

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

до виконання самостійних 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 самостійних робіт із навчальної дисципліни «Нові керамічні та скломатеріали спеціального призначення» (для студентів 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. – 46 с.

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

Рецензент

Т. Д. Понайотова, кандидат хімічних наук, доц., 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.....	5
1. Технологія дибориду титану.	
Властивості та області застосування.....	6
1.1 Особливості технології кераміки на основі дибориду титану.....	6
1.2 Властивості та області застосування дибориду титану.....	10
2. Технологія нітриду кремнію.	
Властивості та області застосування.....	11
2.1 Властивості нітриду кремнію.....	11
2.2 Основні способи отримання кераміки на основі нітриду кремнію.....	12
2.3 Области застосування кераміки з нітриду кремнію.....	14
3. Технологія монокристалу сапфіру.	
Властивості, області застосування.....	16
3.1 Властивості, області застосування сапфіра.....	16
3.2 Методи одержання монокристалів.....	17
4. Особливості складів та властивостей склокристалічних матеріалів для антенних обтічників.....	21
4.1 Основні вимоги до радіопрозорих матеріалів.....	21
4.2. Порівняльна характеристика радіопрозорих керамічних та склокерамічних матеріалів.....	22
5. Особливості складів та властивостей склокристалічних матеріалів для іммобілізації радіоактивних відходів.....	25
6. Особливості складів та властивостей склокристалічних матеріалів для конденсаторів.....	30
7. Біоактивні композиційні матеріали на основі кальційфосфатної кераміки та хітозану.....	33

7.1 Основні аспекти створення біоадекватних імплантатів для відновлення структури і цілісності кістки людини.....	33
7.2. Біоактивна кальцій фосфатна кераміка та основі хітозану.....	34
8. Застосування колагену при одержанні біоактивних керамічних матеріалів.....	36
8.1 Композиційні матеріали для одержання біоміметичних кісткових матеріалів в травматології.....	36
8.2 Біоактивні колаген-апатитові матеріали	37
9. Антибактеріальні біоактивні керамічні матеріали для кісткового ендопротезування.....	39
Питання для самоконтролю.....	42
Список рекомендованої літератури.....	44

ВСТУП

Зміст самостійної роботи здобувача вищої освіти визначається робочою навчальною програмою дисципліни «Нові керамічні та скломатеріали спеціального призначення» та завданнями викладача.

Опрацювання даного матеріалу та виконання завдань дозволить студенту: підготуватися до поточних аудиторних занять (лекцій, практичних, семінарських, лабораторних тощо); виконати роботу над окремими темами навчальних дисциплін, які згідно з робочою навчальною програмою дисципліни, що винесені на самостійне опрацювання студентів; підготуватися до всіх видів контрольних випробувань (самостійні та контрольні роботи, колоквиуми, заліки, іспити); виконати індивідуальні письмові роботи, які винесені на самостійну роботу студентів; провести наукові дослідження під керівництвом викладачів кафедри та підготувати наукові публікації; здійснити самоперевірку (самоконтроль, самооцінка) знань, умінь, навичок та рівня розвитку особистості; провести самооцінку рівня особистих знань, умінь та навичок (теоретичні питання для самоконтролю, тести для самоконтролю знань, тести для визначення відповідних умінь тощо).

Матеріал, який викладено в методичних вказівках щодо виконання самостійних робіт, істотно розширює та доповнює положення, щодо нових видів керамічних та скло матеріалів, їх складів та властивостей, які надано в лекційному курсі дисципліни «Нові керамічні та скломатеріали спеціального призначення» та є її невід'ємною частиною курсу за освітньо – професійною програмою «Хімічні технології та інженерія», другий (магістерський) рівень .

1.ТЕХНОЛОГІЯ ДИБОРИДУ ТИТАНУ. ВЛАСТИВОСТІ ТА ОБЛАСТІ ЗАСТОСУВАННЯ

1.1 Особливості технології кераміки на основі бориду титану та області застосування

Розвиток нової техніки багато в чому пов'язаний зі створенням нових матеріалів, здатних працювати в умовах високих швидкостей, температур, механічних навантажень, при взаємодії з агресивними середовищами. Щоб задовольняти цим вимогам, матеріали повинні володіти складним комплексом фізико-механічних, хімічних та інших спеціальних властивостей. При розробці таких матеріалів останнім часом увагу дослідників привертають безкисневі тугоплавкі сполуки, серед яких важливе місце займають бориди перехідних металів і сплави на їх основі. До найбільш перспективним матеріалів відносяться бориди титану, які мають високу твердість, жароміцність, зносостійкість, стійкість до дії розплавлених металів, високу електро- і теплопровідність поряд з низькою питомою вагою. Однак, незважаючи на цілий комплекс корисних властивостей, бориди титану не знайшли широкого застосування в техніці. Останнє пов'язано з труднощами отримання боридів внаслідок високих температур плавлення, високою реакційною здатністю бору і титану з матеріалом тиглів. Крім того, в системі титан-бор добре вивчені лише дві фази TiB і TiB_2 і відсутні дані про існування фаз з високим вмістом бору.

Відомо, що основними способами отримання дибориду титану є карботермічний, магнієтермічний і газофазний. Карбо- і магнієтермічні способи, що включають відновлення оксидів титану і бору вуглецем і магнієм, рафінування продукту, реалізуються в різних технологічних варіантах і забезпечують отримання диборида титану у вигляді мікро нанопорошків. Карбідоборотермічний спосіб не отримав технологічного розвитку через високу вартість застосовуваного карбиду бору. Газофазний спосіб заснований на боридоутворенні в умовах плазмового потоку, реалізується в безперервному

режимі і забезпечує виробництво нанокристалічного дибориду титану. Розглянемо більш детально вказані способи.

Карботермічний спосіб

В основі методу лежить сукупність фізико-хімічних взаємодій, що описуються наступними сумарними реакціями:



У науково-технічній літературі містяться відомості про реалізацію цього способу в чотирьох технологічних варіантах, описаних нижче.

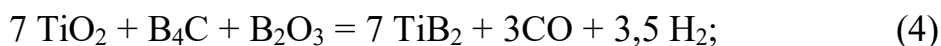
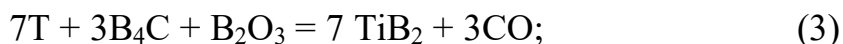
Пічне карботермічне відновлення оксиду титану і бору з використанням компактування шихти. Запропонований технологічний варіант отримання в трубчастій електропечі дибориду з шихти, що містить порошки TiO_2 , B_2O_3 і C , змішані в співвідношенні 1: 2: 5 в планетарної млині протягом 2 год, потім гранульовані, висушені. Термообробка суміші проводилась при температурі 1773 К протягом 1 год. Для видалення надлишку оксиду бору продукти відновлення витримувалися в метанолі протягом 12 год. Середній розмір часток TiB_2 склав 80 нм.

Пічне карботермічним відновлення оксидів титану і бору з використанням компактованої шихти в вакуумі. Для реалізації цього варіанту титан і борвмісні реагенти, які беруть в стехіометричному співвідношенні, змішуються з вуглецевим матеріалом в 5–20 %-ному надлишку. Після змішування шихта гранулюється, сушиться і при термооброблюється при температурі 1 773–2 073 К в електричній печі в вакуумі, що становить 1,33 Па. Застосування вакууму підвищує ступінь перетворення оксидного сировини в диборид і запобігає його окиснення і азотування.

Пічне карботермічне відновлення оксидів титану і бору з механоактивованої шихти. Отримання диборида титану за цим варіантом передбачає використання високодисперсних, ретельно змішаних вихідних порошкових компонентів TiO_2 (<0,3 мкм), B_2O_3 (<50 мкм) і графіту (<10 мкм),

суміш з яких тривалий час (до 100 год) обробляють в млині. При використанні такої шихти можливе отримання дибориду титану при температурі 1473 К з виходом близько 90 % з розміром частинок близько 1 мкм.

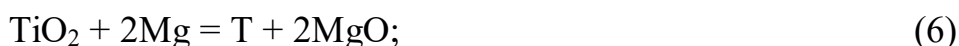
Карбідоборний спосіб. Може бути реалізований у відповідності з наступними реакціями:



В реакціях (3) і (4) B_2O_3 вводиться до складу шихти для запобігання забруднення продуктів реакції вільним вуглецем.

Відомий спосіб отримання дибориду титану з шихти, що містить прожарений TiO_2 , тонкодисперсний карбід бору і малозольну лампову сажу. Він включає брикетування шихти під тиском 50–100 кПа та її термічну обробку у вакуумній електропечі при залишковому тиску 1,3–2,5 Па, температурі 1 923–2 023 К впродовж 2–3 год. Спосіб забезпечує отримання дибориду, що містить (0,01–0,03) % вільного вуглецю.

Магнієтермічний спосіб передбачає використання в якості відновника оксидної частини шихти металевого магнію, що обумовлює розвиток і перебіг наступних реакцій:



У зв'язку з цим процес може бути описаний сумарною реакцією виду:



Магнієтермічне відновлення оксидів титану і бору з використанням компактованої шихти. Для отримання дибориду при підготовці шихти діоксид титану і борну кислоту перемішують і збездонюють в вогнетривкому тиглі при температурі 1073 К, розтирають, просіюють і перемішують з порошком магнію, взятому в стехіометричній кількості, брикетовану підготовлену шихту

термообробляють при температурі 1 673 К в атмосфері аргону в сталевому реакторі. Продукти реакції, що представляють суміш дибориду і оксиду магнію, розтирають, просівали і обробляють концентрованою соляною кислотою при кип'ятінні для розчинення оксиду магнію, а осад дибориду фільтрують, просіюють і сушать.

Позапічне магністермічне відновлення оксидів титану і бору з механоактивованою шихтою. Відомий спосіб отримання дибориду відрізняється тим, що порошки TiO_2 , B_2O_3 , Mg попередньо механоактивують, далі гомогенізують, ініціюють запалення реакційної суміші, охолоджують продукти реакції, витравлюють MgO розведеним розчином соляної кислоти, диборид відфільтровують, прожарюють і сушать. Спосіб забезпечує 81%-й вихід TiB_2 і отримання його в нанокристалічному стані з розмірним діапазоном частинок 50–100 нм.

Одним з прогресивних методів отримання боридів є метод **високотемпературного синтезу**. Метод високотемпературного синтезу (СВС) відноситься до екстремальних технологій отримання матеріалів, який дозволяє отримувати різноманітні продукти, в тому числі матеріали зі структурою і властивостями, які неможливо або важко отримати традиційними методами. Для отримання цим методом матеріалів з певною структурою і властивостями необхідні дослідження як закономірностей горіння (перш за все, швидкості і максимальної температури горіння від різних параметрів процесу), так і вивчення процесів, що відбуваються в мікро об'ємі середовища в кожній конкретній системі.

В основі методу – реакція (8), що ініціюється в режимі безгазового хімічного горіння в неокиснювальному середовищі; може проводитися в присутності третього компоненту – «розчинника», в розплаві якого можливе формування монокристалічного диборида.

Відомий спосіб отримання диборида, що включає: приготування шихти, що містить титан і бор, з порошків титану марки ПТМ і кристалічного бору

марки «Б», взятих в співвідношенні 69:31; підсушування її при температурі 35–373 К; формування з неї таблеток заповнення ними реакційної камери; вакуумування камери до залишкового тиску 0,005 МПа; займання шихти електроспіраллю; синтез тривалістю 5 секунд; охолодження продуктів синтезу продувкою азотом з витратою 0,1 кг/с через наскрізні канали. Вміст дибориду в продуктах синтезу становить 97,1–97,8 % і може бути підвищено при охолодженні інертним газом.

Газофазний спосіб включає: переведення порошкоподібних і рідких вихідних речовин, що містять титан і бор, в газоподібний стан шляхом випаровування; піроліз; відновлення, формування реакційної суміші заданого складу, газофазних і гетерофазних дифузій її компонентів в реакційній зоні; хімічну взаємодію між ними; зародкоутворення і ріст кристалів дибориду титану; відведення з газовою фазою побічних продуктів боридоутворення.

1.2 Властивості та області застосування дибориду титану

TiB₂ відносно стійкий в соляній і плавиковою кислотах, легко розчиняється в сірчаній, азотній кислотах, в перекису водню, в сумішах H₂O₂ + H₂C₂O₄, H₂SO₄ + H₂C₂O₄) розкладається розплавленими лугами, карбонатами і бісульфатами лужних металів, перекисем свинцю і натрію. Диборид титану не взаємодіє з розплавленими Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, слабо взаємодіє з міддю при температурах вище 1 400 °С, в рідкому алюмінії стійкий до 1 000 °С. Диборид титану стійкий при нагріванні на повітрі; до 800 °С TiB₂ не окислюється, при 900 °С спостерігається незначне окиснення з утворенням склоподібної плівки, що створює дифузійний бар'єр для компонентів реакції окиснення. Відзначається, що пористість зразків практично не впливає на характер окиснення, що пояснюється «самолікуванням» пор і тріщин розплавленим борним ангідридом, що утворюється в процесі окиснення

Диборид титану використовується для захисту від абразивного зносу деталей машин і апаратів з використанням плазмового напилення. Використовується на металургійних виробництвах як зносостійкий компонента порошоків, що напилюються, в машинобудуванні. Використовують в атомній енергетиці при створенні боропластів і нейтронопоглинаючих екранів. З дибориду титану виготовляються випарники алюмінію.

2.ТЕХНОЛОГІЯ НІТРИДУ КРЕМНІЮ. ВЛАСТИВОСТІ ТА ОБЛАСТІ ЗАСТОСУВАННЯ

2.1 Властивості нітриду кремнію

Нітрид кремнію Si_3N_4 є єдиною сполукою кремнію та азоту. Вона існує в двох модифікаціях - α - і β - Si_3N_4 , які мають гексагональну решітку. Нітрид кремнію відрізняється виключно високою хімічною стійкістю, він стійкий до окиснення не тільки на повітрі, але і в кисні, навіть при помірно високих температурах. Нітрид кремнію практично стійкий проти всіх кислот, багатьох розплавлених металів, парів води.

Інтерес до кераміки на основі Si_3N_4 обумовлений її високою механічною міцністю, твердістю, тріщиностійкістю, термостійкістю, можливістю експлуатації при температурах до 1 400–1 600 °С на повітрі і вихлопних газах автомобілів. У таблиці 1 представлені фізико-механічні властивості нітридкремнієвих керамік.

Таблиця 1 – Властивості кераміки на основі Si_3N_4

Матеріал	Щільність, г/см ³	Щільність,%	Е, ГПа	$\sigma_{\text{виг}}$, МПа
Гарячепресований	3,2–3,3	0	310–320	800–1 200
Спечений	3,15–3,2	<2	270	750
Реакційноспечений	2,2–2,6	<30	170	195–390

Кераміка з нітриду кремнію стійка в розчинах сірчаної, соляної, азотної, мета-, орто- і пірофосфорної кислот будь-якої концентрації, а також в царській горілці. При нагріванні фосфорна і плавикова кислоти розкладають його лише частково. Гарячепресовані і реакційноспечені матеріали на основі нітриду кремнію також досить стійкі в розчинах лугів. У відновної, інертному середовищі або у вакуумі реакційноспечений Si_3N_4 краще чинить опір повзучості, ніж більшість гарячепресованих матеріалів.

2.2 Основні способи отримання кераміки на основі нітриду кремнію

Вихідними матеріалами в технології кераміки з нітриду кремнію є порошки синтезованого різними методами Si_3N_4 або порошки кремнію, або SiO_2 . Виробництво виробів складної конфігурації з Si_3N_4 пов'язане зі значними труднощами. Найбільшого поширення для виготовлення таких виробів отримало лиття з водних і термопластичних шлікерів. Як рідку фазу при шлікерному литті порошків Si_3N_4 найчастіше використовують водні розчини. Використання термопластичних шлікерів забезпечує механічну міцність, стабільність властивостей виробів, в тому числі, високу точність розмірів через відсутність наслідків зсідання. Для масового виробництва виробів складної форми з матеріалів на основі Si_3N_4 застосовується метод інжекційного формування. Матеріали інжекційного формування відрізняються однорідною тонкозернистою структурою, високою щільністю після спікання.

Основними способами отримання кераміки на основі нітриду кремнію є реакційне зв'язування кремнію, спікання або гаряче пресування порошку нітриду кремнію з використанням ущільнюючих добавок.

Метод отримання кераміки на основі реакційно-зв'язаного нітриду кремнію (РЗНК) полягає в азотуванні тонкодисперсних відформованих різними способами порошків кремнію газоподібним азотом при температурах до 1 450–1

500 °С, в процесі якого кремній перетворюється в нітрид кремнію. Оскільки при реакційному спіканні основну роль відіграє газова фаза, відформовані заготовки повинні характеризуватися достатньою для протікання газотранспортних реакцій пористістю. Тому РЗНК має залишкову пористість 20÷30 %. Відсутність зсідання або збільшення розмірів в процесі синтезу при такій технології відбувається через збільшення об'єму матеріалу за рахунок утворення нітриду кремнію, який заповнює об'єм внутрішніх пор заготовки.

Для зменшення пористості РЗНК в шихту вводять добавки MgO, Y₂O₃ та ін. Після закінчення реакційного спікання часто проводять додаткове спікання при більш високих температурах і при надмірному тиску азоту, необхідному для гальмування дисоціації Si₃N₄. Також можливо допресування виробів з РЗНК в газостатах. Вироби з РЗНК отримують безпосередньо у вигляді готової продукції. Вироби не вимагають додаткової механічної обробки, в ряді випадків необхідне лише шліфування поверхні або доведення її до необхідного розміру.

В останні роки набув поширення такий різновид реакційного спікання нітриду кремнію, як високотемпературний синтез (СВС), при якому для підтримки процесу утворення Si₃N₄ використовується енергія, що виділяється під час азотування кремнію.

У технології отримання кераміки на основі Si₃N₄ шляхом спікання заготовки, які спресовані або відлиті безпосередньо з нітриду кремнію, спікаються при температурі 1 600–1 700 ° С. Нітридкремнієва кераміка, через жорсткі ковалентні зв'язки і малу рухливість атомів погано піддається спіканню. Для інтенсифікації спікання застосовують добавки MgO, Y₂O₃, Al₂O₃ та ін. у кількості 5–10 мас. %, що забезпечують утворення рідкої фази, за допомогою якої відбувається зсідання матеріалу. У деяких випадках до порошку Si₃N₄ додають кремній. У цьому випадку проводиться азотування на проміжній стадії спікання (1 350 ° С). Спечений нітрид кремнію має високу щільність, твердість, високу температурну міцність, зносостійкість, високу в'язкість руйнування.

Метод гарячого пресування порошків нітриду кремнію з ущільнюючими добавками оксидів металів дозволяє отримувати практично безпористу кераміку з високою міцністю і підвищеною стійкістю до окиснення. Гаряче пресування чистого Si_3N_4 не ущільнює його, на відміну від інших матеріалів. Тому в шихту рекомендується вводити флюсуєчі добавки у вигляді MgO тощо.

Питання про стійкість нітридкремнієвої кераміки до корозії під дією механічної напруги особливо гостро постало при виготовленні з неї деталей двигунів та інших високотемпературних пристроїв. Такі способи захисту кераміки від корозії, як нанесення покриттів, просочення і попереднє окиснення, ускладнюють процес виготовлення керамічних деталей, підвищують їх вартість і не завжди приводять до бажаних результатів. Тому необхідно забезпечити корозійну стійкість кераміки оптимізацією технології її виготовлення. Це можливо шляхом зменшення відкритої пористості і середнього розміру пор, введення певної кількості необхідних добавок і зменшення вмісту домішок. Так, підвищити стійкість до окиснення матеріалів на основі Si_3N_4 можна, додаючи до них, окрім оксиду магнію, діоксид цирконію. Гарячепресований матеріал, що містить 1 % MgO і 2 % ZrO_2 , показав значно більшу стійкість до високотемпературного окиснення, аніж той же матеріал без діоксиду цирконію. Добавка ZrO_2 уповільнює дифузію кисню через оксидну плівку і перенесення іонів магнію до поверхні зразку. Добавка оксиду ітрію дозволяє отримати кристалічну міжзеренну фазу, а не склоподібну, як у випадку MgO , і підвищити високотемпературну міцність матеріалів.

2.3 Области застосування кераміки з нітриду кремнію

1. Двигунобудування: розроблені елементи і вузли гарячої зони газотурбінних двигунів для авіакосмічної техніки, наземного транспорту, соплові і робочі лопатки, диски турбіни, кільцеві елементи соплового апарату, форсунки камери згорання, стабілізатори горіння, камери згорання. Для двигунів

внутрішнього згоряння: накладки на поршень, плита головки, вставки гільзи циліндрів, вихлопні канали, штовхачі клапанів.

2. Атомна, хімічна промисловість, металургія: виробництво тиглів об'ємом від 0,2 до 6 л, хлороводів для подачі газоподібного хлору при виробництві хлористого алюмінію, термопарних чохлів, літників, пробок, труб, які використовуються в процесі виробництва металів, футеруючих плит для ізоляції печей та інших теплонавантажених агрегатів, клапанів, сопел, кілець ущільнювачів, прокладок для насосів, трубопроводів, що працюють, в тому числі, в агресивних середовищах

3. У машинобудуванні: зносостійкі елементи обладнання текстильної промисловості: нитководи – втулки, кільця, пластини, з ресурсом роботи не менше 1 року, що в 3–5 разів вище ресурсу аналогічних порцелянових виробів; зносостійкі елементи підшипників, робочі пластини ріжучих інструментів. Розроблено технологію виготовлення керамічних деталей для газозварювальних апаратів, що характеризуються високими ізолюючими властивостями, які не схильні до сполучення з розплавленим металом, легко очищаються від застиглих бризок при мінімальному механічному впливі, не схильні до окиснення при 1 000–1 300 °С, не розтріскуються при перепадах температур і падінні. При використанні деталей з кераміки зникає необхідність в ізолюючих втулках, спрощується конструкція утримувача, збільшується ресурс роботи обладнання, виключається використання великої кількості традиційної мідної трубки, використовуваної в якості сопел.

4. Електро- та радіотехніка: виготовлення електроізоляторів опору, термісторів.

3. ТЕХНОЛОГІЯ МОНОКРИСТАЛУ САПФІРУ. ВЛАСТИВОСТІ, ОБЛАСТІ ЗАСТОСУВАННЯ

3.1 Властивості, області застосування сапфіра

Сапфір (лейкосапфір) – один з найдивовижніших матеріалів, створених людиною. Хімічна формула Al_2O_3 , монокристал.

Властивості: щільність 4 г/см^3 ; твердість по Моосу 9 (поступається лише алмазу); температура плавлення – $2050 \text{ }^\circ\text{C}$; температура кипіння $2980 \text{ }^\circ\text{C}$; питомий опір $5 \cdot 10^{18} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (один з кращих діелектриків); висока хімічна стійкість – практично не розчинний в лугах і кислотах навіть при високих температурах; оптично прозорий в широкому діапазоні довжин хвиль, за зовнішнім виглядом практично не відрізняється від звичайного скла.

Область застосування виробів з сапфіра значна. З сапфіра виготовляють великі оптичні вікна для космічних кораблів, гвинтокрилів і літаків. Такі ж вікна застосовуються в металургії, атомній та хімічній промисловості. У медицині з сапфіру виготовляють різного виду імплантанти, скальпелі та інші інструменти. Особливо широко застосовуються сапфірові підкладки в електронній техніці. Велика кількість мікросхем і інших електронних приладів виготовлені на структурах «кремній на сапфірі» (наприклад, різного роду датчики високого тиску і тензорезисторні перетворювачі механічних величин, що витримують значні дози радіації і працюють в агресивних середовищах). Сапфір застосовується для виробництва годинникових стекол і лінз, екранів стільникових телефонів, біжутерії, ювелірних виробів. Підкладки також є однією з областей конструкційного застосування сапфіра. В якості підкладок інтегральних мікросхем, оптоелектроніки, мікроелектроніки сапфір дає можливість вирішити завдання підвищення надійності і стабільності параметрів електронних пристроїв при роботі в жорстких умовах експлуатації (інертність, стійкість до радіації, високі і низькі температури, високі механічні

навантаження, іонізуючі випромінювання та інші). Підкладки використовуються для епітаксії напівпровідникових плівок (Si, GaN, AlGaN і багатьох інших). Можливість отримання сапфірових підкладок великих розмірів дозволяє знижувати вартість сформованих на них електронних приладів. У той же час, висока твердість і хімічна стійкість сапфіра є серйозною перешкодою при реалізації технології різання злитків сапфіра, шліфування та полірування пластин і підкладок в промисловому виробництві.

Відкрита нова можливість використання сапфіра в якості захисту в конструкціях бронежилетів, оглядових вікон автомобілів, гвинтокрилів, літаків і ряду виробів військової техніки. Структура броні являє собою пошарове розташування сапфіра, скла і пластмаси. Конусна куля, що зіштовхнулася з бронею, в першу чергу зустрічається з сапфіровим шаром, який змінює форму кулі і сплющує її. Наступні шари призначені для зупинки переміщення циліндричної кулі. Переваги такої броні очевидні. Броня на основі сапфіру товщиною 30 мм здатна забезпечити такий же захист, як бронескло товщиною в 100 мм. Така броня використовується досить широко. Уже сьогодні ілюмінатори космічних кораблів виробляють зі скла на основі сапфіру. Сапфір також використовують для захисту сонячних батарей від метеоритного дощу та інших зовнішніх впливів в космосі.

3.2 Методи одержання монокристалів

3.2.1 Метод Вернейля

Найбільш поширеним методом вирощування рубіна і інших різновидів корунду є метод Вернейля, розроблений спочатку саме для вирощування цих кристалів. В якості вихідного матеріалу для отримання чистого корунду – лейкосапфіру – використовують найтонший (розмір часток $1\div 20$ мкм) порошок оксиду алюмінію. Останній готують зазвичай шляхом прожарювання алюмо-

аміачних квасців $\text{Al}(\text{NH}_4\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ в піддонах з кремнезему при температурі 1 000 °С. Спечену масу розтирають в порошок і просіюють до частинок необхідного розміру. Шихту поміщають в бункер з сітчастим дном, який знаходиться в основній воронці апарату Вернейля. Просіяний порошок, захоплений потоком кисню, що вводиться безпосередньо в основну воронку, надходить потім в пальник, в який подається водень, і зплавляється на вогнетривкому штифі в кульку. Далі в результаті геометричного відбору кулька перетворюється в невеликий (з діаметром і висотою відповідно приблизно 3 і 5 мм) штир. У міру надходження порошку, його плавлення і кристалізації на штирі утворюється характерна буля, яка в міру росту разом зі штифтом опускається вниз. Більш досконалі булі кристалізуються при підборі і дотриманні відповідних умов (кількість і рівномірна подача вихідного порошку; кількість, співвідношення і чистота газів; швидкість опускання і обертання булі та ін.). Додаткові удосконалення методики та апаратури Вернейля дозволяють вирощувати корунд не тільки 500–800 мм і діаметром 15–50 мм.

Кристали корунду, вирощені методом Вернейля, характеризуються найбільш високими залишковими внутрішніми напруженнями. Для зняття їх (в 4–5 разів) вирощені кристали піддають відпалу в вакуумі при температурі 1 900–1 950 °С. Процес відпалу триває декілька годин і завершується повільним (~ 50 град./хв) охолодженням.

Методом Вернейля були вперше отримані зірчасті рубіни і сапфіри. Їх виробництво було освоєно в 1947 р. Кристали вирощували звичайним методом Вернейля, додаючи в шихту оксид титану в кількості 0,1–0,3 мас.%. Потім отримані кристали піддавали відпалу при температурах від 1 100 (72 год) до 1 500 °С (2 год). Ця операція, приводила до кристалізації закономірно орієнтованих тонких (шовковистих) голочок рутилу всередині. Періодична зміна умов кристалізації (подача газу, зміна температури та ін.) дозволяло отримувати булі з концентрично розташованими кільцями астеризму.

3.2.2 Метод Чохральського

Одним з методів вирощування кристалів рубіна з розплаву є *метод Чохральського*. Розігрівання тигля з шихтою в цьому випадку здійснюється зазвичай за допомогою високочастотного генератора. Вирощування проводиться на орієнтованому початковому кристалі, який закріплено на тримачі, що здатний поступально переміщуватися і обертатися із заданою швидкістю. Кристал витягується зі швидкістю 5–30 мм / год при швидкості обертання 10–60 об / хв. Отримані кристали являють собою стрижні діаметром 25–60 мм і довжиною 200–250 мм. Вони характеризуються низькими значеннями залишкового напруги. Наявність істотних радіальних і вертикальних температурних градієнтів, а також обмеженість кількості розплаву помітно позначаються на розподілі в кристалі домішок хрому і внаслідок цього на їх оптичній однорідності.

Метод Чохральського дозволяє отримувати кристали значно більш однорідні в структурному відношенні, ніж кристали, вирощені методом Вернейля з досить високою однорідністю. Це обумовлює широке використання його для отримання кристалів, необхідних для наукових і технічних цілей. Такі кристали, безсумнівно, є прекрасним матеріалом для виготовлення ювелірних каменів, але вартість їх ще значно вище, ніж вернейлевських рубінів, що пов'язано як зі складністю самих кристалізаційних установок, так і високою вартістю тиглів. Метод Чохральського був застосований також для вирощування зірчастих рубінів і сапфірів з розплаву, що містять окрім звичайних компонентів розчинений оксид титану. Захоплення домішок титану при витягуванні кристалів цим методом відбувається значно рівномірніше, ніж при вирощуванні методом Вернейля. Тому при подальшому відпалі орієнтовані кристалики діоксиду титану розподіляються по всьому об'єму кристалу рівномірно, без характерних для вернейлевських бульчастих шарів росту.

3.2.3 Вирощування великогабаритних монокристалів сапфіру методом Кіропулоса

Метод Кіропулоса широко використовується для вирощування високодосконалих крупногабаритних монокристалів сапфіра. Провідні світові виробники сапфіра вирощують цим методом кристали діаметром до 300 мм, вагою 60 кг і більше. Сутність сучасного варіанта методу Кіропулоса полягає в кристалізації розплаву на орієнтовану приманку, шляхом зниження потужності нагріву, при незначному витягуванні кристалу. При цьому кристал росте всередині тигля, в умовах малих градієнтів температури.

Вирощені монокристали сапфіру використовуються в оптиці, оптоелектроніці і мікроелектроніці і повинні відповідати наступним вимогам:

- відсутність блоків, двійників, макровключень;
- висока хімічна чистота;
- висока прозорість у всьому спектральному діапазоні сапфіру;
- високий вихід оптичного матеріалу, що характеризується розміром мікропузирів не більше 20 мкм, відсутністю скупчень мікропухирців («хмарність»);
- висока однорідність показника заломлення.

Поряд зі значними можливостями методу Кіропулоса для вирощування монокристалів сапфіра необхідно відзначити і ряд недоліків методу, що ускладнюють роботу технолога: складність технологічного налаштування і проблему забезпечення відтворюваності високої якості кристалів.

Незважаючи на постійне вдосконалення ростових установок і систему управління ростовим процесом, залишається ряд невирішених проблем, що ускладнюють роботу технолога і апаратника:

- трудомісткість і недостатня відтворюваність режимів процесу;
- неможливість точного визначення зважування кристала, який поміщено в розплав;

- відсутність інформації про діаметр кристала і форму фронту кристалізації впродовж ростового процесу;
- екстремальні температури ростового процесу для використовуваних конструкційних матеріалів в теплового вузла.

4 ОСОБЛИВОСТІ СКЛАДІВ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ КЕРАМІЧНИХ ТА СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ АНТЕННИХ ОБТІЧНИКІВ

4.1 Основні вимоги до радіопрозорих матеріалів

Тактико-технічні характеристики сучасних літальних і аерокосмічних систем різного призначення і відповідно ефективність їх використання багато в чому визначаються технічними характеристиками радіотехнічних систем, розміщених на борту. Для їх захисту від зовнішніх впливів використовується діелектричний теплозахист. Одним з найважливіших елементів конструкції літального апарату (ЛА), який в значній мірі визначає аеродинамічні характеристики і точність наведення на ціль є головний антенний обтічник.

До матеріалів антенних обтічників літаків і ракет пред'являється комплекс вимог: високі радіотехнічні характеристики, стійкість до теплового удару, низькі значення теплопровідності, теплоємності, висока міцність у всьому температурному діапазоні, висока ударна в'язкість, низька щільність – як фактор зниження маси. З розвитком швидкостей і маневреності ЛА вимоги до матеріалів обтічників значно зросли. У зв'язку з цим потрібні досконалі радіопрозорі матеріали, що характеризуються низькою діелектричною проникністю і малими діелектричними втратами, високою температурою експлуатації (вище 1 400 °С), високою механічною міцністю, ерозійної стійкістю до дії дощу, пилу і газів при польотах на надзвукових швидкостях.

Як радіопрозорі матеріали дуже перспективні керамічні і склокристалічні матеріали (ситали), що характеризуються високою однорідністю властивостей і термостійкістю. Високочастотні кераміки і склокристалічні матеріали мають досить малий тангенс кута втрат ($\text{tg}\delta < 0,001$) і високу стабільність властивостей при зміні температур: наприклад, для ситалів діелектрична проникність не змінюється більш ніж на $\pm 1\%$, а тангенс кута втрат – більш ніж на $\pm 20\%$ при зміні температури від мінус 60 до плюс 1 200 ° С. Точність виготовлення з них обтічників висока (товщина стінки коливається в межах ± 20 мкм), що дає можливість забезпечити малий вплив їх на характеристики випромінювання відповідних антенних пристроїв. Обтічники на основі ситалів і кварцової кераміки можуть успішно застосовуватися при високих швидкостях, і працювати в умовах жорсткого термоудару (з темпом нагрівання до 250–300 ° С/сек).

4.2. Порівняльна характеристика радіопрозорих керамічних та склокерамічних матеріалів

Найбільш відомим склокерамічним матеріалом є пірокерам 9606 фірми *Corning Glass* (США). Це склокераміка на основі магневіоалюмосилікатної системи з двоокисом титану в якості каталізатора. Головною кристалічною фазою є кордієрит, що забезпечує низькі діелектричні втрати, високу стійкість до теплового удару і високу механічну міцність, а також стійкість до дощової ерозії, але для отримання виробів необхідної форми необхідне проведення після термообробки механічної і хімічної обробки поверхні.

Фірмою *Raytheon Company* створила матеріал, подібний пірокераму і відповідає складу $2 \text{MgO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$, який отримав назву *Rauseram 8*. Вироби виготовлялися методом ізостатичного пресування, при цьому виключалась вартісна стадія механічної обробки поверхні виробів. Керуючи розміром частинок, складом і мікроструктурою отримували матеріал, який за

діелектричними і термічними властивостями перевершував пірокерам, але промислового розвитку *Rayceram 8* не отримав.

У РФ для виготовлення обтічників застосовують сподумен-евкриптитові ситали, які мають ТКЛР, близький до нуля, високу термостійкість, корозійну стійкість і низькі значення діелектричних втрат. Однак зазначені види склокераміки мають температури експлуатації, що не перевищують 1100 °С.

В останні десятиліття визначилася тенденція розробки радіопрозорих матеріалів на основі нітридів бору, кремнію та системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--AlN--SiO}_2$ з домінуючою фазою $\beta\text{-SiAlON}$. В середині 80-х років фірма *General Dynamics* розробила радіопрозорий матеріал *GD-1* зі складом, що виражається формулою $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, де $z = 2$. Матеріал мав діелектричну проникність $\epsilon = 7,00\text{--}7,7$ і $\text{tg}\delta = 0,003\text{--}0,004$ при 1 000 °С, але не витримував механічної обробки. Сьогодні *GD-1* переживає друге народження у зв'язку з розробкою нового методу формування, званого «gelcasting», що полягає в підготовці суспензії керамічного порошку в органічному мономері, формуванні обтічника, гелеутворення і термообробці при температурі вище 1 600 °С. Одержуваний таким методом матеріал за властивостями перевершує кордієритову і сподуменову склокераміки, однак має високу вартість.

Фірма *Lockheed Martin* на основі нітриду кремнію розробила матеріал *IRBAS*, що має високі термічні і механічні властивості, але тангенс кута діелектричних втрат підвищується при температурах вище 1 000 °С. Цей матеріал в даний час використовується в ракетних системах PAC-3.

Фірма *Ceradyne Inc.* розробила серію матеріалів, основою яких також є Si_3N_4 , до них відноситься *Ceralloy 147-31N*, *Ceralloy 147-01EXP*, в основі їх одержання лежить керамічна технологія. *Ceralloy 147-31N* застосовується в багатьох ракетних системах, де високі механічні і аеротермічні навантаження. Механічні і діелектричні властивості *Ceralloy 147-01EXP* знаходяться між плавленим кварцом, *IRBAS* та пірокерамом. Унікальність цього матеріалу полягає в тому, що його діелектричні властивості стійкі до 1 400 °С. Порівняльна

характеристика властивостей різних радіопрозорих матеріалів приведена в таблиці 2.

Таблиця 2 – Властивості різних радіопрозорих матеріалів

Властивість	<i>Пірокерам 9606</i>	<i>Плавлений кварц</i>	<i>IRBAS</i>	<i>Ceralloy147- 31N</i>	<i>Ceralloy147- 01 EXP</i>
Виробник	<i>Corning Inc.</i>	<i>Ceradyne Thermo Materials</i>	<i>Lockheed Martin</i>	<i>Ceradyne Inc.</i>	<i>Ceradyne Inc.</i>
Склад	Кордієрит	Плавлений кварц	Нітрид кремнію	Нітрид кремнію	Нітрид кремнію (PC)
Щільність (г/см ³)	2,6	2,2	3,18	3,21	1,8–2,5
Модуль Юнга (ГПа)	121	37	280	310	50–200
Коефіцієнт Пуасона	0,24	0,15	0,25	0,24	0,24
Міцність (МПа)	240	43	550	800	180
ТКЛР (10 ⁻⁶ / °C ⁻¹)	4,7	0,7	3,2		3,1
Теплопровідність (Вт/м · К)	3,3	0,8	20	25	6,0
Діелектрична проникність (ε)	5,5	3,3	7,6	8	4–6
Тангенс кута діелектричних втрат (tgδ)	0,000 5	0,003	0,002	0,002	0,002÷0,005

З усіх радіопрозорих матеріалів при кімнатній температурі саму низьку міцність має нітрид бору. У зв'язку з цим одним з перспективних шляхів створення радіопрозорих матеріалів нового покоління є розробка композитів із застосуванням в якості матриці високотемпературної безлужної алюмосилікатної склокераміки або нітридної кераміки.

Нітрид бору характеризується кращими діелектричними характеристиками з усіх відомих в даний час матеріалів. Він є єдиним

матеріалом, $\text{tg}\delta$ якого при температурі до 1 500 °С залишається нижче 0,001. Унікальний нітрид бору і за стабільністю діелектричних характеристик. Зміна ϵ спеченого нітриду бору в діапазоні 20–1 350 °С не перевищує 3 %, тоді як навіть для кварцової кераміки ця величина дорівнює 10 %, але він має порівняно низькі значення міцності і твердості.

Останнім часом з'явилася інформація про створення американською фірмою *Advanced Cerametrics, Inc.* технології виробництва безперервних волокон нітриду кремнію, сіалону і цельзіанового волокна, який одержують на основі системи $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$. Це дало їм можливість виготовляти композиційні радіопрозорі матеріали з цельзіановою матрицею BAS, яка армована безперервними метазіановими волокнами. Отримані матеріали мають високу термостійкість, ерозійну стійкість, високі діелектричні характеристики і поліпшені показники механічної міцності і тріщиностійкості, що відкриває їм широкі можливості для виготовлення обтічників надзвукових літальних апаратів. Цей матеріал придатний для роботи при температурах до 1 927 °С.

5 ОСОБЛИВОСТІ СКЛАДІВ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ІММОБІЛІЗАЦІЇ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

У 1951 році було вперше запропоновано включати оксиди продуктів ділення до скловидної матриці, тому що скло є нестехіометричною сполукою і при нагріванні здатне розчиняти, а при наступному охолодженні міцно утримувати складну суміш продуктів ділення. Отриманий продукт характеризується високою хімічною і радіаційною стійкістю, є ізотропним, безпористим. Головний недолік скла є його термодинамічна нестабільність, яка виявляється в кристалізації скла під дією високої температури, обумовленої радіоактивним розпадом. Скло є менш чутливим до змін складу в потоках відходів. Так, боросилікатне скло допускає зміни у вмісті Fe, Al, Mn, Ca та Ni в

2–3 рази без значного зниження вилуговування. Склокерамічна форма відходів є перспективною, оскільки дозволяє знизити температуру твердіння, підвищити гнучкість форми до змін у складі відходів, зберігаючи при цьому високу стійкість. Тільки включення радіоактивних відходів у тверді матриці за умови отримання монолітної структури забезпечує надійний захист навколишнього середовища.

Явище розсклування погіршує вихідні властивості продукту, зокрема, зростає швидкість його вилуговування. Однак склування вважають найбільш ефективним методом твердіння рідких радіоактивних відходів. Перспективність використання скла як іммобілізуючої матриці обумовлена його високою здатністю включати до свого складу елементи незалежно від заряду і розміру їх атомів; стійкістю до радіаційного пошкодження, завдяки тому, що їх хаотична структура передбачає більшу кількість атомних переміщень; відносною легкістю і дешевизною виготовлення, оскільки не потребує складного обладнання; відпрацьованістю технології виробництва, лиття, формування і випалу.

Склоподібний стан речовини – основний різновид аморфного стану, що формується при твердінні переохолодженого розплаву. Застигання переохолодженої рідини у вигляді скла відбувається завдяки швидкому і безперервному збільшенню в'язкості розплаву при зниженні температури, що перешкоджає структурним перебудовам у ньому, необхідним для енергетично більш вигідної кристалізації. В'язкість розплаву, обумовлена міжмолекулярними силами, визначає ступінь схильності конкретної рідини до склоутворення: чим сильніша зв'язаність структури рідини, тим краще з розплаву утворюється скло. Умови охолодження мають великий вплив на процеси склоутворення і кристалізації. Критична швидкість охолодження даного розплаву (мінімальна швидкість, при якій утворюється скло) залежить від в'язкості рідини, температури і теплоти кристалізації.

Силікатні стекла і склокристалічні матеріали – це найбільш досліджений і розповсюджений клас матеріалів, що застосовується для іммобілізації

радіоактивних відходів. Основа силікатних стекол – діоксид кремнію, SiO_2 . Оксиди, здатні знаходитись в склоподібному стані, наприклад, B_2O_3 , P_2O_5 , складають разом з кремнеземом основу складних за складом стекол. Тривимірний каркас, хаотично складений з тетраедрів $[\text{SiO}_4]^{4-}$ структурного елемента кремнезему, який легко включає у свої порожнини модифікатори. При включенні до скла 10–35 % відходів за масою більшість радіонуклідів розчиняється у його структурі, беручи участь в утворенні решітки або переміщуючись всередині неї.

При перевищенні меж розчинності певні елементи будуть утворювати вторинну фазу (дисперсні частки). Сусідні тетраедри зв'язуються один з одним іонно-ковалентними зв'язками місткового кисню, інші атоми звичайно зв'язані в решітці зв'язками немісткового кисню. Тип зв'язування атомів відповідальний за складну поведінку скла, яке містить радіоактивні відходи, при його вилуговуванні.

Поняття аморфності передбачає відсутність дальнього порядку в розміщенні тетраедра SiO_4 . При охолодженні в процесі виготовлення, властивості аморфної рідини залежать тільки від температури і швидкості охолодження. Швидкістю охолодження визначається «замерзла структура»: чим вища швидкість охолодження, тим вища температура склування. При повторному нагріванні твердої аморфної рідини характер зміни властивостей залежить від швидкості нагріву і від теплової передісторії, тобто від структури, зафіксованої у зразку. Процес введення відходів у скло полягає у додаванні оксидів, наприклад у вигляді кальцінованого порошку або шламу, до склоутворюючих матеріалів і подальшому плавленні отриманої суміші для утворення гомогенної структури. Найбільш придатними для іммобілізації радіоактивних відходів визнані боросилікатні, фосфатні стекла (табл. 3).

Реальні склади осклованих РАВ залежать від вихідного складу відходів і застосованої технології склування: способу денітрації відходів, застосованого пристрою для їх кальціювання, способу нагрівання, режиму процесів твердіння тощо. Відомі два напрямки склування рідких відходів: дво- і одностадійні

процеси. При реалізації двостадійного процесу зневоднення і кальцінацію відходів проводять при температурі 600–650 °С в апараті з киплячим шаром тонкозернистого матеріалу, а плавлення скла – в керамічному тиглі при температурі до 1 200 °С.

Таблиця 3 – Склади боросилікатних та фосфатних стекол

Компонент	Склад стекол, мас. %					
	Боросилікатні стекла				Фосфатні стекла	
		AVM	VERA	Fingal	Фосфатні стекла	Боросиліко-Фосфатні стекла
SiO ₂	30–60	42–49	42	40	–	15–40
B ₂ O ₃	5–30	13–17	8	9,5	–	10–20
P ₂ O ₅	–	–	–	–	50–60	–
Al ₂ O ₃	0–15	5–15	2	–	0–15	15–30
Fe ₂ O ₃	0–30	8–11	16	7,5	5–10	0–5
Na ₂ O	0–40	–	4	2	–	–
Li ₂ O ₃	0–10	–	8	3	–	–
CaO + MgO	0–30	–	–	5	–	5–15
TiO ₂	–	–	–	–	–	–
ZnO	20	16–25	20	20	25–35	20

При одностадійному процесі операції сушіння, кальцінації і плавлення проводять в одному апараті. Боросилікатні стекла при експлуатації добре зберігають свої вихідні властивості, якщо температура центральної осі блоку не перевищує 500–600 °С, тобто не перевищує температуру початку процесу кристалізації. Для збільшення надійності зберігання твердих склопродуктів високорадіоактивних відходів існують різні методи:

- використання кільцевих контейнерів для зберігання скла або контейнерів з металевими перетинками, що підвищує теплопровідність продукту і знижує температуру в центральній частині контейнера;
- проведення спрямованої кристалізації скла для перетворення його в склокераміку спеціальною термообробкою продукту;

- включення невеликих часток скла в металічні матриці, наприклад, на основі свинцю.

Поряд з осклуванням РАВ розвивають й інші методи твердіння відходів, призначених для отримання термодинамічно більш стійких матеріалів, ніж скло, здатних зберігати тривалий час механічну міцність і хімічну стійкість. До таких нових форм відходів відносяться склокераміка, кермети, вітромет і різні види мінералоподібної кераміки – суперкальцінати, сіпрок та ін. Термічним способом і методом пресування при високій температурі і тиску неорганічних іонообмінних матеріалів з адсорбованими з розчину РАВ радіонуклідами отримують високоміцні керамічні продукти. Для підвищення безпеки зберігання гранул кальцінату або кульок скла пропонують включати їх до різних матриць або покривати оболонками з піролітичного вуглецю, металу, карбиду кремнію.

Перевагою використання склокераміки для іммобілізації РАВ є одноетапність технологічного режиму її приготування. Енергоємність і складність технології кераміки робить її приготування більш вартісним. Однак високий ступінь включення відходів у кераміку, що перевищує його для скла в три рази, залишає питання про економічність всього процесу, включаючи захоронення, відкритим.

Ідея, покладена в основу іммобілізації різних РАВ у склокераміку або кераміку, заснована на використанні стійких у земній корі мінералів, основна маса яких досить добре вивчена. При отриманні керамічної форми використовується пресування при високій температурі кальцінатів відходів, при якій відбувається синтез кристалічних сполук. Іони радіонуклідів включаються в кристалічну решітку у вигляді твердих розчинів, які термодинамічно стійкі в умовах захоронення. При іммобілізації відходів в однофазну склокераміку як матриці застосовують радіологічні інертні матеріали: кремнезем, глинозем, α -кварц, муліт, рутил, полуцит, цеоліт, польовий шпат, апатит, сфен та ін.

6. ОСОБЛИВОСТІ СКЛАДІВ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ КОНДЕНСАТОРІВ

Склокерамічні конденсатори мають високу теплостійкість: інтервал робочих температур становить від мінус 60 °С до плюс 100, 125, 155 °С для конденсаторів З КМ і від мінус 60 до плюс 200 °С для конденсаторів СКМ-Т. Конденсатори мають номінальні ємності від 10 до 5100 $n\Phi$, номінальну напругу 125, 250 і 500 В і ТКЕ МПО, М47, МЗЗО. Склокерамічні конденсатори використовуються переважно в якості контурних, розділових, сіткових і блокувальних.

Склокерамічні конденсатори К22–5 є малогабаритними, широко застосовуються в транзисторних схемах в ланцюгах постійного і змінного струмів, а також в імпульсних режимах, використовуються в резонансних контурах, для ємнісного зв'язку.

На основі стекол системи $BaO - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$ отримано ситали для конденсаторів з високою ϵ і низьким $tg\delta$. В таких стеклах при кристалізації формуються сполуки з сегнетоелектричними властивостями ($BaTiO_3$, $PbTiO_3$), і отримані ситали можуть бути використані для виготовлення низькочастотних конденсаторів великої ємності, п'єзоелементів і нелінійних елементів.

Для покращення склоутворення в стекла вводяться SiO_2 і Al_2O_3 , а як плавні – фториди лужних і лужноземельних металів.

Склад стекол (мас. %): 45,9–68,8 BaO ; 12–32 TiO_2 ; 4,2–15,6 SiO_2 ; 1,5–15,3 Al_2O_3 і 0,2–0,6 F_2 . Щоб виключити можливість утворення інших сполук, наприклад, титаносилікату барію, оксид барію вводиться в скло в надлишку (до 100 %) у порівнянні із стехіометричною кількістю (табл. 4).

Стекля варять в умовах кислого або нейтрального газового середовища при 1 400 °С і вище з витримкою 1–8 год залежно від складу. Стекля текучі і легко кристалізуються, тому після формування виробу різко охолоджують.

Таблиця 4 – Склад, властивості ситалів для конденсаторів, режими термообробок, властивості ситалів

Показники	Склад					
	1	2	3	4	5	6
Вміст, мас. %:						
BaO	64,9	54,9	55,2	55,9	56,4	57,5
TiO ₂	17,2	16,9	28,8	23,1	26,1	25,7
SiO ₂	9	14	10	10,1	8,5	8,9
Al ₂ O ₃	7,9	13	5	9	8	7
F	0,3	0,3	0,3	0,5	0,3	0,2
CaO	0,7	0,9	0,7	1,4		0,7
ZnO	–	–	–	–	0,7	–
надлишок BaO	142,1	114,4	–	41,6	20,4	25,8
Термообробка:						
температура, °C	1 000	925	915	925	1 075	925
витримка, год	2	2	2,5	3	2	3
Властивості ситалів:						
ε	240	300	600	820	1 220	1 370
tg δ, %	1,5	3,2	2,4	3,1	3,2	2,8

Відома склокераміка з вмістом керамічної складової 90 мас. % і склоподібної складової 10 мас. %, причому керамічна складова виготовляється з порошкоподібного BaTiO₃ з середнім розміром частинок приблизно 1,1 мкм, а склоподібна складова містить (мас. %): 27,0 – B₂O₃, 35,0 – Bi₂O₃, 32,0 – ZnO і 6,0 – SiO₂. Вироби з використанням цієї склокераміки являють собою тришаровий керамічний пакет, причому в середньому шарі робиться виріз, який заповнюється вказаною склокерамікою з приєднаними срібними електродами, які виконують роль конденсатора, після чого весь пакет підлягає спіканню.

Склокераміка для конденсаторів, яка може бути випалена при низькій температурі, має високу діелектричну постійну, відносно низький ТКЛР і низький температурний коефіцієнт діелектричної постійної. Склокераміку отримують з порошкоподібної суміші (мас. %): TiO₂ 5,0–75,0; CaTiSiO₅ 5,0–75,0; скло 15,0–50,0. До цього складу на 100 мас. ч. можуть бути додані < 4 мас. ч. Ta₂O₅ і / або Nb₂O₅. Скло містить (мас. %): SiO₂ 5–50; B₂O₃ 5–60,

ZnO 5–65, оксид лужноземельного металу 5–50. У спеченій склокераміці присутні кристали TiO_2 і CaTiSiO_5 . Багатошарова підкладка складається з одного шару спеченої склокераміки і другого шару, який складається з Al_2O_3 і боросилікатного скла і має діелектричну постійну нижчу, ніж у першого шару. Підкладка також включає дротикові провідники з купруму або аргентуму, утворюючи разом з першим шаром конденсатор. Один або декілька перших шарів, що розміщені між другими шарами, утворюють структуру типу «сендвіч».

Ситали з низьким коефіцієнтом діелектричних втрат можуть бути отримані також в системі $\text{PbTiO}_3 - \text{PbO} - \text{V}_2\text{O}_3$. Склокераміка в даній системі отримана золь-гель способом, що забезпечує можливість досягнення високого рівня вмісту титанату свинцю. Високе співвідношення $\text{PbO}/\text{V}_2\text{O}_3$ обумовило низьку температуру кристалізації титанату свинцю (< 500 °C). Кристали титанату свинцю розміром 1–2 мкм отримано при температурах термообробки > 600 °C.

Іншим типом матеріалів, які можуть бути використані для одержання низькочастотних конденсаторів є ніобатні стекла, в яких при кристалізації можуть бути виділені ніобати лужних і лужноземельних металів. Ці сполуки також відрізняються високими показниками діелектричної проникності і малими втратами. Вказані ситали містять такі кристалічні фази: ніобати натрію, кадмію і барію.

Також склокераміка, яка характеризується сегнетоелектричними властивостями, може бути отримана в лантаноборогерманатних стеклах в системі LaBGeO_5 (LBG). Відомі стекла системи $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ і кристалізацію сегнетоелектричної фази LaBSiO_5 , а також сегнето-піроелектричну текстуру на основі склокристалічних матеріалів, які містять стілвелітоподібну фазу LaBGeO_5 .

7 БІОАКТИВНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КАЛЬЦІЙФОСФАТНОЇ КЕРАМІКИ ТА ХІТОЗАНУ

7.1 Основні аспекти створення біоадекватних імплантатів для відновлення структури і цілісності кістки людини

В останні роки напрямком науки і техніки, що інтенсивно розвиваються, є створення біоадекватних імплантатів для відновлення структури і цілісності кісткової тканини людини. Спочатку головною була ідея прямого заміщення кісткового дефекту біоматеріалом. В даний час визначальним став підхід регенеративної медицини, що базується на використанні біорезорбуючих матеріалів, здатних ініціювати регенерацію кісткової тканини і замінитися новоствореною.

Перспективними в цьому плані є композити на основі фосфатів кальцію і природних біополімерів, які поєднують в собі структуру і властивості кістки. Відомо, що кісткова тканина окрім опорної функції, виконує роль біоактивної матриці, всередині якої протікають різні складні біохімічні процеси за участю живих клітин. Вона являє собою композит, неорганічна фаза якого представлена нанокристаллами карбонатгідроксиапатиту (КГА) пластинчастої форми (з розміром 5–10 нм), що кристалізуються на волокнах колагену з позаклітинною рідиною, до складу якої входять неорганічні іони (Ca^{2+} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , K^+ , Na^+ тощо), білки, моно- і полісахариди, жири тощо. Органічна компонента кістки складається з білка колагену I типу ($\approx 95\%$), неколагенових білків (альбуміну – основна частина, протеогліканів, глікопротеїнів), глікозаміногліканів, органічних і нуклеїнових кислот тощо.

В рамках регенераційної підходу застосування органічних речовин для отримання біоматеріалів є особливо актуальним, оскільки, дозволяє поліпшити не тільки їх біосумісність, механічні властивості, а й досить часто резорбцію біорезистивної неорганічної компоненти кістки – гідроксиапатиту (ГАП), тобто

компоненту, який складно розчиняється в організмі при імплантації. Зважаючи на те, що кістка є біорезорбційним органо-мінеральним композитом, для підвищення біоактивності імплантату для регулювання рівня їх резорбції до складу СКМ поряд з біорезистивною фазою ГАП вводять також біорезорбційні фази: склофазу та (або) кристалічні фази (трикальційфосфат, пірофосфат кальцію та інші). Підвищення рівня резорбції також може бути реалізовано за рахунок створення матеріалів зі структурою та складом, наближеними до живої кістки.

В даний час перелік органічних речовин, які застосовуються для вирішення даної проблеми досить різноманітний: білки (колаген, желатин, неколагенові білки), полісахариди (хітин, хітозан, гіалуронова кислота, альгінат, крохмаль, хондроєтин), синтетичні полімери (полілактид, полікапролактон, поліетилен тощо). Однак, до цього часу не знайдено оптимального поєднання між природою біополимеру, шляхом отримання композиту і його властивостями.

7.2. Біоактивна кальцій фосфатна склокераміка та основи хітозану

Перспективним напрямком сучасного матеріалознавства є створення біоактивних карбонатвмісних склокристалічних матеріалів (СКМ) зі скороченими термінами зрощування, які можна використовувати при змінних навантаженнях кісткового скелету. Біоактивні імплантати на основі КГАП одержують шляхом синтезу окремих матеріалів, або введенням карбонатної групи в структуру ГАП карбонатвмісними органічними компонентами.

При створенні функціональних матеріалів для заміщення кісткових дефектів доцільно використовувати дешеві, технологічні та безпечні компоненти, зокрема, ті, в яких замінено протеїн на імуноінертний полісахарид хітозан (2-аміно-2-дезоксі- β -D-глюкан), який утворюється при дезацетилюванні хітину. Унікальні якості хітозану такі як біосумісність, неканцерогенність, антиоксидантність, бактерицидність, нетоксичність, неалергенність, гемостатичність знайшли широке застосування в терапевтичній, хірургічній та

ортопедичній стоматології та імплантології. У щелепно-лицевій імплантології при нанесенні на титанові імпланти хітозан сприяє прискоренню osteointegraції. Відомо, що водорозчинний, біосумісний та біодеградуєчий полімер хітозан та продукти його розпаду можуть стимулювати синтез глікозаміногліканів, необхідних для функціонування суглобного хрящу.

Відомо, що композити, одержані на основі ГАП та хітозану, характеризуються високою біосумісністю та антибактеріальною активністю, пластичністю, високою адгезією та мають виражений гемостатичний ефект та використовуються у кістковому ендопротезуванні як ортопедичні біоматеріали з підвищеною резорбцією. Однак використання біоактивної кераміки на основі КГАП обмежується її низькими механічними властивостями.

Введення хітозану до складу СКМ не тільки дозволяє наблизити їх склад до складу молодої кістки за рахунок кристалізації КГАП у їх складі, а також зменшити собівартість імплантатів та підвищити технологічність процесу їх одержання шляхом зниження температури термообробки та заміни вартісних синтетичних компонентів вітчизняними природними сировинними матеріалами, що є важливим фактором при конкурентоспроможності продукту на вітчизняному ринку. Використання хітозану як носія карбонатних груп у складі фосфатів кальцію також дозволить вирішити проблему раціонального використання хітину.

При одержанні карбонатвмісних склокристалічних матеріалів до складу матеріалу додають полісахариди хітозан у кількості 10 та 50 мас. % на 100 мас. % матеріалу. Введення такої кількості полісахаридів приведе до заміщення переважно груп $[\text{PO}_4]^{3-}$ на групи $[\text{CO}_3]^{2-}$ та утворення КГАП В-типу, що є необхідним при формуванні молодої кістки.

8 ВИКОРИСТАННЯ КОЛАГЕНУ ПРИ ОДЕРЖАННІ БІОАКТИВНИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

8.1 Композиційні матеріали для одержання біоміметичних кісткових матеріалів в травматології

До імплантатів з біоміметичні властивостями відносять композитні матеріали, які отримують на основі синтетичних або натуральних полімерів.

Найбільш поширений натуральний полімер – це колаген, який активно використовується в медицині протягом декількох десятиліть. Введення до складу композиту колагену, еластину і хітозану як каркасу для клітин дозволяє відтворювати просторову структуру кісткового матриксу, надаючи композиту необхідні властивості.

Головний вибір стоїть між природними і синтетичними полімерами. На сьогодні асортимент синтетичних біоміметичних кісткових матеріалів складають продукти полігліколевої і полілактідної кислот (ПЛА), полідіоксанон і їх сополімери.

Виділяють наступні групи композитних матеріалів:

- полімер/керамічні композити;
- полімер/ трикальційфосфат;
- гідроксиапатит / колаген.

До першої групи відносять так звані полімер-гідроксиапатитові нанокомпозиційні матеріали і полімер-гідроксиапатитові композити з біоміметичними властивостями. Вони виділяються серед інших продуктів відмінними механічними властивостями, високою пористістю і задовольняють основним вимогам до імплантатів. Наприклад, полі-альфагідроксильні кислоти в поєднанні з ГАП демонструють достатню пористість матеріалу (до 95 %), що поєднується з механічними властивостями здорової кісткової тканини людини. Більш того, в їх процесі виробництва передбачена можливість модифікації

архітектоніки шляхом зміни концентрації ГАП, температурної обробки та заміни розчинників. Задовільна біомеханіка подібних композитів можлива тільки при пористості до 45÷47 %, після чого збільшення відсотка пор негативно впливає на міцність.

За кордоном проводилися дослідження у напрямку використання полілактатглюконової кислоти і композитів на основі ГАП з культурами клітин остеобластів. Досліди показали, що для проліферації і оптимального формування живої тканини необхідні протилежні умови – висока пористість матеріалу. Було також доведено, що введення гідроксиапатиту в органічні полімери різко покращує абсорбцію сироваткових білків і остеоіндуктивні фактори структури композиту. Це важливо для остеоіндуктивних властивостей імплантатів і біодеградації.

Виробники полімер-гідроксиапатитним наноконпозиційних продуктів прагнуть відтворити нанорозмірні кристали апатиту, характерні для кісткової тканини і забезпечують її унікальну природну біомеханіку. Експерименти показують, що ступінь абсорбції сироваткових білків і адгезії остеобластів зростає пропорційно площі поверхні кристалів апатиту. Нанокристали в цьому плані мають перевагу в порівнянні з мікророзмірним гідроксиапатитом. Використання нанорозмірних кристалів апатиту в композитних матеріалах для остеопластики покращує морфологію імплантатів, їх остеоіндуктивні і біомеханічні властивості.

8.2 Біоактивні колаген-апатитові матеріали

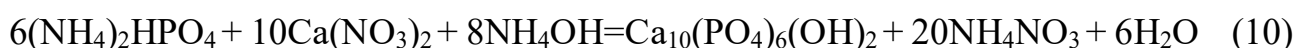
Пошук і розробка альтернативних біокомпозитів, ефективних для проведення реконструктивних хірургічних операцій в різних областях медицини, є актуальними. За хімічним і мінеральним складом до живої кістки найбільш близькими є біоактивні матеріали на основі мінералів групи апатиту і колагену. Однак при створенні штучних колаген-апатитових матеріалів

технологічні питання регулювання пористості матеріалу, управління формуванням його структурності і міцності далекі від вирішення. У той же час відомо, що саме ці параметри є принципово важливими для максимального прояву матеріалом властивості остеокондукції в ході репаративної регенерації кістки.

Колаген (від грец. Kolla – клей і gennan – створювати, виробляти) - найпоширеніший білок в організмі ссавців, на його частку припадає близько 30 % маси всіх білків. Колаген відноситься до класу склеропротеїнів і входить до складу сухожиль, шкіри, хрящів, зв'язок, стінок судин і опорних тканин і відповідає за структурну цілісність внутрішніх органів. Колаген відрізняється рядом біохімічних та біофізичних властивостей, які роблять його ефективним біоматеріалом. До цих властивостей відносять механічну міцність, здатність регулювати міжклітинні контакти, низьку імуногенність, біодеградацію. Тісно взаємодіючи з іншими речовинами позаклітинного матриксу, такими як глікозаміноглікани і фібронектин, колаген є натуральним субстратом для росту і життєзабезпечення кісткових клітин. Велика роль колагену в процесах загоєння тканин.

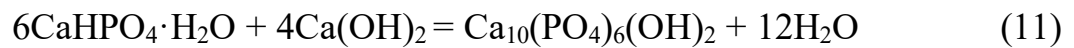
Колаген є одним з найбільш перспективних матеріалів для остеопластики. Для заміщення кісткових дефектів знайшов широке застосування очищений колаген бичачого походження, який для посилення остеокондуктивних властивостей змішують з гідроксиапатитом.

Біоактивні колаген-апатитові керамічні матеріали одержують наступним чином. Синтез гідроксиапатиту здійснюють в роторно-пульсаційному апараті лабораторного типу шляхом додавання до розчину нітрату кальцію фосфату амонію і постійному русі розчинів і продукту осадження через фільтри мішалки. Утворення частинок гідроксиапатиту протікає за реакцією (10):



Пульпу фільтрують на вакуум-фільтрі. Залишок на фільтрі промивали гарячою водою до pH 6,5÷7,0.

Для отримання колаген-гідроксиапатитового біокомпозиту близького за складом до кістки людини синтез гідроксиапатиту проводився безпосередньо в гідрозолі колагену при температурі 60÷70 °C за реакцією (11):



При охолодженні до кімнатної температури утворювався білий однорідний твердий гель, з якого пористі біокомпозити отримували шляхом заморожування і подальшого ліофільного висушування

Розроблений остеопластичний матеріал має пористу структуру і склад, наближений до нативної кістки за процентним співвідношенням вмісту колагену і гідроксиапатиту; матеріал нейтральний за pH , гідрофільний; технологія виробництва матеріалу дозволяє інтегрувати в його склад білки індуктори, культуральні середовища, лікарські препарати.

9 АНТИБАКТЕРІАЛЬНІ БІОАКТИВНІ КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ КІСТКОВОГО ЕНДОПРОТЕЗУВАННЯ

Першим кроком на шляху створення концепції матеріалів для кісткового ендопротезування є розробка комплексу хімічних, механічних, технологічних та медико-біологічних вимог, які пред'являють до них з позицій їх успішного використання в імплантаційній хірургії.

У людському організмі на імплантат при фізіологічній температурі впливає сукупність чинників – сольові розчини, органічні кислоти, розчинений кисень, які утворюють активне корозійне середовище, дія якого може бути різною у разі використання матеріалів різного складу. Тому забезпечення нетоксичності та біологічної сумісності – відсутності імунологічних, канцерогенних,

бактеріологічних травмування тканин імплантату, є важливим чинником при виборі матеріалу для імплантування. Оскільки при рекомендації матеріалів до клінічного застосування важливим аспектом є проведення морфологічних, токсикологічних та клітинні досліджень з метою попередження запальних процесів в прилягаючих тканинах, зміни показників крові та патологічних змін внутрішніх органів необхідним є дослідження біоцидних властивостей матеріалів, які використовуються в сучасному кістковому ендопротезуванні.

На сьогоднішній день відомі матеріали, які використовуються в кістковому ендопротезуванні з біоцидними властивостями. Біоцидні властивості титанових сплавів обумовлені утворенням на їх поверхні діоксиду титану антибактеріальні властивості якого обумовлені його фотокаталітичною дією.

Перспективність використання композиційних біосумісних матеріалів на основі фосфатів кальцію поряд з високою біоактивністю, відсутністю запальних реакцій, патології органів та мутагенного ефекту пояснюється також наданням їм високих біоцидних властивостей. Відомий матеріал на основі легованого аргентумом ГАП, який використовують для лікування хворих хронічним генералізованим пародонтитом. Антибактеріальні властивості апатитових композиційних покриттів на титановому субстраті забезпечуються шляхом іммобілізації на поверхні декаметоксину та етонію.

Великого значення набувають також антибактеріальні стекла, які використовують як імплантати для кісткового ендопротезування. Перші наукові дослідження біоактивних стекел з високими антибактеріальними властивостями проведені у 80-х роках ХХ сторіччя в Університеті *Turku* (Фінляндія).

Групою англійських вчених досліджені антибактеріальні властивості біоактивних стекел. У якості дослідних були обрані відоме біоактивні стекла такого складу (мол. %):

- скло 45S5: SiO_2 – 45,0; CaO – 24,5; P_2O_5 – 6,0; Na_2O – 24,5,
- скло BG : SiO_2 – 76,0; CaO – 22,0; P_2O_5 – 2,0,

- скло *AgBG* : SiO₂ – 76; CaO – 19; P₂O₅ – 2; Ag₂O – 3, які характеризуються подібними рівнями біологічної активності.

Для дослідження бактерицидної дії стекел використовували штами бактерій *E.Coli* та *Pseudomonas aeruginosa* (як грам-негативні), які проявляють високу стійкість до антибіотиків, та грам-позитивної бактерії *Staphylococcus aureus*, що поширена при хірургічних інфекціях. Концентрація усіх видів бактерій для стекел 45S5 та BG була практично незмінною і не залежала від маси біоматеріалу, тоді як для скла *AgBG* вона різко знижувалась, починаючи від 0,05 мг/мл, завдяки вмісту аргентуму, що свідчить про його антибактеріальні властивості.

Використання хітозану в структурі матеріалів на основі фосфатів кальцію дозволяє отримувати імпланти в терапевтичній, хірургічній та ортопедичній стоматології та імплантології з високою біосумісністю, антиконцерогенністю, антиоксидантністю, бактерицидністю та бактеріостатичністю, нетоксичністю, неалергенністю, гемостатичністю. Відомо, що хітозан характеризується активністю у відношенні до патогенних стафілококів, стрептококів, ентеробактерій, кишкової палички, коринебактерій, мікрококів та грибів роду *Candida*. Зупинка росту патогенної флори пояснюється аглютинаванням мікробних тіл хітозаном. Механізм аглютинації ідентичний склеюванню еритроцитів полікатионами. Зв'язування хітозану з рецепторами сахардів на клітинній мембрані забезпечує бактеріостатичний ефект.

Відоме використання хітозану при одержанні біоцидних апатитових склокристалічних матеріалів для кісткового ендопротезування. Використання імплантатів на основі кальційсилікофосфатних склокристалічних матеріалів насичених хітозаном дозволить знизити імовірність запальних реакцій шляхом інфекційного зараження та скоротити строки резорбції біоматеріалу з кісткою.

Питання для самоконтролю

1. Навести особливості одержання кераміки на основі бориду титану за різними технологіями.
2. Проаналізувати властивості та області застосування кераміки на основі бориду титану.
3. Проаналізувати перспективність застосування нітриду кремнію.
4. Провести порівняльну оцінку властивостей кераміки на основі Si_3N_4 , яку отримано за різними технологіями.
5. Навести особливості технологій кераміки на основі карбиду кремнію
6. Навести області застосування кераміки з нітриду кремнію.
7. Навести властивості, області застосування сапфіра.
8. Провести порівняльну оцінку методів одержання монокристалів.
9. Навести основні вимоги до радіопрозорих матеріалів
10. Навести характеристику радіопрозрих керамічних та склокерамічних матеріалів
11. Навести основні види радіопрозорих матеріалів та їх властивості.
12. Визначити перспективність застосування стекол та склокристалічних матеріалів для іммобілізації радіоактивних відходів
13. Навести особливості складів та властивостей стекол та склокристалічних матеріалів для іммобілізації радіоактивних відходів
14. Навести методи, які застосовують для збільшення надійності зберігання твердих склопродуктів високорадіоактивних відходів
15. Визначити основні вимоги до властивостей склокристалічних матеріалів для конденсаторів.
16. Навести особливості складів склокристалічних матеріалів для конденсаторів.

17. Визначити основні аспекти створення біоадекватних імплантатів для відновлення структури і цілісності кістки людини.
18. Проаналізувати ефективність застосування кальцій фосфатні склокераміка та основі хітозану для заміщення кісткової тканини.
19. Навести склад та основні властивості хітозану.
20. Визначити особливості складу та властивостей композитів на основі кальційфосфатні склокераміка та хітозану.
21. Проаналізувати композиційні матеріали для одержання біоміметичних кісткових матеріалів в травматології.
22. Визначити склад та основні функції колагену у структурі кісткової тканини.
23. Проаналізувати особливості складів, властивостей та технології біоактивних колаген-апатитових матеріалів.
24. Проаналізувати перспективність застосування антибактеріальних біоактивних керамічних матеріалів для кісткового ендопротезування.
25. Навести особливості складів антибактеріальних біоактивних керамічних матеріалів для кісткового ендопротезування.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ефимова К. А. Современное состояние производства диборида титана: оценка, определение доминирующих тенденций / К. А. Ефимова, Г. В. Галевский, В. В. Руднева // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки, 2017 – Т. 23, № 2. – С. 144–148.
2. Семиноженко В. П. Актуальные проблемы современного материаловедения. Сапфир для оптики, оптоэлектроники и медицины : в 2-х томах / В. П. Семиноженко, В. М. Пузиков, Л. А. Литвинов, А. Я. Данько. – Киев : Академперіодика, 2008 – Т. 2. – С. 184–201.
3. Семченко Г. Д. Современные процессы в технологии конструкционной керамики : учеб. пособие / Г. Д. Семченко. – Харьков : Изд-во «Гелиос», 2011. – 275 с.
4. Уварова Н. Е. Радиопрозрачные стеклокерамические материалы / [Н. Е. Уварова, Ю. Е. Ананьева, Е. Г. Болокина, Л. А. Орлова и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Том XXI. – № 7 (75). – С. 96–104.
5. Ситали: структура, властивості, технологія та застосування: навчальний посібник / [О. В. Саввова, Л. Л. Брагіна, О. В. Бабіч, Ю. О. Смирнова та ін.]. – Харків: НТУ «ХП», 2018. – 264 с.
6. Толстова О. В. Стекломатериалы из базальта для иммобилизации среднеактивных отходов / О. В. Толстова, Т. Н. Лащенко, С. В. Стефановский // Стекло и керамика. – 2002. – № 6. – С. 28–31.
7. Алой А. С. Изучение стеклокристаллического материала на основе зольного остатка, имитирующего шлак плазменной шахтной печи для высокотемпературной переработки радиоактивных отходов / А. С. Алой, С. А. Дмитриев, С. В. Стефановский. – М. : Радиевый ин-т, 1995. – № 243. – 23 с.
8. Создание апатит-антибактериального композиционного покрытия на титановом субстрате с использованием термодепозитной технологии / [Л. Б. Суходуб, А. Ю. Волянский, Т. П. Осолодченко и др.] // Annals of Mechnikov Institute . – 2009. – Vol. 2. – P. 41–46.

9. Сучасні технології біосумісних матеріалів для кісткового ендопротезування : монографія / О. В. Саввова, О. І. Фесенко, О. В. Бабіч, Г. К. Воронов. – Харків: НТУ «ХПІ», 2017. – 280 с.

10. Саввова О. В. Біологічно-активні склокристалічні матеріали медичного призначення : монографія / О. В. Саввова, О. В. Бабіч, О. І. Фесенко, Г. К. Воронов. – Харків : ТОВ «ПЛАНЕТА-ПРІНТ», 2018. – 132 с.

Виробничо-практичне видання

Методичні рекомендації

до виконання самостійних робіт
з навчальної дисципліни

**«НОВІ КЕРАМІЧНІ ТА СКЛОМАТЕРІАЛИ
СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ»**

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

Укладачі : **САВВОВА** Оксана Вікторівна,
ВОРОНОВ Геннадій Костянтинович,
ФЕСЕНКО Олексій Ігорович,
СМИРНОВА Юлія Олегівна

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *О. В. Саввова*

План 2020, поз. 106 М.

Підп. до друку 11.03.2020. Формат 60 × 84/16.
Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 2,7.
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.