o neporoznom materijalu, iz staklokeramike se ne oslobađaju plinovi, što je čini prikladnom za sve namjene u kojima se upotrebljava visoki vakuum.

Stoga se ta vrsta staklokeramike upotrebljava za izradu komponenti visoko vakuumske opreme, sapnica, medicinske opreme, elektronskih mikroskopa itd. Staklokeramika tog tipa ima tržišna imena Macor® (Corning), Vitronit® (Vitron, Njemačka), Photoveel® (Ferrotec, Japan). Strojno obradiva staklokeramika upotrebljava se i kao dentalna staklokeramika, primjerice Dicor® (Corning) ili Cera Pearl® (Kyocera), ali samo za dijelove implantata koji ne trpe velika mehanička opterećenja.³⁸



Slika 13 – SEM mikrografija Macor strojno obradive staklokeramike. Autor: W. E. Lee, University of Sheffield, Department of Engineering Materials, CC BY-NC-SA 2.0 https://www.doitpoms.ac.uk/miclib/micrograph_record.php?id=154 pristupljeno 27. 1. 2023.

Fig. 13 – SEM micrograph of Macor machinable glass ceramic. Author: W. E. Lee, University of Sheffield, Department of Engineering Materials, CC BY-NC-SA 2.0 https://www.doitpoms.ac.uk/miclib/micrograph_record.php?id=154, accessed on January 27th, 2023.

5.8. Izolatorske staklokeramike

Staklokeramike sustava $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO-TiO}_2$, s kombinacijom spinela i enstatita kao glavnim kristalnim fazama, odlikuju se dobrim izolacijskim svojstvima, dobrim mehaničkim svojstvima i stabilnošću na visokim temperaturama. Kontroliranom kristalizacijom postiže se mikrostruktura s finim zrnima (manjim od 100 nm). Dobra mehanička svojstva omogućavaju izradu tankih pločica, a mikrostruktura s finim zrnima omogućava poliranje do vrlo male hrapavosti.¹⁰ Tako se mogu proizvesti tanki i glatki supstrati za tvrde diskove, što je ključno za izradu manjih i lakših tvrdih diskova. Primjeri spinel-enstatitne staklokeramike koja se upotrebljava pri izradi supstrata za tvrde diskove su TS-10® (Ohara) i 9664 (Corning).⁵

5.9. Električno vodljiva staklokeramika

Litijska staklokeramika sa svojstvom ionske vodljivosti je materijal koji se intenzivno istražuje s ciljem razvoja čvrstih elektrolita za litijske baterije. U tu svrhu najviše se istražuju sustavi u kojima dolazi do kristalizacije $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

Vodljiva staklokeramika istražuje se i kao materijal za konstrukciju gorivnih članaka s čvrstim oksidom kao elektrolitom (SOFC).⁵ Gorivni članci proizvode energiju elektrokemijskom reakcijom plinovitog goriva (vodika ili ugljikovodika) i oksidansa (zraka), do koje dolazi u ionski vodljivom oksidu pri visokim temperaturama. SOFC zahtijevaju hermetičko brtvljenje da bi se spriječilo nekontrolirano miješanje goriva i oksidansa. Prikladan materijal za hermetičko brtvljenje mora biti kemijski stabilan pri visokim temperaturama i u oksidacijskim i u redukcijskim uvjetima, biti dobar izolator, biti kemijski kompatibilan s drugim dijelovima čelije te stvoriti jake kemijske veze koje će osigurati dugoročno pouzdano brtvljenje tijekom niza visokotemperaturnih ciklusa. Za tu namjenu predložena je borosilikatna staklokeramika različitih sustava, primjerice: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ s nefelinom ($\text{KNa}_3(\text{AlSiO}_4)_4$) i diopsidom kao glavnim kristalnim fazama.³⁹

5.10. Staklokeramika za zaštitu od projektila

Većina staklokeramičkih materijala koji se mogu upotrijebiti za zaštitu od projektila ili fragmenata velike brzine funkcionalno su inferiorni keramičkim materijalima poput Al_2O_3 i SiC , koji se tradicionalno upotrebljavaju za zaštitu od projektila, posebice izradu zaštitnih prsluka. Međutim, prednost staklokeramike je što je lakša i jeftinija, pa je potencijalno iskoristiva za izradu pancirnih prsluka te kao zaštita za automobile i letjelice, osobito za kokpit i funkcionalne dijelove.²⁴ Nadalje, za razliku od keramičkih materijala, staklokeramika može biti i prozirna. Tako se materijali bazirani na litijevom disilikatu upotrebljavaju za štitove i vizire namijenjene pirotehničarima. Prozirna staklokeramika upotrebljava se i za izradu neprobojnih stakala. Primjeri takvih materijala su Resistan® (Schott), koji se upotrebljava u aplikacijama za zaštitu tijela i vozila, i Transarm® (Alstom), transparentna staklokeramika koja se upotrebljava za zaštitne vizire pirotehničara.⁵

5.11. Dentalna staklokeramika

Staklokeramika se pokazala idealnim materijalom za zubnu protetiku (slika 14) budući da može biti biokompatibilna (ne izaziva upalne ni alergijske reakcije okolnog tkiva), dobrih mehaničkih svojstava, niske toplinske vodljivosti i velike trajnosti.⁶ Dentalna staklokeramika osmišljena je tako da se lako izrađuje prema predlošku, prirodnog je izgleda, bojom se lako može uskladiti s prirodnim zubima i čak biti djelomično translucenatna. Razvijene su dentalne staklokeramike koje se mogu oblikovati u zubotehničkom laboratoriju postupcima strojne obrade.⁴⁰ Dentalna staklokeramika upotrebljava se za nadomještanje pojedinačnih zuba te za izradu navlaka za zube. Tipična dentalna staklokeramika velikog tržišnog uspjeha je ranije spomenuta

strojno obradiva staklokeramika velike čvrstoće na bazi litijeva disilikata IPS e.max® (Ivoclar). Drugi primjer dentalne staklokeramike je IPS Empress® (Ivoclar), bazirana na $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ sustavu i leucitu kao glavnoj kristalnoj fazi, gdje se otpresci prikladnog oblika sinteriraju iz praškastog materijala.^{6,40}

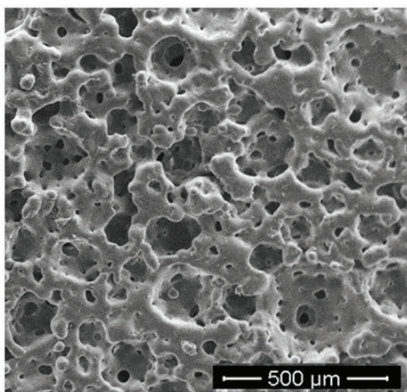


Slika 14 – Staklokeramička kruna proizvođača Onehigh Dental Lab., Yichang, NR Kina, <https://www.tradeindia.com/products/dental-glass-ceramic-crown-3639893.html>, pristupljeno 27. 1. 2023.

Fig. 14 – Glass-ceramic crown manufactured by Onehigh Dental Lab., Yichang, PR China, <https://www.tradeindia.com/products/dental-glass-ceramic-crown-3639893.html>, accessed on January 27th, 2023

5.12. Bioaktivna staklokeramika

Bioaktivni materijal može se definirati kao materijal koji je sposoban vezati se sa živim tkivom.⁴¹ Kad se govori o bioaktivnoj staklokeramici, tad se uglavnom misli na materijale koji su sposobni stvoriti izravne i jake veze s koštanim tkivom.⁴² Hidroksiapatit, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, je mineralna faza od koje su izgrađene kosti i zubi, pa bioaktivna staklokeramika u svojem sastavu najčešće ima hidroksiapatit ili neki drugi kalcijski fosfat kao kristalnu fazu, ili barem sadrži kalcij i fosfor. Najčešće se radi o staklokeramikama sustava $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$. Nakon ugradnje takvog staklokeramičkog implantata u kost, dolazi do polaganog oslobađanja iona Ca^{2+} i PO_4^{3-} iz staklokeramike te se stvara biološki aktivni hidroksiapatitni sloj preko kojeg se uspostavlja veza staklokeramike s koštanim tkivom.⁴³ Pored stvaranja kemijskih veza, bioaktivne staklokeramike imaju sposobnost stimulacije vezanja stanica u tjelesnim tekućinama te njihova rasta i diferencijacije.⁴⁴ Od bioaktivne staklokeramike očekuje se i da ima dobra mehanička svojstva, međutim, još uvijek nisu u stanju podnositi mehanička naprezanja koja podnose opterećenije kosti.⁴⁵ I u toj grupi brojni su komercijalni tipovi staklokeramike: Cerabone A-W (NEG), s glavnim kristalnim fazama apatitom i volastonitom, Bioverit® (Articotec), strojno obradiva staklokeramika s glavnim kristalnim fazama apatitom i tincem te IPS d.SIGN® (Ivoclar) s glavnim kristalnim fazama apatitom i leucitom (KAlSi_2O_6). Upotrebljavaju se kao koštani graftovi, umjetni kralješci, međukralješki umetci, odstojnici, predlošci za rast kostiju (slika 15), implantati kostiju srednjeg uha i zamjena za druge male kosti.⁴²



Slika 15 – Bioaktivni staklokeramički predložak za rast tkiva, F. Baino, G. Novajra, C. Vitale-Brovarone, *Bioceramics and Scaffolds: A Winning Combination for Tissue Engineering*, *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 3 (2015) 202, CC BY 4.0. https://www.researchgate.net/publication/287404387_Bioceramics_and_Scaffolds_A_Winning_Combination_for_Tissue_Engineering, pristupljeno 27. 1. 2023.

Fig. 15 – Bioactive glass-ceramic template for tissue growth, F. Baino, G. Novajra, C. Vitale-Brovarone, *Bioceramics and Scaffolds: A Winning Combination for Tissue Engineering*, *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 3 (2015) 202, CC BY 4.0. https://www.researchgate.net/publication/287404387_Bioceramics_and_Scaffolds_A_Winning_Combination_for_Tissue_Engineering, accessed on January 27th, 2023.

5.13. Staklokeramika od otpadnih materijala

Brojne vrste staklokeramike pripravljene su od otpadnih materijala: troske, ložišnog pepela, lebdećeg pepela, industrijskih i komunalnih muljeva, kalupnog pijeska, otpadnog stakla i sl. Radi se o heterogenoj grupi staklokeramika različitog sastava i kristalnih faza.^{5,13} Vrlo česte kristalne faze su volastonit (CaSiO_3) i diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), a matrica je od aluminosilikatnog stakla. Naravno, da bi se najprije pripravilo staklo, a potom i staklokeramika te utjecalo na svojstva, navedenim otpadnim materijalima mora se dodati i nešto neotpadnih sirovina. Najčešće se odlikuju visokim žilavošću, tvrdoćom, postojanošću na habanje i kemijskom postojanošću.⁵ Budući da se pripremaju od otpadnih materijala, a udio neotpadnih sirovina nastoji se zadržati što manjim, imaju nisku cijenu. Upotrebljavaju se kao podne i zidne obloge, cijevi, elementi dimnjaka, reaktora, industrijskih bazena i drugi građevinski elementi te dijelovi reaktora i strojeva u kemijskim, petrokemijskim i drugim industrijskim pogonima.¹⁷ Najčešće su tamne boje zbog visokog udjela prijelaznih elemenata, ali izrađuju se i svjetlije vrste. Najpoznatija komercijalna staklokeramika te vrste je Neopariés® (NEG), u kojoj je glavna kristalna faza volastonit. Specifičnost te vrste staklokeramike je proizvodnja iz staklene frite sinter-kristalizacijskim procesom.⁴⁶ Radi se o kvalitetnom supstitutu prirodnog kamena s izgledom mramora ili granita, različitih boja i izgleda. U odnosu na mramor, Neopariés ima veću čvrstoću, pa se mogu upotrebljavati tanje, a time i lakše ploče, te manju poroznost, što ga čini lakšim za održavanje. Stoga se upotrebljava za

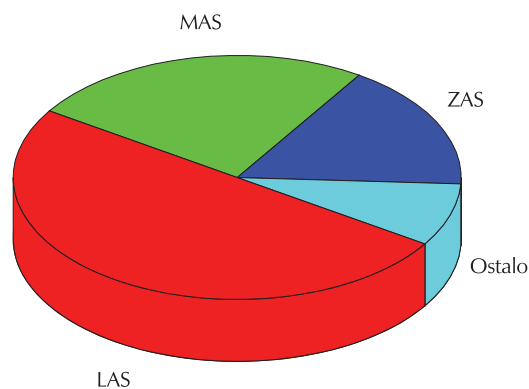
podne i zidne obloge, kuhinjske radne ploče i stolove itd. Smatra se da uporaba staklokeramike u supstituiranju prirodnog kamena doprinosi održivom rastu i zaštiti okoliša, budući da se na taj način s jedne strane smanjuje eksploatacija kamena, a s druge strane smanjuje količina deponiranog otpada.⁶

5.14. Staklokeramika za imobilizaciju radioaktivnog otpada

Budući da nema idealnog materijala za tu namjenu, staklokeramika se kontinuirano istražuje kao matrica za imobilizaciju radioaktivnog otpada. Naime, pri zbrinjavanju radioaktivnog otpada cilj je radioaktivni otpad izolirati od okoliša pohranjivanjem u prikladan spremnik i deponiranjem duboko ispod zemlje. Spremnik bi morao izdržati iznimno dugo vremensko razdoblje bez propuštanja. Metalni spremnici pokazali su se neprikladnim zbog sklonosti koroziji, betonski spremnici također su pokazali određenu propusnost. Stoga se istražuje imobilizacija u borosilikatno staklo te u staklokeramičke materijale. U oba slučaja radionuklidi postaju integralni dio materijala (dakle ne radi se o posudi). Prednost uporabe staklokeramike za tu namjenu su bolja toplinska i mehanička svojstva od stakla te daleko bolja otpornost na koroziju od metala. Međutim, imobilizacija radioaktivnog otpada u staklokeramiku još uvijek je zamisao vrijedna istraživanja, ali ne i primijenjena tehnologija.⁴⁷

6. Zaključak

Tijekom proteklih sedam desetljeća staklokeramika je postala etablirani materijal s brojnim područjima uporabe, koji se proizvodi u ozbiljnim količinama i donosi značajan prihod. Danas je moguće proizvesti staklokeramiku različitih svojstava: s negativnim, nultim i pozitivnim koeficijentom termičkog širenja, slabe ili dobre toplinske vodljivosti, visoke vatrostalnosti i otpornosti na termošokove, velike žilavosti i tvrdoće, dobrih izolacijskih, ali i vodičkih svojstava, prozirnu ili neprozirnu, bezbojnu ili obojenu, bioaktivnu ili kemijski postojanu itd. Moguće je proizvesti staklokeramiku s takvom kombinacijom svojstava koja se ne da naći ni u jednom drugom materijalu, što ju za neke namjene čini nezamjenjivom. Zahvaljujući prikladnim kombinacijama svojstava, staklokeramika se upotrebljava za različite namjene, od posuđa, grijaćih ploča, teleskopskih ogledala, radarskih kupola, balističke zaštite, zubnih proteza, koštanih graftova, pohrane informacija, prijenosa podataka itd. Broj proizvoda na tržištu niti danas nije velik, nekoliko desetaka, ako se gleda prema namjenama, ili stotinjak, ako se broje proizvodi različitih proizvođača na tržištu, koji se ipak moraju razlikovati dovoljno da ishode patent. Većina ih pripada jednoj od triju standardnih vrsta (slika 16). Unatoč relativnoj malobrojnosti, sve dosad komercijalizirane vrste staklokeramike i dalje se proizvode, poboljšavaju i usavršavaju te se njihovo tržište kontinuirano povećava, i kroz rast uporabe za postojeće namjene, i kroz iznalaženje novih područja primjene (slika 17).

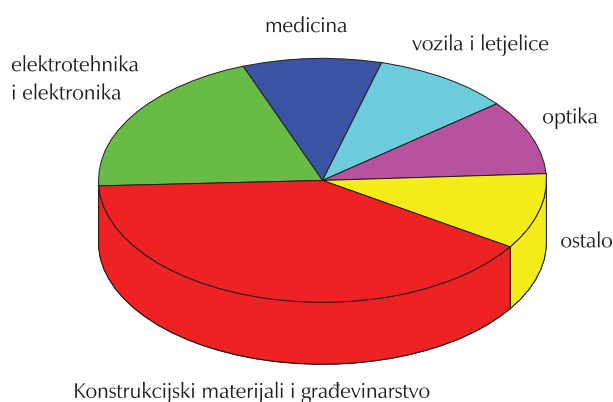


Slika 16 – Tržišni udjeli vrsta keramike po sastavu prema podacima s mrežne stranice <https://www.alliedmarketresearch.com/glass-ceramics-market-A14781>, pristupljeno 17. 1. 2023.). LAS – litij aluminosilikatna staklokeramika, MAS – magnezij-aluminij-silicij oksidna staklokeramika, ZAS – cink-aluminij-silicij oksidna staklokeramika.

Fig. 16 – Market shares of ceramic types by composition according to data from the website <https://www.alliedmarketresearch.com/glass-ceramics-market-A14781>, accessed January 17th, 2023. LAS – lithium aluminosilicate glass ceramic, MAS – magnesium-aluminum-silicon oxide glass ceramic, ZAS – zinc-aluminum-silicon oxide glass ceramic.

Kontinuirano se provode sustavna istraživanja koja će omogućiti još dublje razumijevanje samog materijala, unaprijediti sve procesne segmente proizvodnje, iznaći poboljšane ili sasvim nove recepture, što dovodi do poboljšanja svojstava postojećih vrsta staklokeramike i razvitka sasvim novih vrsta s posve novim kombinacijama svojstava. Brojni elementi, u većim ili manjim udjelima, mogu tvoriti staklotvorne smjese, odnosno stakla, a kristalizacijom takvih stakala mogu nastati brojne nove faze s različitim mikrostrukturama. Razvijaju se nove tehnologije proizvodnje, novi načini pripreme staklotvornih smjesa (primjerice sol-gel proces), novi načini taljenja (primjerice primjenom lasera), oblikovanja (primjerice aditivne tehnologije) i termičke obrade (primjerice, selektivna termička obrada). Sve to omogućit će razvoj i stavljanje na tržište novih vrsta staklokeramike s novim fazama, specifičnim mikrostrukturama i posve novim kombinacijama svojstava. Te će staklokeramike zadovoljiti već postojeće potrebe za materijalima specifične namjene, ali i one koje će se tek pojaviti. Zahvaljujući jedinstvenoj kombinaciji svojstava, za te će namjene biti superiorne u odnosu na bilo koji drugi materijal.

Za tu je tvrdnju dobar primjer prozirna staklokeramika visoke žilavosti za izradu ekrana prijenosnih telefona, koja je tek počela osvajati tržište. Međutim još je nekoliko područja u kojima se uskoro može očekivati značajan napredak, poput staklokeramike za primjenu u dijagnostici i terapiji raka,⁴⁸ vodljive staklokeramike za čvrste elektrolite u baterijama,⁴⁹ supstrate za fotonaponske ćelije⁵⁰ itd. Zanimljiva su i istraživanja u području samoiscjeljujućih materijala,⁵¹ piezoelektrične staklokeramike,⁵² mehanoluminiscencijske staklokeramike,⁵³ porozne staklokeramike za filtre, hidropioniju, apsorbenze, mikrospremnike, zvučnu izolaciju⁵⁴ itd.



Slika 16 – Tržišni udjeli vrsta keramike prema području uporabe prema podacima s mrežne stranice <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/glass-ceramics-market>

Fig. 16 – Market shares of ceramic types by area of use according to data from the website <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/glass-ceramics-market>

Brojna istraživanja i njihova raznolikost, veliki neiskorišteni potencijal, interes industrije i zahtjevi tržišta garancija su daljnjeg napretka i sigurne budućnosti staklokeramike.

Napomena

Sva imena komercijalnih staklokeramika spomenuta u članku registrirani su zaštitni znakovi na koje pravo imaju tvrtke koje ih proizvode. Sve komercijalne staklokeramike spomenute su kao primjer, autor ne implicira da su najbolje niti jedine od svoje vrste.

ZAHVALA

Autor zahvaljuje Sveučilištu u Zagrebu na potpori. J. Šipušiću i K. Mužina hvala na pažljivom čitanju i korisnim primjedbama.

Literatura References

1. P. W. McMillan, *Glass-ceramics*, Academic Press, London, 1964.
2. E. Tkalčec, H. Ivanković, S. Kurajica, Phase composition, microstructure and nucleation temperature range of zinc-aluminosilicate glass-ceramics, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 31-C (1992) 165–170.
3. S. Kurajica, J. Šipušić, M. Zupancic, I. Brautovic, M. Albrecht, ZnO-Al₂O₃-SiO₂ glass ceramics: Influence of composition on crystal phases, crystallite size and appearance, *J Non-Cryst. Solids* 553 (2021) 120481, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120481>.
4. URL: <https://beyondmarketinsights.com/report/glass-ceramics-market/>, pristupljeno 23. 1. 2023.
5. E. D. Zanotto, A bright future for glass-ceramics, *Am. Ceram.*

- Soc. Bull. **89** (2010) 19–27.
6. L. Fu, H. Engqvist, W. Xia, Glass-ceramics in dentistry: A review, *Materials* **13** (2020) 1049, doi: <https://doi.org/10.3390/ma13051049>.
 7. S. D. Stookey, Method of Making Ceramics and Product Thereof, US Patent 2,920,971 (1956).
 8. W. W. Shaver, S. D. Stookey, Pyroceram, SAE Technical Papers 590024 (1959).
 9. S. D. Stookey, Explorations in Glass, American Ceramic Society, Westerville, 2000.
 10. G. H. Beall, L. R. Pinckney, Nanophase Glass-Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999) 5–16, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.TB01716.X>.
 11. J. E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, 2. izd., RSC, Cambridge, 2005.
 12. A. V. De Ceanne, L. R. Rodrigues, C. J. Wilkinson, J. C. Mauro, E. D. Zanotto, Examining the role of nucleating agents within glass-ceramic systems, *J. Non-Cryst. Sol.* **591** (2022) 121714, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121714>.
 13. R. D. Rawlings, J. P. Wu, A. R. Boccaccini, Glass-ceramics: Their production from wastes – A Review, *J. Mater. Sci.* **41** (2006) 733–761, doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6554-3>.
 14. W. Höland, G. H. Beall (Ur.), Glass-Ceramic Technology, 2. izd., The American Ceramic Society/Wiley, New York, 2010.
 15. E. Tkalčec, S. Kurajica, H. Ivanković, Crystallization Behavior and Microstructure of Powdered and Bulk ZnO-Al₂O₃-SiO₂ Glass-Ceramics, *J. Non-Cryst. Sol.* **351** (2005) 149–157, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.09.024>.
 16. L. R. Pinckney, Glass Ceramics, U: K. H. Buschow (ur.), Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, 2001.
 17. M. S. Shekhawat, A review paper on Glass-Ceramics, *Int. J. Mater. Phys.* **6** (2015) 1–6.
 18. M. J. Davies, E. D. Zanotto, Glass-ceramics and realization of unobtainable: Property combinations that push the envelope, *MRS Bull.* **42** (2017) 195–199, doi: <https://doi.org/10.1557/mrs.2017.27>.
 19. J. Ren, X. Lu, C. Lin, R. K. Jain, Luminescent ion-doped transparent glass ceramics for mid-infrared light sources, *Opt. Express* **28** (2020) 21522, doi: <https://doi.org/10.1364/OE.395402>.
 20. T. Komatsu, Design and control of crystallization in oxide glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **428** (2015) 156–175, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.017>.
 21. H. Scheidler, E. Rodek, Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bul.* **68** (1989) 1926–1930.
 22. Z. Strnad, Glass-Ceramic Materials, Elsevier, New York, 1986.
 23. S. Stookey, Catalyzed crystallization of glass in theory and practice, *Ind. Eng. Chem.* **51** (1959) 805–808, doi: <https://doi.org/10.1021/ie50595a022>.
 24. G. A. Khater, E. M. Safat, J. Kang, Y. Yue, A. Khater, Some type of glass-ceramics materials and their applications, *IJRSET* **7** (2020) 1–16.
 25. W. Höland, G. H. Beall, Glass-Ceramics, Pog. 5.1. U: S. Somya (ur.), Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing and Properties, 2. izd., Elsevier, Amsterdam, 2013.
 26. D. C. Palmer, Stuffed Derivatives of the Silica Polymorphs, *Rev. Mineral. Geochem.* **29** (1994) 83–122, doi: <https://doi.org/10.1515/9781501509698-008>.
 27. W. Pannhorst, Glass-Ceramics: State-of-the-Art, *J. Non-Cryst. Solids* **219** (1997) 198–204, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00270-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00270-6).
 28. N. F. Borrelli, A. L. Mitchell, C. M. Smith, Relationship between morphology and transparency in glass-ceramic materials, *J. Opt. Soc. Am. B* **35** (2018) 1725–1732, doi: <https://doi.org/10.1364/JOSAB.36.001765>.
 29. G. H. Beal, D. A. Duke, Transparent glass-ceramics, *J. Mater. Sci.* **4** (1969) 340–352, doi: <https://doi.org/10.1007/BF00550404>.
 30. V. Marghussian, Nano-Glass Ceramics: Processing, Properties and Applications, Elsevier, 2015.
 31. L. Stoch, Nanocrystalline glass-ceramics formation, *Opt. Appl.* **22** (2003) 115–123.
 32. L. R. Pinckney, Transparent β -willemite glass-ceramics, *Glasstech. Ber. Glass Sci. Technol.* **73 C** (2000) 329–332, doi: <https://doi.org/10.1002/0471238961.0712011916091403.a01>.
 33. G. H. Beal, Glass-ceramics for photonic applications, *Glasstech. Ber. Glass Sci. Technol.* **73 C** (2000) 3–11.
 34. URL: <https://www.trustedreviews.com/explainer/what-is-ceramic-shield-4215226>, pristupljeno 28. 1. 2023.
 35. C. A. Pickles, Microwave in extractive metallurgy: Part 1 – Review of fundamentals, *Miner. Eng.* **22** (2009) 1102–1111, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.02.015>.
 36. G. H. Beall, Milestones in glass-ceramics: A personal perspective. *Int. J. Appl. Glas. Sci.* **5** (2014) 93–103, doi: <https://doi.org/10.1111/ijag.12063>.
 37. Q. Xiang, Y. Liu, X. Sheng, X. Dan, Preparation of mica-based glass-ceramics with needle-like fluorapatite, *Dent. Mater.* **23** (2007) 251–258, doi: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.10.008>.
 38. S. Cali, Mica glass ceramics for dental restorations, *Mater. Technol.* **34** (2019) 2–11, doi: <https://doi.org/10.1080/10667857.2018.1494240>.
 39. F. Smeacetto, A. De Miranda, A. Chrysanthou, E. Bernardo, M. Secco, M. Bindi, M. Salvo, A. G. Sabato, M. Ferraris, Novel Glass-Ceramic Composition as Sealant for SOFCs, *J. Am. Ceram. Soc.* **97** (2014) 3835–3842, <https://doi.org/10.1111/jace.13219>.
 40. C. Ritzberger, E. Apel, W. Höland, A. Peschke, V. M. Rheinberger, Properties and Clinical Application of Three Types of Dental Glass-Ceramics and Ceramics for CAD-CAM Technologies, *Materials* **3** (2010) 3700–3713, doi: <https://doi.org/10.3390/ma3063700>.
 41. L. L. Hench, Bioceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998) 1705–1728, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02540.x>.
 42. P. N. De Aza Moya, A. H. De Aza, P. Pena, S. De Aza Pendas, Bioactive glasses and glass-ceramics, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* **46** (2007) 45–55, doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.293.37>.
 43. J. A. Sanz-Herrera, A. R. Boccaccini, Modelling bioactivity and degradation of bioactive glass based tissue engineering scaffolds, *Int. J. Solids Struct.* **48** (2011) 257–268, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2010.09.025>.
 44. L. L. Hench, Some comments on Bioglass: Four Eras of Discovery and Development, *Biomed. Glasses* **1** (2015) 1–11, doi: <https://doi.org/10.1515/bglass-2015-0001>.
 45. M. Montazerian, E. D. Zanotto, History and trends of bioactive glass-ceramics, *J. Biomed. Mater. Res. A* **104** (2016) 1231–1249, doi: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35639>.
 46. A. Rincón, M. Marangoni, S. Cetin, E. Bernardo, Recycling of inorganic waste in monolithic and cellular glass-based materials for structural and functional applications, *J. Chem.*

- Technol. Biotechnol. **91** (2016) 1946–1961, doi: <https://doi.org/10.1002/jctb.4982>.
47. I. W. Donald, Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts: Radioactive, Toxic, and Hazardous Wastes, Wiley, Chichester, 2010.
 48. M. Miola, Y. Pakzad, S. Banijamali, S. Kargozar, C. Vitale-Brovarone, A. Yazdanpanah, O. Bretcanu, A. Ramedani, E. Vernè, M. Mozafari, Glass-ceramics for cancer treatment: So close, or yet so far?, Acta Biomater. **83** (2019) 55–70, doi: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.11.013>.
 49. H. Yamauchi, J. Ikejiri, K. Tsunoda, A. Tanaka, F. Sato, T. Honma, T. Komatsu, Enhanced rate capabilities in a glass-ceramic-derived sodium all-solid-state battery, Sci. Rep. **10** (2020) 9453, doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66410-1>.
 50. D. Fraga, E. Barrachina, I. Calvet, T. Stoyanova, J. B. Carda, Developing CIGS solar cells on glass-ceramic substrates, Mater. Lett. **221** (2018) 104–106, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.03.111>.
 51. Q. Zhen, Z. Li, P. Hu, S. Song, F. Zheng, A glass-ceramic coating with self-healing capability and high infrared emissivity for carbon/carbon composites, Corros. Sci. **141** (2018) 81–87, doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.06.041>.
 52. K. S. Gerace, J. C. Mauro, C. A. Randall, Piezoelectric glass-ceramics: Crystal chemistry, orientation mechanisms, and emerging applications, J. Am. Ceram. Soc. **104** (2021) 1915–1944, doi: <https://doi.org/10.1111/jace.17680>.
 53. J. Cao, Y. Ding, R. Sajzew, M. Sun, F. Langenhorst, L. Wondraczek, Mechanoluminescence from highly transparent ZGO:Cr spinel glass ceramics, Opt. Mater. Express **12** (2022) 3238–3247, doi: <https://doi.org/10.1364/OME.459185>.
 54. URL: <http://www.baked.glass/>, pristupljeno 26. 1. 2023.

SUMMARY

Glass-ceramics, 70 Years since Discovery

Stanislav Kurajica

This year marks the 70th anniversary of the discovery of glass-ceramics. On this occasion, a review paper presenting this material and its progress from discovery to the present day is given. This paper explains what glass-ceramics are and points out the growth of interest in such materials and their commercial success. The process of preparing glass-ceramics is described, while special attention is paid to the role of nucleating agents, and the process of nucleation and growth. Factors that decisively affect the properties of glass-ceramics, such as the crystalline phase, its proportion, the composition of the remaining glass phase, and the microstructure, are listed. Owing to the influence of the mentioned factors, it is possible to prepare different types of glass-ceramics with various crystal phases and morphologies, and consequently different properties suitable for various purposes. The most important systems and types of glass-ceramics are presented, their properties and uses are described and explained. The names of the most important brands of commercial glass-ceramics are also mentioned. In the conclusion, a view of the perspective of this material, glass-ceramic types, and areas of application in which the progress is most certain are provided.

Keywords

Glass-ceramics, nucleation and growth, crystal phases, microstructure, types of glass-ceramics

University of Zagreb Faculty of Chemical
Engineering and Technology, Trg Marka
Marulića 19, 10 000 Zagreb, Croatia

Review
Received February 23, 2023
Accepted April 11, 2023