

Получение и основные свойства натрийборосиликатного стекла

А. Р. Пархомей, Н. Д. Пинчук, Е. Е. Сыч, Т. В. Томила,
В. Г. Колесниченко

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
НАН Украины, Киев, e-mail: osteo@materials.kiev.ua

Натрийборосиликатное стекло состава (% (мас.)) 49,10SiO₂—28,14Na₂O—22,76B₂O₃ получено варкой стеклообразующих компонентов при температуре 1100 °С. Дифференциальный термогравиметрический анализ стеклошхты подтвердил протекание сложных физико-химических процессов, сопутствующих силикато- и стеклообразованию, а также показал отсутствие фазовых процессов при повторной термообработке готового стекла. Полученные результаты согласуются с данными рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. На основе формул аддитивности построена кривая вязкости стекла, температурные зависимости поверхностного натяжения, теплоемкости, удельного электрического сопротивления. Кроме того, рассчитаны следующие физико-механические свойства полученного стекла: плотность, теплоемкость при низкой температуре, коэффициент теплопроводности, термический коэффициент линейного расширения, модуль упругости, прочность при сжатии и растяжении, коэффициент преломления.

Ключевые слова: натрийборосиликатное стекло, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый и дифференциальный термогравиметрический анализы, вязкость.

Введение

Возможность использования биоактивных стёкол в качестве имплантационных материалов впервые показана Л. Хенчем в 1969 году [1, 2]. В настоящее время разработанное Л. Хенчем стекло состава (% (мол.)) 45,0SiO₂—24,5CaO—24,5Na₂O—6P₂O₅ выпускается промышленностью под торговой маркой 45S5 или Bioglass®. Идея Л. Хенча стала началом развития медицинского материаловедения, в частности создания различных биоактивных стёкол, ситаллов, керамики, стеклокерамики и композиционных материалов для восстановления дефектов костных тканей [3—6]. Впоследствии было показано, что, варьируя состав, можно в широких пределах изменять биоактивность стекла [7].

В последнее время значительный интерес получили благодаря проявлению биоактивных свойств боратные стёкла, для которых наблюдается полная трансформация в аморфный фосфат кальция с последующей кристаллизацией в гидроксиапатит [8—12]. Установлено, что B₂O₃ способствует более быстрой трансформации стекла, а точнее кремний-кислородного шара в апатит [13, 14], и создаёт благоприятные условия для жизнедеятельности клеток [15, 16].

Ранее нами получены и исследованы композиционные материалы на основе гидроксиапатита и натрийборосиликатного стекла, которые

© А. Р. Пархомей, Н. Д. Пинчук, Е. Е. Сыч, Т. В. Томила,
В. Г. Колесниченко, 2015

впоследствии успешно применены в качестве имплантационных материалов при замене дефектных участков костной ткани, возникающих при различных заболеваниях, в том числе инфекционного происхождения. Такие материалы готовили с использованием исходной смеси стеклообразующих компонентов стекол, которая при получении композитов превращалась в натрийборосиликатное стекло, а также реже — с использованием готового стекла состава (% (мас.) $(25—29)\text{Na}_2\text{O} — (20—28)\text{B}_2\text{O}_3 — (46—52)\text{SiO}_2$ [17—22]. Поскольку в большинстве случаев применяли именно исходную смесь стеклообразующих компонентов, важным остается вопрос получения и изучения свойств готового стекла с целью его дальнейшего использования для создания композиционных материалов с фосфатами кальция, в том числе и с гидроксипатитом.

Стекла системы $\text{Na}_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$ исследуются довольно давно с точки зрения их промышленного применения, поскольку они характеризуются повышенной химической стойкостью, а также низким коэффициентом термического расширения. Благодаря этим свойствам из боросиликатного стекла изготавливают зеркала для телескопов-рефлекторов, бытовую, медицинскую и химическую посуду. Наиболее известными торговыми марками боросиликатного стекла являются Pyrex, Simax, Borosil и др.

Некоторые ученые акцентируют внимание на том, что актуально исследовать стекла системы $\text{Na}_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$ с позиций нанотехнологии, а также процессов микроликвации в этой системе и выщелачивания ликвирующих стекол для синтеза нанопористых стекол с целью создания новых материалов ("молекулярные насосы", нанореакторы, системы фотокатализа и др.) [23].

Наряду с этим в системе $\text{Na}_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$ получены стеклообразные микросферы для ядерной медицины, которые могут быть высокоэффективным средством транспортировки радиации к внутренним органам человека с целью лечения онкологических заболеваний [24]. Пористые микрошарики изготавливали из стекол, в которых предварительно создана микро- или наноликвационная структура путем их кислотного выщелачивания. Для этого были синтезированы стекла в боросиликатной системе составов $60\text{SiO}_2—(25—31)\text{B}_2\text{O}_3—(9—15)\text{Na}_2\text{O}$. Выбранные составы находятся в области метастабильной ликвации, что позволило сформировать путем прецизионных термообработок двухкарасную взаимопроникающую структуру с регулируемым размером фазовых неоднородностей, способствующих последующему образованию равномерной пористой структуры стекла.

Разработана технология синтеза водных растворов и шихт натрийборосиликатной системы для изготовления водородонаполняемых микросфер с дополнительными компонентами, поглощающими рентгеновское и нейтронное излучение, удерживающими водород в свободном объеме структуры стёкол, повышающими их химическую стойкость и прочностные свойства [25]. Также на основе боросиликатных стекол получают матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов, которые обладают высокой радиационной устойчивостью наряду с простой технологией их производства [26].

Поэтому цель работы — получить и изучить технологические и физико-механические свойства натрийборосиликатного стекла, используемого для создания биоконпозитов.

Материалы и методы исследования

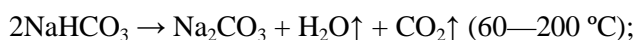
Для получения натрийборосиликатного стекла состава $49,10\text{SiO}_2$ — $28,14\text{Na}_2\text{O}$ — $22,76\text{B}_2\text{O}_3$ (% (мас.)) использованы стеклообразующие компоненты с размером частиц <160 мкм ("х. ч." и "ч. д. а.", "Химлаборреактив"), смешанные сухим способом с помощью рольганга. Изготовление фритты натрийборосиликатного стекла включало следующие этапы: I этап — варка стекла при $T = 1100$ °С (выдержка $\tau = 1$ ч) с последующим охлаждением на воздухе; II этап — повторное расплавление полученного стекла при $T = 1100$ °С (выдержка $\tau = 0,25$ ч) до вязкотекучего состояния и последующая закалка в воде.

Полученное стекло исследовано методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра Ultima IV (Rigaku, Япония), а также методом ИК-спектроскопии с помощью Фурье спектрофотометра ФСМ 1202 (ТОВ "Инфраспектр", Россия) в диапазоне частот 4000 — 400 см^{-1} . Кроме того, дифференциальным термогравиметрическим методом (ДТГА) проанализирована стеклошихта и порошок готового стекла. Запись дериватограмм проводили на воздухе с помощью прибора Derivatograph System: F. Paulk, J. Paulk, L. Erdey. MOM, Budapest, Hungary. Скорость нагрева образца составляла 10 °С/мин.

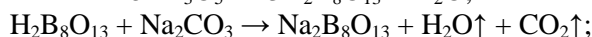
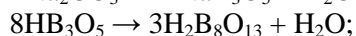
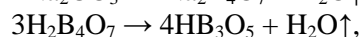
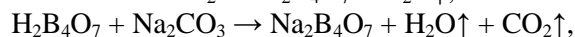
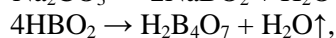
На основе формул аддитивности [27] рассчитаны кривая вязкости стекла, температурные зависимости поверхностного натяжения, теплоёмкости и удельного электрического сопротивления. Кроме того, определены также физико-механические свойства натрийборосиликатного стекла, такие как плотность, теплоемкость при низкой температуре, коэффициент теплопроводности, термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР), модуль упругости, прочность при сжатии и растяжении, коэффициент преломления.

Результаты и их обсуждение

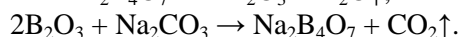
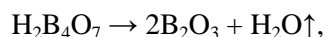
На рис. 1 представлены результаты ДТГА исходной шихты и готового натрийборосиликатного стекла. Дериватограммы шихты стекла подтвердили протекание сложных термодинамических процессов силикато- и стеклообразования во время его варки. Согласно исследованиям [28, 29], в натрийборосиликатной шихте при варке стекла происходят следующие реакции:



в интервале температур 70 — 430 °С поэтапно:



выше 400 °С:



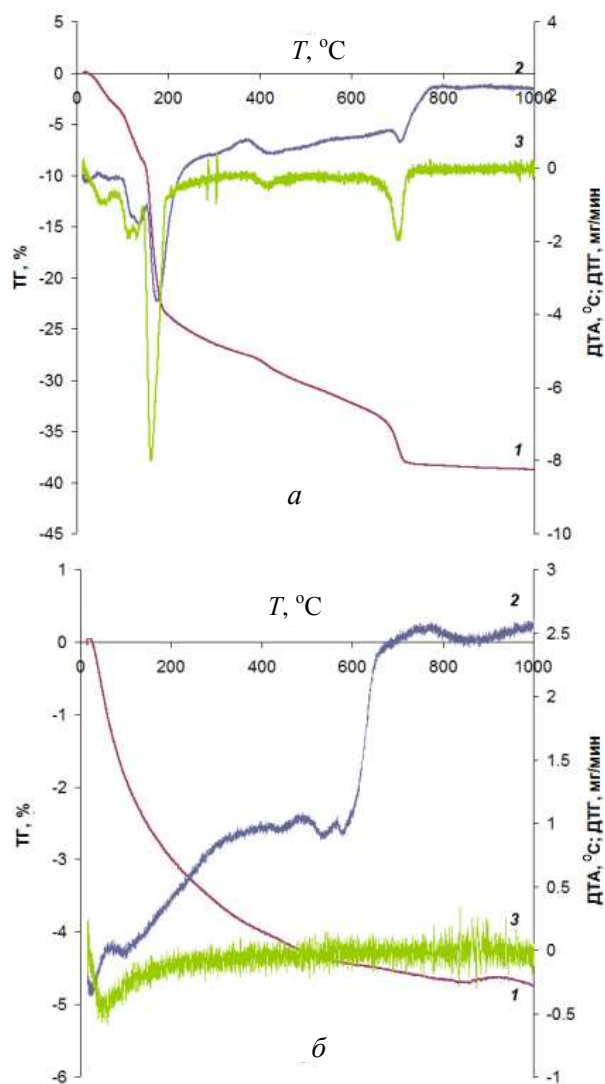
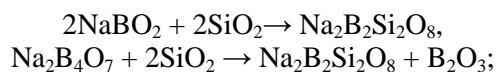
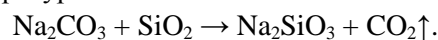


Рис. 1. Результаты ДТГА шихты (а) и натрийборосиликатного стекла (б): 1 — ТГ; 2 — ДТ; 3 — ДТГ.

При 500 °С реакции при участии Na_2CO_3 полностью заканчиваются и молекула Na_2CO_3 уже не существует. Шихта представляет собой гетерогенную систему, состоящую из жидкой фазы Na_2O — n B_2O_3 и твердой фазы в виде зёрен кварца, который переходит в другую кристаллическую модификацию, при этом его зерна увеличиваются в размере и растрескиваются. До 780 °С происходят реакции при участии SiO_2 :



а в интервале температур 700—900 °С:



Выше 900 °С кварц растворяется в жидкой фазе и система превращается в гомогенное стекло. Однако следует отметить, что все стадии варки стекла (силикато- и стеклообразование, осветление и гомогенизация) тесно

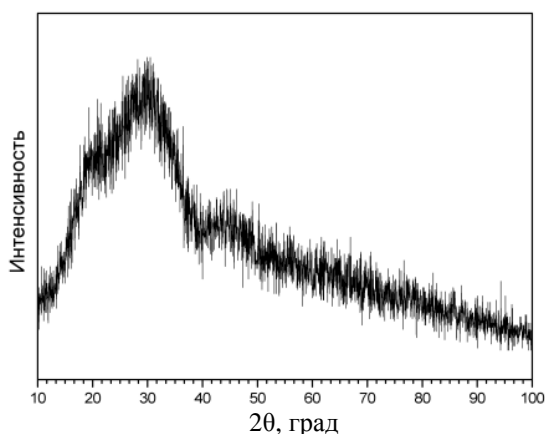


Рис. 2. Результаты РФА натрийборосиликатного стекла.

связаны между собой и на практике происходят не в строгой последовательности, а одновременно, поэтому такое разделение является условным.

Ранее нами уже показано, что спекание прессованного образца из исходной шихты

для получения натрийборосиликатного стекла состава (% (мол.)) $47,87\text{SiO}_2$ — $26,60\text{Na}_2\text{O}$ — $25,53\text{B}_2\text{O}_3$ уже при $800\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к расплавлению исходных компонентов и, как следствие, к полной потере формы образца [19]. Кроме того, при исследовании квазисвободного спекания шихты натрийборосиликатного стекла в работе [30] установлено, что жидкая фаза появляется при $600\text{ }^\circ\text{C}$, а качественную конденсационную стекломассу из стеклообразующих компонентов можно получить уже при $935\text{ }^\circ\text{C}$.

Исследуемое в данной работе стекло системы SiO_2 — Na_2O — B_2O_3 относится к легкоплавким, поэтому все основные процессы происходят во время первой термообработки и, как подтверждают результаты ДТГА готового стекла (рис. 1), при повторном его нагревании никакие фазовые изменения не зафиксированы.

Аморфное состояние полученного натрийборосиликатного стекла подтверждают результаты РФА (рис. 2), ДТГА и данные ИК-спектра (рис. 3). Анализ ИК-спектра готового натрийборосиликатного стекла показал, что он представлен широкими полосами поглощения, характерными для аморфных веществ. В области частот $\nu \sim 1500$ — 1400 см^{-1} присутствуют асимметричные валентные колебания B—O в тригональной координации бора (BO_3^-) и деформационные колебания B—O—B с частотой $\nu \sim 701\text{ см}^{-1}$ [8, 31]. Полоса поглощения в области $\nu \sim 966\text{ см}^{-1}$ характеризует колебания тетраэдров BO_4^- . В области $\nu \sim 1150$ — 950 см^{-1} зафиксированы полосы поглощения, характерные для валентных колебаний Si—O—Si , B—O—B , B—O—Si . Полосу с частотой $\nu \sim 470\text{ см}^{-1}$ относят к деформационным колебаниям Si—O—Si . Кроме того, в спектре проявляются полосы OH группы в диапазоне частот 3442 — 1635 см^{-1} , которые относятся к валентным и деформационным колебаниям соответственно.

Согласно данным работы [32], основными структурными единицами натрийборосиликатных стекол являются силикатные тетраэдры с двумя,

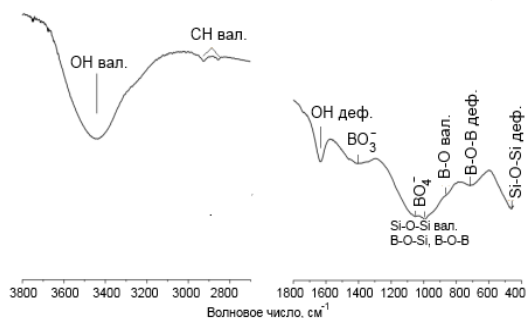


Рис. 3. ИК-спектр натрийборосиликатного стекла.

тремя и четырьмя мостиковыми атомами кислорода, а также борокислородные треугольники BO_3 и тетраэдры BO_4 , а ионы натрия координируют заряд немостикового кислорода в тетраэдрах SiO_4 и четырехкоординированного бора в тетраэдрах BO_4 .

В соответствии с работой [33] вязкость расплавов — главный фактор, характеризующий их способность переходить в стеклообразное состояние. Вязкость является важнейшим технологическим свойством стекла в расплавленном состоянии. Зная её величину, можно правильно выбрать температурный режим изготовления композиционных материалов. Зависимость логарифма вязкости полученного стекла от температуры, построенная на основе теоретических расчётов в соответствии с работой [27], представлена на рис. 4. Из практики стекловарения известно, что основными характеристиками процесса формования стекла являются рабочий интервал вязкости стекломассы и соответствующий ему температурный интервал формования, а также время прохождения рабочего интервала вязкости. Для регулирования продолжительности всего процесса и отдельных его этапов нужно знать скорость твердения стекломассы и возможные технологические способы изменения этого параметра. При варке стекломасса поглощает большое количество газов, выделение которых имеет место при повторном нагревании, а при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ вязкость стекломассы остается еще достаточно высокой для полного удаления всех газоподобных продуктов из материала, поскольку полная дегазация происходит при значении логарифма вязкости, равном 2 [34, 35]. В таблице представлены характерные значения вязкости, рассчитанные для исследуемого натрийборосиликатного

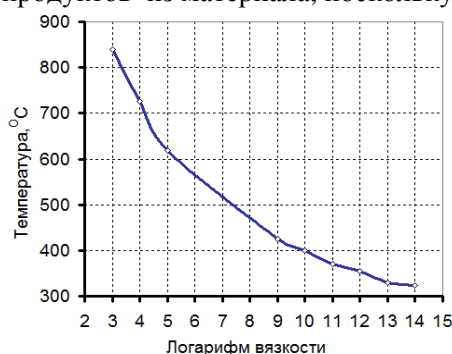


Рис. 4. Зависимость логарифма вязкости натрийборосиликатного стекла от температуры.

Характерные значения вязкости натрийборосиликатного стекла [35]

Название технологического процесса	Характерная вязкость, Па·с	Логарифм вязкости	Принятые обозначения
Провар и осветление стекломассы	$\sim 10^2$	2	—
Начало выработки	10^3	3	—
Размягчение стекла под собственной массой	$4,5 \cdot 10^7$	7,6	T_s
Температура спекания	10^9	9	T_f
Размягчение стекла под нагрузкой	10^{11}	11	—
Верхняя температура отжига	10^{13}	13	T_g
Нижняя температура отжига	$4 \cdot 10^{14}$	14,6	—

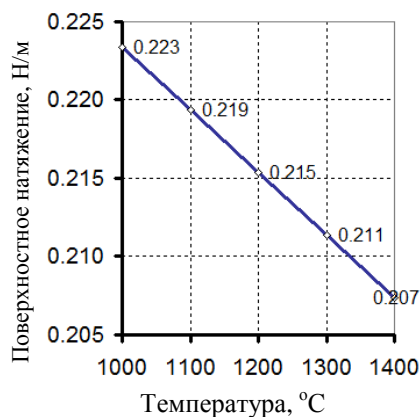
стекла в зависимости от стадии технологического процесса. Температура T_g , которая является границей хрупкого состояния стекла для полученного нами натрийборосиликатного стекла, составляет $\sim 330^\circ\text{C}$. Выше температуры 425°C (T_f) стекло находится в вязкотекучем состоянии, а в интервале температур T_g — T_f стекло характеризуется пластическими свойствами. Температурный интервал выработки стекла находится в диапазоне, который соответствует вязкости 10^3 — 10^9 Па·с. Для полученного нами натрийборосиликатного стекла этот интервал составляет 420 — 840°C . Режимы варки и выработки изделий из стекла также определяются именно вязкостью стекломассы при определенной температуре. В случае используемого нами натрийборосиликатного стекла вязкость 10^2 Па·с (общепринятая для варки стекла) соответствует температуре варки $\sim 950^\circ\text{C}$. При превышении этой температуры варка стекла идет значительно быстрее, что и было сделано в данной работе при использовании рабочей температуры 1100°C для получения стекла.

Как известно, состав существенно влияет на вязкость стекла. В частности, кремнезем относится к оксидам, повышающим вязкость. Кроме того, SiO_2 улучшает механические и химические свойства, уменьшает ТКЛР и плотность, повышает склонность к кристаллизации. Оксид натрия, наоборот, понижает температуру варки стекла, уменьшает склонность к кристаллизации и химическую стойкость, повышает плотность и термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР). Борный ангидрид является уникальным компонентом по своим флюсующим свойствам, способности уменьшать склонность к кристаллизации, улучшать химические и термические свойства. В зависимости от условий бор может переходить из одной координации в другую (3 и 4) и тогда изменяется его структурная роль и, следовательно, свойства — так называемая борная аномалия. Борный ангидрид значительно понижает вязкость стекла при высоких температурах, а при низких — при условии содержания B_2O_3 в количестве свыше 15% уменьшает ее существенно, а при содержании ниже 15% — увеличивает [34, 35].

Поверхностное натяжение, которое характеризует интенсивность межмолекулярных сил, действующих на поверхности расплава, является также очень важным свойством для технологического процесса получения стекла, поскольку его величина существенно влияет на гомогенизацию стекломассы, удаление пузырей, формование изделий и взаимодействие с огнеупорами. Поверхностное натяжение в большей степени зависит от состава стекла, чем от температуры. Для полученного нами стекла в соответствии с работами [34, 35] оксиды SiO_2 и Na_2O незначительно влияют на величину поверхностного натяжения, в то время как B_2O_3 относится к оксидам, понижающим его. На рис. 5 представлена зависимость поверхностного натяжения полученного стекла от температуры, рассчитанная по данным работы [27]. Поверхностное натяжение промышленных стекол находится в диапазоне $0,155$ — $0,470$ Н/м [35].

Плотность стекла является важной величиной, которая фигурирует в теории строения стекла. Для большинства промышленных стекол плотность находится в диапазоне 2200 — 7000 кг/м³ в зависимости от состава, строения пространственного каркаса, теплового прошлого стекла,

Рис. 5. Зависимость поверхностного натяжения натрийборосиликатного стекла от температуры.



температуры окружающей среды в момент определения плотности стекла. Таким образом, полученное нами натрийборосиликатное стекло обладает пониженной плотностью (2593 г/см^3), в то время как наименьшей (2203 кг/м^3) — чистое кварцевое стекло, остальные оксиды имеют следующие коэффициенты влияния на плотность: оксид натрия — 3,2 и оксид бора — 2,9.

Как известно, изделия из стекла способны испытывать намного бóльшие нагрузки при сжатии по сравнению с растяжением. Прочность зависит от состава, температуры, состояния поверхности, размеров, скорости нагружения, условий испытаний, наличия дефектов, степени отжига и т. п. Теоретическая прочность — прочность идеального бездефектного гомогенного материала, который нагружается квазистатически при достаточно низких температурах. Поэтому реальная практическая прочность может значительно отличаться. Данные по физико-механическим свойствам натрийборосиликатного стекла получены расчётным методом. Прочность при сжатии нашего стекла (978 МПа) ниже средней, поскольку для многих стекол она составляет $500\text{—}2000 \text{ МПа}$ [35]. В порядке убывающего влияния на предел прочности стекла при сжатии составные оксиды полученного стекла располагаются в следующей последовательности: SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O . Прочность при растяжении для большинства стекол составляет $35\text{—}85 \text{ МПа}$ [35], поэтому полученные нами данные (65 МПа) находятся в середине указанного диапазона.

Стекло имеет слабовыраженные свойства упругого последействия (остаточной деформации). Модуль Юнга (модуль упругости) полученного нами стекла ($51\,535 \text{ МПа}$) невысокий в сравнении с другими промышленными стеклами, для которых он находится в пределах $48\,000\text{—}83\,000 \text{ МПа}$ [29]. Это обусловлено содержанием борного ангидрида в составе стекла: B_2O_3 , введенный вместо оксида кремния в количестве до 12% (мас.), увеличивает модуль упругости, в то время как для чистого кварцевого стекла модуль упругости составляет $71\,400 \text{ МПа}$.

Термическое расширение — одно из важнейших свойств, которое следует учитывать при пайке, получении покрытий и термостойких материалов и т. п. В зависимости от химического состава ТКЛР изменяется от $5,8 \cdot 10^{-7}$ до $150 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$. Расчётным методом установлено, что ТКЛР натрийборосиликатного стекла составляет $139 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$. Наиболее существенно на величину ТКЛР влияют щелочные оксиды: чем больше их содержание в стекле, тем выше его термическое расширение. Однако с уменьшением содержания щелочных оксидов происходит повышение вязкости стекла и, как следствие, его температуры варки, поэтому для нейтрализации такого влияния в состав стекла вводят борный ангидрид.

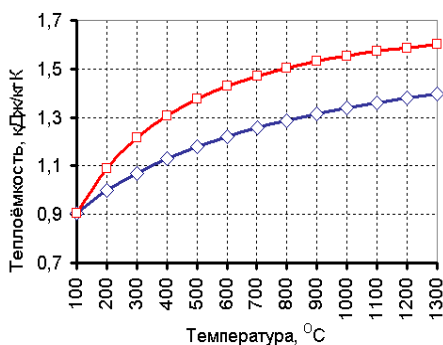
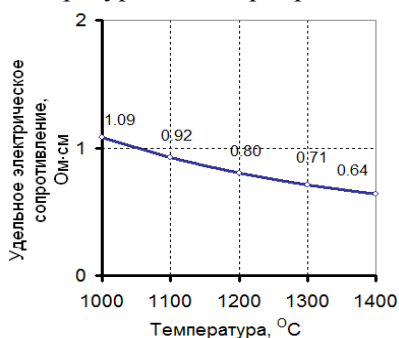


Рис. 6. Зависимость средней (◇) и истинной (□) теплоемкости натрийборосиликатного стекла от температуры.

Кроме ТКЛР, к теплофизическим свойствам стёкол относят теплоемкость и теплопроводность. Теплоемкость стёкол зависит от их химического состава и температуры: с повышением температуры теплоемкость увеличивается, при этом до температуры T_g — незначительно, а в температурном интервале выше T_g — начинает быстро возрастать. На рис. 6 представлена зависимость теплоемкости полученного стекла от температуры. Для стекол различного состава теплоемкость при комнатной температуре находится в пределах 340—1050 Дж/кг·К [29]. Тяжелые оксиды понижают теплоемкость, а легкие — повышают. Для полученного нами стекла теплоемкость (при низкой температуре) достаточно высокая (810 Дж/кг·К), поскольку все используемые оксиды легкие и, следовательно, способствуют увеличению теплоемкости стекла.

Теплопроводность стекла также зависит от химического состава и температуры. Наиболее высокие значения коэффициента теплопроводности характерны для кварцевого стекла. Модификаторы (в нашем случае оксиды бора и натрия) обладают свойством уменьшать теплопроводность стекла по сравнению с оксидом кремния. Наличие корреляции между коэффициентом теплопроводности и плотностью подтверждается экспериментально. Для силикатных стёкол коэффициент теплопроводности изменяется в зависимости от состава от 0,6 до 1,34 Вт/(м·К). Коэффициент теплопроводности полученного натрийборосиликатного стекла составляет 1,13 Вт/(м·К).

Как известно, стекло является диэлектрическим материалом, для оценки этого свойства используют понятие удельного электрического сопротивления. При нормальной комнатной температуре стекло является хорошим изолятором с удельным сопротивлением, равным 10^{13} — 10^{17} Ом·см. При высоких температурах стекло становится хорошим проводником электрического тока, а удельное электрическое сопротивление снижается до 10^1 — 10^2 Ом·см [35]. На рис. 7 приведена зависимость удельного электрического сопротивления полученного натрийборосиликатного стекла от температуры. Электропроводность стекла также зависит от состава — наиболее сильно понижают электропроводность стекол SiO_2 и B_2O_3 , которые входят в состав полученного нами стекла.



Высокая прозрачность оксидных стёкол к видимому диапазону сделала

Рис. 7. Зависимость удельного электрического сопротивления натрийборосиликатного стекла от температуры.

их незаменимыми материалами в различных областях. Благодаря своей прозрачности, сочетающейся с высокой прочностью, низкой теплопроводностью, химической устойчивостью, оксидные стёкла являются наиболее распространённым прозрачным твёрдым материалом. Один из показателей оптических свойств стёкол — показатель преломления, который в зависимости от состава силикатных стёкол может изменяться от 1,44 до 2,2 [34, 35], а полученное нами натрийборосиликатное стекло имеет показатель преломления 1,5 и относится к группе кронов, для которых показатель преломления находится в диапазоне 1,48—1,53 n_D .

Выводы

Натрийборосиликатное стекло состава (% (мас.)) 49,10SiO₂—28,14Na₂O—22,76B₂O₃ изготовлено варкой при температуре 1100 °С с повторной термообработкой при этой же температуре с получением фритты. Результаты ДТГА стеклошхты и готового стекла показали, что основные процессы при варке стекла происходят во время первого этапа варки и отсутствуют при его повторном нагревании. Рентгенофазовый анализ и ИК-спектроскопия подтвердили аморфность полученного материала. На основе расчёта кривой вязкости установлено, что для полученного натрийборосиликатного стекла $T_g \sim 330$ °С, температурный интервал выработки стекла составляет 420—840 °С, теоретически определённая температура варки — ~950 °С. Показано, что расчетные величины физико-механических и теплофизических свойств являются типичными для силикатных стёкол.

1. *Hench L. L.* Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials / [L. L. Hench, R. J. Splinter, W. C. Allen, T. K. Greenlee] // *J. Biomed. Mater. Res.* — 1972. — **5** (6). — P. 117—141.
2. *Hulbert S. F.* History of bioceramics / [S. F. Hulbert, L. L. Hench, D. Forbers, L. S. Bowman] // *Ceram. Int.* — 1985. — **11** (4). — P. 150.
3. *Jones J. R.* Review of bioactive glass: From Hench to hybrids // *Acta Biomater.* — 2013. — **9** (1). — P. 4457—4486.
4. *Kokubo T.* Bioactive glass ceramics: properties and applications // *Biomaterials.* — 1991. — **12** (2). — P. 155—163.
5. *Champion E.* Sintering of calcium phosphate bioceramics // *Acta Biomater.* — 2013. — **9** (4). — P. 5855—5875.
6. *Fu Q.* Bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering: state of the art and future perspectives / [Q. Fu, E. Saiz, M. N. Rahaman, A. P. Tomsia] // *Mater. Sci. Eng. C.* — 2011. — **31** (7). — P. 1245—1256.
7. *Hench L.* Bioceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1998. — **81** (7). — P. 1705—1728.
8. *Ouis M. A.* Corrosion mechanism and bioactivity of borate glasses analogue to Hench's bioglass / M. A. Ouis, A. M. Abdelghany, H. A. E. Batal // *Proc. Appl. Ceram.* — 2012. — **6** (3). — P. 141—149.
9. *Saranti A.* Bioactive glasses in the system CaO—B₂O₃—P₂O₅: Preparation, structural study and in vitro evaluation / A. Saranti, I. Koutselas, M. A. Karakassides // *J. Non-Cryst. Solids.* — 2006. — **352** (5). — P. 390—398.
10. *Liang W.* Sodium silicate bonded borate glass scaffolds for tissue engineering / [W. Liang, M. Wang, D. E. Day, C. Russel] // *J. Mater. Sci.* — 2007. — **42**. — P. 10138—10142.
11. *Han X.* Reaction of sodium calcium borate glasses to form hydroxyapatite / X. Han, D. E. Day // *J. Mater. Sci. : Mater. Med.* — 2007. — **18**. — P. 1837—1847.

12. Han X. Evaluation of hydroxyapatite microspheres made from a borate glass to separate protein mixtures / [X. Han, M. Du, Y. Ma, D. E. Day] // J. Mater. Sci. — 2008. — **43**. — P. 5618—5625.
13. Huang W. Kinetics and mechanisms of the conversion of silicate (45S5), borate, and borosilicate glasses to hydroxyapatite in dilute phosphate solutions / [W. Huang, D. E. Day, K. Kittiratanapiboon, M. N. Rahaman] // J. Mater. Sci. : Mater. Med. — 2006. — **17**. — P. 583—596.
14. Ning J. Synthesis and in vitro bioactivity of a borate-based bioglass / [J. Ning, A. Yao, D. Wang et al.] // Mater. Lett. — 2007. — **61** (30). — P. 5223—5226.
15. Marion N. W. Borate glass supports the in vitro osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells / [N. W. Marion, W. Liang, G. C. Reilly et al.] // Mech. Adv. Mater. Struc. — 2005. — **12**. — P. 239—246.
16. Liang W. Bioactive borate glass scaffold for bone tissue engineering / [W. Liang, M. N. Rahaman, D. E. Day et al.] // J. Non-Cryst. Solids. — 2008. — **354** (15—16). — P. 1690—1696.
17. Подрушняк С. П. Нові біокомпозити на основі кісткового гідроксиапатиту та можливості їх використання в біології та медицині / [С. П. Подрушняк, Л. А. Іванченко, Т. І. Фальковська та ін.] // Проблеми остеології. — 1998. — **1** (2—3). — С. 98—100.
18. Іванченко Л. А. Структура і деякі властивості високопористої склокераміки, яка вміщує біогенний гідроксиапатит / [Л. А. Іванченко, Т. І. Фальковська, Н. В. Даниленко та ін.] // Порошкова металургія. — 1999. — № 9/10. — С. 24—31.
19. Пінчук Н. Д. Процеси пресування та спікання порошкових сумішей на основі гідроксиапатиту і склоутворюючих компонентів і розробка нового композиційного біоматеріалу : Автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.16.06. — Київ, 2003. — 20 с.
20. Івченко Д. В. Тактика лікування патологічних переломів кісток кінцівок у хворих з пухлиноподібними захворюваннями та доброякісними пухлинами // Ортопедия, травматология и протезирование. — 2006. — **4**. — С. 12—15.
21. Лузин В. И. Химический состав различных отделов длинных трубчатых костей при имплантации в них биогенного гидроксиапатита / [В. И. Лузин, С. В. Петросянц, Ю. С. Пляскова и др.] // Травма. — 2009. — **10** (3). — С. 346—350.
22. Сыч Е. Е. Влияние температуры спекания на свойства композитов биогенный гидроксиапатит/стекло / Е. Е. Сыч, Н. Д. Пинчук, Л. А. Иванченко // Порошковая металургія. — 2010. — № 3/4. — С. 38—45.
23. Нарцев В. М. Нанопористые стеклообразные темплаты на основе микроликвирующих стекол в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: Автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.11. — Белгород, 2010. — 16 с.
24. <http://www.muotr.ru/univsubs/scidept/intlab/science/microspheres.php>. ("О разработках Международной лаборатории функциональных материалов на основе стекла РХТУ им. Д. И. Менделеева по направлению "Сфероидизованные материалы на основе стекла для ядерной медицины", выполненных в 2010—2012 гг.")
25. Медведев Е. Ф. Технология и методология изготовления водородонаполняемых микросфер на основе силикатных и боросиликатных систем : Автореф. дис. д-ра. техн. наук : 05.17.11. — Белгород, 2013. — 42 с.
26. Еремяшев В. Е. Влияние кальция и бария на поведение воды в натриевом боросиликатном стекле / В. Е. Еремяшев, Л. А. Шабунина, Т. П. Салова // Вестник ЮУрГУ. — 2012. — **1**. — С. 23—28.
27. Матвеев М. А. Расчёты по химии и технологии стекла / М. А. Матвеев, Г. М. Матвеев, Б. Н. Френкель. — М. : Изд-во лит-ры по строительству, 1972. — 240 с.
28. Безбородов М. А. Синтез и строение силикатных стёкол (основы стекловедения). — Минск : Наука и техника, 1968. — 452 с.

29. Поляк В. В. Технология строительного и технического стекла : (Учебник для техникумов) / [В. В. Поляк, П. Д. Саркисов, В. Ф. Солинов, М. А. Царицын]. — М. : Стройиздат, 1983. — 432 с.
30. Сич О. Є. Еволюція структури та властивостей композиційних матеріалів на основі фосфатів кальцію, отриманих рідкофазним спіканням : Автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.02.01. — Київ, 2010. — 20 с.
31. Gautam C. A Review on infrared spectroscopy of borate glasses with effects of different additives / C. Gautam, A. K. Yadav, A. K. Singh // ISRN. — 2012. — **Ceramics**. — P. 1—17.
32. Еремяшев В. Е. Влияние воды на структуру щелочных боросиликатных стекол / [В. Е. Еремяшев, Е. А. Трофимов, А. Н. Аникеев и др.] // Вестник ЮУрГУ. — 2012. — **36**. — С. 24—28.
33. Аппен А. А. Химия стекла. — Л. : Химия, 1974. — 352 с.
34. Технология стекла (специальный курс) / Под ред. И. И. Китайгородского. — М.—Л. : Гос. изд-во легкой промышленности, 1939. — Т. 1 : Технология стекломассы. — 583 с.
35. Справочник по производству стекла. В 2 т. / Под ред. И. И. Китайгородского. — М. : Гос. изд-во лит-ры по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1963. — Т. 1. — 1026 с.

Отримання та основні властивості натрійборосилікатного скла

О. Р. Пархомей, Н. Д. Пінчук, О. Є. Сич, Т. В. Томила, В. Г. Колесніченко

Натрійборосилікатне скло складу (% (мас.)) $49,10\text{SiO}_2$ — $28,14\text{Na}_2\text{O}$ — $22,76\text{B}_2\text{O}_3$ отримано варкою склоутворюючих компонентів при температурі $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Диференціальний термогравіметричний аналіз склошхти підтвердив перебіг складних фізико-хімічних процесів, які супроводжують силікато- та склоутворення, а також показав відсутність фазових процесів при повторній термообробці готового скла. Отримані результати узгоджуються з даними рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії. На основі формул адитивності побудовано криву в'язкості скла, температурні залежності поверхневого натягу, теплоємності, питомого електричного опору. Крім того, розраховано наступні фізико-механічні властивості отриманого скла: густина, теплоємність при низькій температурі, коефіцієнт теплопровідності, термічний коефіцієнт лінійного розширення, модуль пружності, міцність при стиску та розтязі, коефіцієнт заломлення.

Ключові слова: натрійборосилікатне скло, ІЧ-спектроскопія, рентгенофазовий та диференціальний термогравіметричний аналізи, в'язкість.

Preparation and basic properties of sodium borosilicate glass

O. R. Parkhomey, N. D. Pinchuk, O. E. Sych, T. V. Tomila, V. G. Kolesnichenko

Sodium borosilicate glass (% (wt.) $49,10\text{SiO}_2$ — $28,14\text{Na}_2\text{O}$ — $22,76\text{B}_2\text{O}_3$) was prepared by melting of glass-forming components at $1100\text{ }^\circ\text{C}$. DTGA of glass charge confirmed the occurrence of complex physical and chemical processes related silicate and glass formation, and showed no phase processes during re-heat treatment of the prepared glass. Obtained results agree with XRD and IR spectroscopy data. Glass viscosity curve, temperature dependence of surface tension, heat capacity, electrical resistivity were plotted based on the additivity formulas. Moreover, it was calculated the following physical and mechanical properties of prepared glass: density, specific heat at low temperature, thermal conductivity, thermal expansion coefficient, elastic modulus, compressive strength, tensile strength, refractive index.

Keywords: sodium borosilicate glass, IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis, differential thermo gravimetric analysis, viscosity.