МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

до виконання лабораторних робіт

з навчальної дисципліни

«НОВІ КЕРАМІЧНІ ТА СКЛОМАТЕРІАЛИ СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ»

(для студентів 1 курсу денної форми навчання другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія)

Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2020

Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт з навчальної дисципліни «Нові керамічні та скломатеріали спеціального призначення» (для студентів 1 курсу денної форми навчання другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія) / Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова ; уклад. : О. В. Саввова, Г. К. Воронов, О. І. Фесенко, Ю. О. Смирнова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020. – 33 с.

Автори : д-р техн. наук, доц. О. В. Саввова,
канд. техн. наук, доц. Г. К. Воронов,
канд. техн. наук, асист. О. І. Фесенко,
канд. техн. наук, ст. викл. Ю. О. Смирнова

Рецензент

Т. Д. Панайотова, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій, протокол № 6 від 19.12.2019.

ЗМІСТ

Вступ…… 4

1 Технологія прозорої кераміки
на основі шпінелі та дослідження її складу…… 5

1.1 Загальні положення…….. 5

1.2 Експериментальна частина……... 8

1.3 Оформлення результатів роботи…….. 13

2 Технологія високоміцних склокерамічних матеріалів на основі
дисилікату літію та дослідження їх складу властивостей. …….. 14

2.1 Загальні положення……. 14

2.2 Експериментальна частина…….. 15

2.3 Оформлення результатів роботи……. 21

3 Технологія біологічно активних кальційфосфатосилікатних
матеріалів та дослідження їх складу властивостей……... 22

3.1 Загальні положення……. 22

3.2 Експериментальна частина…….. 25

3.3 Оформлення результатів роботи……. 31

Список рекомендованої літератури…… 32

ВСТУП

У даному виданні з урахуванням сучасних тенденцій в технології керамічних та скло матеріалів наведені технології нових матеріалів спеціального призначення. Укладачі вважають, що даний матеріал є основним при вивченні термічних властивостей та проектуванні кераміки, полив, ситалів, стекол та емалей.

Мета роботи – формування у студентів вміння керувати складними хіміко-технологічними процесами у технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів, у тому числі, обґрунтовувати вибір сучасних тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів для галузей науки та техніки та оптимізувати технологічні процеси з урахуванням складу структури та властивостей керамічних та скломатеріалів.

Лабораторна робота №1

ТЕХНОЛОГІЯ ПРОЗОРОЇ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ШПІНЕЛІ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇЇ СКЛАДУ

Мета роботи – синтезувати прозору кераміку на основі шпінелі, розробити технологічні параметри синтезу та дослідити її склад.

1.1 Загальні положення

Одним з перспективних завдань матеріалознавства є отримання нових нанорозмірних матеріалів з високими експлуатаційними властивостями.. Подібні матеріали затребувані в таких сферах як, медицина, оптика, біологія, машинобудування та ін. На сьогоднішній день технологічний процес кераміки, і перш за все технології якісних порошків, як сировинних речовин, так і добавок, демонструє потенціал в розробці нових типів кераміки на основі оксидів і їх сполук, так само і на основі оксидів алюмінію та магнію. Застосування нових технологічних рішень сприяє реалізації розробки нових за якістю матеріалів і розширення сфер їх застосування.

Алюмомагнієвая шпінель (АМШ) завдяки своїм особливим властивостям таким як: хімічна стійкість, високотемпературна міцність, твердість, прозорість в широкому (ультрафіолетовому (УФ), видимому і інфрачервоному (ІЧ)) діапазоні, є затребуваною сполукою для отримання керамічних матеріалів (табл. 1). АМШ активно використовують для виробництва захисних чохлів термопар, тиглів для плавлення різних металів, сплавів лопаток турбін, а також вона затребувана при виробництві високотемпературних датчиків в авіаційних газотурбінних двигунах. Шпінель використовується для виготовлення оптичних полікристалічних матеріалів, є ефективним броньовим матеріалом в різних оптоелектронних системах, ракетно-космічній, наземній техніки, в тому числі, в засобах індивідуального бронезахисту. Незважаючи на досягнуті успіхи в області виробництва нових керамічних матеріалів, залишається ряд невирішених питань, наприклад, таких як агломерація. Внаслідок агломерації

розмір часток одержуваних порошків АМШ становить десятки і сотні мікрометрів.

Традиційним способом отримання порошків шпінелі $MgAl_2O_4$ є твердофазний синтез з використанням порошків MgO і Al_2O_3. Однак, цей процес має недоліки, такі як висока температура синтезу, хімічна неоднорідність і висока ступінь агломерації. Незважаючи на те, що численні методи, такі як термічне розкладання, механохімічний синтез, золь-гель синтез, хімічне осадження були реалізовані і використані для отримання АМШ, але розробка простого, доступного методу синтезу нанопорошків $MgAl_2O_4$ з низьким ступенем агломерації є досить актуальним завданням сучасного матеріалознавства. Одним з перспективних методів синтезу для вирішення вищевказаної задачі вважається метод хімічного співосаждення, який є продуктивним і технологічним. До незаперечних переваг методу хімічного співосадження можна віднести доступність, а також можливість отримання порошків - прекурсорів для спікання кераміки в значних кількостях.

Кристалічна структура алюмомагнієвої шпінелі (АМШ) належить до кубічної сингонії, відноситься до просторової групі Fd3m. Параметри кристалічної решітки $MgAl_2O_4$ наступні: a = b = c = 0, 8,085 8 Å, $\alpha = \gamma = \beta = 90$ °. В елементарній комірці АМШ містяться 64 тетраедричних порожнечі і 32 октаедричні. Вісім вузлів А і шістнадцять вузлів В зайняті іонами металів, які розташовані таким чином, що ряди заповнених ними октаедрів, які сполучені між собою ребрами, витягуються вздовж однієї діагоналі куба, та зв'язуються в ланцюжки за рахунок зайнятих тетраедрів. У результаті утворюється один шар. Тетраедри поєднуються з октаедра сусіднього шару, який розташований уздовж іншої діагоналі грані куба. Чотири таких шару утворюють елементарну комірку. Кожен атом кисню є загальним для одного тетраедру і для двох октаедрів. На рисунку 1 представлена модель кристалічної структури алюмомагнієвої шпінелі. У таблиці 1 представлені основні характеристики і властивості $MgAl_2O_4$.

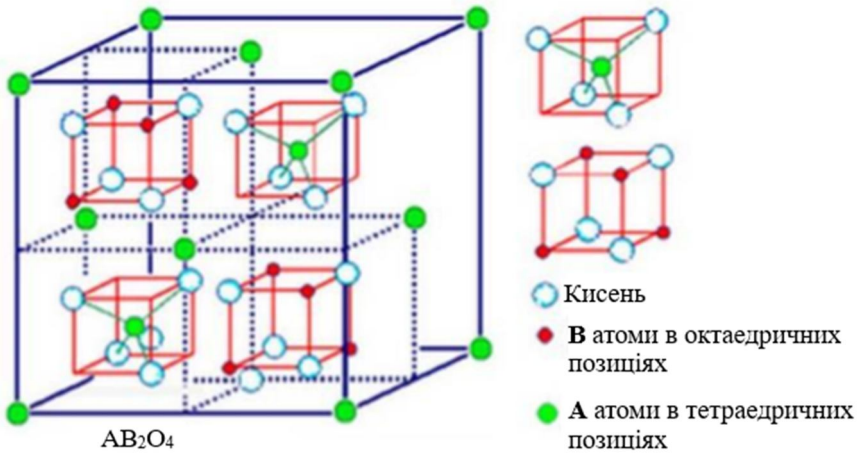


Рисунок 1 – Модель кристалічної структури $MgAl_2O_4$

Таблиця 1 – Параметри кристалічної структури і фізико-хімічні властивості АМШ

Сингонія	Кубічна
Структурний тип	Шпінель
Просторова група симетрії	Fd3m
Параметр елементарної комірки, Å	a = b = c = 0, 8.0858
Щільність, кг / $см^3$	3 700
Твердість, ГПа	13,5
Температура плавлення ,°С	2 135
Теплопровідність, Вт / (м К)	15
Показник заломлення	1,71

1.2 Експериментальна частина

1.2.1 Методика та синтез нанопорошків алюмомагніевой шпінелі

Вихідні речовини та обладнання вихідні речовини:

– NH_4HCO_3 (гідрокарбонат амонію) 99,00% Ч ГОСТ 106633-7;

– $MgNO3 \cdot 6H_2O$ (магній азотнокислий), 6 / В, 99,00% ЧДА ГОСТ 11088-75;

– $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (алюміній хлористий), 9 / В, 98,00102,00 % ОСЧ ГОСТ 141 099;

– дистильована вода.

Матеріали та обладнання

Матеріали: пробірки, колби, фільтрувальна папір, шпатель.

Обладнання, що використовується:

– ваги електронні аналітичні AS 220 R2;
– шафа сушильна СП-50С;
– УЗ установка ІЛ 100-65;
– високотемпературна піч Електропіч SNOL 31100;
– дифрактометр ДРОН-3М,
– скануючий електронний мікроскоп РЭМ *Tescan Mira 3LMU*

1.2.2 Синтез АШМ методом співосадження гідроксокарбонатів

Синтез АШМ методом співосадження гідроксокарбонатів проводиться за наступними реакціями, які супроводжувалася інтенсивним виділенням газу CO_2.

$Al(NO_3)_3 + 3NH_4HCO_3 = AlOHCO_3 \downarrow + 3NH_4NO_3 + 2CO_2 \uparrow + H_2O$

$4Mg(NO_3)_2 + 8NH_4HCO_3 = Mg_4(OH)(CO)_3 \downarrow + 8NH_4NO_3 + 5CO_2 \uparrow + 3H_2O$

За реакціями було розраховано масу наважок (табл. 2).

Таблиця 2 – Маса наважок вихідних реагентів для синтезу $AlOHCO_3$

Вихідні реагенти	Маса, г
NH_4HCO_3	142
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	34
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	96

Користуючись отриманими даними, для приготування розчину нітратів, на аналітичних вагах зважували потрібні кількості вихідних реагентів кристалогідратів магнію і алюмінію, поміщали їх в скляний стакан і приливали 100 мл дистильованої води, потім нагрівали на електричній плитці до повного розчинення вихідної суміші солей. Окремо зважували гідрокарбонат амонію, до нього додали 1 200 мл дистильованої води до повного його розчинення. У приготовлений розчин гідрокарбонату амонію додавали по краплях розчин

нітратів магнію і алюмінію, при постійному перемішуванні з допомогою вертикальної роторної мішалки HS-30D-Set.

У результаті утворився білий осад.

Осад витримувався в розчині впродовж 48 годин. Після закінчення цього часу розчин мав прозорий вигляд з густим білим осадом на дні.

Рисунок 2 – Розчин з осадом, що містить гідроксокарбонати магнію та алюмінію

Далі отриманий осад піддавали ультразвуковому впливу протягом тридцяти хвилин для деагломерації (руйнування порошку, що складаються з агрегатів частинок в рідкому середовищі) частинок. Після цього, фільтрували осад за допомогою фільтрувального паперу і воронки, двічі промивали дистильованою водою. Далі проводилася сушка в сушильній шафі впродовж 4 годин при температурі 120 ºС.

Висушений білий осад розмелюють в агатової ступці і зважувався. Прожарювання осаду проводилося при різних температурах: 700 ºС, 800 ºС, 900 ºС 1 000 ºС, 1 100 ºС, 1 200 ºС впродовж двох годин (далі температурна серія).

1.2.3 Дослідження структури та властивостей нанокристалічних порошків алюмомагнієвої шпінелі

Для дослідження властивостей синтезованих нанокристалічних порошків застосовувалися такі методи, як: рентгенофазового аналіз (РФА), скануюча електронна мікроскопія (СЕМ).

Рентгенофазовий аналіз.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків був проведений за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М. Режим знімання: Cr K_α – випромінювання, V- фільтр, напруга на трубці 35 кВ, анодний струм 20 мА, швидкість обертання лічильника 1°/хв

На рисунку 3 представлені дифрактограми зразків $MgAl_2O_4$, синтезованих при різних температурах протягом двох годин.

Виходячи, з отриманих рентгенівських даних було виявлено, що з підвищенням температури збільшується інтенсивність дифракційних піків, їх ширина звужується. Таким чином, можна зробити висновок, що ріст температури впливає на структурні властивості нанопорошків АМШ, зі збільшенням температури відпалу відбувається формування більш правильної кристалічної структури. При низьких температурах (700–900 °С) зразки є недостатньо закристалізовані. Крім того, дифрактограми показали відсутність інших фаз.

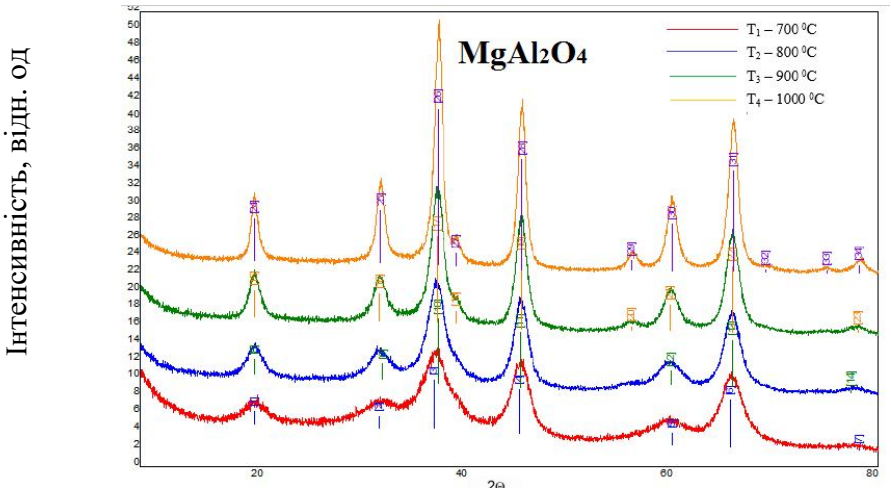
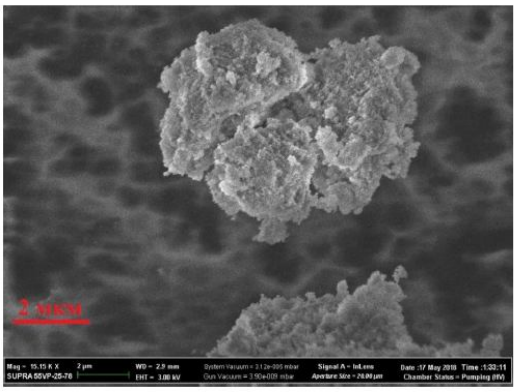


Рисунок 3 – Дифрактограми нанопорошків $MgAl_2O_4$

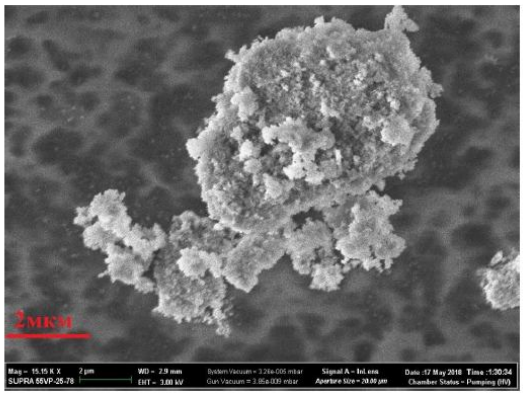
Скануюча електронна мікроскопія

СЕМ зразків проводили на приладі РЕММА -101. На рисунку 4 представлені мікрофотографії зразків алюмомагнієвої шпінелі, отриманих після прожарювання при температурах: а) 700 ºС, б) 800 °С, в) 900 ºС, г) 1 000 ºС, д) 1 100 °С, е) 1 200 ºС, час витримки – 2 години.

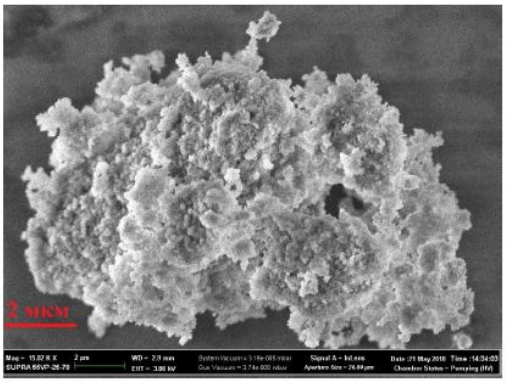
Розміри отриманих частинок $MgAl_2O_4$ при T = 700 ºС близько 58–75 нм (рис. 4.3, а), вони мають сферичну форму, частинки агломеровані. Частинки $MgAl_2O_4$ при T = 800 °С мають сферичну форму, схильні до агломерації (рис. 4.3, б). Розміри отриманих частинок близько 60–80 нм. Розміри отриманих частинок $MgAl_2O_4$ при T = 900 ºС складають близько 62–82 нм (рис. 4.3, в), частки мають сферичну форму і схильні до агломерації. Розміри отриманих частинок $MgAl_2O_4$ при T = 1 000 ºС складають близько 62÷82 нм (рис. 4.3, г).



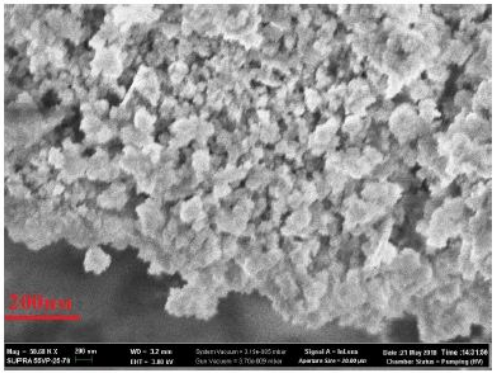
а



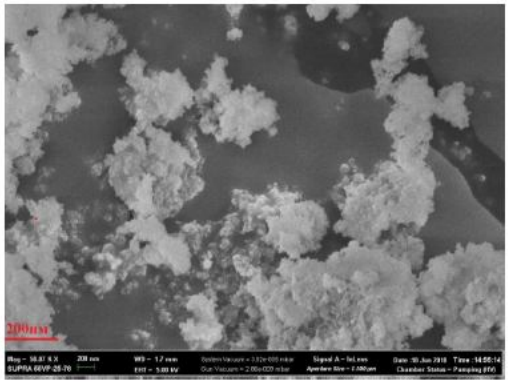
б



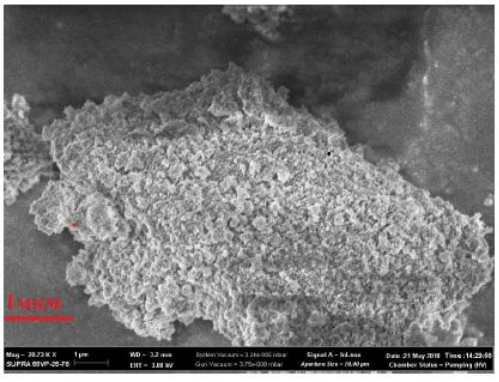
в



г



д



е

Рисунок 4 – СЕМ зображення $MgAl_2O_4$ (× 15 500–20 730:)
а – 700 ºС; б – 800 ºС; в – 900 ºС; г – 1 000 ºС; д – 1 100 ºС; е – 1 200 ºС.

Отримані частки мають сферичну форму і незначно агломеровані. Видні чіткі кордони між окремими частинками. Частинки $MgAl_2O_4$ при T = 1 100 ºC мають сферичну форму і незначно агломеровані. Розміри отриманих частинок близько 60–75 нм (рис. 4.3, д). Розміри отриманих частинок $MgAl_2O_4$, T = 1 200 ºC складають близько 62–82 нм (рис. 4.3, е),частки значно агломеровані.

За допомогою скануючої електронної мікроскопії оцінений середній розмір часток для температурної серії зразків. Він складає близько (40-75) нм і практично не відрізняється для всіх зразків. Зі збільшенням температури синтезу змінюється морфологія поверхні, посилюються процес агломерації та спікання часток.

1.3 Оформлення результатів роботи

1. Проаналізувати основні властивості та перспективні області застосування алюмомагнієвої шпінелі

2. Описати кристалічну структуру алюмомагнієвої шпінелі

3. Навести параметри кристалічної структури і фізико-хімічні властивості АМШ.

4. Описати методологію розробки АМШ за методом співосадження гідроксокарбонатів.

5. Навести розрахунок за рівняннями маси наважок вихідних реагентів для синтезу АМШ.

6. Навести та проаналізувати дані РФА та СЕМ для отриманих нанопорошків АМШ.

7. Провести оптимізацію технологічного процесу синтезу з урахуванням складу структури та властивостей АМШ.

8. Оцінити конкурентну здатність синтезованого порошку АМШ та перспективи його застосування.

Лабораторна робота № 2

ТЕХНОЛОГІЯ ВИСОКОМІЦНИХ СКЛОКЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ДИСИЛІКАТУ ЛІТІЮ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СКЛАДУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ

Мета роботи – синтезувати високоміцний склокерамічний матеріал на основі дисилікату літію, розробити технологічні параметри синтезу та дослідити склад та властивості склокераміки.

2.1 Загальні положення

На сьогоднішній день використовуються методи хімічного або термічного зміцнення стекол та зміцнення за рахунок формування тонкокристалічної структри скла шляхом направленої кристалізації. Високоміцні прозорі ситали, які характеризуються здатністю витримувати високошвидкісні ударні навантаження отримують, як і кераміку подібного призначення, на основі кристалів шпінелі або муліту.

Виготовлення високоміцної склокераміки на основі кристалів шпінелі та муліту за скляною технологією з подальшою термічною обробкою є перспективним методом для одержання порошкоподібного наноструктурованого матеріалу. Однак, шпінельне та мулітове скло мають, як правило, надмірно високу температуру плавлення ~1 600–1 700 °C, що ускладнює виготовлення однорідного скла за даним способом. Тому актуального задачею при розробці високоміцної прозорої слокераміки є оптимізація порівняно низької температури її варки зі збереженням високих експлуатаційних властивостей. Вирішенням цієї проблеми є розробка прозорих бронематеріалів на основі дисилікатів літію, які поєднують одночасно високу механічну міцність (табл. 3), для забезпечення стійкості до дії енергоруйнуючих складових, та здатність поглинати і розсіювати ударні навантаження. Забезпечення високих експлуатаційних даних матеріалів властивостей поряд з їх технологічністю яка реалізується за рахунок фізико-хімічних властивостей дисилікату літію.

Таблиця 3 – Властивості кристалічного дисилікату літію

Властивості	Значення	Властивості		Значення
ТКЛР, $\alpha_{100\text{-}500} \cdot 10^7$, град$^{-1}$	105	Хімічна стійкість, мкг/см^2		40
Міцність на вигин, МПа	360	Температура кристалізації, °С		840
В'язкість руйнування, МПа·м$^{1/2}$	2,25	Температура плавлення, °С		1032
Модуль Юнга, ГПа	95	Щільність, г/см^3		2,454
Твердість за Віккерсом, МПа	5800	Показники заломлення	Ng	1,558
			Np	1,547
			Ng – Np	0,011

2.3 Експериментальна частина

2.3.1 Методика розробки та синтез високоміцного склокристалічного матеріалу

Матеріали та обладнання.

Матеріали та обладнання використовуються як і в лабораторній роботі № 1. Для варки стекол використовується піч лабораторна з силітовими нагрівачами.

Вибір базового складу скла та його синтез

Поєднання високих експлуатаційних властивостей склокристалічних матеріалів як високоміцних бронеелементів може бути забезпечене шляхом формування ситалізованої нано- та субмікронної структури скломатриці при

– протікання тонкодисперсної об'ємної кристалізації скла при двостадійному низькотемпературному та короткочасному режимі термічної обробки за рахунок:

– проектування складів на основі літійсилікатних стекол в області метастабільної ліквації та кристалізації дисилікату літію при масовому співвідношенні $SiO_2/Li_2O = 4,0$.

Наявність K_2O в дослідних стеклах дозволяє суттєво знизити їх температуру варки та термічної обробки, зменшити їх щільність, що є

важливою умовою одержання технологічних полегшених склокристалічних матеріалів. Роль каталізаторів кристалізації ZrO_2 та ZnO у структурі матеріалів полягає у прискоренні появи першої кристалічної фази, яка осаджується на їх зародках з формуванням тонкокристалічної структури. Ведення ZrO_2 у кількості 10,0 мас. % дозволяє суттєво знизити ТКЛР розробленого матеріалу.Для формування тонкокристалічної взаємозв'язаної структури за ліквацийним механізмом до складу вихідних стекол було введено P_2O_5. Зростання кількості зародків кристалізації, сформованих на першій стадії термообробки, дозволяє знизити температуру і тривалість витримки на другій стадії зі збереженням фазового складу і ступеня кристалічності ситалу. Наявність P_2O_5 у структурі модельних стекол дозволить зменшити деформацію та напруги, які виникають при поглинанні енергії удару. З урахування даних положень було обрано склад скла для синтезу склокерамічного матеріалу на основі дисилікату літію мас. %: SiO_2 – 65,0; Li_2O – 15,0; Al_2O_3 – 3,0; K_2O – 2,0; ZnO – 2,5; ZrO_2 – 10,0; P_2O_5 – 2,5.

За допомогою інтегрованої системи програмування MathCAD було проведено розрахунки шихтового складу експериментальних модельних стекол.

Шихту для модельних стекол готували змішуванням технічних сировинних компонентів та хімічних реактивів марок «Х», «ХЧ». В якості сировини використано матеріали, хімічний склад яких наведено (табл. 4).

Таблиця 4 – Склад шихти розробленого скла

Сировинний матеріал	Вміст компонентів на 100 г шихти, мас.%
Пісок кварцовий	50,38
Літію карбонат	29,47
Глинозем	2,26
Поташ	2,32
Циркон	11,87
Цинк оксид	2,0
Амоній фосфорнокислий однозаміщений	3,71

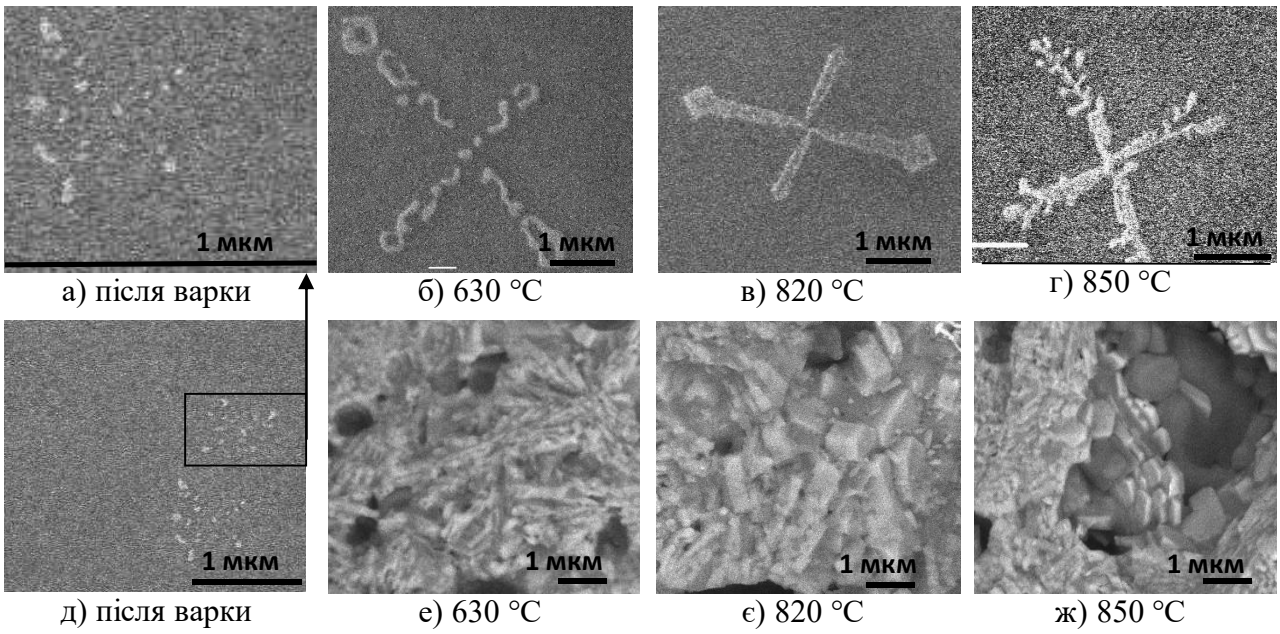
Варку стекол здійснювали при температурі 1 350 °С впродовж 6 год. з наступним виливанням на металеву пластину.

2.2.2 Дослідження структури розробленого скла та властивостей склокристалічного матеріалу

Дослідження структури розробленого скла з використанням СЕМ

Структура скла після варки є неоднорідною: на загальному фоні нанонеоднорідної структури (рис. 5 а, I) спостерігаються окремі ізольовані краплі (рис. 5 а, II), які сформовані на основі сиботаксичних груп кристалів мета силікату літію (LS). Ефективне обмеження розміру кристалів шляхом гальмування процесу росту сферолітів, при підвищені температури відбувається завдяки фазовому розподілу скла, який відбувається в області температур 550–600 °С. Тому при підвищенні температури після термічної обробки до температури 630 °С цікавим є факт подальшого поєднання сферолітів в окремі угрупування, які сполучаються між собою хрестоподібно (рис. 5, б). При температурі термообробки 820 °С спостерігається формування кристалів дисилікату літію (LS_2) чіткого псевдокубічного габітусу у вигляді перехрещених голок (рис. 5, в).

При подальшому підвищенні температури до 850 °С кристали сполучаються та формують дендритні гілки (рис. 5, г), які армують сітку скла. Для дослідного ситалу характерним є високий ступінь досконалості текстури, так як більшість дендритних гілок орієнтовано в одному напрямку росту. В об’ємі структури дослідного скла на основі скупчень сферолітів 0,20–0,25 мкм (рис. 5, д), при температурі 630 °С формуються голкоподібні кристали LS (рис. 5, е), які орієнтовані в одному напрямку. При підвищенні температури до 820 °С спостерігається значна кількість кристалів чіткого псевдокубічного габітусу (рис. 5, з), які при температурі 850 °С формують однонаправлену пошарову структуру на основі пластинчастих кристалів LS_2 розміром ≈ 0,4 мкм (рис. 5, ж). Остаточне формування структури з наявністю склофази спостерігається при 900 °С.



а) після варки б) 630 °С в) 820 °С г) 850 °С

д) після варки е) 630 °С є) 820 °С ж) 850 °С

Рисунок 5 – Мікрофотографії постадійного росту кристалу дисилікату літію в структурі склокристалічного матеріалу (а, б, в, г, д) та формування кристалічної фази в об'ємі матеріалу (е, ж, з) при його термічній обробці

2.2.2 Розробка склокристалічного матеріалу

З урахування дослідження структури склокристалічного матеріалу було обрано режим термічної обробки: відпал – 450 °С впродовж 0,5 год; перша стадія (І ст.) – 600 °С впродовж 2 год, друга стадія (ІІ ст.) – 900 °С впродовж 5 хв÷1,5 год. дозволяє забезпечити ситалізовану структуру матеріалу.

Технологічні принципи, які реалізуються при розробці ударостійких СКМ:

1) забезпечення щільно упакованої структури матеріалу при наявності фракцій < 125 мкм ≈ 70 об. %, < 63 мкм – 15 об. %, < 25 мкм –15 об. %;

2) формування тонкодисперсної орієнтованої взаємопроникної структури матеріалу з наявністю високоміцних кристалічних фаз LS_2 у кількості ≈ 85 об. % в умовах низькотемпературної термічної обробки (І ст. – 600 °С, 2 год, ІІ ст. – 900 °С, 1,5 год);

3) блокування тріщин та підвищення твердості за рахунок структурної перебудови матеріалу при формуванні СКМ при введенні 5 мас. % оксиду цирконію стабілізованого ітрієм.

З урахуванням вказаних положень синтезовано високоміцний склокристалічних матеріал за наведеною технологічною схемою (рис. 6)

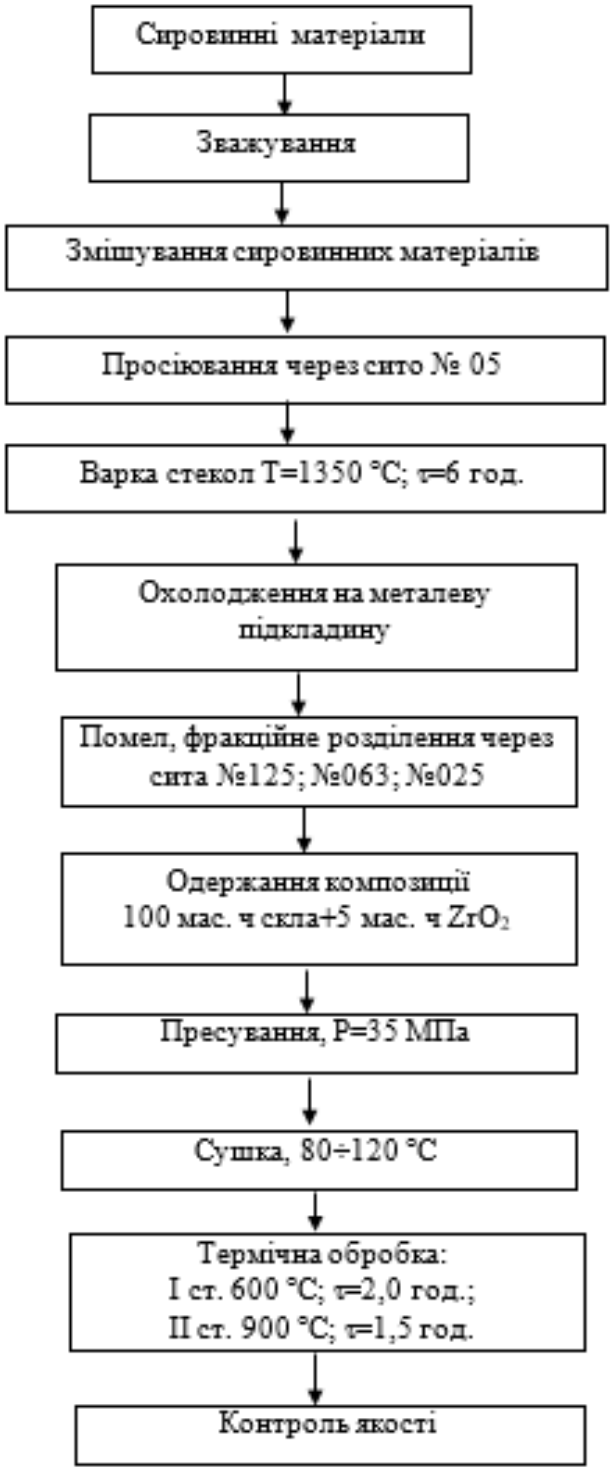


Рисунок 6 – Технологічна схема одержання високоміцного склокристалічного матеріалу

Визначення ударостійкості та бронестійкості матеріалу

Придатність матеріалу до його використання як бронезахисного елементу розраховують за емпіричним критерієм *M* у, який визначається таким чином:

$$M = E \cdot HK/\rho, \quad (1)$$

де *E* – модуль пружності, ГПа;

НК – твердість за Кнупом, ГПа;

ρ – щільність, кг/м^3.

При цьому існують наступні обмеження за значеннями властивостей: Е – не менше 280 ГПа; НК – не менше 20 ГПа; ρ – не більше 3000 кг / м.

Швидкість поширення звуку в матеріалі визначається:

$$\upsilon = (E/\rho)\ ½, \quad (2)$$

Для розробленого склокристалічного матеріалу наведено емпіричний критерій бронестійкості *M* (табл. 4), числові значення якого знаходяться в межах 1,176–1,522 ГПа^2·м^3·кг$^{-1}$ та є наближеними до відповідних значень для спеченого оксиду алюмінію (1,8–1,9 ГПа^2·м^3·кг$^{-1}$), який за співвідношенням «ціна-якість» є оптимальним для використання у бронезахисних композиціях.

При порівнянні значень параметрів *E*, *ρ* та *M* для розробленого матеріалу та відомих керамічних матеріалів, зокрема, прозорих, очевидно, що розроблені матеріали дещо поступаються за показником ударостійкості, але превалюють за здатністю релаксувати напруги, розсіювати енергію удару та низькою щільністю.

Таблиця 4 – Експлуатаційні властивості розроблених матеріалів

Розроблений матеріал	Експлуатаційні властивості					
	ρ,кг/м^3	*HV*, ГПа	K_{1C}, МПа·м$^{1/2}$	*E*, ГПа	*M*, ГПа^2·м^3·кг$^{-1}$	υ, км/с
	2 400	8,82	3,15	320	1,176	11,55

Високі значення критерію бронестійкості *M* та швидкості проходження звукових хвиль *υ* матеріалу дозволяють вважати їх перспективними при створенні броне елементів спеціальної техніки.

2.3 Оформлення результатів роботи

1. Описати методологію розробки високоміцного склокристалічного матеріалу.

2. Провести розрахунок шихти матеріалу наведених в таблиці 5.

3. Провести варку скла

4. Навести та проаналізувати дані СЕМ для отриманого скла при різних температурах.

5. Обґрунтувати та обрати режим термічної обробки отриманого скла.

6. Скласти технологічну схему для одержання склокристалічног0 матеріалу.

7. Дослідити експлуатаційні властивості отриманих склокристалічних матеріалів.

8. Оцінити конкурентну здатність синтезованого склокристалічного матеріалу та перспективи його застосування як захисного елементу.

Таблиця 5 – Хімічний склад дослідних стекол, мас. %

Оксид	Маркування стекол				
	1	2	3	4	5
SiO_2	60,0	67,0	60,0	61,5	60,0
Li_2O	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Al_2O_3	2,0	3,0	3,0	2,0	3,0
K_2O	2,0	–	2,0	2,0	1,0
SrO	2,0	4,0	–	1,5	1,0
CaO	–	–	–	–	1,0
MgO	2,0	4,0	–	1,5	1,0
ZnO	2,0	–	–	1,0	1,0
ZrO_2	7,0	–	12,0	10,0	10,0
CeO_2	0,5	–	-	0,5	0,5
P_2O_5	1,5	–	3,0	2,0	2,0
B_2O_3	6,0	7,0	5,0	3,0	3,0
Sb_2O_3	–	–	–	–	1,5

Лабораторна робота №3

ТЕХНОЛОГІЯ БІОЛОГІЧНОАКТИВНИХ КАЛЬЦІЙФОСФАТОСИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Мета роботи – синтезувати кальційфосфатосилікатні склокристалічні матеріали, дослідити їх структуру та властивості, розробити технологічні параметри синтезу.

3.1 Загальні положення

На сьогоднішній день розробка біоматеріалів для відновлювальної медицини є невід'ємною часткою програми охорони здоров'я та покращення якості життя населення. Це пов'язано з загальним зростанням соціальних норм, спрямованих на збереження здорової нації. На сучасному етапі розвитку кісткового ендопротезування актуальною проблемою є розробка «інтелектуальних» матеріалів для кісткової пластики, які визначають в кінцевому результаті успіх хірургічних операцій з усунення кісткових дефектів, а також ступінь функціонального відновлення пошкодженої кісткової тканини як органу в цілому. За останні 50 років розроблено та використано більше 40 різновидів біосумісних керамічних матеріалів з різними фізико-хімічними властивостями (табл. 6), гідроксиапатит (ГАП), трикальційфосфат (ТКФ), скломатеріали, кераміку, для лікування та заміщення кісткової тканини.

Таблиця 6 – Властивості біоактивних керамічних та скломатеріалів

Матеріал	Щільність г/см^3	Міцність на розтяг, МПа	Міцність на стиск, МПа	Модуль Юнга, ГПА	Тріщиностійкість K_{1c}, МПа·м$^{1/2}$	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-6}$, 1/°С	Коефіцієнт Пуассона
ГАП	3,1	40–300	300–900	80–120	0,6–1,0	11	0,28
ТКФ	3,14	40–120	450–650	90–120	1,20	14–15	–
Біоскло	1,8–2,9	20–350	800–1 200	40–140	2,0	0–14	0,21–024
Апатитова склокераміка	3,07	215	1 080	118	2,5	–	–

З погляду на склад природної кістки, матеріали на основі фосфатів кальцію, завдяки високій біологічній активності, складають найбільш перспективну групу біоактивних неорганічних матеріалів для кісткового ендопротезування. До цієї групи відносяться:

– *біоактивна кераміка на основі фосфатів кальцію,* яку отримують методами керамічної технології. Технологія дозволяє регулювати її якісні та кількісні характеристики пористості та утворювати відкриті «канальні» структури, які сприяють проникненню кісткових клітин до матеріалу імплантату. Низькі значення характеристик міцності пористої ГАП-кераміки можуть бути збільшені армуванням матеріалу кристалічними фазами: оксидами цирконію, магнію та ітрію;

– *біостекла та матеріали на їх основі* використовуються у вигляді порошків, гранул, блоків, кісткових елементів для виготовлення лікувальних препаратів, ендопротезів, які працюють в умовах незначних навантажень. Ці матеріали вперше запропонував близько у 60 роках XX сторіччя німецьким вченим Л. Хенчем. Основою більшості біоактивних стекол є так зване скло Хенча 45S5 з хімічним складом мас. %: Na_2O – 24,5; CaO – 24,5; SiO_2 – 45,0; P_2O_5 – 6,0, на якому була продемонстрована унікальна здатність кальційфосфорвмісних скломатеріалів зростатися з живою кістковою тканиною. Скло Хенча було всебічно вивчено фізико-хімічними, структурними, морфологічними, медико-біологічними методами та впроваджено у практику кісткового ендопротезування. Втім воно має недостатню механічну міцність ($\sigma_{виг}$< 100 МПа) і тріщиностійкість, тому цей матеріал не може використовуватись в умовах значних динамічних навантажень.

– *біокомпозити та біопокриття* є перспективним напрямком у розвитку біоактивних неорганічних матеріалів. Їх основа – ГАП, біоскло та матеріали на їх основі. У біокомпозитах біоактивна фаза може бути матрицею, у якій диспергована інша фаза (металева, вуглецева, полімерна), або наповнювачем у полімерній або органічній матриці. При використанні

біоматеріалів як покриттів їх наносять на поверхню ендопротезів з нержавіючої сталі, сплавів титану, корундової кераміки засобами традиційної шлікерної технології або більш сучасними методами нанесення захисних покриттів (плазмовим, розчинним тощо). Одним із методів покращення механічних характеристик стекол є їх спрямована кристалізація для одержання біоактивних склокристалічних матеріалів, зокрема, біоситалів;

– *біоактивні склокристалічні матеріали (СКМ)* є багатофазними матеріалами, у яких біоактивні кристали фосфатів кальцію: ГАП ($Ca_{10}(PO_4)_6$ (O, OH, F)); вітлокіт – (β–$Ca_3(PO_4)_2$); а також кристалічні фази, які відповідають за механічні та технологічні властивості: β-воластоніт – ($CaSiO_3$) та фторфлогопіт – (Na, K) Mg_3 (Al SiO_{10}) F_2, зв'язані «цементуючим» прошарком залишковою склофазою.

Цікавість до біоактивних СКМ, яка різко зросла за останні роки, пояснюється їх високими фізико-технічними показниками. Дані матеріали характеризуються більш високою механічною міцністю та тріщиностійкістю, у порівнянні з біосклом та ГАП-керамікою, біологічною інертністю, відсутністю капсулювання зі сполучною тканиною та здатністю зрощуватися із живою кістковою тканиною з утворенням міцного біохімічного зв'язку. Механічні характеристики СКМ обумовлені їх тонкокристалічною структурою (розмір кристалів 0,5–1,0 мкм). Тривала міцність даних матеріалів при статичних і динамічних навантаженнях гарантує високу довговічність кісткового протезу.

Завдяки унікальній здатності зрощуватися із живою кістковою тканиною з утворенням міцного біохімічного зв'язку та високим фізико-механічним показникам біоактивні склокристалічні матеріали (СКМ) є найбільш перспективними серед інших неорганічних матеріалів даної групи, які використовуються для ендопротезування.

3.2 Експериментальна частина

2.1 Методика розробки та синтез високоміцного склокристалічного матеріалу

Матеріали та обладнання.

Матеріали: дистильована вода та (ДВ), фізіологічний розчин (ФР) (0,9 мас. % NaCl).

Обладнання: використовуються як і в лабораторній роботі № 1 та 2 .

Вибір базового складу скла та його синтез

Важливою умовою успішної адаптації дослідного СКМ як імплантату *in vivo* є також забезпечення певного рівня резорбції останнього та міцного шару зчеплення з кістковою тканиною за рахунок наближення механічних характеристик до властивостей кістки. Для можливості синтезу біоактивних склокристалічних матеріалів для експлуатації в умовах навантажень організму склади модельних стекол необхідно обирати стехіометричне співвідношення компонентів CaO/P_2O_5 = 1,67–2,0, яке відповідає за кристалізацію гідроксиапатиту – основної мінералогічної складової кісткової тканини .

З погляду біоактивності кращий вміст SiO_2 у матеріалі складає 46–55 мол. %. У цьому випадку спочатку на поверхні імплантату виникає гідратований кремнеземний шар, потім утворюється апатитоподібний шар. При низькому вмісті SiO_2 (менш 40 мол. %) спостерігається одночасне утворення цих шарів, при високому (більше 60 мол. %) – утворюється лише кремнеземистий шар.

Разом з тим, для біоактивних склокристалічних матеріалів при експлуатації в умовах статичного навантаження з помірною, однак довготривалою дією високі показники розчинності є неприпустимими. Високий рівень резорбції матеріалів в даному випадку гальмуватиме формування апатитвмісного покриття стехіометричного складу на поверхні імплантату. Тому високий вміст резистивної кристалічної фази ГАП значно знизить розчинність склокристалічного матеріалу. Це може бути реалізовано за рахунок введення каталізаторів кристалізації. Відомо, що оксиди TiO_2, ZrO_2 окрім

функції каталізаторів кристалізації фосфатів кальцію виконують роль зародкоутворювачів кристалів ГАП, оскільки на гідратованих поверхнях титанвмісних матеріалів, збагачених групами Ti-OH^-, розвиток апатитового шару спостерігається значно інтенсивніше. Тому додаткове введення цих оксидів до основних компонентів обраної області дослідних складів забезпечить кристалізацію біоактивної резистивної фази ГАП. Також відомо, що сумісна присутність TiO_2 і ZrO_2 підвищує хімічну стійкість склокристалічних матеріалів. Введення ZrO_2 знижує здатність склокристалічного матеріалу до утворення шару карбонатгідроксиапатиту (КГАП) в середовищі організму, але дещо підвищує його мікротвердість і щільність та знижує ТКЛР. Також сумісна присутність TiO_2 і ZrO_2 і MgO, ZnO значно підвищує міцність стекол та їх хімічну стійкість по відношенню до розчинів живих організмів. Введення оксиду цинку до складу склокристалічних матеріалів та покриттів сприятиме утворенню тонкодисперсної структури з розміром кристалів ГАП близько 1 мкм, що, в свою чергу, підвищить їх механічні властивості. Це пояснюється тим, що утворення дрібних кристалів з розміром близько 0,1–1,0 мкм, які міцно сполучені між собою, а також наявність тонких прошарків скла наближає міцність склокристалічного матеріалу до теоретичної, що, поряд з утрудненнями розвитку тріщин по межах кристалів, є передумовою високої міцності біоактивних матеріалів, аналогічної міцності твердих металічних сплавів, що дозволить їх використовувати на динамічно навантажуваних ділянках кістки.

Важливу роль в процесах фазоутворення в дослідних стеклах виконують оксиди алюмінію та бору. Дія Al_2O_3 на кристалізацію кальційсилікофосфатних стекол визначається їх складом і базується на його здатності підвищувати або відповідно знижувати в'язкість скломаси. Це пояснюється тим, що B_2O_3 та P_2O_5 у сполуці утворюють структуру у вигляді тетраедрів по типу $[SiO_4]$, яка відрізняється значною хімічною стійкістю $B_2O_3 + P_2O_5 \rightarrow 2\ BPO_4$. Близькі значення іонних радіусів в P^{5+} – 0,34 нм та B^{3+} – 0,2 нм сприяють формуванню стекол зі стійкою

структурою.

Введення оксиду алюмінію, який локалізований у тетраедрі, до складу скломатеріалів створює умови для утворення єдиного алюмофосфорнокисневого каркасу, що позначається на підвищенні хімічної стійкості матеріалів та зниженні їх ТКЛР. Введення оксиду бору також сприяє зв'язності структурної сітки скла при $\varphi_в > 1$ в результаті утворення стійкого угрупування $[(BO_3)^{5-}Me^{+}]^4$, що забезпечує та зниження ТКЛР. Наявність у структурі скла тетраедрів $[BO_4]$ та $[AlO_4]$ дозволить знизити межі вилуговування до 0,5 мг/л для цих компонентів згідно з ГОСТ Р 52770-2007.

З урахування даних положень як приклад було обрано склад скла для синтезу склокерамічного матеріалу на основі гідроксиапатиту в мас. %: SiO_2 – 55,0; Na_2O – 10,0; B_2O_3 – 5,0; Al_2O_3 – 5,0; K_2O – 2,0; CaO – 25,0; P_2O_5 – 5,0.

За допомогою інтегрованої системи програмування MathCAD було проведено розрахунки шихтового складу експериментальних модельних стекол.

Шихту для модельних стекол готували змішуванням технічних сировинних компонентів та хімічних реактивів марок «Х», «ХЧ». В якості сировини використано матеріали, хімічний склад яких наведено (табл. 7).

Таблиця 7 – Склад шихти розробленого скла

Сировинний матеріал	Вміст компонентів на 100 г шихти, мас.%
Пісок кварцовий	50,99
Технічний глинозем	7,7
Крейда	15,5
Борна кислота	7,04
Кальцинована сода	16,02
Дигідрофосфат кальцію	15,26
Плавіковий шпат	5,6

Варку стекол здійснювали при температурі 1 450 °С впродовж 6 год. з наступним виливанням на металеву пластину.

3.2.2 Дослідження структури розробленого скла та властивостей склокристалічного матеріалу

Дослідження структури розробленого скла з використанням СЕМ

Для прикладу показано ідентифікацію структури скломатеріалу на початкових етапах зародкоутворення обрані ділянки вільні від кристалізації .

При термічній обробці скломатеріалу (температура $T1$ = 630 º С) структура, яка утворилася ще в процесі його охолодження, змінює свій характер (рис. 6, а). В умовах досить високої концентрації неоднорідностей для цього скломатеріалу поряд з протіканням вторинної ліквації, спостерігається протікання фазового розподілення з утворенням двокаркасної структури при наближенні відносного обсягу кожної з фаз до 50 об. %. Така диференціація структури є характерною для ліквації по спінодальному механізму і проявляється у злитті сферичних нанонеоднорідностей ~ 100 нм в окремі взаємнопроникні фази розміром ~ 0,5–1,0 мкм. Спінодальний механізм полягає в утворенні зародків у нестабільній області, коли енергія їх утворення наближається до нуля і поява навіть незначних флуктацій складу веде до фазового розділення зі зниженням вільної енергії системи. Безперервний ріст фази при $T1$ є характерною особливістю протікання метастабільною ліквації як фазового переходу. Значний питомий обсяг нанонеоднорідностей (≈ 50 об. %) свідчить про близькість температури обробки $T1$ до температури максимальної швидкості росту опалесценції.

При подальшій термічній обробці скло матеріалу (температура $T2$ = 740 º С) спостерігається флуктуаційна неоднорідна структура з укрупненням окремих неоднорідностей внаслідок поступової зміни складу новоутворень від периферії крапель до центру з чіткими фазовими межами (рис. 6, б). Підтвердженням їх чіткості на поверхні сферичних неоднорідностей є тіні за межами контурів крапель. На межі розділу рівномірно розміщених в скломатриці крапель розміром ~ 0,5–1,0 мкм спостерігається подальше впорядкування структури сферичних крапель завдяки високій кристалізаційній

здатності дослідних скломатеріалів, після чого вони здатні виконувати роль центрів кристалізації.

При термічній обробці скломатеріалу (температура *Т*3 = 880 ºС) неоднорідна структура змінюється за рахунок незначного збільшення розміру флуктуацій та появи голковидних часток розміром ~ 0,5÷1 мкм (рис. 6, в). Ріст неоднорідностей при підвищенні температури є підтвердженням принципової різниці флуктуаційної і ліквацийної структур, яка спостерігається для скломатеріалу. Різниця полягає в тому, що флуктуаційні неоднорідності при $T > T_л$ (де $T_л$ – температура ліквації) не можуть нескінченно рости. Для даного скломатеріалу частково впорядковані при температурі *Т*2 флуктуації, які мають склад, відповідний рівноважному при температурі *Т*3, є стійкими зародками кристалізації, стабілізація яких відбувається за рахунок впорядкування структури. Це проявляється у зміні форми крапель в процесі термічної обробки з опуклих на пласкі, свідчить про досягнення рівноваги в системі при *Т*4 (рис. 6, г). Встановлено, що термічна обробка скломатеріалу при температурах *Т*4 = 980 ºС призводить до протікання в них об'ємної тонкодисперної кристалізації з виділенням кристалів ГАП і КГАП різної кількості і розміру. Для скломатеріалу наявність ліквації на початкових етапах зародкоутворення в умовах високов'язкого розплаву призводить до появи у ньому при кінцевій температурі кристалізації Т4 кристалів ГАП розміром 1– 3 мкм в кількості ~ 50 об. %.

Флуктуаційна природа мікронеоднорідностей, яка спостерігається в дослідних скломатеріалах, забезпечує протікання об’ємної тонкодисперної кристалізації гідроксиапатиту в склокристалічному матеріалі. Інтеграційні процеси призводять до створення єдиної алюмоборосилікатної структури, що позитивно позначається на біологічній активності, підвищенні хімічної стійкості та зниженні ТКЛР скломатеріалів.

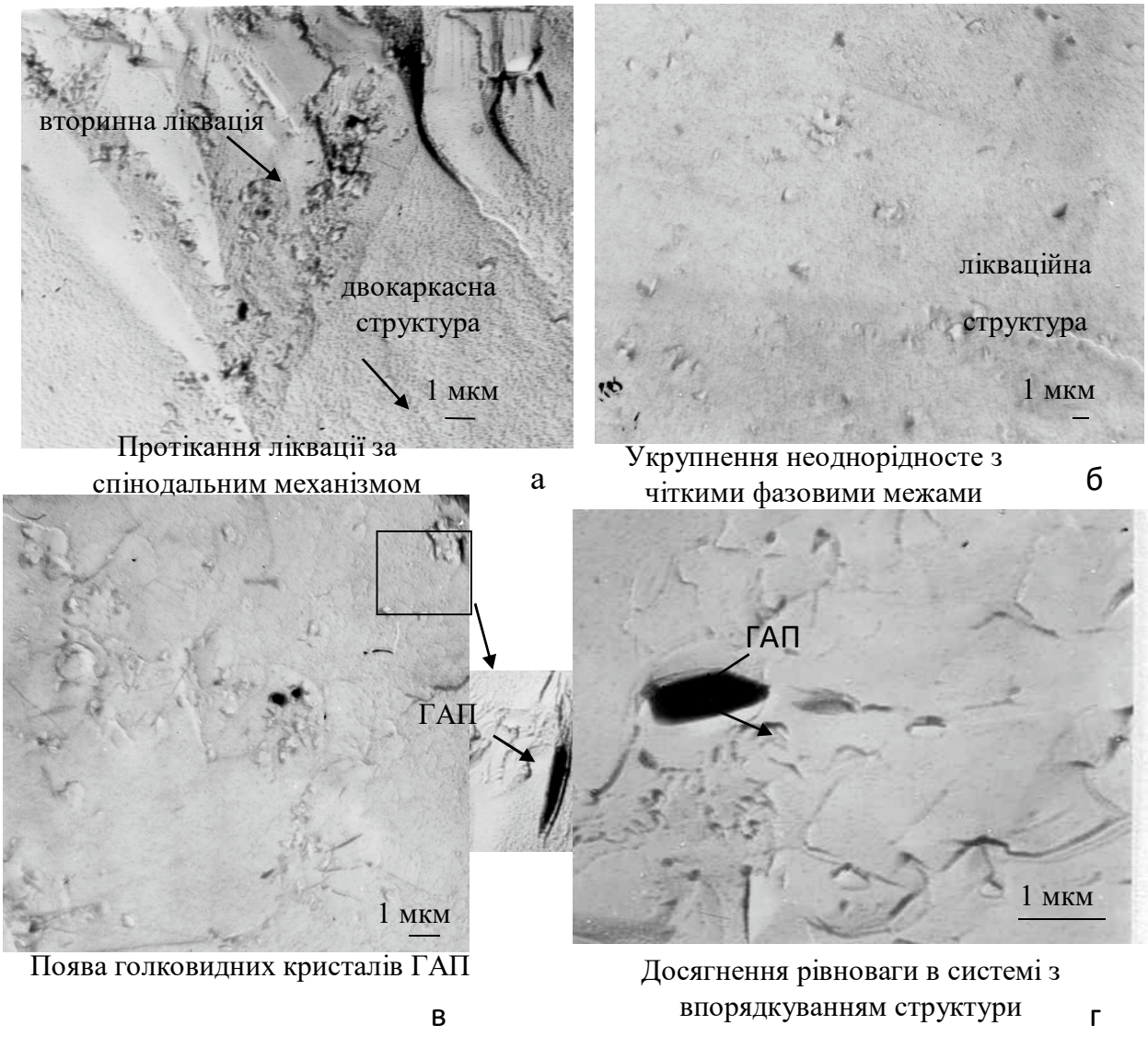


Рисунок 6 - Мікроструктура скломатеріалу після витримки при температурах:
*T*1 – 630 ºС; *T*2 – 740 ºС; *T*3 – 880 ºС; *T*4 – 980 ºС

2.2.1 Розробка склокристалічного матеріалу

З урахування дослідження структури склокристалічного матеріалу було обрано режим термічної обробки: витримка при температурі 1080 °С впродовж 0,5 год дозволяє забезпечити ситалізовану структуру скломатеріалу.

З урахуванням вказаних положень синтезовано біоактивний склкористалічних матеріал за наведеною технологічною схемою (рис.2).

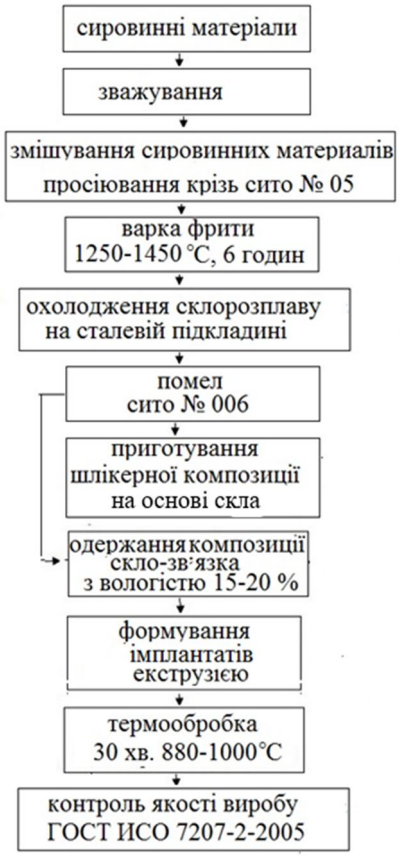


Рисунок 7 – Технологічна схема одержання біоактивного склокристалічного матеріалу

Визначення біоактивності матеріалу

Розчинність (резорбція) біоматеріалів у фізіологічних середовищах визначається за втратами маси зразку та зміною *pH* розчину після витримки у ньому зразку. Для встановлення динаміки розчинності дослідних СКМ впродовж 30 діб як фізіологічні рідини обрані: дистильована вода та (ДВ) фізіологічний розчин (ФР) (0,9 мас. % NaCl) (ГОСТ Р 52770-2007).

Розчинність дослідного СКМ у ДВ знаходиться в межах від 0,05 до 0,23 мас. %, що за даними П.Д. Саркісова відносить його до поверхнево-активних резорбційних матеріалів. Після витримки в ФР може спостерігатися навіть незначний приріст маси до 0,005–0,000 7 мас. %, що може свідчити про можливість про формування кремнеземистого шару на поверхні матеріалу, як важливої складової процесу формування апатитоподібного шару. Підтвердження цьому є забезпечення показнику розчину *pH* від 7,3 до 7,4 після витримки матеріалу в ДВ.

3.3 Оформлення результатів роботи

1. Визначити перспективність застосування біоактивних керамічних матеріалів при заміщенні кісткової тканини.

2. Проаналізувати групи біоактивних неорганічних матеріалів для кісткового ендопротезування.

3. Описати методологію розробки біоактивного склокристалічного матеріалу.

4. Провести розрахунок шихти матеріалу наведених в таблиці 7.

5. Провести варку скла.

6. Навести та проаналізувати структуру за даними СЕМ для отриманого скла при різних температурах.

7. Обґрунтувати та обрати режим термічної обробки отриманого скла.

8. Скласти технологічну схему для одержання склокристалічного матеріалу.

9. Дослідити експлуатаційні властивості отриманих склокристалічних матеріалів.

10. Оцінити конкурентну здатність синтезованого склокристалічного матеріалу та перспективи його застосування для заміщення кісткової тканини .

Таблиця 7 – Хімічний склад дослідних стекол, мас. %

Маркування	Вміст оксидів, мол. %						
	SiO_2	Na_2O	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	P_2O_5	TiO_2
1	50	15	–	5	15	10	5
2	45	16	5	5	16	8	5
3	50	15	5	–	15	10	5
4	50	15	5	5	15	10	–
5	45	15	5	–	15	10	5
6	55	5	–	5	25	10	–
7	55	10	5	–	20	5	5

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Сенина М. О. Способы синтеза порошков алюмомагниевой шпинели для получения прозрачной керамики (обзор) / М. О. Сенина, Д. О. Лемешев. // Успехи в химии и химическо технологии. – 2016. – № 7. – С. 100–103.

2. Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend / [M. Ramisetty, S. Sastri, U. Kashalikar et al.] // American Ceramic Society Bulletin. – 2013. – Vol. 92, № 2. – P. 20–25.

3. Carter C. B. Ceramic Materials : Science and Engineering / C. B. Carter, M. G. Norton. – New York : Springer Science, Business Media, 2007. – 716 p.

4. Opportunities in Protection Materials Science and Technology for Future Army Applications / [E. L. Thomas, M. F. McGrath, R. C. Buchanan et al.]. – Washington : National Academies Press, 2011. – 176 p.

5. Technological Aspects of the Production of Optically Transparent Glass Ceramic Materials Based on Lithium-Silicate Glasses / [O. V. Savvova, L. L. Bragina, D. V. Petrov et al.]. // Glass and Ceramics. – New York, 2018. – № 3–4. – P. 127–132.

6. Hench L. L. Bioactive materials: the potential for tissue regeneration / L. L. Hench // Journal of Biomedical Materials Receatch. – USA: Elsevier. – 1998. – Vol. 41. – P. 511–518.

7. Керамические и стеклокристаллические материалы для медицины / [В. И. Верещагин, Т. А. Хабас, Е. А. Кулинич, В. П. Игнатов] – Томск: Издательство ТПУ, 2008. – 151 с.

8. Пат. 107234 Україна, МПК C03C8/08. Пористий композиційний біоактивний склокристалічний матеріал / О. В. Саввова, Л. Л. Брагіна, О. В. Бабіч ; заявник і патентовласник НТУ «ХПІ». – а 2012 15171 ; заявл. 29.12.2012; опубл. 10.12.2014, Бюл. № 23

Виробничо-практичне видання

САВВОВА Оксана Вікторівна,
ВОРОНОВ Генадій Костянтинович,
ФЕСЕНКО Олексій Ігорович,
СМИРНОВА Юлія Олегівна

Методичні рекомендації
до виконання лабораторних робіт
із навчальної дисципліни

«НОВІ КЕРАМІЧНІ ТА СКЛОМАТЕРІАЛИ СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ»

(*для студентів 1 курсу денної форми навчання другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія*)

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

За авторською редакцією

Комп’ютерне верстання *О. І. Фесенко*

План 2020, поз. 105 М.

Підп. до друку 11.03.2020. Формат 60 × 84/16.
Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 1,9.
Тираж 50 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач :
Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.
Електронна адреса : rectorat@kname.edu.ua
Свідоцтво суб’єкта видавничої справи :
ДК № 5328 від 11.04.2017.