

Я. І. Вахула<sup>1</sup>, В. М. Зубачик<sup>2</sup>, О. А. Петришин<sup>2</sup>, І. В. Луцюк<sup>1</sup>, І. М. Тупісь<sup>1</sup>, Я. І. Гавришкевич<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра хімічної технології силікатів,

<sup>2</sup>Національний медичний університет ім. Данила Галицького,

кафедра терапевтичної стоматології,

KhTS.dept@lpnu.ua

## СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ НІОБІЙВМІСНОГО СИЛІКАТНОГО СКЛА

<https://doi.org/>

Проаналізовано хімічні склади та властивості скла різних систем для виготовлення склоіономерних стоматологічних цементів (СІЦ). Для синтезу скла запропоновано базову систему  $4\text{SiO}_2-3\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{CaO}$  із вмістом  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  8,8 та 16,2 % (мас.). Наведено високотемпературну технологію та параметри отримання скла для СІЦ. Визначенота проаналізовано властивості синтезованого ніобійвмісного скла. Методом диференційно-термічного аналізу встановлено вплив ніобію оксиду на кристалізаційну здатність скла.

**Ключові слова:** синтез скла, склоіономерний цемент, ніобіймісне скло, властивості скла, термічний аналіз.

### Вступ

Одним із пріоритетних напрямів сучасної науки є пошук та впровадження у медичну клінічну практику, зокрема стоматології, нових біологічно сумісних матеріалів для відновлення функції та естетичного вигляду твердих тканин зуба. Існуючі сьогодні матеріали для відновлення втрачених тканин зуба мають низку позитивних властивостей, а саме: високу міцність, адгезію з емаллю та дентином, нерозчинність у порожнині рота, відповідні оптичні характеристики, достатню кольорову гаму. Крім цього, до реставраційних матеріалів висувають й такі вимоги як: близькі до характеристик емалі та дентину термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) і густина, біосумісність, рентгеноконтрастність, низьке зсідання під час твердіння, здатність до опрацювання [1]. Більшість таких властивостей забезпечують склоіономерні цементы (СІЦ) [2].

Склоіономерний цемент – це, свого роду, склополімерний композит, що поєднує в собі властивості силікатних та поліакрилових систем [3]. Силікатна складова представлена склопошкоком певного хімічного складу [4] із розміром частинок менше ніж 50 мкм [5], а поліакрилова – поліакрилатоконовою та винною кислотами [4].

Саме силікатна складова та її властивості впливають на класифікацію СІЦ і властиві їм показники.

Вперше скло для СІЦ розробили А. Д. Wilson, W. McLean та Kenty 1978 році, склад якого містив кальцій флуорид, оксиди алюмінію й силіцію. Скло такого хімічного складу активно взаємодіє з органічними кислотами, що і надає одержаному склоіономерному цементу широкого використання [6]. Проте, властивості скла незадовольняли фахівців щодо довговічності та естетичності лікування твердих тканин ротової порожнини [2]. Ґрунтуючись на матеріалах цієї роботи продовжувався пошук складу скла, який мав би вищі показники. Так, у роботі Mount G. J. [7] отримано СІЦ, який додатково містив у складі кальцій оксид і був названий “традиційним”. Для полімеризації цього матеріалу були використані поліакрилові кислоти. Введення до складу скла  $\text{CaO}$  забезпечило утворення кальцій поліалеснових ланцюгів під час фотополімеризації [8]. Кінцевий хімічний склад, який містив  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaF}_2$ , мав такий вигляд, %:

$\text{SiO}_2$  30–60;

$\text{Al}_2\text{O}_3$  25–35;

$\text{CaO}$  5–15;

$\text{CaF}_2$  5–20.

Автори [9, 10], запропонували для забезпечення карієс статичної дії підвищити вміст флюоридів та вводити алюмініюфосфат, який, своєю чергою, забезпечує непрозорість, підвищує міцність, кислотостійкість, скорочує час твердіння.

Окрема низка досліджень присвячена ніобійвмісному склу. Це цілком зрозуміло, враховуючи властивості сполук із ніобієм (твердість, хімічна стійкість). На сьогодні вплив  $Nb_2O_5$  на властивості скла вивчені недостатньо. Тому кожне окреме дослідження щодо розширення складу різних систем із вмістом  $Nb_2O_5$  дає змогу отримати нові матеріали.

Так у роботі [11] досліджено роль  $Nb_2O_5$  у системі  $SiO_2-K_2O-B_2O_3-Nb_2O_5$ . Результати досліджень показали, що вміст  $Nb_2O_5$  покращує водостійкість скла за вмістувище ніж 1 % (мол.), а за вмісту  $Nb_2O_5$  від 0,15–0,20 стехіометричних частин спостерігається лінійний ріст показника заломлення та густини скла.

Авторами [12] визначено фізичні та оптичні властивості та їхню зміну залежно від вмісту  $Nb_2O_5$  у склі системи  $Na_2O-P_2O_5-SiO_2-B_2O_3-Nb_2O_5$ . Ними стверджується, що зі збільшенням у системі вмісту  $Nb_2O_5$  зростає температура склування та густина скла, тоді як температура кристалізації зменшується. Зазначено, що наявність у складі скла  $Nb_2O_5$  підвищує його фізичні і оптичні властивості та забезпечує прозорість [12, 13].

Для розширення діапазону склування у роботі [14] запропоновано разом із  $Nb_2O_5$  вводити барієві та калієві флюориди. Дослідженнями властивостей скла встановлено, що наявність  $BaF_2$  і  $KF$ , крім процесу склування, позитивно впливає на оптичні властивості та отримання скла за нижчих температур синтезу. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що запропоновані флюориди сприяють утворенню  $NbO$ -октаєдрів, які, своєю чергою, з'єднують силіційкисневі фрагменти розтопу у загальну сітку (рис. 1) [14].

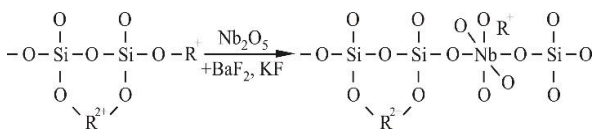


Рис. 1. Схема утворення  $Si-O-Nb$  зв'язків у структурі скла

Авторами [15] запропоновано для отримання складової СЩ використовувати скло системи  $4,5SiO_2-3Al_2O_3-xNb_2O_5-CaO$ . Однак, температура синтезу такого скла є високою і становить  $1550^\circ C$ . Дослідження властивостей СЩ показали, що мікротвердість і міцність на розрив мають вищі показники порівняно з "традиційним" СЩ. Зміна температури склування за наявності у склі  $Nb_2O_5$  дає змогу стверджувати, що навіть невелика його кількість створює в склі структуру із сильними зв'язками  $Si-O-Nb$  [15].

### Мета дослідження

Розроблення складів, синтезі визначення мікротвердості та ТКЛР ніобійвмісного скла.

### Матеріали і методи досліджень

Для приготування шихти використовували такі сировинні матеріали: аморфний силіцію оксид  $SiO_2$  (чда), оксиди алюмінію  $Al_2O_3$  (ч), ніобію  $Nb_2O_5$  (осч), магнію  $MgO$  (ч) та карбонати кальцію  $CaCO_3$  (ч) і калію  $K_2CO_3$  (хч), кріоліт  $Na_3AlF_6$  (ч).

Скло варили в електричній печі у корундових тиглях. Температура варіння становила  $1430-1500^\circ C$  залежно від складу скла з витримкою за максимальної температури 1 год. Зварене скло виливали на сталеву плиту і відпалювали у муфельній печі.

Властивості скла визначали згідно з чинними стандартами. Мікротвердість визначали на приладі ПМТ-3 при навантаженні на індентор 50 г. Температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) визначали дилатометричним методом на приладі ДКВ-5А, густину гідростатичним методом. Термічний аналіз (ДТА) скла проведено на дериватографі F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey системи МОМ (Угорщина) в інтервалі температури  $200-1000^\circ C$  зі швидкістю  $10^\circ / хв^{-1}$ .

### Результати досліджень та їх обговорення

На підставі результатів, наведених у роботі [11], як базову використано систему  $4SiO_2-3Al_2O_3-xNb_2O_5-CaO$ , де  $x$  – мольний вміст  $Nb_2O_5$  змінювався від 0 до 1. Нами синтезовано скло, в якому вміст  $Nb_2O_5$  становив 0,25 та 0,5. Склади скла (серія 1) у перерахунку на % (мас.) наведено у табл. 1. Температура варіння скла становила  $1490-1500^\circ C$ .

Враховуючи відомий вплив MgO на властивості скла, зокрема кристалізаційну здатність, міцність, твердість, здійснено заміну певних оксидів у склі складу № 1 оксидом MgO у кількості 5 % (мас.): замість CaO (склад № 3) та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (склад № 4).

Таблиця 1

## Хімічний склад скла (серія 1)

Оксид	Вміст, % (мас.), для складів №			
	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	35,8	32,9	35,8	35,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,5	37,2	40,5	35,5
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,8	16,2	8,8	8,8
CaO	14,9	13,7	9,9	14,9
MgO	–	–	5	5

Таблиця 2

## Властивості скла (серія 1)

Номер скла	Густина, г/см <sup>3</sup>	ТКЛР×10 <sup>7</sup> , град <sup>-1</sup>	Мікротвердість, МПа
1	2,8539	48,2	7120
2	2,9137	42,2	7690
3	2,8565	48,6	7730
4	2,8520	48,0	7820

Дослідження властивостей скла дають змогу стверджувати, що густина скла зі збільшенням вмісту Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> від 8,8 до 16,2 % (мас.) зростає. Додавання MgO замість частини CaO практично не змінює густину (скло № 3, № 4). Така ж залежність спостерігається і для мікротвердості. Цілком очевидно, що скло зі збільшенням вмісту Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> стає твердішим. Значення мікротвердості скла № 2 порівняно з № 1 зростає на 8 %. Варто зазначити, що заміна CaO на MgO за вмісту Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 8,8 % позитивно впливає на мікротвердість і навіть вища за попередній показник мікротвердості скла із вмістом 16,2 % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Вплив Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на ТКЛР скла є очевидним. Збільшення вмісту у складі скла Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> з 8,8 до 16,2 % призводить до різкого зменшення ТКЛР, який становить 42,2·10<sup>-7</sup>град<sup>-1</sup> (склад № 2). Такі результати цілком узгоджуються з результатами роботи [15], в якій вказано на утворення міцних зв'язків у структурі скла Si–O–Nb. Введення

MgO до складу скла практично не впливає на зміну його ТКЛР.

Для пониження температури синтезу скла частину Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у його складі запропоновано замінити на лужні оксиди Na<sub>2</sub>O та K<sub>2</sub>O. Склади скла серії № 2 наведено у табл. 3. Температура варіння скла становила 1430–1440 °С

Враховуючи дію іонів F<sup>-</sup> на зв'язаність силіційкисневого каркасу, для приготування шихти складу № 6 використовували криоліт Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>.

Таблиця 3

## Хімічний склад скла (серія 2)

Оксид	Вміст, % (мас.), для складів №	
	5	6
SiO <sub>2</sub>	35	35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	30
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,8	8,8
CaO	13,7	13,7
Na <sub>2</sub> O	10	10
K <sub>2</sub> O	2,5	2,5
F <sup>-</sup>	–	12,26

Таблиця 4

## Властивості скла (серія 2)

Номер скла	Густина, г/см <sup>3</sup>	ТКЛР×10 <sup>7</sup> , град <sup>-1</sup>	Мікротвердість, Мпа
5	2,7193	76,3	7270
6	2,7875	76,1	7320

Аналіз результатів властивостей, визначених для скла серії 2, показав цілком закономірну картину. Зокрема, значні зміни спостерігаються під час визначення ТКЛР. Введення до складу скла 12,5 % лужних оксидів різко підвищує його значення і становить 76·10<sup>-7</sup> град<sup>-1</sup>. Дилатометрична крива для скла складу № 6 має класичний характер, чого не спостерігалось для скла серії 1 (рис. 2).

Мікротвердість скла складів № 5 і № 6 є дещо нижчою порівняно зі склом серії 1, однак залишається на високому рівні.

Для контролю поведінки скла під час нагрівання (склади № 2 і № 4) здійснено диференційно-термічний аналіз (ДТА) (рис. 3). Важливими з погляду на характеристику склоподібного стану є криві ДТА, які дають змогу оцінити стійкість

цього матеріалу до кристалізації. Скло складу № 2 має дуже низьку схильність до кристалізації, про що свідчить малоінтенсивний і розмитий пік екзо ефекту. На кривій ДТА скла складу № 4 спостерігається незначний ендоефект (820 °С та інтенсивний екзо ефект (950 °С), що характерно для скла з високою кристалізаційною здатністю. Температура екзо ефекту є доволі висока, проте не може впливати на професійне застосування цього скла.

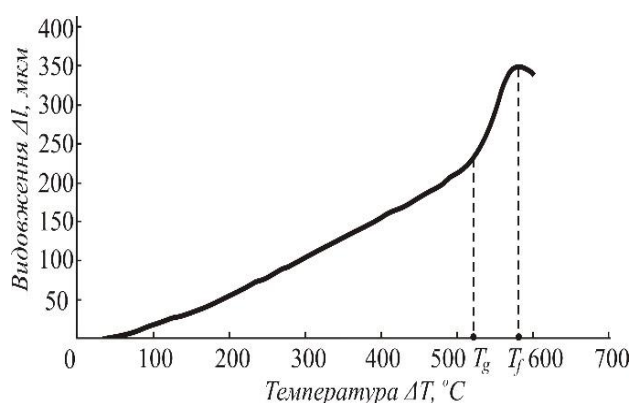


Рис. 2. Дилатометрична крива розширення скла складу № 6

Присутність MgO у склі не знижує традиційної кристалізації скла. Вирішальним чинником у цьому разі є вміст Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

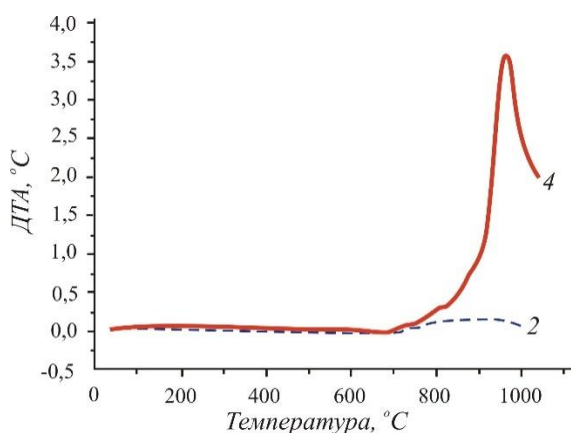


Рис. 3. Криві ДТА скла № 2 і № 4

Водночас, варто зазначити, що скло складу № 4 має високу схильність до кристалізації, проте така тенденція спостерігається тільки за температур вище ніж 800 °С, що з практичного погляду цілком допустимо.

## Висновки

Внаслідок проведених досліджень встановлено, що скло системи 4SiO<sub>2</sub>-3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO, в якій вміст Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> становить 8,8 та 16,2 % (мас.) є тугоплавким і вариться за температури ≈ 1500 °С. При цьому вміст Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> практично не впливає на температуру варіння.

Встановлено, що збільшення вмісту Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> у складі скла різко змінює його властивості: збільшується густина та мікротвердість, зменшується ТКЛР. Введення до складу скла MgO не змінює властивостей скла системи 4SiO<sub>2</sub>-3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO.

Використання одночасно двох видів лужних оксидів Na<sub>2</sub>O та K<sub>2</sub>O замість Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дали змогу значно зменшити температуру варіння скла (до 1430–1440 °С). При цьому ТКЛР скла зростає до 76·10<sup>-7</sup> град<sup>-1</sup>, що є важливим для подальшого практичного застосування його у складі склоіономерного цементу.

Результати ДТА свідчать, що збільшення вмісту Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> розширює температурну ділянку склоутворення.

## References

1. Vakhula YA. I., Tupis' I. M., Perspektivni napryamky zastosuvannya skla v medytsyni. Ohlyad., m. L'viv, v – vo. Natsional'nyy universytet "L'vivs'ka politehnika", naukovyy zhurnal "Khimiya, tekhnolohiya rechovyh ta yikh zastosuvannya" №2(2) 2019, s. 73–77.
2. Kanyukov V. N., Strekalovskaya A. D., Kil'kinov V. I. (i dr.). (2004). *Materialy dlya sovremennoy meditsyny*: Uchebnoye posobiye. Orenburg: GOU OGU.
3. Patskan' L. O. (2007.). Plombuval'ni materialy. Klasyfikatsiya. Resurs:[http://intranet.tdmu.edu.ua/data/kafedra/internal/stomat\\_ter/classes\\_stud/uk/stomat/ntn/2/07](http://intranet.tdmu.edu.ua/data/kafedra/internal/stomat_ter/classes_stud/uk/stomat/ntn/2/07)
4. Kazakova R. V., Luchyns'kyu M. A., Bilous I. V., Makarchuk R. Yu., Labiy Yu. A., Kimak H. B., Kostyuk I. R. Propedevtyka dytyachoyi terapevtychnoyi stomatolohiyi Navchal'nyy posibnyk dlya studentiv stomatolohichnykh fakul'tetiv. –m. Ivano-Frankivs'k, 2004, s. 36. <https://studfile.net/preview/5342784/page:36/>
5. Larri L. Khench ta Dzhon K. Uest u Biolohichnomu zastosuvanni bioaktyvnoho skla, *Life Chemistry Reports* 1996, Vol. 13, s. 187–241.
6. Phillips, R. W. Skinner's Science of Dental Materials. 11th Edition, W.B. Saunders Co., Philadelphia, y. 1991, p. 505–53.
7. Mount G. J. Современный рынок стеклоиономерных цементов // Новое в стоматологии. 2003. № 2. С. 70–77.
8. MOZ Ukrayiny. (n. d.). *Tsementy. Khimichnyy sklad, fizychni vlastyvosti, pokazannya do vykorystannya. Metodyka pryhotuvannya ta plombuvannya*. Resurs: <http://tstm-nmu.org.ua/doc/metod/2k/11.pdf>.

9. Korol' M. D. *Navchal'nyy posibnyk dlya studentiv stomatolohichnykh fakul'tetiv. Materialoznavstvo u terapiychniy stomatolohiyi chastyna 3.*-Vinnytsya: Nova knyha, 2008.-240s.
10. Kas'kova L. F. *Osoblyvosti preparuvannya tverdykh tkanyn zubiv u ditey.* Osnovni fizyko-khimichni ta biolohichni vlastyvoli plombuval'nykh materialiv, shcho zastosovuyut'sya dlya plombuvannya karioznykh porozhnyn ta korenevykh kanaliv u ditey.// m. Poltava, r 2010, s 1 – 39.
11. GAO Huanxin, WANG Zhongcai and WANG Shizhuo, Properties and structure of niobosilicate glasses. *Jornal of Non – Crystalline Soll* 112 (1989) 332–225.
12. Cardinal T., Farginand E. and le Flem G., Non linear optical properties of some niobium (v) oxid glasses. *Eur. J. Solids State Chem.*,t,33, 1996, p. 597–605.
13. Fliberg S. R., Silberberg Y., Oliver M. K., *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51, 15, p 1135.
14. Samuneve B., Kralchev St. and Dimitrof V. Structure and optical properties of niobium silicate glasses. *Jornal of Non – Crystalline Soll* 129 (1991) 54–63.
15. Brtolini M. J., Zaghete M. A., Gimenes R., Paiva-Santos C. O.. (2010). Characterization of amorphous niobium silicates powders synthesized by polymeric precursor method p. 3196–3199.

Ya. I. Vakhula<sup>1</sup>, V. M. Zubachyk<sup>2</sup>, O. A. Petryshyn<sup>2</sup>, I. V. Lutsyuk<sup>1</sup>, I. M. Tupis<sup>1</sup>, Ya. I. Gavryshkevych<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Lviv Polytechnic National University,

Department of Chemical Technology of Silicate Materials,

<sup>2</sup>Danylo Halytsky Lviv National Medical University,

Department of therapeutic dentistry,

KhTS.dept@lpnu.ua

#### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NIOBIUM-CONTAINING SILICATE GLASS

The chemical compositions and properties of glass of different systems for the production of glass ionomer dental cements (GIC) were analyzed. For the synthesis of glass, the basic system  $4\text{SiO}_2-3\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{CaO}$  with the content of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  8.8 and 16.2 % (wt.) is proposed. High-temperature technology and parameters of glass production for GIC are presented in the article. The properties of synthesized niobium-containing glass were determined and analyzed. The effect of niobium oxide on the crystallization ability of glass was determined by the method of differential thermal analysis.

**Key words:** synthesis of glass, niobium-containing glass, glass-ionomer cements, properties' of glass, thermal analysis.