

МРНТИ 61.35.31

М.В. Дяденко¹ – основной автор, | ©
И.А. Левицкий², А.С. Глинский³



ORCID

¹Канд. техн. наук, доцент, ²Д-р техн. наук, профессор, ³Мл. науч. сотрудник

¹<https://orcid.org/0000-0002-4555-9401> ²<https://orcid.org/0000-0001-5001-605X>

³<https://orcid.org/0009-0000-6570-9166>



^{1,2,3}Белорусский государственный технологический университет,



г. Минск, Республика Беларусь



¹dyadenko-mihail@mail.ru

<https://doi.org/10.55956/BKKN4506>

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОКРЕМНЕЗЕМИСТЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$

Аннотация. Представлены результаты изучения влияния химического состава стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ на их фазовое разделение, плотность, микротвердость и температурную зависимость вязкости.

Представлены результаты влияния фактора сетевого взаимодействия (NC) на величину плотности опытных стекол при различном соотношении $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$. Показано, что характер изменения плотности опытных стекол от величины NC описывается квадратичной функцией.

Методом вискозиметрии изучено влияние массовых соотношений $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ и $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ на вязкость опытных стекол в диапазоне значений 109-106 Па·с. Показано, что определяющее влияние на данный показатель оказывает содержание оксидов кальция и фосфора.

Ключевые слова: кристаллическая фаза, плотность, тетраэдрическая группировка, микротвердость, прочность связи, координация, температурная зависимость вязкости, биоактивное стекло, градиент вязкости.



Дяденко, М.В. Технологические и физико-химические свойства низкокремнеземистых стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ [Текст] / М.В. Дяденко, И.А. Левицкий, А.С. Глинский // Механика и технологии / Научный журнал. – 2024. – №4(86). – С.281-292. <https://doi.org/10.55956/BKKN4506>

Введение. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ является основой получения низкокремнеземистых стекол, обладающих биоактивными свойствами [1,2].

В 1969 году впервые профессором университета Флориды (США) Ларри Л. Хенчем на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ получен состав стекла марки 45S5, которое обладает биоактивностью по отношению к биологической жидкости [3,4]. С тех пор учеными различных стран активно проводятся научные исследования по разработке данного типа стекол для таких направлений медицины, как ортопедия, оториноларингология, стоматология, тканевая инженерия и т.д. [5]. Получение данного типа стекол тесно связано не только с изучением их взаимодействия с биологической

жидкостью человека, что обуславливает формирование кристаллов гидроксиапатита [6], но и с особенностями синтеза такого типа стекол и способов их формования.

Как известно [7], наиболее важным свойством стекла, определяющим технологические параметры его синтеза и формования, является вязкость. На вязкость, как и на биологическую активность таких стекол, огромное влияние оказывает фактор сетевого взаимодействия (NC) [8-10], представляющий собой среднее число мостиковых ионов кислорода, приходящихся на один кремнекислородный тетраэдр и определяющий степень полимеризации структурной сетки стекла. Фактор сетевого взаимодействия для исследуемых стекол определяется по формуле [8-10]:

$$NC = (4[SiO_2] - 2[M_2O + MO] + 6[P_2O_5]) / [SiO_2]$$

где: M_2O и MO – молярное содержание одно- и двухвалентных оксидов-модификаторов в составе стекла (в данной работе Na_2O , CaO и ZnO соответственно); SiO_2 и P_2O_5 – молярное содержание оксидов кремния и фосфора соответственно.

Наличие модифицирующих катионов в составах биостекол является определяющим фактором при их разработке. Благодаря этому формируются структурные полости, наличие которых приводит к уменьшению плотности, вязкости и локальной симметрии структурной сетки стекла и, как результат, повышению растворимости стекла в биологической среде [11].

Ионы-модификаторы структурного каркаса стекла легко выщелачиваются из него водными растворами. Поскольку они деполимеризуют структурную сетку стекла, то такие свойства, как вязкость, плотность, микротвердость и другие, изменяются в зависимости от содержания и вида модификаторов в его составе. По результатам изучения структуры стекол ученые описывают соотношение между химическим составом и свойствами стекловидных материалов с целью последующего их прогнозирования.

В связи с этим целью настоящей работы является изучение влияния соотношений Na_2O/CaO и CaO/P_2O_5 , а также суммарного содержания (Na_2O+CaO) на комплекс технологических и физико-химических свойств стекол системы $Na_2O-CaO-ZnO-SiO_2-P_2O_5$.

Условия и методы исследований. В качестве сырьевых материалов для приготовления шихты использовали карбонат натрия, кварцевую крупку, оксид кальция, оксид цинка и натрий фосфорнокислый. Используемые сырьевые материалы имели квалификацию не ниже «осч».

Синтез низкокремнеземистых стекол системы $Na_2O-CaO-ZnO-SiO_2-P_2O_5$ осуществляли в корундовых тиглях в газовой пламенной печи периодического действия при максимальной температуре $1450 \pm 10^\circ C$ с выдержкой при ней 1 ч. При достижении однородности стекломассы по пробе на нить тигли извлекали из печи, после чего производили формование образцов путем отливки на металлическую плиту. После этого полученные образцы отжигали в муфельной печи при температуре $540 \pm 5^\circ C$ для снятия внутренних напряжений.

Определение устойчивости стеклообразного состояния опытных стекол осуществляли методом градиентной кристаллизации [12].

Для изучения плотности исследуемых стекол использовали метод гидростатического взвешивания. Погрешность определения составляла 1-3% [12].

Определение микротвердости синтезированных стекол по Виккерсу осуществляли с использованием микротвердомера Wolpert Wilson (Германия). Погрешность данного метода изменялась в пределах 4-5%.

Исследование поверхности образцов стекол производили с использованием лабораторного металлографического инвертированного микроскопа Микромед МЕТ (Китай) при 50-500-кратном увеличении.

Вязкость опытных стекол в интервале 10^6 - 10^9 Па·с определялась методом сжатия сплошного стеклянного цилиндра с применением вискозиметра PPV-1000 фирмы Orton (США). При проведении испытаний образец помещался между параллельными металлическими пластинами с платиновой фольгой, предотвращающей прилипание стеклянного цилиндра к металлу при их нагревании до максимальной температуры измерения, не превышающей $1000 \pm 5^\circ\text{C}$. Погрешность определения составляла 1-2%.

Результаты исследований и их обсуждение. В таблице ниже приведено массовое содержание основных оксидов опытных стекол и их соотношение.

Таблица 1

Массовое содержание основных оксидов опытных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ и их соотношение

№ состава	SiO_2+ZnO	CaO	P_2O_5	Na_2O	$\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}$	$\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$
16	58,5	7,0	2,0	32,5	4,6	39,5	3,5
26	58,5	8,0	2,0	31,5	3,9	39,5	4,0
36	58,5	9,0	2,0	30,5	3,4	39,5	4,5
46	58,5	10,0	2,0	29,5	2,9	39,5	5,0
56	58,5	8,7	2,5	30,3	3,5	39,0	3,5
66	58,5	10,0	2,5	29,0	2,9	39,0	4,0
76	58,5	11,2	2,5	27,8	2,5	39,0	4,5
86	58,5	12,5	2,5	26,5	2,1	39,0	5,0
96	58,5	10,5	3,0	28,0	2,7	38,5	3,5
106	58,5	12,0	3,0	26,5	2,2	38,5	4,0
116	58,5	13,5	3,0	25,0	1,8	38,5	4,5
126	58,5	15,0	3,0	23,5	1,6	38,5	5,0
136	58,5	12,2	3,5	25,8	2,1	38,0	3,5
146	58,5	14,0	3,5	24,0	1,7	38,0	4,0
156	58,5	15,7	3,5	22,3	1,4	38,0	4,5
166	58,5	17,5	3,5	20,5	1,2	38,0	5,0

По результатам синтеза опытных стекол установлено, что образцы, в составе которых отношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ максимально и составляет 4,6, склонны к ликвационному фазовому разделению предположительно бинадального типа. Стекла с массовым соотношением $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$, составляющим 5,0, в составе которых содержится не менее 29 мас. % оксида натрия, склонны к проявлению признаков кристаллизации (рис. 1).

В соответствии с рисунком 1 ликвационные капли имеют средний диаметр 250-300 мкм, а размер кристаллических образований неизометричной формы варьируется в пределах от 50 до 300 мкм.

С одной стороны, проявление процессов фазового разделения может быть вызвано более высокой электроотрицательностью иона P^{5+} в сравнении с Si^{4+} и тем, что ион кальция характеризуется сильным сродством к связыванию с фосфором [11].

В соответствии с представлениями Макмиллана [13] важную роль в каталитическом действии фосфора играет фазовое разделение. Сохранение электронейтральности в структуре стекла определяет двойную связь иона P^{5+} с кислородом в тетраэдрических группировках $[PO_4]$, наличие которой является одной из причин химической несовместимости с кремнекислородными тетраэдрами [11].

Таким образом, наблюдается формирование обособленных фосфатных группировок в форме соединения P_2O_5 с оксидами щелочных и щелочноземельных элементов: интенсифицируется процесс фазового разделения.

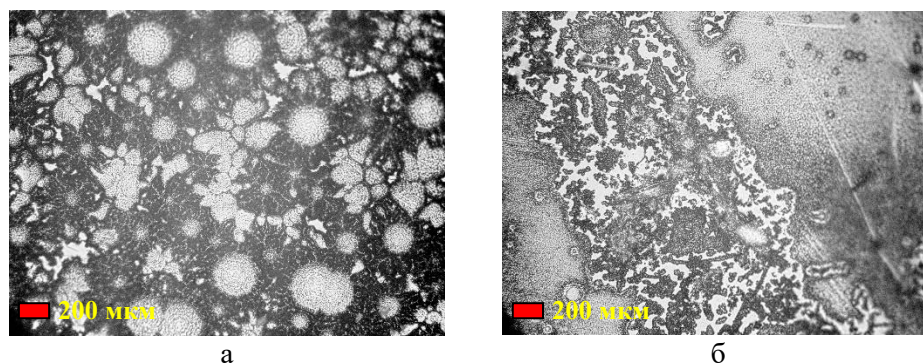


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки стекла (x200) с соотношением Na_2O/CaO , равным 4,6 (а); стекла с соотношением CaO/P_2O_5 – 5,0 и включающего 29,5 мас. % Na_2O (б)

По этой причине P_2O_5 в составе опытных стекол взаимодействует с ионом Ca^{2+} , разрушая связи $Si-O-Ca-O-Si$, и образует энергетически более прочные связи $P-O-Ca$, чем $Si-O-Ca$ [11]. С ростом соотношения CaO/P_2O_5 взаимодействие фосфора с кальцием приводит к выделению фосфорсодержащих группировок и, как результат, к появлению фазового разделения.

Изучение плотности опытных стекол имеет важное практическое значение, так как знание ее величины позволяет оценить степень миграции ионов, входящих в состав стекла, в биологическую жидкость. Плотность стекол определяется главным образом атомной массой и количеством вводимого катиона, а также плотностью упаковки структурных элементов [14,15]. Плотность опытных стекол системы $Na_2O-CaO-ZnO-SiO_2-P_2O_5$ изменяется в пределах 2770-2810 кг/м³.

На рисунке 2 приведено влияние оксида кальция, вводимого взамен Na_2O в пределах рассматриваемых концентраций, на плотность опытных стекол при различном содержании P_2O_5 .

Как следует из рисунка 2, с ростом содержания CaO (с уменьшением соотношения Na_2O/CaO) в целом плотность опытных стекол возрастает. Обращает на себя внимание тот факт, что зависимости плотности от количества CaO при постоянном содержании P_2O_5 имеют параболический

характер, при этом минимум плотности наблюдается при соотношении $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$, составляющем 4,0.

На наш взгляд, это связано с двумя конкурирующими факторами: количеством катионов с более высокой атомной массой и плотностью упаковки структурных элементов.

Введение первых порций оксида кальция за счет Na_2O вызывает снижение плотности опытных стекол, что вызвано, по нашему мнению, ростом в структуре стекол содержания более крупного иона Ca^{2+} (0,104 нм) в сравнении с Na^+ (0,098 нм) [16], который, встраиваясь в структурные полости меньшего размера, вызывает увеличение молярного объема стекла. Последующее введение CaO приводит к росту данного показателя, что связано с преобладанием доли ионов с более высокой атомной массой (Ca^{2+} – 40,08 а.е.м., Na^+ – 22,99 а.е.м.) [17].

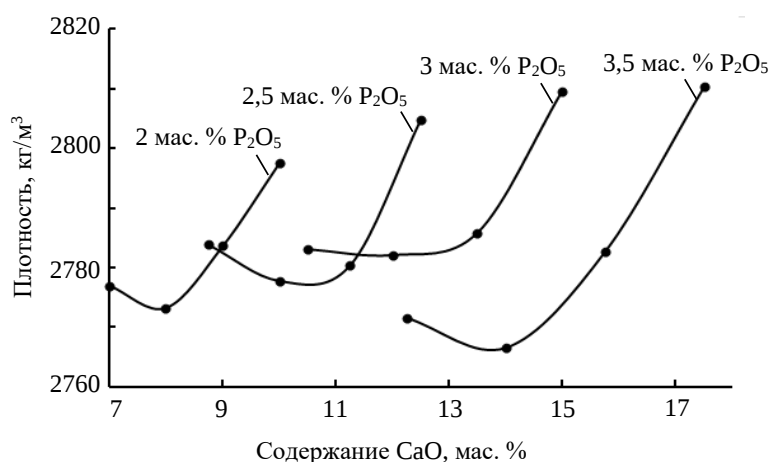


Рис. 2. Влияние CaO , вводимого взамен Na_2O , на плотность опытных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ при различном содержании P_2O_5

На рисунке 3 представлено влияние фактора сетевого взаимодействия (NC) на плотность опытных стекол при различном соотношении $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$.

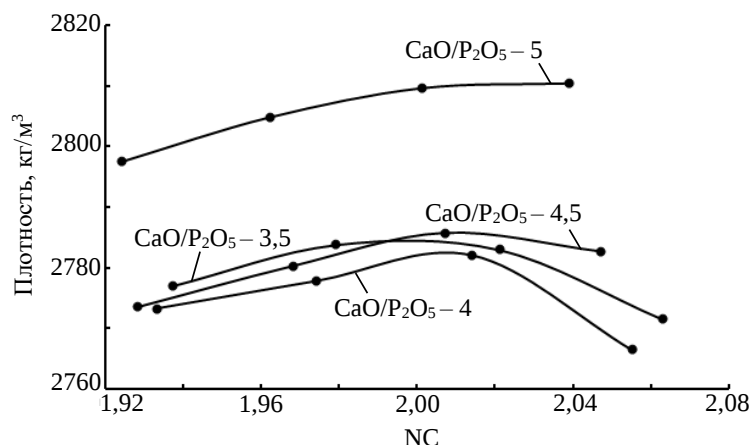


Рис. 3. Влияние NC на плотность опытных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ при различном соотношении $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$

Как следует из рисунка 3, зависимость имеет нелинейный характер: плотность опытных стекол изменяется в соответствии с квадратичной функцией. При NC , составляющем 2,00-2,02, на представленных зависимостях наблюдается экстремум, характер которого определяется соотношением CaO/P_2O_5 . Данный факт, по-видимому, связан с изменением доли мостиковых и немостиковых атомов кислорода, а также с плотностью упаковки структурных элементов, которая повышается за счет того, что кальций обладает в структуре исследуемых стекол предположительно более низким координационным числом, чем натрий ($KЧ_{Ca}=6$, $KЧ_{Na}=8$) [18].

Структура стекол с величиной фактора NC 1,9-2,0, на наш взгляд, представлена преимущественно силикатными мотивами Q_2 и Q_1 (где Q_2 и Q_1 – кремнекислородные тетраэдры с двумя и одним мостиковым атомом кислорода соответственно), которые в сочетании с ионами-модификаторами обеспечивают компактность всей структурной сетки стекла.

С увеличением NC от 2,00 до 2,07 за счет роста содержания P_2O_5 (повышается степень полимеризации), предположительно, происходит переход к более разветвленной структурной сетке стекла, вызывая некоторое ее разуплотнение.

Увеличение плотности опытных стекол с ростом соотношения CaO/P_2O_5 вызвано возрастанием доли ионов кальция при одновременном снижении крупных по размеру ортофосфатных анионов, определяющих рост мольного объема стекол. Увеличение плотности также связано с ростом доли более ионных по природе связей $P-O-Ca$, чем $P-O-P$, обеспечивая компактность структуры стекла. Ионы Ca^{2+} встраиваются в структурную сетку стекла, формируя связи $P-O-Ca$ за счет разрушения связей $P-O-P$, вызывая снижение количества немостиковых атомов кислорода. В результате этого повышается жесткость, компактность и плотность структурной сетки стекла [19].

Использование на практике биостекла в виде тонкомолотого порошка предопределяет необходимость исследования микротвердости, которая позволяет оценить прочность поверхностного слоя стекла.

Микротвердость является сложной характеристикой стекол и зависит от их химического состава и структуры: данный показатель определяется прочностью химических связей в структурном каркасе стекла и типом формирующих его структурных элементов [20].

Основными факторами, определяющими микротвердость силикатных оксидных стекол, являются радиус катиона и его валентность, строение внешних электронных оболочек и координационное число. Микротвердость стекол повышается с уменьшением радиуса вводимого катиона, а также при замещении одновалентных катионов двухвалентными эквивалентного радиуса. Вместе с тем катионы с 8-электронной внешней оболочкой (Na^+ , Ca^{2+} , S^{4+} и P^{5+}) в большей степени повышают микротвердость стекол, чем катионы с 18-электронной внешней оболочкой (Zn^{2+}) [20].

Микротвердость опытных стекол системы $Na_2O-CaO-ZnO-SiO_2-P_2O_5$ изменяется в пределах 3700-4680 МПа.

На рисунке 4 приведено влияние CaO на микротвердость опытных стекол при различном содержании P_2O_5 .

Как следует из рисунка 4, с увеличением содержания CaO (величина соотношения Na_2O/CaO уменьшается от 4,6 до 1,2) микротвердость опытных стекол возрастает при различном содержании P_2O_5 , составляющем 2,0, 2,5, 3,0 и 3,5 мас. %. Согласно Полингу [21] прочность ковалентных связей

значительно выше, чем ионных, поэтому ионы кальция с более высокой степенью ковалентности связей Са–О (19%) обеспечивают большую прочность структурной сетке стекла, чем ионы Na^+ , связи которых с кислородом более ионные (степень ковалентности 12%) [22].

Следует отметить, что с ростом постоянного содержания P_2O_5 от 2,5 до 3,5 мас. % угол наклона кривых по отношению к оси абсцисс уменьшается. Обращает на себя внимание, что характер наклона кривой с содержанием P_2O_5 , равным 2,5 мас. %, не подчиняется общей закономерности.

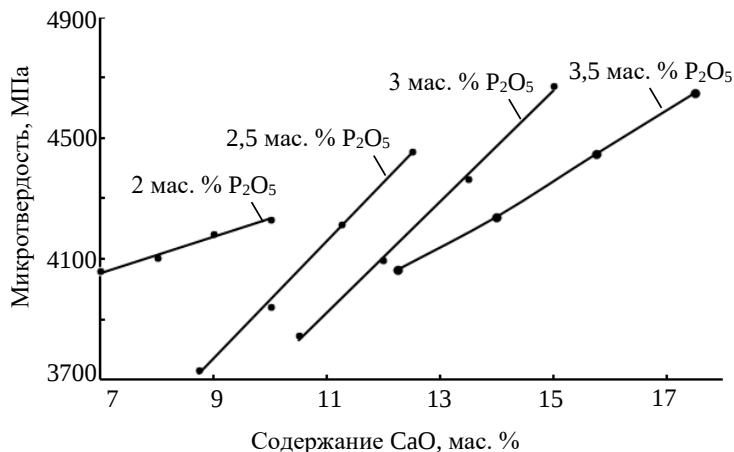


Рис. 4. Влияние CaO , вводимого взамен Na_2O , на микротвердость опытных стекол при различном содержании P_2O_5

Температурная зависимость вязкости является одним из наиболее важных факторов, связанных с производством и формованием различных типов стекол, и определяет способы формования при производстве изделий на основе разработанных составов стекол [23]. Например, для вытягивания волокна используют «прочные» расплавы (вязкость такого стекла незначительно изменяется в зависимости от температуры [24,25]), в то время как стекла низкремнеземистых составов образуют хрупкие расплавы, что приводит к заметному увеличению вязкости с понижением температуры [24,26].

По причине склонности большинства биостекол к кристаллизации в диапазоне 10^6 – 10^3 Па·с, измерение их вязкости не всегда представляется возможным. В связи с этим изучение вязкостных характеристик стекол системы Na_2O – CaO – ZnO – SiO_2 – P_2O_5 в настоящей работе осуществлялось в диапазоне значений 10^9 – 10^6 Па·с.

Определяющую роль в процессах вязкого течения выполняют ковалентные связи, механизм которого состоит в их трансформации без полного разрыва. Кроме того, вязкость стеклообразующих веществ находится в прямой зависимости от плотности упаковки ковалентных связей, поэтому изучение вязкости дает возможность определить характер происходящих в стекле структурных изменений [27].

На рисунке 5 приведено влияние соотношения $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ на температурную зависимость вязкости опытных стекол при различном содержании P_2O_5 .

Как следует из рисунка 5, с ростом величины соотношения $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ от 3,5 до 5,0 температурная зависимость вязкости опытных стекол при постоянном содержании оксида фосфора, составляющем 2,0 и 3,5 мас. %, смещается в область более высоких температур. Данная закономерность, по нашему мнению, вызвана уменьшением доли менее прочных связей $-\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$, чем связи $-\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}-$.

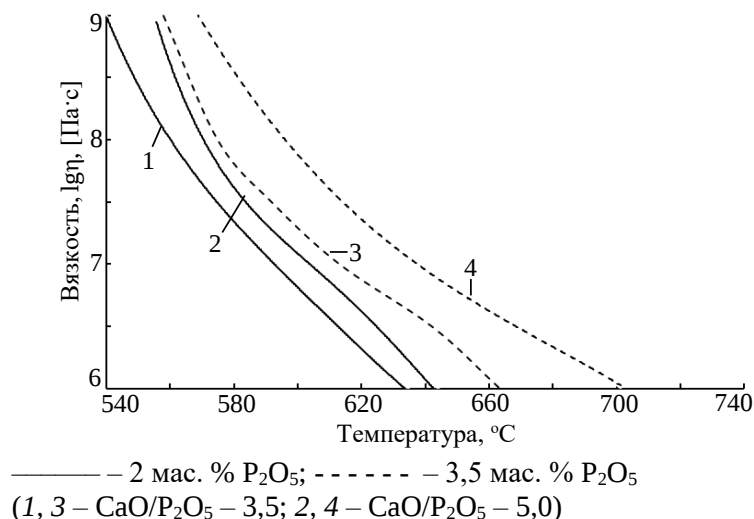


Рис. 5. Влияние $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ на температурную зависимость вязкости опытных стекол при различном содержании P_2O_5

Ионы натрия и кальция, являясь модификаторами структурной сетки стекла, вызывают снижение степени ее полимеризации и оказывают различное влияние на степень связности структурного каркаса стекла. Ионы кальция, обладающие по сравнению с Na^+ более высокой валентностью и степенью ковалентности связей, участвуют в образовании более разветвленного и прочного структурного каркаса стекла, обуславливая рост показателей вязкости исследуемых стекол [28].

Снижение величины $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ от 4,6 до 1,2 (переход от кривой 1 к кривой 4) вызывает рост показателей вязкости, что является закономерным. Это связано с тем, что замена одновалентных менее прочных катионов на двухвалентные, обладающие более высокой степенью ковалентности связи с кислородом, способствует повышению не только связности структурной сетки стекла, но и определенной ее жесткости [29].

Вместе с тем, увеличение количества оксида P_2O_5 за счет суммарного содержания ($\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}$) в пределах от 2 до 3,5 мас. % при постоянных значениях $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 3,5 и 5,0 вызывает также некоторый рост показателей вязкости. Это обусловлено повышением степени полимеризации структуры стекла за счет увеличения доли мостиковых атомов кислорода, обуславливающих более высокую степень полимеризации общего структурного каркаса стекла, строительными блоками которого являются тетраэдрические группировки $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{PO}_4]$.

Заключение. В данной работе показано влияние химического состава стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ на устойчивость их

стеклообразного состояния, величину плотности, микротвердости, а также на температурную зависимость вязкости.

Проведенными исследованиями установлено, что определяющее влияние на температурную зависимость вязкости опытных стекол в диапазоне значений 10^9 - 10^6 Па·с оказывает содержание оксидов CaO и P₂O₅.

Список литературы

1. Babu M.M., Prasad P.S. In vitro bioactivity investigation of ZnO-Na₂O-CaO-P₂O₅-SiO₂ bioglass system for medical applications //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2019. – Vol. 2115. – No. 1.
2. Chajri S. et al. Studies on preparation and characterization of SiO₂-CaO-P₂O₅ and SiO₂-CaO-P₂O₅-Na₂O bioglasses substituted with ZnO //J Mater Environ Sci. – 2015. – Vol. 6. – P. 1882-1897.
3. Hench L.L. et al. Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials //Journal of biomedical materials research. – 1971. – Vol. 5. – No. 6. – P. 117-141.
4. Hench L. L., Wilson J. Surface-active biomaterials //Science. – 1984. – Vol. 226. – No. 4675. – P. 630-636.
5. Baino F., Kargozar S. (ed.). Bioactive glasses and glass-ceramics: Fundamentals and applications. – John Wiley & Sons, 2022. – 628 p.
6. Peitl O. et al. Compositional and microstructural design of highly bioactive P₂O₅-Na₂O-CaO-SiO₂ glass-ceramics //Acta biomaterialia. – 2012. – Vol. 8. – No. 1. – P. 321-332.
7. Немилов, С.В. Научные основы материаловедения стекол [Текст] / С.В. Немилов. – СПб: Лань, 2018. – 360 с.
8. Blochberger M., Hupa L., Brauer D. S. Influence of zinc and magnesium substitution on ion release from Bioglass 45S5 at physiological and acidic pH //Biomedical glasses. – 2015. – Vol. 1. – P. 93-107.
9. Placek L. M. et al. Characterization of Y₂O₃ and CeO₂ doped SiO₂-SrO-Na₂O glasses //Biomedical glasses. – 2015. – Vol. 1. – P. 159-172.
10. Hmood F., Goerke O., Schmidt F. Chemical composition refining of bioactive glass for better processing features, part I //Biomedical glasses. – 2016. – Vol. 4. – No. 1. – P. 82-94.
11. Заяц, Н.И. Разработка стеклокристаллических материалов для костного эндопротезирования [Текст]: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Н.И. Заяц. – Минск: БГТУ, 1997. – 170 с.
12. Павлушкин, Н.М. Практикум по технологии стекла и ситаллов [Текст] / Н.М. Павлушкин, Г.Г. Сентюрин, Р.Я. Ходаковская. – М.: Изд-во лит-ры по строительству, 1970. – 512 с.
13. Бережной, А.И. Ситаллы и фотоситаллы [Текст] / А.И. Бережной, Н.А. Торопов. – М.: Машиностроение, 1966. – 348 с.
14. Гуляян, Ю.А. Физико-химические основы технологии стекла [Текст] / А.Ю. Гуляян. – Владимир: «Транзит-ИКС», 2008. – 736 с.
15. Сивко, А.П. Технология электролампового стекла [Текст] / А.П. Сивко. – Саранск: Изд-во Мордовского университета, 2015. – 624 с.
16. Войткевич, Г.В. Справочник по геохимии [Текст] / Г.В. Войткевич, А.В. Кокин, А.Е. Мирошников, В.Г. Прохоров. – М.: Недра, 1990. – 480 с.
17. Волков, А.И. Большой химический справочник [Текст] / А.И. Волков, И.М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.
18. Du J., Cormack A.N. Atomistic Simulations of Glasses. Fundamentals and Applications. – Hoboken: Wiley, 2022. – 554 p.
19. Mohan Babu M. et al. Investigations on physico-mechanical and spectral studies of Zn²⁺ doped P₂O₅-based bioglass system //Journal of Composites Science. – 2020. – Vol. 4. – No. 3. – P. 129.

20. Гласова, М.П. Исследование полупроводниковых стекол, ситаллов и токопроводящих покрытий на основе системы $V_2O_5-B_2O_3-BaO-CuO$ [Текст]: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / М.П. Гласова. – Минск: ИОНХ АН БССР, 1997. – 258 с.
21. Полинг, Л.К. Природа химической связи [Текст] / Л.К. Полинг. – М.-Л.: Госхим-издат, 1947. – 438 с.
22. Поваренных, А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов [Текст] / А.С. Поваренных. – Киев: Наукова думка, 1966. – 547 с.
23. Souza M.T. et al. New highly bioactive crystallization-resistant glass for tissue engineering applications //Translational Materials Research. – 2017. – Vol. 4. – No. 1. – P. 014002.
24. Arstila H. et al. Factors affecting crystallization of bioactive glasses //Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Vol. 27. – No. 2-3. – P. 1543-1546.
25. Wallenberger, F.T., Bingham, P.A. Fiberglass and Glass Technology: Energy-friendly Compositions and Applications. – New York: Springer, 2010. – 489 p.
26. Vedel E. et al. Predicting physical and chemical properties of bioactive glasses from chemical composition. Part 1: viscosity characteristics //Glass Technol. – 2008. – Vol. 49. – P. 251-259.
27. Бобкова, Н.М. Вязкость силикатных стекол в связи с условиями их получения [Текст] / Н.М. Бобкова, И.А. Трунец //Стеклообразные системы и новые стекла на их основе: Сборник материалов Всесоюзного совещания. – М.: ВНИИЭСМ, 1971. – С. 327-330.
28. Роусон, Г. Неорганические стеклообразующие системы [Текст] / Г. Роусон. – М.: Мир, 1970. – 312 с.
29. Шелби, Дж. Структура, свойства и технология стекла [Текст] / Дж. Шелби. – М.: Мир, 2006. – 288 с.

Материал поступил в редакцию 20.08.24.

М.В. Дяденко¹, И.А. Левицкий¹, А.С. Глинский¹

¹Беларусь мемлекеттік технологиялық университеті,
Минск қ., Беларусь Республикасы

$Na_2O-CaO-ZnO-SiO_2-P_2O_5$ ЖҮЙЕСІНІҢ ТӨМЕН КРЕМНИЙЛІ ӘЙНЕКТЕРІНҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ФИЗИКАЛЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Аңдатпа. $Na_2O-CaO-ZnO-SiO_2-P_2O_5$ жүйесінің шыны химиялық құрамының олардың фазалық бөлінуіне, тығыздығына, микроқаттылығына және тұтқырлықтың температураға тәуелділігіне әсерін зерттеу нәтижелері ұсынылған. Желілік өзара әрекеттесу факторының (NC) әртүрлі CaO/P_2O_5 қатынасындағы тәжірибелік әйнектердің тығыздығына әсер ету нәтижелері ұсынылған. NC шамасынан тәжірибелік шыны тығыздығының өзгеру сипаты квадраттық функциямен сипатталатыны көрсетілген. Вискозиметрия әдісімен Na_2O/CaO және CaO/P_2O_5 массалық қатынастарының 109-106 Па·с мәндер диапазонындағы тәжірибелік әйнектердің тұтқырлығына әсері зерттелді.

Тірек сөздер: кристалдық фаза, тығыздық, тетраэдрлік топтау, микроқаттылық, байланыс беріктігі, үйлестіру, тұтқырлықтың температураға тәуелділігі, биоактивті шыны, тұтқырлық градиенті.

M. Dyadenko¹, I. Levitskii¹, A. Hlinskii¹

¹Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

**TECHNOLOGICAL, PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES
OF LOW-SILICA GLASSES OF THE Na₂O–CaO–ZnO–SiO₂–P₂O₅ SYSTEM**

Abstract. The results of studying the effect of the Na₂O/CaO ratio on phase separation, density, microhardness and temperature dependence of viscosity of experimental glasses of the Na₂O–CaO–ZnO–SiO₂–P₂O₅ system are presented. The results of the effect of the network interaction factor (NC) on the density of experimental glasses with different CaO/P₂O₅ content are presented. It is shown that the nature of the change in the density of experimental glasses from the NC value is described by a quadratic function. The effect of the Na₂O/CaO and CaO/P₂O₅ mass ratios on the viscosity of experimental glasses in the range of 10⁹–10⁶ Pa·s was studied in sufficient detail using viscometry. It is shown that the content of calcium and phosphorus oxides has a decisive influence on this indicator.

Keywords: crystalline phase, density, tetrahedral grouping, microhardness, bond strength, co-ordination, temperature dependence of viscosity, bioactive glass, viscosity gradient.

References

1. Babu M.M., Prasad P.S. In vitro bioactivity investigation of ZnO-Na₂O-CaO-P₂O₅-SiO₂ bioglass system for medical applications //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2019. – Vol. 2115. – No. 1.
2. Chajri S. et al. Studies on preparation and characterization of SiO₂–CaO–P₂O₅ and SiO₂–CaO–P₂O₅–Na₂O bioglasses substituted with ZnO //J Mater Environ Sci. – 2015. – Vol. 6. – P. 1882-1897.
3. Hench L.L. et al. Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials //Journal of biomedical materials research. – 1971. – Vol. 5. – No. 6. – P. 117-141.
4. Hench L. L., Wilson J. Surface-active biomaterials //Science. – 1984. – Vol. 226. – No. 4675. – P. 630-636.
5. Baino F., Kargozar S. (ed.). Bioactive glasses and glass-ceramics: Fundamentals and applications. – John Wiley & Sons, 2022. – 628 p.
6. Peitl O. et al. Compositional and microstructural design of highly bioactive P₂O₅–Na₂O–CaO–SiO₂ glass-ceramics //Acta biomaterialia. – 2012. – Vol. 8. – No. 1. – P. 321-332.
7. Nemilov, S.V. Nauchnyye osnovy materialovedeniya stekol [Scientific foundations of glass materials science]. – St. Petersburg: Lan', 2018. – 360 p. [in Russian].
8. Blochberger M., Hupa L., Brauer D. S. Influence of zinc and magnesium substitution on ion release from Bioglass 45S5 at physiological and acidic pH //Biomedical glasses. – 2015. – Vol. 1. – P. 93-107.
9. Placek L. M. et al. Characterization of Y₂O₃ and CeO₂ doped SiO₂-SrO-Na₂O glasses //Biomedical glasses. – 2015. – Vol. 1. – P. 159-172.
10. Hmood F., Goerke O., Schmidt F. Chemical composition refining of bioactive glass for better processing features, part I //Biomedical glasses. – 2016. – Vol. 4. – No. 1. – P. 82-94.
11. Zayats, N.I. Razrabotka steklokristallicheskikh materialov dlya kostnogo endoprotezirovaniya [Development of glass-crystalline materials for bone endoprosthetics]: dis. ... Candidate Of Technical Sciences: 05.17.11. – Minsk: Belarus State Technical University, 1997. – 170 p. [in Russian].

12. Pavlushkin, N.M., Sentyurin, G.G., Khodakovskaya, R.YA. Praktikum po tekhnologii stekla i sitallov [Practical training in glass and glass-ceramics technology]. – Moscow: Publishing house of literature on construction, 1970. – 512 p. [in Russian].
13. Berezhnoy, A.I., Toropov, N.A. Sitally i fotositally [Sitalls and photositalls]. – Moscow: Mechanical Engineering, 1966. – 348 p. [in Russian].
14. Guloyan, YU.A. Fiziko-khimicheskiye osnovy tekhnologii stekla [Physico-chemical foundations of glass technology]. – Vladimir: "Transit-ICS", 2008. – 736 p. [in Russian].
15. Sivko, A.P. Tekhnologiya elektrolampovogo stekla [Technology of light bulb glass]. – Saransk: Mordovian University Publishing House, 2015. – 624 p. [in Russian].
16. Voytkovich, G.V., Kokin, A.V., Miroshnikov, A.Ye., Prokhorov, V.G. Spravochnik po geokhimii [Handbook of Geochemistry]. – Moscow: Nedra, 1990. – 480 p. [in Russian].
17. Volkov, A.I., Zharskiy, I.M. Bol'shoy khimicheskiy spravochnik [Large Chemical Handbook]. – Minsk: Modern School, 2005. – 608 p. [in Russian].
18. Du J., Cormack A.N. Atomistic Simulations of Glasses. Fundamentals and Applications. – Hoboken: Wiley, 2022. – 554 p.
19. Mohan Babu M. et al. Investigations on physico-mechanical and spectral studies of Zn²⁺ doped P2O5-based bioglass system //Journal of Composites Science. – 2020. – Vol. 4. – No. 3. – P. 129.
20. Glasova, M.P. Issledovaniye poluprovodnikovyykh stekol, sitallov i to-koprovodyashchikh pokrytiy na osnove sistemy V2O5–B2O3–BaO–CuO [Study of semiconductor glasses, sitalls and conductive coatings based on the V2O5–B2O3–BaO–CuO system]: dis. ... Candidate Of Technical Sciences: 05.17.11. – Minsk: Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the BSSR, 1997. – 258 p. [in Russian].
21. Poling, L.K. Priroda khimicheskoy svyazi [The nature of the chemical bond]. – M.-L.: Goskhim-izdat, 1947. – 438 p. [in Russian].
22. Povarennykh, A.S. Kristallokhimicheskaya klassifikatsiya mineral'nykh vidov [Crystallochemical classification of mineral species]. – Kiev: Navukova dumka, 1966. – 547 p. [in Russian].
23. Souza M.T. et al. New highly bioactive crystallization-resistant glass for tissue engineering applications //Translational Materials Research. – 2017. – Vol. 4. – No. 1. – P. 014002.
24. Arstila H. et al. Factors affecting crystallization of bioactive glasses //Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Vol. 27. – No. 2-3. – P. 1543-1546.
25. Wallenberger, F.T., Bingham, P.A. Fiberglass and Glass Technology: Energy-friendly Compositions and Applications. – New York: Springer, 2010. – 489 p.
26. Vedel E. et al. Predicting physical and chemical properties of bioactive glasses from chemical composition. Part 1: viscosity characteristics //Glass Technol. – 2008. – Vol. 49. – P. 251-259.
27. Bobkova, N.M., Trunets, I.A. Vyazkost' silikatnykh stevol v svyazi s usloviyami ikh polucheniya [Viscosity of silicate stems in connection with the conditions of their production] //Stekloobraznyye sistemy i novyye stekla na ikh osnove [Glassy systems and new glasses based on them]: Collection of materials of the All-Union Conference. – Moscow: VNIIESM, 1971. – P. 327-330. [in Russian].
28. Rouson, G. Neorganicheskiye stekloobrazuyushchiye sistemy [Inorganic glass-forming systems]. – Moscow: Mir, 1970. – 312 p. [in Russian].
29. Shelbi, Dzh. Struktura, svoystva i tekhnologiya stekla [Structure, properties and technology of glass]. – Moscow: Mir, 2006. – 288 p. [in Russian].