

УДК 666.293

О.В. Саввова, Г.М. Шадріна

ЗВ'ЯЗОК В'ЯЗКОСТІ З ФОРМУВАННЯМ СТРУКТУРИ КАЛЬЦІЄСИЛІКОФОСФАТНИХ СТЕКОЛ В УМОВАХ ТЕРМООБРОБКИ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

У даній роботі досліджено зв'язок в'язкості з формуванням структури кальцієсилікофосфатних стекол в умовах термооброблення, що є визначальним при розробці біоактивних об'ємно закристалізованих високоміцних стекол і покриттів на їх основі. Розглянуто особливості кристалізації ліквуючих кальцієсилікофосфатних стекол в процесі ситалізації та виявлено зростання кількості флуктуацій складу у стеклах з вмістом $R_2O=20$ мас.% у порівнянні зі стеклами з вмістом $R_2O=10$ мас.%. Визначено, що зростання в'язкості стекол в інтервалі температур T_g-T_f пов'язано з утворенням флуктуацій складу та нуклеаторів, які є зародкоутворювачами фосфатів кальцію. За результатами досліджень встановлено, що протікання метастабільної ліквідації на початкових етапах зародкоутворення в стеклах в умовах підвищеної в'язкості 10^7-10^8 Па·с, сприяє одержанню на їх основі склокристалічних покриттів з об'ємною тонкодисперсною кристалізацією, що є запорукою високих механічних властивостей кінцевого продукту. Отримані дані можуть бути використані при створенні біоактивних стекол і покриттів по титану для заповнення кісткових дефектів на навантажувальних ділянках, зокрема у щелепно-лицевій хірургії та ендопротезуванні кульшового суглобу.

Ключові слова: кальцієсилікофосфатні стекла, в'язкість, кристалізаційна здатність, метастабільна ліквідація.

Вступ

На сьогоднішній день для виготовлення імплантатів для заповнення кісткових дефектів використовують різні матеріали, такі як метали, кераміка, полімери та композити. Особлива увага при створенні подібних матеріалів приділяється титановим конструкціям з нанесеними кальці-

ефосфатними покриттями, зокрема гідроксиапатитовими (ГАП), які є ідентичними за типом хімічного зв'язку неорганічному кістковому матриксу та здатні стимулювати процес формування кісткової тканини за рахунок біоактивної поверхні [1]. Перспективність створення для ендопротезів склокристалічних і склокомпози-

ційних покриттів на основі кристалічних фаз фосфатів кальцію обумовлена низькими показниками міцності керамічного ГАП. У даному випадку важливим фактором реалізації високих експлуатаційних властивостей імплантатів є забезпечення тонкодисперсної об'ємної кристалізації скломатеріалів з наявністю біоактивних фаз фосфатів кальцію. Процес кристалізації може відбуватись як безпосередньо, так із попередньою ліквідацією скла на мікрофази, одна з яких за своїм хімічним складом більш схильна до кристалізації [2]. Згідно з даними Варшала Б.Г. [3], головною відмінністю процесу метастабільного фазового розділення є те, що він протікає в умовах підвищеної в'язкості як вихідних розплавів, так і фаз, що утворюються, тобто процес протікає відносно повільно. В таких умовах можливим є створення двофазних матеріалів з малими розмірами фазових новоутворень [2,3], що є запорукою високої механічної міцності кінцевого продукту.

Відомо, що в'язкість та кристалізаційна здатність скла є взаємозалежними властивостями: в'язкість значною мірою обумовлює швидкість процесу кристалізації, кристалізація скла в свою чергу призводить до зміни в'язкості. Ступінь підвищення в'язкості визначається як кількістю кристалічної фази, зростаючи з підвищенням її вмісту, так і хімічним складом скловидної фази, що обумовлює її в'язкісні властивості [4]. За даними авторів [5] флуктуація складу легше відбувається в малов'язкому склі, яке збагачене лугами, аніж у в'язкому. При цьому відбувається формування крапельної структури в межах нуклеаційної області, що призводить до формування розвиненої крапельної двокаркасної структури за короткий термін [3]. Це позначається на утворенні значної кількості зародків кристалів при температурі розм'якшення T_f та формуванні ситалізованої структури при кінцевій температурі кристалізації [5].

Процеси мікроліквідації та нуклеації у склі відбуваються в температурній області його розм'якшення $T_g - T_f$, а подальша кристалізація всього скла в інтервалі більш високих температур. Вся ця область температур охоплює інтервал в'язкості $\leq 10^{13}$ Па·с [4].

Аналізуючи вищенаведені дані треба відзначити, що дослідження механізму складної взаємозалежності між в'язкістю та структурою ліквіруючих кальцієсилікофосфатних стекол в умовах термооброблення є актуальним при розробці біоактивних об'ємно закристалізованих високоміцних стекол і покриттів на їх основі.

Постановка мети та методика дослідження

Метою даної роботи було дослідження взаємозв'язку в'язкості та структури ліквіруючих каль-

цієсилікофосфатних стекол в умовах термооброблення.

Наявність і склад кристалічної фази в стеклах встановлено за допомогою рентгенофазового (РФА) та петрографічного методів аналізу. Рентгенофазовий аналіз виконували на установці «ДРОН-3М». Петрографічний аналіз здійснювали з використанням поляризаційного мікроскопа Mi-2e зі збільшенням до 1000 разів. Дослідження фазових перетворень в стеклах і встановлення температур їх термооброблення здійснювали методом диференціальних термогравіметричних кривих на дериватографі Q-1500Д системи Paulik-Paulik-Erday. Електронно-мікроскопічні дослідження виконували за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа ЕМВ-100АК з роздільною здатністю 5 Е при прискореній напрузі 75 кВ. В'язкість скла визначали за методом розтягнення нитки на віскозиметрі ВАТ "Інститут скла" (Російська федерація).

Експериментальна частина

Для одержання імплантатів для ніжки ендопротезу кульшового суглобу обрана композиція на основі титанового сплаву ВТ5Л та склокристалічного покриття, синтезованого на основі системи I: $R_2O - RO - RO_2 - CaF_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$, де $R_2O - Na_2O, K_2O$; $RO - CaO, ZnO, MgO, SrO$; $RO_2 - TiO_2, ZrO_2$; $R_2O_3 - Al_2O_3, V_2O_3$. Вміст оксидів та їх співвідношення в модельних стеклах серії Т наведено в табл. 1.

Таблиця 1
Вміст оксидів та їх співвідношення в модельних стеклах серії Т

Вміст оксидів в стеклах, мас.%	Маркування									
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
P_2O_5	3	4	10	8	10	10	10	10	10	10
CaO/P_2O_5	3,3	2,5	2	2	2	1,5	2	2	2	2
SiO_2	49,6	50	45	45	45	45	45	45	50	45
ΣR_2O_3	2	-	5	12	5	5	5	-	-	5
ΣRO_2	-	-	5	5	5	5	5	-	-	2
ΣR_2O	6,6	6,6	10	10	10	15	10	10	10	10
ΣRO	34,8	33,4	20	16	20	15	20	30	25	23

Для одержання імплантатів для щелепно-лицевої хірургії обрана композиція на основі титанового сплаву ОТ4-1 та склокристалічного покриття, синтезованого на основі системи II: $R_2O - RO - RO_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$, де $R_2O - Na_2O, K_2O$; $RO - CaO, ZnO$; $RO_2 - TiO_2$; $R_2O_3 - Al_2O_3, V_2O_3$. Введення до складу модельних стекол серії АП оксиду бору, як флюсуючого компонента, позитивно позначається на зниженні температури варіння скла та випалу покриттів,

що є необхідним при створенні бездефектних склокристалічних покриттів по титановому сплаву ОТ4-1. Вміст оксидів та їх співвідношення в модельних стеклах серії АП наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Вміст оксидів та їх співвідношення в модельних стеклах серії АП

Вміст оксидів в стеклах, мас.%	Маркування					
	АП-7	АП-8	АП-9	АП-10	АП-11	АП-12
P ₂ O ₅	5	6	5	5	5	5
CaO/P ₂ O ₅	3	2	3	2,6	2,6	2,4
SiO ₂	50	50	50	50	50	50
ΣR ₂ O ₃	10	10	10	12	11	13
ΣRO ₂	–	2	5	–	–	–
ΣR ₂ O	20	20	15	20	20	20
ΣRO	15	12	15	13	14	12

В обраних системах I і II були синтезовані 10 складів модельних стекел з маркуванням Т і 6 складів модельних стекел з маркуванням АП. Всі модельні стекла були зварені в однакових умовах при температурах 1300–1480°C протягом 6 годин в корундових тиглях з наступним охолодженням на металевому листі. За візуальним оцінюванням за характером наявності кристалічної фази модельні стекла серії Т поділяються на заглушені – Т2, Т4, Т7, Т8, Т9 та Т10, опалесцентні – Т1, Т5, Т6 та опалесцентне скло з макроліквіацією – Т3. Стекла серії АП після варіння були заглушені.

Результати досліджень та їх обговорення

Для встановлення взаємозв'язку між в'язкістю та кристалізацією кальцієсилікофосфатних стекел в умовах термооброблення було досліджено температурну залежність в'язкості стекел серії Т (Т3, Т6, Т9) та АП (АП-7, АП-10, АП-11), які відрізняються за характером кристалізації. Результати наведені на рис. 1.

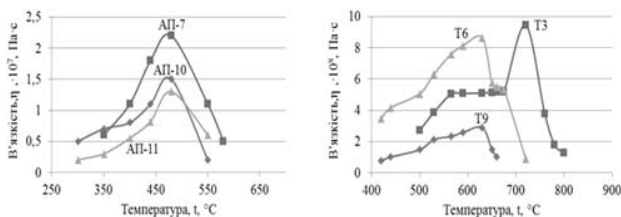


Рис. 1. Температурна залежність в'язкості для дослідних стекел серії Т та АП

Як видно з рис. 1 особливістю дослідних стекел серії Т та АП є аномальне зростання в'язкості в інтервалі температур 420–720°C та 300–480°C відповідно. Даний факт згідно з даними Павлушкіна Н.М. [5] пояснюється тимчасовим

порушенням залежності розрідження системи при зростанні температури для стекел, які кристалізуються. Це пов'язано з утворенням зародків та зростанням кристалічної фази. В інтервалі температур 630–800°C та 480–580°C (рис. 1) для дослідних стекел серії Т та АП відповідно спостерігається характерна для стекел залежність в'язкості від температури (зниження в'язкості при збільшенні температури).

Для всіх дослідних стекел серії АП крива температурної залежності в'язкості знаходиться в інтервалі температур 300–580°C, що обумовлено близькістю значень показнику структурної міцності скла f_{Si} та практично однаковим співвідношенням фазоутворюючих компонентів в межах CaO:P₂O₅=2,6–3,0.

На відміну від стекел серії АП крива температурної залежності в'язкості для дослідних стекел серії Т лежить в інтервалі більш високих температур 420–800°C, що пов'язано зі зниженням вмісту оксидів лужних та лужноземельних металів у складі вихідних стекел.

Для стекел Т3 та Т6 з вмістом R₂O=10–15 мас.% при термообробленні спостерігається підвищення в'язкості при температурі початку розм'якшення T_f, яка за даними ДТА складає близько 720°C та 680°C відповідно (рис. 2). Найвищими значеннями в'язкості серед дослідних стекел серії Т характеризується скло Т3 зі значенням $f_{Si}=0,280$. Для зразка Т6 у порівнянні з Т3 спостерігається менш інтенсивний стрибок значень в'язкості, що пов'язано зі зниженням кристалізаційної здатності скла Т6 за рахунок зниження співвідношення CaO:P₂O₅ до 1,5 навіть при збереженні однакового значення f_{Si} . Результатом значної кількості флуктуацій складу та підвищення в'язкості до (8,46–9,64)·10⁸ Па·с (рис. 1) при термообробленні є формування тонкодисперсної склокристалічної структури стекел Т6 та Т3 з вмістом ГАП у кількості 26–33 об.% відповідно та розміром кристалів 1–3 мкм, що підтверджується даними рентгенофазового та петрографічного аналізів.

Для скла Т9 з вмістом SiO₂=50 мас.% та R₂O=10 мас.% при термообробленні спостерігаються найнижчі значення в'язкості (рис. 1), що обумовлено, головним чином, введенням MgO до складу даного скла [5]. Однак, наближення співвідношення CaO:P₂O₅=2 у складі скла Т9 до стехіометричного для ГАП призводить до інтенсивного виділення кристалів навіть при незначному вмісті флуктуацій складу вихідного скла. Інтенсивне зростання кристалічної фази та відносне зниження в'язкості при термообробленні дозволяє сформувати об'ємно закристилизовану структуру з вмістом ГАП у кількості до 50 об.% та розміром кристалів 3–5 мкм за даними петрографічного аналізу. Зростання крист-

талів, характерне для даного зразка, може призвести до зниження показників міцності за рахунок полегшення розвитку тріщин по межах кристалів [6].

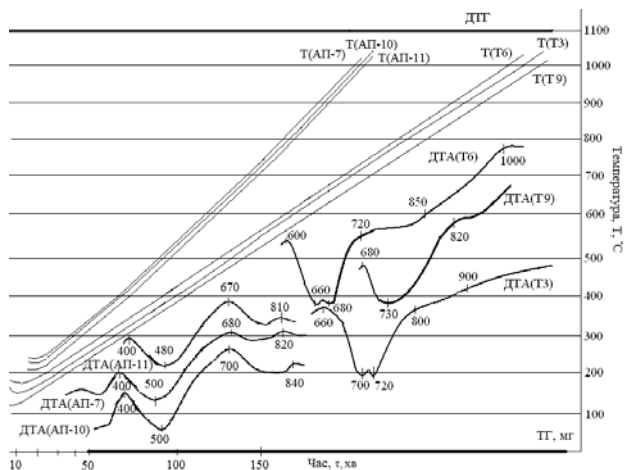


Рис. 2. Термограми дослідних стекел серії Т та АП: ТГ – термогравіметрична крива (зміна маси зразка при нагріванні); ДТГ – крива швидкості зміни маси зразка при нагріванні; ДТА – диференційно-термічна крива (зміна ентальпії зразка при нагріванні або охолодженні)

Результати ДТА (рис. 2) свідчать про наявність більш стрімких піків для стекел серії Т у порівнянні зі стеклами серії АП, що дозволяє сформувати тонкодисперсну структуру склокристалічних покриттів в умовах термооброблення.

Результати вивчення температурної залежності в'язкості для дослідних стекел серії АП свідчать про зсування аномального інтервалу у бік більш низьких температур 300–480°C при порівнянні зі стеклами серії Т (рис. 1). Це пов'язано з формуванням низьков'язкого каркаса вихідних стекел серії АП внаслідок вмісту значної кількості $R_2O=20$ мас.% та вмісту B_2O_3 у кількості 5–7 мас.%. Як результат знижується в'язкість розплаву та полегшуються дифузійні процеси, що сприяє формуванню кристалів при менших температурах.

При аналізі графіків температурної залежності в'язкості (рис. 1) виявлено, що найвищий показник в'язкості серед дослідних стекел серії АП притаманний склу АП-7, що більшою мірою визначається підвищенням кристалізаційної здатності скла після варки з наявністю ГАП та фторапатиту (ФАП) у кількості 25 об.% з розміром кристалів 1–3 мкм. Введення оксиду цинку в кількості 1 мас.% до складу скла АП-11 призводить до інтенсивного зниження значень показника в'язкості до 10^7 Па·с. Отже, значення в'язкості на етапі зародкоутворення та зростання кристалічних фаз в межах 10^7 Па·с (рис. 1)

дозволяють забезпечити формування тонкодисперсної структури покриттів на основі стекел серії АП, що узгоджується з даними авторів [7].

Для дослідження мікроструктурних змін при ситалізації скла обрано зразки стекел після варіння та зразки стекел, термооброблених при характеристичних температурах, обраних нижче, поблизу та вище T_f . Найбільш доцільно досліджувати область температур вище та нижче T_f на 50–150°C [5]. Вибір цих температур був зроблений відповідно до систематизації відомих уявлень Філіповича В.Н. та Варшала Б.Г. про послідовність стадій формування структури стекел в процесі направленої кристалізації [3,6]. Для дослідження обирають ділянки стекел вільні від кристалізації [3].

Вихідне скло Т3 за даними просвічуючої електронної мікроскопії являє собою багатофазну систему, яка утворена з маточного скла та чисельних замкнутих краплеподібних утворень розміром $\approx 0,01$ мкм, які сполучені між собою у лабіринти (рис. 3,а). На поверхні скла також спостерігаються поодинокі сферичні неоднорідності як випуклої так і увігнутої форми розміром 0,5–1,0 мкм. Дана мікроліквіційна структура при термообробленні зразка даного скла при характеристичній температурі 660°C (рис. 2) змінює свій характер з утворенням двокаркасної структури, яка проявляється у злитті сферичних нанонеоднорідностей в окремі взаємопроникні фази розміром 0,5–1,0 мкм (рис. 3,б) при наблизненні відносного об'єму кожної з фаз до 50 об.%. Така диференціація структури є характерною для ліквіації за спінодальним механізмом [3]. Протікання фазового розподілення в області температур 700–720°C (рис. 2) та безперервне зростання фази в даному інтервалі при наблизненні співвідношення $CaO:P_2O_5=2$ до стехіометричного для ГАП ($CaO:P_2O_5=1,67$) позначається на підвищенні значень в'язкості до $9,5 \cdot 10^8$ Па·с (рис. 1). Подальше термооброблення скла Т3 при температурі 730°C (рис. 3,в) призводить до появи новоутворень, які є потенційними нуклеаторами утворення кристалів ГАП. При подальшому термообробленні скла при 840°C спостерігається зміна структури на більш дрібну (рис. 3,г) та досягнення рівноваги за складом крапель від їх периферії до центру, що проявляється за даними авторів [3] у поступовій зміні форм крапель з випуклих на пласкі.

Отже, для скла Т3 характерним є формування структури наявності ліквіційної структури при температурі 660°C та флукуаційної структури при 730°C на початкових етапах зародкоутворення в умовах підвищених значень в'язкості 10^8 Па·с. Термооброблення даного скла при температурі 930°C дозволяє одержати склокристалічне покриття з наявністю кристалів ГАП роз-

міром 1–3 мкм у кількості близько 33 об.% (3 об.% з розміром ~3 мкм, 30 об.% з розміром ~1 мкм).

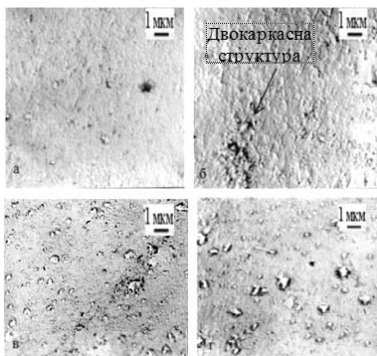


Рис. 3. ПЕМ-мікрофотографії структури дослідного скла Т3: а – зразок скла після варіння; б, в, г – зразки скла, термооброблених при 660°C, 730°C та 840°C відповідно

Електронно-мікроскопічні дослідження вихідного скла АП-10 свідчать про рівномірний характер розподілу у маточному склі чисельних овальних часток розміром 0,5–1,0 мкм (рис. 4,а), зокрема спостерігається невелика кількість сферичних часток розміром від 0,02 до 0,2 мкм, які можливо є нуклеаторами фосфатів кальцію.

Формування ліквіаційної структури при охолодженні даного скла після варіння призводить до виникнення чисельної кількості флуктуацій складу [2,8] та появи новоутворень вже при першій характеристичній температурі 450°C (нижче T_g), як етапу зародкоутворення (рис. 4,б).

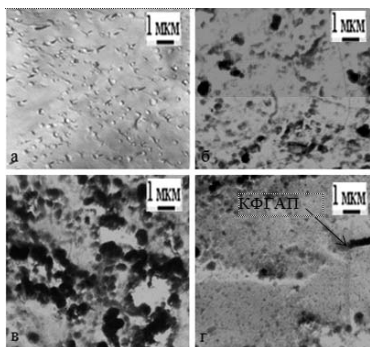


Рис. 4. ПЕМ-мікрофотографії структури дослідного скла АП-10: а – зразок скла після варіння; б, в, г – зразки скла, термооброблених при 450°C, 500°C та 700°C відповідно

Новоутворення скла АП-10 мають більші розміри ніж у склі Т3, що пояснюється сприятливими умовами для виникнення чисельної кількості флуктуацій складу, що в наступному призводить до появи значної кількості зародків та кристалів та наступного їх зростання в умовах малов'язкого каркаса вихідного скла [3,5].

При подальшому термообробленні даного скла при 500°C (рис. 2) спостерігається підвищення інтенсивності протікання процесу фазового розділення з утворенням чисельної кількості зародків кристалічної фази (рис. 4,в) при значеннях в'язкості до 10^7 Па·с (рис. 1) та як наслідок формування кристалів карбонатфторгидроксиапатиту (КФГАП) вже при температурі 700°C (рис. 4,г).

Термооброблення даного скла при температурі 820°C призводить до його об'ємної кристалізації з наявністю кристалів КФГАП розміром 1–3 мкм у кількості 40 об.% (5 об.% з розміром ~3 мкм, 35 об.% з розміром 1 мкм) за даними петрографічного аналізу.

Даний факт вказує на можливість одержання склокристалічних покриттів по титану на основі стекел серії АП вже при температурах 800–840°C, що дозволяє уникнути активного окиснення та утворення альфованого шару значної товщини на сплаві ОТ4-1.

В результаті здійснених досліджень встановлено можливість одержання склокристалічного покриття Т3 на титановому сплаві ВТ5 та покриття АП-10 на сплаві ОТ4-1 та перспективність створення на їх основі біоактивного імплантату ніжки кульшового суглобу та нижньої щелепи.

Висновки

Встановлено, що забезпечення об'ємно закристалізованої структури для кальцієсилікофосфатних стекел в умовах термооброблення реалізується за рахунок протікання в них зародкоутворення в умовах в'язкості в межах 10^7 – 10^8 Па·с. Формування флуктуацій шляхом метастабільної ліквіації за спінодальним механізмом дозволяє одержати тонкодисперсну структуру з розміром кристалів фосфатів кальцію 1–3 мкм, що є необхідною умовою забезпечення високоміцного каркаса стекел. Отримані дані можуть бути використані при розробці біоактивних стекел і покриттів на їх основі для заповнення кісткових дефектів у щелепно-лицевій хірургії та ортопедії.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Карлов А.В., Шахов В.П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. – Томск: STT, 2001. – 480 с.
2. Саввова О.В., Брагина Л.Л., Бабич Е.В. Наноструктурные кальцийсилкофосфатные стеклокристаллические материалы медицинского назначения // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2010. – Т.8. – № 4. – С.903-910.
3. Варшал Б.Г. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. – Л.: Наука, 1991. – 275 с.

4. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1970. – 509 с.

5. Химическая технология стекла и ситаллов / под ред. Н.М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.

6. Торопов Н.А., Порай-Кошиц Е.А. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. – М.: Наука, 1965. – 260 с.

7. Стеклокристаллические покрытия по керамике: монография / Лисачук Г.В., Рыщенко М.И., Белостоцкая Л.А. и др.; под ред. Г.В. Лисачука. – Х: НТУ «ХПИ», 2008. – 480 с.

8. Суздальев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.

Надійшла до редакції 27.11.2014

RELATIONSHIP BETWEEN VISCOSITY AND STRUCTURE FORMATION OF CALCIUM SILICOPHOSPHATE GLASSES UNDER HEAT TREATMENT

O.V. Savvova, G.N. Shadrina

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkov, Ukraine

In this paper, we study the relationship between viscosity and structure formation of calcium silicophosphate glasses during heat treatment, this correlation being crucial in the development of bioactive high-strength glasses and coatings based on them. The features of the crystallization of segregating calcium silicophosphate glasses in the course of crystallization process have been reviewed. There is an increase in the number of the composition fluctuations of the glasses with a content of $R_2O = 20\%$ (mas.) compared to the glasses containing 10% (mas.) R_2O . An increase in the glasses viscosity in the temperature range of T_g to T_f is associated with the formation of the composition fluctuations and nucleators which act as nucleating agents for calcium phosphates. According to our findings, the metastable segregation at the initial stages of nucleation in glasses in a high viscosity range of 10^7 to 10^8 Pa·s promotes obtaining glass-ceramic coatings with fine volume crystallization; this feature is an essential condition for high mechanical properties of the final product. The data obtained can be used for the development of bioactive glasses and coatings on titanium to fill bone defects at the loaded areas, particularly in oral and maxillofacial surgery and hip replacement.

Keywords: calcium silicophosphate glasses; viscosity; crystallization; metastable phase segregation.

REFERENCES

1. Karlov A.V., Shahov V.P., *Sistemy vneshnei fiksatsii i regul'atornye mekhanizmy optimalnoi biomekhaniki* [External fixation systems and regulatory mechanisms of optimal biomechanics]. STT, Tomsk, 2001. 480 p. (in Russian).

2. Savvova O.V., Bragina L.L., Babich E. V. Nanostrukturnye kaltsiisilikofosfatnye steklokristallicheskie materialy meditsinskogo naznacheniia. *Nanosistemy, Nanomaterialy, Nanotekhnologii*, 2010, vol. 8, no. 4, pp. 903-910. (in Russian).

3. Varshal B.G., *Dvukhfaznye stekla: struktura, svoystva, primeneniye* [Biphase glasses: structure, properties and application]. Nauka, Leningrad, 1991. 275 p. (in Russian).

4. Pavlushkin N.M. Sentjurin G.G., Hodakovskaja R.J., *Praktikum po tehnologii stekla i sitallov* [Workshop on technology of glasses and glass ceramics]. Izdatel'stvo literatury po stroitel'stvu, Moscow, 1970. 509 p. (in Russian).

5. Pavlushkin N.M., *Khimicheskie tekhnologii stekla i sitallov* [Chemical technology of glass and glass ceramics]. Stroizdat, Moscow, 1983. 432 p. (in Russian).

6. Toropov N.A., Poraj-Koshic E.A., *Strukturnye prevrashcheniya v steklah pri povyshennykh temperaturakh* [Structural transformations in glasses at elevated temperatures]. Nauka, Moscow-Leningrad, 1965. 260 p. (in Russian).

7. Lisachuk G.V., Ryshhenko M.I., Belostotskaja L.A., *Steklokristallicheskie pokrytiya po keramike: monografiya* [Glass-ceramic coatings]. NTU «KhPI», Kharkov, 2008. 480 p. (in Russian).

8. Suzdalev I.P., *Nanotekhnologiya. Fiziko-khimiia nanoklastеров, nanostruktur i nanomaterialov* [Nanotechnology. Physical chemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials]. KomKniga, Moscow, 2006. 592 p. (in Russian).