

О.В. БАБИЧ, О.В. САВВОВА, О.І. ФЕСЕНКО, А.О. ГОПКО

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЕФІЦІЄНТУ ЛІНІЙНОГО РОЗШИРЕННЯ БІОСУМІСНИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$

Встановлена перспективність застосування біосумісних скаффолдів із архітектонікою кісткової тканини для заміщення значних ділянок кісткової тканини. Встановлена необхідність створення зміцнених пористих біоактивних склокристалічних матеріалів, які експлуатуються в умовах змінних навантажень та характеризуються високими остеокондуктивними та остеоіндуктивними властивостями. Визначено основні критерії формування зміцненої ієрархічної пористої структури біоактивних склокристалічних матеріалів в умовах термічної обробки. Обґрунтовано вибір системи $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, в межах якої обрані склади стекел серії ОС з вмістом основних компонентів та модифікуючих добавок, у мас. %: CaF_2 0,5–2,5; CeO_2 0,01–0,05; SrO 0,01–0,05; Nb_2O_5 0,01–0,1; SrO 0,01–0,1 та зі співвідношенням $\text{Ca:P} = 1,67$ та $\text{SiO}_2:\text{Li}_2\text{O} = 4,0$ та розроблено склокристалічні матеріали, які характеризуються вмістом кристалічних фаз гідроксиапатиту та дисилікату літію для формування біоактивної зміцненої структури. Проаналізовано вплив хімічного та фазового складу модельних стекел на кристалізаційну здатність та термічні властивості склокристалічних матеріалів на їх основі. Визначено, що показник ТКЛР для дослідних скломатеріалів в температурному інтервалі 25–600 °C складає $78-130,2 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ і визнається видом та вмістом кристалічних фаз та складом склофаз. Встановлено, що формування ситалізованої взаємозв'язаної структури з наявністю 50 об. % гідроксиапатиту та 10 об. % літію дисилікату з ТКЛР близько $100 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, визначає можливість одержання якісних міцних та бездефектних пористих біосумісних матеріалів та покриттів по сплавам титану на основі кальційсилікофосфатних склокристалічних матеріалів для створення єдиної конструкції ендопротезу. Створення зміцнених наноструктурованих склокристалічних матеріалів з ієрархічною пористою структурою, здатною до витримки термічного навантаження та формування міцного сполучення зі сплавами з титану дозволить вирішити нагальні проблеми заміщення значних ділянок кісткової тканини.

Ключові слова: склокристалічні матеріали; скаффолди, гідроксиапатит; дисилікат літію; термічний коефіцієнт лінійного розширення, термостійкість

О.В. БАБИЧ, О.В. САВВОВА, О.І. ФЕСЕНКО, А.О. ГОПКО

STUDY OF THERMAL COEFFICIENT OF LINEAR EXPANSION OF BIOCOMPATIBLE GLASS CRYSTALLINE MATERIALS BASED ON THE SYSTEM $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$

The prospect of using biocompatible scaffolds with bone tissue architecture to replace large areas of bone tissue has been established. The necessity of creating reinforced porous bioactive glass-crystalline materials, which are operated under conditions of variable loads and characterized by high osteoconductive and osteoinductive properties, has been established. The main criteria for the formation of a reinforced hierarchical porous structure of bioactive glass-crystalline materials under the conditions of heat treatment have been determined. The choice of the system is justified $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, within which the compositions of the OS series glasses with the content of the main components and modifying additives are selected, wt. %: CaF_2 0,5–2,5; CeO_2 0,01–0,05; SrO 0,01–0,05; Nb_2O_5 0,01–0,1; SrO 0,01–0,1 and with the ratio $\text{Ca:P} = 1,67$ and $\text{SiO}_2:\text{Li}_2\text{O} = 4,0$ and glass-crystalline materials were developed, which are characterized by the content of crystalline phases of hydroxyapatite and lithium disilicate for the formation of a bioactive reinforced structure. The influence of the chemical and phase composition of model glasses on the crystallization ability and thermal properties of glass-crystalline materials based on them was analyzed. It was determined that the indicator TCLE indicator for experimental glass materials in the temperature range of 25–600 °C is $78-130,2 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ and is recognized by the type and content of crystalline phases and the composition of the glass phase. It was established that the formation of a sitalized interconnected structure with the presence of 50 vol. % hydroxyapatite and 10 об. % lithium with TCLE about $100 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, determines the possibility of obtaining high-quality durable and defect-free porous biocompatible materials and coatings on titanium alloys based on calcium-silicophosphate glass-crystalline materials for creating a single endoprosthesis design. The creation of reinforced nanostructured glass-crystalline materials with a hierarchical porous structure, the ability to withstand thermal loads and the formation of a strong connection with titanium alloys will allow solving the urgent problems of replacing significant areas of bone tissue.

Keywords: glass ceramic materials; scaffolds, hydroxyapatite; lithium disilicate; thermal coefficient of linear expansion, heat resistance

Вступ. Напрямок розвитку науки та технології є пріоритетним завданням забезпечення сталого розвитку держави. Зважаючи на погіршення стану навколишнього середовища та ескалацію кризових ситуацій особливо важливим напрямком є розробка та провадження нових видів матеріалів для медичного призначення.

У всьому світі постійно зростає кількість захворювань та травм, що потребують ендопротезування та хірургічного втручання. Тому на сьогодні актуальним завданням є розробка та впровадження «розумних» біоматеріалів, які визначаються збалансуванням дизайну та біосумісності матеріалу з визначеними функціональними та експлуатаційними параметрами.

Саме впровадження в медичну практику таких біосумісних матеріалів, які є безпечними для організму дозволить повністю відтворювати не лише структуру, а і функції кісткової тканини у скорочений термін без проведення повторних операцій.

Стрімкий розвиток відновлювальної медичної інженерії та вдосконалення методів заповнення та відновлення втрачених або пошкоджених кісткових тканин сьогодні сфокусований на впровадженні скаффолд-технологій в регенеративній медицині та хірургії.

Перспективність використання біосумісних скаффолдів пояснюється можливістю на їх основі одержати матеріал із заданою структурою, що повністю імітує структуру та склад втраченої

(пошкодженої) частини кістки та запроєктувати необхідні експлуатаційні характеристики необхідні для подальшого його використання. Однак складність збереження пористої структури біоактивних матеріалів на основі фосфатів кальцію при термічній обробці ускладнюється їх високим показником температурного коефіцієнту лінійного розширення.

Літературний огляд. Для успішного конструювання функціональних тканин і органів необхідно також спроектувати каркас скаффолду так, щоб він сприяв розподілу клітин і керував регенерацією тканин у тривимірному просторі та одночасно зберігав свою цілісність. Під час проектування та виробництва імплантанту необхідно враховувати низку механічних (жорсткість, міцність, модуль пружності тощо), фізико-хімічних і біологічних (адгезія, міграція клітин, васкуляризація тощо) властивостей, які сприятимуть забезпеченню біосумісності шляхом регулювання остеointegraції, остеокондуктивності, та біодеградації. Не менш важливим при одержанні якісних бездефектних біоактивних склокристалічних матеріалів є забезпечення їх технологічних властивостей для одержання якісного виробу з тривалим терміном експлуатації. До таких властивостей належить температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР), який визначає здатність матеріалів до стерилізації: збереження структурної міцності під впливом температури.

Для склокристалічних матеріалів сумарний ТКЛР залежить від кількісного співвідношення фаз і, зокрема, від кількості склоподібної фази, що залишилась в ньому. Крім того, на ТКЛР склокристалічних матеріалів впливають поліморфні перетворення кристалічних фаз. Сумарний ТКЛР полікристалічного матеріалу є усередненою величиною від алгебраїчного додавання ТКЛР фаз, які складають цю систему.

За даними авторів [1] значення ТКЛР для наступних видів матеріалів, які використовуються в кістковому ендопротезуванні складають: для титанового сплаву – $99 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, для корундової кераміки – $(60-80) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, для біоситалів – $(80-100) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Авторами [2] було розроблено та впроваджено у клінічну практику біосумісний кальційсилікофосфатний склокристалічний матеріал з терміном зрощування з кісткою 3 місяці для заповнення дефектів та ділянок кісткової тканини. Біоситал з вмістом кристалічної фази гідроксиапатиту кальцію (ГАП) у кількості 55 мас. % після одностадійної термічної обробки характеризувався міцністю на стиснення 100 МПа, тріщиностійкістю $2,78 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ та $\text{ТКЛР} = 86 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, що дозволяє його застосовувати при значних динамічних навантаженнях. Високий показник тріщиностійкості розробленого матеріалу, визначається можливістю

формування наноструктури матеріалу, яка блокує небезпечні тріщини, що виникають в процесі термічної обробки матеріалу, зважаючи на високий показник ТКЛР фосфатів кальцію.

Відомо, що для хімічних елементів фосфору та кальцію ТКЛР в температурному інтервалі $0 \div 300 \text{ } ^\circ\text{C}$ складає відповідно $37,6 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ та $220 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; для ГАП значення даного показника складає $138 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [3].

Окрім фосфатів кальцію, в стеклах після варки та термообробки можуть кристалізуватися інші фази, які будуть значно впливати на експлуатаційні властивості кінцевого виробу. В цілому фосфатні стекла характеризуються більш високими показниками ТКЛР, ніж силікатні стекла, що пов'язано з їх структурою. Необхідність зниження ТКЛР до $(90-110) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ для кальційсилікофосфатних стекел пояснюється його значним приростом в результаті їх термообробки при одержанні склокристалічних матеріалів зі значним вмістом фосфатів кальцію.

Ця важлива задача посилюється при одержанні скаффолдів, які мають пористу структуру зі зниженими показниками міцності при порівнянні з об'ємними матеріалами. Низька термостійкість склокристалічного матеріалу-основи скаффолду може спричинити виникнення критичних навантажень та появу мікротріщин при термічній обробці та їх ростом при експлуатації виробу, що призведе до поступового руйнування матеріалу. Тому пористі кісткові замінники мають обмежену придатність для їх застосування при навантаженні [4].

Ефективним методом для утворення міцної поруватої структури біосумісного скаффолду є зміцнення структури вихідного скломатеріалу. За даними авторів [5] кортикальна кістка має тріщиностійкість $5-7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Для вирішення цієї задачі необхідно сформувати наноструктуру скломатеріалу з вмістом кристалічних фази, що зміцнюють її.

Широке застосування тривалий час мала склокераміка на основі дисилікату літію (ДЛ) у стоматології завдяки високій міцності, природному зовнішньому вигляду та можливості пресування дуже тонких конструкцій. Саме це дозволяє отримати конкурентоспроможну високоякісну стоматологічну склокераміку з міцністю на вигин до 450 МПа [6], Однак високий $\text{ТКЛР} = 105 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ дисилікату літію також створює значні перепони при одержанні якісних імплантантів для протезування [7].

Одним із методів підвищення міцносних властивостей літійдисилікатних склокристалічних матеріалів є модифікація їх поверхні. Перспективність застосування літійдисилікатної склокераміки зі стехіометричним складом, яка піддається іонному обміну у ваннах з розплавленими солями NaNO_3 або $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ нижче температури склування пояснюється не лише прогнозованим

збільшенням міцності та в'язкості руйнування до 546 МПа і $4,31 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ відповідно, а і підвищенням її біоактивності [8].

Іншим перспективним методом зміцнення структури силікатних стекел є формування тонкокристалічної взаємозв'язаної наноструктури за механізмом спінодального фазового розділення в області низьких температур [9].

Відомо, що введення до складу силікатного скла другого склоутворювача – оксиду фосфору приводить до інтенсифікації процесу фазового розділення на стадії формування центрів кристалізації в склі, через суттєву різницю величин в структурних параметрах тетраедрів $[\text{SiO}_4]$ й $[\text{PO}_4]$ та їх прагненням сформувати власний структурний каркас.

Введення до складу матеріалів P_2O_5 в межах 2,0–3,0 мас. % дозволяє забезпечити процеси наноструктурування скла на початкових етапах зародкоутворення, та, поряд з наявністю ZnO (до 2,0 мас. %) та CeO_2 (0,1–0,5 мас. %) забезпечити зародкоутворення в низькотемпературній області. Це дозволить забезпечити появу кристалічних фаз, які є близькими за хімічним складом до вихідної склофази, з наступним формування високоміцної термостійкої структури скла.

Одночасне введення B_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 дозволить сформувати міцний алюмоборосилікатний каркас скла та при одночасному введенні ZrO_2 та MgO підвищити ударну в'язкість та тріщиностійкість стекел [10]. Введення оксидів титану та цирконію, які є традиційними каталітичними добавками при кристалізації стекел, дозволяє суттєво знизити ТКЛР стекел, зважаючи на високі значення цього показника для дисилікату літію та гідроксиапатиту.

Відомо, що іони лужноземельних металів сприяють збільшенню ступеня зв'язування структурної сітки скла та мають більш високу енергію $\text{A} - \text{O}$, ніж іони лужних металів, що призводить до зменшення ТКЛР склокристалічних матеріалів [11]. Тому введення до складу стекел оксиду цинку сприяє підвищенню термічної та хімічної стійкості склокристалічних матеріалів [12]. При цьому CaO вводиться до складу для зниження в'язкості склоутворюючого розплаву при варінні літійалюмосилікатного скла і регулювання термічних характеристик залишкової склофази та кристалічної фази. Загальний вміст лужноземельних CaO та SrO повинен становити до 1,5 мас.% [13].

Отже, дослідження взаємозв'язку показників ТКЛР стекел та їх фазового складу дозволить встановити можливість одержання на їх основі якісних бездефектних біосумісних склокристалічних матеріалів.

Мета роботи. Метою даної роботи є дослідження впливу кристалізаційної здатності на ТКЛР

розроблених скломатеріалів на основі системи $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$.

Наявність кристалічної фази в дослідних стеклах після випалу було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу на установці «ДРОН-3М». Характер та кількість кристалічної фази в стеклах та матеріалах встановлювали петрографічним методом на оптичному мікроскопі МІ-2е зі збільшенням у 25–1200 раз.

Відносне подовження матеріалів $\Delta l/l$, % при нагріванні $(\Delta t_n - t_k)$ визначали на вертикальному кварцовому дилатометрі ДКВ-5А. Значення ТКЛР розраховували для кожного температурного інтервалу

Результати експерименту та їх обговорення. З урахуванням попередніх досліджень [14] була розроблена скломатриця на основі системи $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, в межах якої обрані склади стекел серії ОС з вмістом основних компонентів (табл. 1) та модифікуючих добавок, у мас. %: CaF_2 0,5–2,5; CeO_2 0,01–0,05; SrO 0,01–0,05; Nb_2O_3 0,01–0,1; SrO 0,01–0,1 та зі співвідношенням $\text{Ca}:\text{P} = 1,67$ та $\text{SiO}_2:\text{Li}_2\text{O} = 4,0$ для одержання склокристалічних матеріалів, які експлуатуються в умовах змінних динамічних навантажень (міцність на вигин 180 МПа та показник тріщиностійкості $(K_{IC}) = 6,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$).

Дослідні стекла серії ОС було зварені в однакових умовах при температурі 1250–1350 °С у корундових тиглях з наступним охолодженням на металевому листі для уникнення вилугування іонів лужних та лужноземельних металів.

Термічну обробку дослідних склокристалічних матеріалів на основі стекел ОС проводили в умовах низькотемпературного тристадійного (I стадія –500–550 °С, II стадія – 600–650 °С, III стадія –500–550 °С) та короткотривалого (1–2 год) режиму термічної обробки (табл. 2). Такі режими було обрано для кристалізації на I стадії – метасилікату літію, на II стадії його перехід у дисилікат літію (ДЛ) та на III стадії – гідроксиапатиту (ГАП).

Даний режим термічної обробки дозволить контролювати кількість кристалічної фази кожного виду, а їх конкурентна кристалізація не дозволить суттєво збільшити розміри кристалів дисилікату літію на III стадії термічної обробки. Це дозволяє сформувати взаємозв'язану структуру скломатеріалу та блокувати критичні напруги при термічній обробці та навантаженнях.

Застосування взаємодоповнюючих методів фізико-хімічного аналізу (рентгенофазовий, петрографічний та диференціально-термічний) дозволило дослідити термічну передісторію, характер формування структури матеріалів при термічній обробці та обрати режим термічної обробки.

Вибір тристадійної термічної обробки дослідних стекел базувався на необхідності відпалу склокристалічних матеріалів та одночасному

формуванні кристалічних фаз гідроксиапатиту (30–55 об. %) та літію дисилікату (5–20 об. %) (табл. 2). Це дозволить забезпечити біологічну активність та міцність склокристалічних матеріалів на їх основі при термічній обробці та експлуатації.

Після варки дослідні стекла серії ОС характеризувалися формуванням наноструктури та вмістом кристалів гідроксиапатиту у кількості від 10 до 35 об. % (табл. 2).

Дослідження характеру зміни кривих відносного подовження $\Delta l/l$, % дослідних скломатеріалів дозволило визначити важливі характеристичні температури, необхідні для встановлення режиму термічної обробки скломатеріалів: температуру склування T_g та дилатометричну температуру розм'якшення $T_{дл.}$, які знаходяться в межах 400–450 та 500–550 °C відповідно (табл. 3, рис. 1). Однак дані температури є нижче за дійсні температури, так як вимірювання проводилися під навантаженням.

Таблиця 1–Особливості хімічного складу вихідних стекел серії ОС

Показники		Склади, мас. %								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Компоненти	Склоутворюючі (СК) $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$	60,0	51,0	50,0	55,0	50,0	55,0	55,0	52,5	52,5
	Фазоутворюючі (ФК) $\text{Li}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$	35,0	35,0	45,0	40,0	40,0	35,0	37,5	40,0	37,5
	Модифікуючі (МК) $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaF}_2$	1,0	3,0	1,0	1,0	2,0	2,0	1,5	1,5	2,0
	RO	2,0	6,0	2,0	2,0	4,0	4,0	3,0	3,0	4,0
	Каталізатори кристалізації (КК) RO_2	2,0	5,0	2,0	2,0	4,0	4,0	3,0	3,0	4,0

Таблиця 2 – Вміст та вид кристалічних фаз після варки і термообробки

Матеріал	Вміст та вид кристалічних фаз	
	Після варки, об. %	Після термообробки, об. %
ОС–1	10 ГАП	30 ГАП, 5 ДЛ (I стадія – 510 °C, II стадія – 610°C, III стадія – 510°C)
ОС–2	20 ГАП	35 ГАП, 10 ДЛ (I стадія – 510 °C, II стадія – 620°C, III стадія – 520°C)
ОС–3	30 ГАП	45 ГАП, 20 ДЛ (I стадія – 520 °C, II стадія – 620°C, III стадія – 520°C)
ОС–4	30 ГАП	45 ГАП, 20 ДЛ (I стадія – 520 °C, II стадія – 620 °C, III стадія – 530°C)
ОС–5	35 ГАП	55 ГАП, 20 ДЛ (I стадія – 550 °C, II стадія – 650 °C, III стадія – 550 °C)
ОС–6	25 ГАП	50 ГАП, 10 ДЛ (I стадія – 540°C, II стадія – 600°C, III стадія – 550 °C)
ОС–7	25 ГАП	50 ГАП, 10 ДЛ (I стадія – 540°C, II стадія – 600°C, III стадія – 550 °C)
ОС–8	30 ГАП	55 ГАП, 15 ДЛ (I стадія – 550 °C, II стадія – 640°C, III стадія – 540°C)
ОС–9	30 ГАП	45 ГАП, 15 ДЛ (I стадія – 520°C, II стадія – 610°C, III стадія – 530 °C)

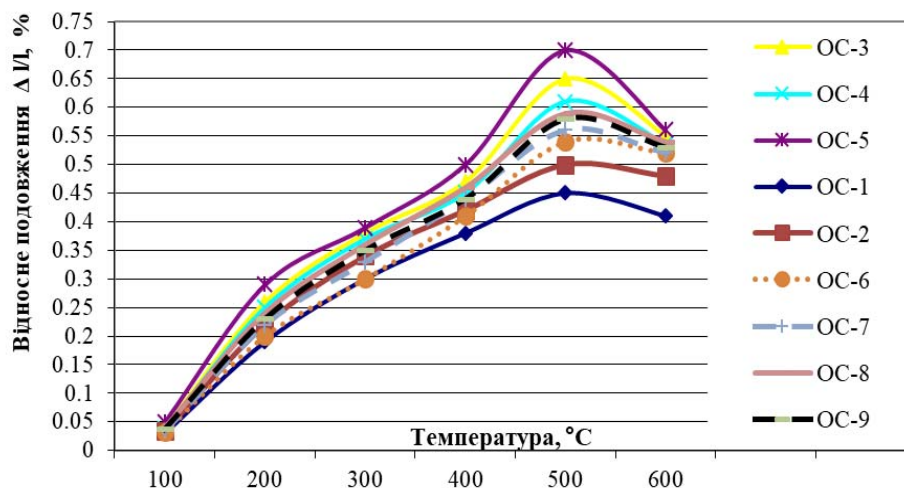


Рисунок 1 – Залежність відносного подовження стекел серії ОС від температури

Таблиця 3 – Значення ТКЛР для дослідних скломатеріалів серії ОС

Температура, °C	Дослідні скломатеріали								
	ОС-1	ОС-2	ОС-3	ОС-4	ОС-5	ОС-6	ОС-7	ОС-8	ОС-9
	Значення коефіцієнта ТКЛР ($\alpha \cdot 10^{-7}$), град ⁻¹								
20–100	78,0	82,1	89,5	88,3	90,3	81,5	82,5	88,6	87,5
20–200	79,2	84,5	95,2	93,2	99,6	82,7	83,5	93,3	90,4
20–300	81,5	86,8	103,8	100,8	101,2	85,9	86,4	100,6	99,5
20–400	83,4	89,4	106,4	102,4	115,4	98,5	99,5	102,9	101,6
20–500	90,0	92	110,2	109,5	130,2	99,8	100,1	110,3	109,8
20–600	85,3	89,1	108,3	107,2	120,1	98,1	98,7	107,9	106,8

За даними дилатометричних досліджень встановлено, що найвищим показником ТКЛР = $130 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$ в температурному інтервалі 25–600 °C характеризується дослідне скло ОС-5, так як структура даного скла характеризується значною кількістю кристалічних фаз гідроксиапатиту (55 об. %) та літію дисилікату (20 об. %) після термообробки, що значно впливає на підвищення показнику ТКЛР (табл. 3)

Дослідні стекла ОС-3, ОС-4, ОС-8 та ОС-9, які характеризуються наявністю склоутворюючих компонентів у кількості 50–55 мас. % та фазоутворюючих компонентів у кількості 37,5–45 мас. %, характеризуються вмістом кристалічної фази гідроксиапатиту після варки у кількості 30 об. % Це позначається на підвищенні наявності кристалічних фаз після термічної обробки та підвищенні ТКЛР до $110 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$.

Стекла ОС-3, ОС-4 характеризуються однаковим вмістом кристалічних фаз як після варки так і після термообробки, але вміст склоутворювачів до 55 мас. % разом з оксидами цинку, цирконію, титану, які при певному вмісті вбудовуються у структуру скла і зміцнюють її, позначається на деякому зниженні ТКЛР. Для скла ОС-9 характерним є деяке зниження ТКЛР у порівнянні з ОС-8, завдяки меншому вмісту кристалічних фаз та наявності більшого вмісту $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$.

Для скла ОС-2 при збереженні вмісту склоутворювачів до 51 мас. %, зниженні фазоутворюючих компонентів до 35 мас. % та найвищому вмісті модифікуючих компонентів спостерігається зниження вмісту кристалічної фази гідроксиапатиту навіть при найвищому вмісті каталізаторів кристалізації, як після варки, так і після термічної обробки (35 об. %), що впливає на зниження ТКЛР. При порівнянні зі склом ОС-2 суттєве підвищення склоутворювачів до 60 мас. % для скла ОС-1 приводить до зниження кристалізаційної здатності стекел як після варки, так і після термічної обробки (ГАП 30 об. %, ДЛ 5 об. %). Тому скло ОС-1 характеризується найменшим показником ТКЛР = $90 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$ серед усіх дослідних стекел серії ОС. Таким чином, встановлено, що

зниження кристалізаційної здатності та підвищення вмісту оксиду цинку у складі склоподібної фази позначається на зниженні ТКЛР для склокристалічних матеріалів ОС-1 та ОС-2.

Забезпечення вмісту склоутворювачів для стекел ОС-6 та ОС-7 у кількості 55 мас. % при суттєвому вмісті фазоутворюючих компонентів до 35–37,5 мас.% та каталізаторів кристалізації 3–4 мас. % відіграє важливу роль для формування зміцненої біоактивної структури за рахунок загального співвідношення ГАП:ДЛ $\approx 5:1$ (табл. 2) та надання термічних властивостей з ТКЛР близько $100 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$ (табл. 2). Для скла ОС-6 ТКЛР декілька нижче за рахунок вмісту $\sum (\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{SnO}_2, \text{CeO}_2)$ до 4 мас. % та вмісту $\sum (\text{MgO}, \text{ZnO}, \text{SrO})$ до 4 мас.% у порівнянні з ОС-7 для якого вміст даних компонентів складає 3 мас.%.

Таким чином дослідження впливу кристалізаційної здатності на показник ТКЛР розроблених скломатеріалів серії ОС на основі системи $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ показало, що показник ТКЛР в температурному інтервалі 25 – 600 °C складає $78-130,2 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$ і залежить від виду і вмісту кристалічних фаз та вмісту як склоутворюючих, модифікуючих та фазоутворюючих компонентів. Одержані данні свідчать про можливість створення скломатеріалів з ТКЛР близько $100 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$ для одержання на їх основі якісних міцних та бездефектних біосумісних виробів (скаффолдів) та покриттів по сплавах титану.

Висновки. На основі огляду наукової літератури теоретично обґрунтовано вибір системи $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ та розроблено склади модельних стекел серії ОС з вмістом склоутворюючих ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$), модифікуючих ($\text{Li}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$) та фазоутворюючих ($\text{Li}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$) компонентів для одержання на їх основі якісних міцних та бездефектних біосумісних скаффолдів, з урахуванням вимог до біосумісності матеріалів для ендопротезування.

Проаналізовано вплив хімічного складу модельних стекел на кристалізаційну здатність та ТКЛР склокристалічних матеріалів на їх основі. Встановлено, що вміст кристалічних фаз гідроксиапатиту (55 об. %) та літію дисилікату (20 об. %) після термічної обробки значно впливає на підвищення показнику ТКЛР склокристалічних матеріалів до $130 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$. А наявність 50 об. % гідроксиапатиту та 10 об. % літію дисилікату у структурі склокристалічного матеріалу визначає показник ТКЛР близько $100 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$, що є необхідним для одержання якісних міцних та бездефектних біосумісних виробів та покриттів. Створення зміцнених наноструктурованих склокристалічних матеріалів з ієрархічною пористою структурою, здатністю до витримки термічного навантаження та формування міцного сполучення зі сплавами з титану дозволить вирішити нагальні проблеми заміщення значних ділянок кісткової тканини.

Список літератури

- Dorozhkin S.V. Calcium Orthophosphates in Nature, Biology and Medicine. *Materials*. 2009. Vol. 2. P. 399–498. doi: 10.3390/ma2020399
- Savvova O.V., Babich O.V., Fesenko O.I. Methodological approaches to development of bioactive resorption glass-ceramic materials for bone endoprosthetics. *Ceramics: science and life*. 2018. Vol. 3(40). P. 14–22
- Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphates Biomatter. 2011. Vol. 1(2). P. 121–164. doi: 10.4161/biom.18790
- Gerjon Hannink, J.J. Chris Arts, Bioresorbability, porosity and mechanical strength of bone substitutes: What is optimal for bone regeneration? *Injury*. 2011. Vol. 42 (2). P. S22–S25. doi: 10.1016/j.injury.2011.06.008
- Duminis T., Shahid S., R. G. Hill Apatite Glass-Ceramics: A Review. *Front. Mater., Sec. Ceramics and Glass*. 2017. Vol. 3 <https://doi.org/10.3389/fmats.2016.00059>
- Gerdes E., Klassen E. Phase separation and dielectric relaxation. *XV Int. Congress Glass*. 1989. Vol. 1b. P. 223.
- Huang S., Cao P., Wang C., Huang Z., Gao W. Fabrication of a high-strength lithium disilicate glass-ceramic in a complex glass system. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2013. Vol. 1 (1). P. 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.jascr.2013.02.007>
- Lia X.C., Lib D., Zhang S.F., Jinga L., Zhou W.H., Hed L., Yua S., Mengc M. Effect of Li⁺/Na⁺ exchange on mechanical behavior and biological activity of lithium disilicate glass-ceramic. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2022. Vol. 126. 105036. doi: 10.1016/j.jmbbm.2021.105036
- Плем'яніков М. М., Яценко А. П., Пилипенко І. В., Корнілович Б. Ю. Інноваційні технології у виробництві спеціального та побутового скла: підручник. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського. 2018. 298 с.
- Hordieiev Yu.S., Karasik E.V., Amelina A.A. Properties of glasses in the system BaO–B₂O₃–SiO₂–xAl₂O₃ (x=0; 5; 10 mol.%). *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2021. No. 3, p. 83–89. DOI: 10.32434/0321-4095-2021-136-3-83-89
- Яцишин Й.М. Технологія скла : підручник. Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка». 2001. Ч. 1: Фізика і хімія скла. 188 с
- Oueslati-Omrani R., Hichem Hamzaoui A. Effect of ZnO incorporation on the structural, thermal and optical properties of phosphate based silicate glasses. *Materials Chemistry and Physics*. 2020. Vol. 242. 122461. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122461>
- Dymshits O.S., Zhilin A.A., Shashkin A.V., Malyarevich A.M., Denisov I.A., Volk Y.V., Yumashev K.V. Nanosized glass-ceramics doped with CoO: nonlinear spectroscopy and possible laser applications. *CIMTEC 2002 Proceedings (July 14-18, 2002) Florence, Italy : Techna Sri, Faenza, Italy*. V. D. P. 927–934.
- Savvova O., Fesenko O., Babich O., Voronov H., Smyrnova Yu. Features of the apatite-like layer formation on the surface of bioactive glass-ceramic materials in vivo. *Functional materials*. 2023. Vol. 30 (2). P. 187–196.

References (transliterated)

- Dorozhkin S.V. Calcium Orthophosphates in Nature, Biology and Medicine. *Materials*. 2009. Vol. 2. P. 399–498. doi: 10.3390/ma2020399
- Savvova O.V., Babich O.V., Fesenko O.I. Methodological approaches to development of bioactive resorption glass-ceramic materials for bone endoprosthetics. *Ceramics: science and life*. 2018. Vol. 3(40). P. 14–22
- Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphates Biomatter. 2011. Vol. 1(2). P. 121–164. doi: 10.4161/biom.18790
- Gerjon Hannink, J.J. Chris Arts, Bioresorbability, porosity and mechanical strength of bone substitutes: What is optimal for bone regeneration? *Injury*. 2011. Vol. 42 (2). P. S22–S25. doi: 10.1016/j.injury.2011.06.008
- Duminis T., Shahid S., R. G. Hill Apatite Glass-Ceramics: A Review. *Front. Mater., Sec. Ceramics and Glass*. 2017. Vol. 3 <https://doi.org/10.3389/fmats.2016.00059>
- Gerdes E., Klassen E. Phase separation and dielectric relaxation. *XV Int. Congress Glass*. 1989. Vol. 1b. P. 223.
- Huang S., Cao P., Wang C., Huang Z., Gao W. Fabrication of a high-strength lithium disilicate glass-ceramic in a complex glass system. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2013. Vol. 1 (1). P. 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.jascr.2013.02.007>
- Lia X.C., Lib D., Zhang S.F., Jinga L., Zhou W.H., Hed L., Yua S., Mengc M. Effect of Li⁺/Na⁺ exchange on mechanical behavior and biological activity of lithium disilicate glass-ceramic. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2022. Vol. 126. 105036. doi: 10.1016/j.jmbbm.2021.105036
- Plemiannikov M. M., Yatsenko A. P., Pylypenko I. V., Kornilovych B. Yu. Innovatsiini tekhnologii u vyrobnytstvi spetsialnogo ta pobutovoho skla: pidruchnyk [Innovative technologies in the production of special and household glass]. Kyiv : KPI im. Ihoria Sikorskoho. 2018. 298.
- Hordieiev Yu.S., Karasik E.V., Amelina A.A. Properties of glasses in the system BaO–B₂O₃–SiO₂–xAl₂O₃ (x=0; 5; 10 mol.%). *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2021. No. 3, p. 83–89. doi: 10.32434/0321-4095-2021-136-3-83-89
- Yashchyshyn Y.M. Tekhnologhiia skla: pidruchnyk [Glass technology]. Lviv: Vydavnytstvo Natsionalnogo universytetu «Lvivska politekhnika». 2001. Ch. 1: Fyzyka i khimiia skla. 188.
- Oueslati-Omrani R., Hichem Hamzaoui A. Effect of ZnO incorporation on the structural, thermal and optical properties of phosphate based silicate glasses. *Materials Chemistry and Physics*. 2020. Vol. 242. 122461. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122461>
- Dymshits O.S., Zhilin A.A., Shashkin A.V., Malyarevich A.M., Denisov I.A., Volk Y.V., Yumashev K.V.

Nanosized glass-ceramics doped with CoO: nonlinear spectroscopy and possible laser applications. CIMTEC 2002 Proceedings (July 14-18, 2002) Florence, Italy : Techna Sri, Faenza, Italy). V. D. P. 927–934.

14. Savvova O., Fesenko O., Babich O., Voronov H., Smyrnova Yu. Features of the apatite-like layer formation on the surface of bioactive glass-ceramic materials in vivo. Functional materials. 2023. Vol. 30 (2). P. 187–196.

Відомості про авторів / About the Authors

Бабіч Олена Вікторівна (Babich Olena) – кандидат технічних наук, старший дослідник, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова,

м. Харків; Україна; ORCID: 0000-0003-0821-1585, e-mail: lenysjababich@gmail.com.

Саввова Оксана Вікторівна (Savvova Oksana) – доктор технічних наук, професор, професор кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, м. Харків; Україна, ORCID: 0000-0001-6664-2274, e-mail: savvova_oksana@ukr.net

Фесенко Олексій Ігорович (Fesenko Oleksii) – кандидат технічних наук, старший викладач кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, м. Харків; Україна, ORCID: 0000-0003-3888-9493, e-mail: fisdets@gmail.com

Гопко Андрій Олексійович (Hopko Andrii) – аспірант кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, м. Харків; Україна, ORCID: 0009-0005-6030-3112,

e-mail: andrii.hopko@kname.edu.ua

Прийнята (accepted) 03.03.2024