

Н. В. Бошицька*

**ФІЗИКО-ХІМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ ТА ОСОБЛИВОСТІ
МІЖФАЗНОЇ ВЗАЄМОДІЇ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ
ПОРОШКІВ ТУГОПЛАВКИХ НІТРИДІВ З БІОЛОГІЧНИМИ
СЕРЕДОВИЩАМИ ОРГАНІЗМУ**

Досліджено процеси змочування матеріалів на основі крупнодисперсних (кр) та плазмохімічних (пхс) порошоків нітридів кремнію, алюмінію та титану дистильованою водою, фізіологічним розчином та плазмою крові людини. Доведено, що менші значення кінцевих крайових кутів змочування в системах з фізіологічним розчином та плазмою крові пов'язано з меншим значенням поверхневого натягу для цих середовищ порівняно з водою, що зумовлено наявністю в їх складі активних білкових сполук та солей. Встановлено ряд активності зразків тугоплавких нітридів по зменшенню значень кінцевого крайового кута змочування: $\text{Si}_3\text{N}_4_{\text{кр}} - \text{TiN}_{\text{кр}} - \text{AlN}_{\text{кр}} - \text{Si}_3\text{N}_4_{\text{пхс}} - \text{AlN}_{\text{пхс}} - \text{TiN}_{\text{пхс}}$. Проведено дослідження впливу дисперсності, структури та характеру хімічного зв'язку порошоків нітридів кремнію та алюмінію на особливості їх взаємодії з неорганічними та біологічними середовищами організму людини. Показано, що ковалентний характер зв'язку в порошках α - і β -нітриду кремнію зумовлює його стабільність у кислих та нейтральних середовищах. Взаємодія порошоків нітриду алюмінію з біологічними середовищами проходить згідно з іонно-адсорбційним механізмом. При цьому певна частка іонного зв'язку в молекулах нітриду алюмінію, тобто ковалентно-іонний характер хімічного зв'язку, зменшує стабільність нанопорошків AlN у біологічних та неорганічних середовищах порівняно з порошками Si_3N_4 . Фазовий склад нанопорошків обох нітридів після взаємодії з плазмою крові людини залишається без змін, що пояснюється наявністю білків, які утворюють захисні шари на поверхні наночастинок порошку та чинять інгібіруючий вплив на реакції гідратування.

Ключові слова: нітриди, нанопорошки, плазма крові, взаємодія.

Вступ

На сьогодні керамічні матеріали на основі нітридів кремнію та алюмінію знаходять широке і різноманітне застосування у сучасній техніці в якості конструкційних, жароміцних, вогнетривких та корозійно зносостійких матеріалів, що мають високий рівень фізико-механічних, міцнісних та фізико-хімічних властивостей. Композиційні керамічні матеріали, особливо нанодисперсні, широко використовуються як готові вироби, так і у вигляді покриттів. Потреба у таких матеріалах та виготовлених з них медичних виробів зростає з кожним роком особливо у індустріально розвинених країнах [1].

Матеріали на основі порошоків нітриду кремнію знаходять застосування у медичній практиці в якості інструментальних матеріалів, зокрема підшипників для стоматологічних наконечників, мікромоторів та ортопедичного термообладнання, а також матеріалів, що функціонують в організмі людини, наприклад як складові сполуки між органічною матрицею та неорганічним наповнювачем (в стоматології). Порошки

* Н. В. Бошицька — кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ.

нітриду алюмінію використовуються в медицині при створенні матеріалів для датчиків нагрівання та стерилізаторів. Аналіз наявних літературних даних свідчить про недостатню увагу більшості авторів до вивчення закономірностей впливу порошків нітридів на організм людини з урахуванням їх електронної та кристалічної структури, дисперсності частинок, вмісту та складу домішок. Водночас, практично відсутні дані про початкові стадії взаємодії порошків з біологічними середовищами, що, в свою чергу, не дозволяє достовірно дослідити механізми трансформації порошків в організмі людини.

Матеріали та методи досліджень

Вибір порошків тугоплавких нітридів як об'єктів для дослідження фізико-хімічних та біологічних властивостей зумовлено можливістю їх використання у імплантаційних матеріалах в якості зміцнювальних добавок до кальційфосфатної основи (гідроксиапатиту) з метою підвищення механічних характеристик. При цьому складові тугоплавких нітридів не повинні перешкоджати процесам міжфазної взаємодії та змочуванню кров'ю та тканинною рідиною композиційного імплантаційного матеріалу в цілому.

У зв'язку з цим автором досліджено процеси змочування матеріалів на основі порошків нітридів кремнію, алюмінію та титану плазмою крові людини. Досліджено компактні зразки, виготовлені з порошків нітридів, що отримані азотуванням (крупнодисперсні, з розміром частинок в діапазоні 5—20 мкм) та синтезом в плазмі (нанодисперсні, розмір частинок ~20 нм).

Процеси міжфазної взаємодії на межі тверде тіло—рідина вивчали методом лежачої краплі [2]. В якості твердої фази використовували компактний зразок на основі досліджених порошків, а в якості рідкої — біологічні та неорганічні середовища.

В якості біологічних середовищ застосовували плазму крові людини, що складається на 90—91% з води та 9—10% сухого залишку, у якому на частку білків припадає 6,6—8,2%. В якості неорганічних середовищ вибрали: дистильовану воду (pH7,0); 0,01N розчин соляної кислоти у воді (pH2,0); водний розчин гідроксиду натрію (pH7,4). Значення кислотності (pH) неорганічних середовищ підбирали відповідно до значень кислотності шлункового соку та плазми крові.

Дослідження фазового складу порошків методом рентгенофазового аналізу проводили з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-2 у CuK_α -випромінюванні з нікелевим фільтром [3]. Питому поверхню порошків визначали за низькотемпературною адсорбцією азоту [4].

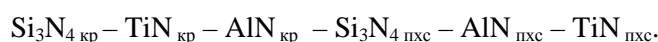
Порошки витримували у неорганічних та біологічних середовищах впродовж 100 год за температури $37 \pm 0,1$ °C у термостаті Геплера при постійному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки. Нерозчинний залишок відфільтровували на скляний фільтр № 4, промивали та сушили до постійних значень маси. Досліджували вихідні порошки Si_3N_4 та AlN, тверді залишки після взаємодії та фільтрати біологічних середовищ.

Вміст азоту в порошках та фільтраті визначали за стандартною методикою [5].

Результати досліджень та їх обговорення

Показано, що при змочуванні зазначених нітридів фізіологічним розчином відбувається розтікання рідкої фази по поверхні нітридів із значенням крайових кутів, близьких до 0° (табл. 1). При змочуванні зразків нітридів плазмою крові значення крайових кутів змочування при витримці 10 хв для плазмохімічних порошків складають $20\text{--}39^\circ$, для крупнодисперсних порошків — знаходяться в діапазоні $34\text{--}46^\circ$ (рис. 1). Значення кінцевих крайових кутів змочування після 10 хв для систем плазма крові—TiN плазмохімічний та крупнодисперсний складають 20 та 36° відповідно (табл. 1).

Менші значення кінцевих крайових кутів змочування в системах з фізіологічним розчином та плазмою крові пов'язано з меншими значеннями поверхневого натягу цих середовищ порівняно з водою, що є наслідком наявності в їх складі активних білкових сполук та солей. Встановлено ряд активності зразків тугоплавких нітридів по зменшенню значень кінцевого крайового кута змочування:



Т а б л и ц я 1. Крайові кути змочування і робота адгезії в системах нітрид—неорганічні та біологічні середовища

T a b l e 1. Wetting angles and work of adhesion in nitride—inorganic medium and nitride—biological medium systems

Зразок	Вода			Фізіологічний розчин			Плазма крові		
	t , хв	θ , град	W_a , МДж/м ²	t , хв	θ , град	W_a , МДж/м ²	t , хв	θ , град	W_a , МДж/м ²
TiN _{кр}	1	79	95	1	72	87	1	68	76
	5	58	122	5	48	112	5	44	95
	10	42	138	10	32	124	10	36	100
TiN _{пкс}	1	55	126	1	45	114	1	52	89
	5	38	142	5	28	126	5	39	99
	10	25	153	10	12	133	10	20	108
Si ₃ N ₄ _{кр}	1	79	95	1	75	83	1	67	76
	5	67	111	5	64	96	5	52	89
	10	58	122	10	39	119	10	46	94
Si ₃ N ₄ _{пкс}	1	64	115	1	54	106	1	58	85
	5	42	139	5	38	120	5	72	72
	10	39	143	10	24	128	10	39	99
AlN _{кр}	1	69	108	1	64	96	1	73	71
	5	50	132	5	39	119	5	47	97
	10	35	146	10	15	132	10	34	102
AlN _{пкс}	1	59	121	1	49	110	1	63	80
	5	43	141	5	33	123	5	39	99
	10	30	148	10	19	131	10	27	105

Примітка: кр, пкс — крупнодисперсні та плазмохімічні порошки.

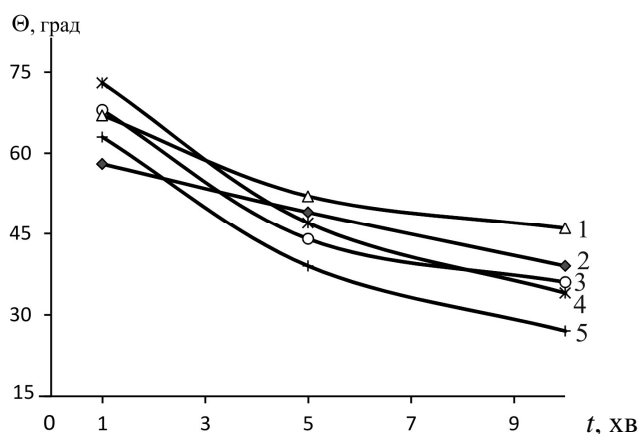


Рис. 1. Кінетика змочування зразків нітридів різної дисперсності: 1 — Si_3N_4 кр; 2 — Si_3N_4 пхс; 3 — TiN кр; 4 — AlN кр; 5 — AlN пхс

Fig. 1. Kinetics of wetting of nitride samples of different dispersity: 1 — Si_3N_4 c; 2 — Si_3N_4 pcs; 3 — TiN c; 4 — AlN c; 5 — AlN pcs

На основі експериментальних даних зроблено висновки, що всі вивчені нітриди змочуються плазмою крові, при цьому в системі нітрид—плазма крові високомолекулярні сполуки (білки, ферменти) не перешкоджають процесам змочування. Згідно з отриманими даними, найбільш сприятливими з точки зору біологічних властивостей для створення гідроксиапатитних композитів для імплантації з підвищеними фізико-механічними властивостями є порошки TiN та AlN , одержані синтезом в плазмі.

Проведено дослідження впливу дисперсності, структури та характеру хімічного зв'язку порошоків нітридів кремнію та алюмінію на особливості їх взаємодії з неорганічними та біологічними середовищами організму людини.

Як відомо [6], для неметалевих нітридів є характерним поєднання іонного та ковалентного типів хімічного зв'язку. Ізольований атом азоту має конфігурацію зовнішніх валентних електронів $2s^2 2p^3$. При взаємодії атомів азоту з атомами інших елементів вона перетворюється на енергетично стабільну конфігурацію за рахунок або набуття електронів (добудова до конфігурації $s^2 p^6$) або їх передачі з утворенням конфігурації типу атома гелію ($2s^2$). В іншому випадку можлива передача валентних електронів атома азоту партнеру не повністю, а лише одного p -електрона (з утворенням квазістійкої sp^3 -конфігурації). У цій моделі квазістабільні sp^3 -конфігурації пов'язані між собою спареними електронами.

Зі свого боку, кремній та алюміній належать до sp -елементів підгруп III-B та IV-B періодичної системи, у яких зростає вірогідність гібридизації sp -станів, а вірогідність передачі валентних електронів атомам азоту зменшується. При поєднанні з азотом вони утворюють енергетично стійкі гібридизовані sp^3 -стани, які відповідають за сильні ковалентні зв'язки та

визначають властивості, близькі до ознак алмазу: а саме високі температури розкладу, твердість та хімічну стійкість [6].

Нітрид кремнію існує у двох модифікаціях — α і β . Обидві ці структури побудовані з тетраедрів Si_3N_4 , в яких кожен атом кремнію оточений чотирма атомами азоту, а кожний атом азоту, в свою чергу, є спільним для трьох тетраедрів [7].

Нітрид кремнію, одержаний плазмохімічним синтезом і методом високотемпературного саморозповсюджуючого синтезу при температурі вище $2000\text{ }^\circ\text{C}$, є сумішшю α - і β -модифікацій. Вважається, що α - Si_3N_4 є метастабільною модифікацією, яка утворюється внаслідок взаємодії кремнію, що випаровується, з азотом (тобто у газовій фазі). β -модифікація стійка при всіх температурах і є результатом взаємодії азоту з конденсованим кремнієм на межі газ—тверде тіло, а нітрид кремнію формується шляхом дифузії азоту через шар утворюваного продукту взаємодії. При цьому α - Si_3N_4 може переходити у β - Si_3N_4 лише при перекристалізації через рідку фазу.

Результати дослідження свідчать про переважно ковалентний характер зв'язку в α - і β -нітридах кремнію. Тому припускається, що в Si_3N_4 атоми азоту мають тригональні гібридизовані sp^2 -зв'язки.

Нітрид алюмінію кристалізується у гексагональній гратці типу вюртциту [8]. Розрахунок енергетичного спектра валентних електронів нітриду алюмінію, проведений методом МО-ЛКАО (наближення сильного зв'язку) [8, 9], довів, що в AlN реалізується з найбільшим ступенем вірогідності sp^3 -гібридація атомних орбіталей валентних електронів атомів алюмінію та азоту з частковою поляризацією атомів і утворенням: на азоті — надлишку, а на металі — нестачі електронів. Це зумовлює певну частку іонного зв'язку в нітриді алюмінію й дозволяє зробити висновок про ковалентно-іонний характер цього зв'язку.

Проведено дослідження стабільності в біологічних та неорганічних середовищах порошків тугоплавких нітридів Si_3N_4 і AlN , які одержані азотуванням та синтезом в плазмі. Хімічний склад і технологічні характеристики порошків представлено у табл. 2.

Показано, що нанодисперсний порошок Si_3N_4 найбільш інтенсивно взаємодіє з фізіологічним розчином і плазмою крові, тоді як у неорганічних середовищах він достатньо стійкий. Порошок крупнодисперсного нітриду кремнію стійкий у біологічних середовищах, а з неорганічними середовищами $0,01\text{N HCl}$ та NaOH ($\text{pH}7,4$) він не взаємодіє взагалі; ступінь перетворення порошку складає 0% (рис. 2).

Згідно з одержаними експериментальними даними, ступінь перетворення нанопорошку Si_3N_4 після взаємодії з розчином Рінгера—Локка складає $86,5\%$. Взаємодія нанопорошку нітриду кремнію з дистильованою водою проходить менш інтенсивно: ступінь перетворення $16,9\%$ (рис. 2).

Встановлено, що ступінь перетворення нанопорошку Si_3N_4 після взаємодії у системі нанопорошок—модельний розчин шлункового соку складає $13,7\%$ (рис. 2). Дані рентгенофазового аналізу свідчать про те, що співвідношення α - і β -фаз у зразку практично не змінилося порівняно з вихідним. Основні дифракційні лінії α - і β - Si_3N_4 відповідають стандартним і після взаємодії стають більш чіткими (рис. 3, б).

Т а б л и ц я 2. Хімічний і фазовий склад та дисперсність вихідних порошків нітридів кремнію та алюмінію

T a b l e 2. Chemical composition, phase composition, and dispersity of initial silicon nitride and aluminum nitride powders

Порошок	Метод синтезу	Хімічний склад вихідного порошку, % (мас.)					Фазовий склад порошку, %	$S_{уд}$, м ² /г	Середній розмір частинок, мкм
		N	Si _{св}	O	C	Fe			
Si ₃ N ₄	Азотування кремнію	38,5	0,4	0,7	0,2	0,7	α-Si ₃ N ₄ -78	4,3	до 5
Si ₃ N ₄	Синтез у плазмі	38,6	0,4	0,6	0,1	0,1	α-Si ₃ N ₄ -50	42,0	до 0,02 (20 нм)
AlN	Відновлення Al ₂ O ₃ , азотування	30,8	—	1,5	0,5	0,2	AlN	2,7	20
AlN	Синтез у плазмі	26,5	—	2,8	0,1	0,1	AlN, сліди Al _x N _y O _z	37,0	0,01—0,02 (10—20 нм)

Показано, що ступінь перетворення нанопорошку Si₃N₄ після взаємодії з 0,01N розчином HCl, який має значення рН, відповідні до рН шлункового соку, складає 7,8%.

У системі нанопорошок Si₃N₄—плазма крові вміст азоту в твердому залишку складає 12,5 ± 0,18% (мас.) порівняно з вихідним — 38,6% (мас.); ступінь перетворення дорівнює 67,6%. На дифрактограмах нанопорошку Si₃N₄ спостерігається розмитість дифракційних ліній, інтенсивності яких виявилися приблизно в 4 рази нижче за стандартні. При цьому фазовий склад порошку після взаємодії з плазмою крові залишається стабільним та складається з фаз α- та β-Si₃N₄. Після взаємодії нанопорошку з контрольним слабколужним середовищем (рН7,4) кількість азоту складає 33,6% (мас.), а ступінь перетворення при цьому дорівнює 11,5% (рис. 2).

Можна припустити, що при взаємодії порошків Si₃N₄ з неорганічними середовищами азот в основному виділяється у молекулярній формі, а кремній залишається у нерозчинному твердому залишку у вигляді гелю кремнієвої кислоти H₂SiO₃. Двовалентні іони Ca²⁺, що містяться в плазмі крові людини, де входять до складу кластерів білкових ферментів, чинять каталітичний вплив на реакції взаємодії, чим і можна пояснити інтенсивне розчинення порошків у плазмі крові. Каталітично активні двовалентні іони Ca²⁺ наявні у фізіологічному розчині Рінгера-Локка, у зв'язку з чим стійкість порошків нітриду кремнію в ньому суттєво менша порівняно з іншими середовищами. Стабільність порошків нітридів як у біологічних, так і в неорганічних середовищах знижується одночасно зі зменшенням розміру частинок.

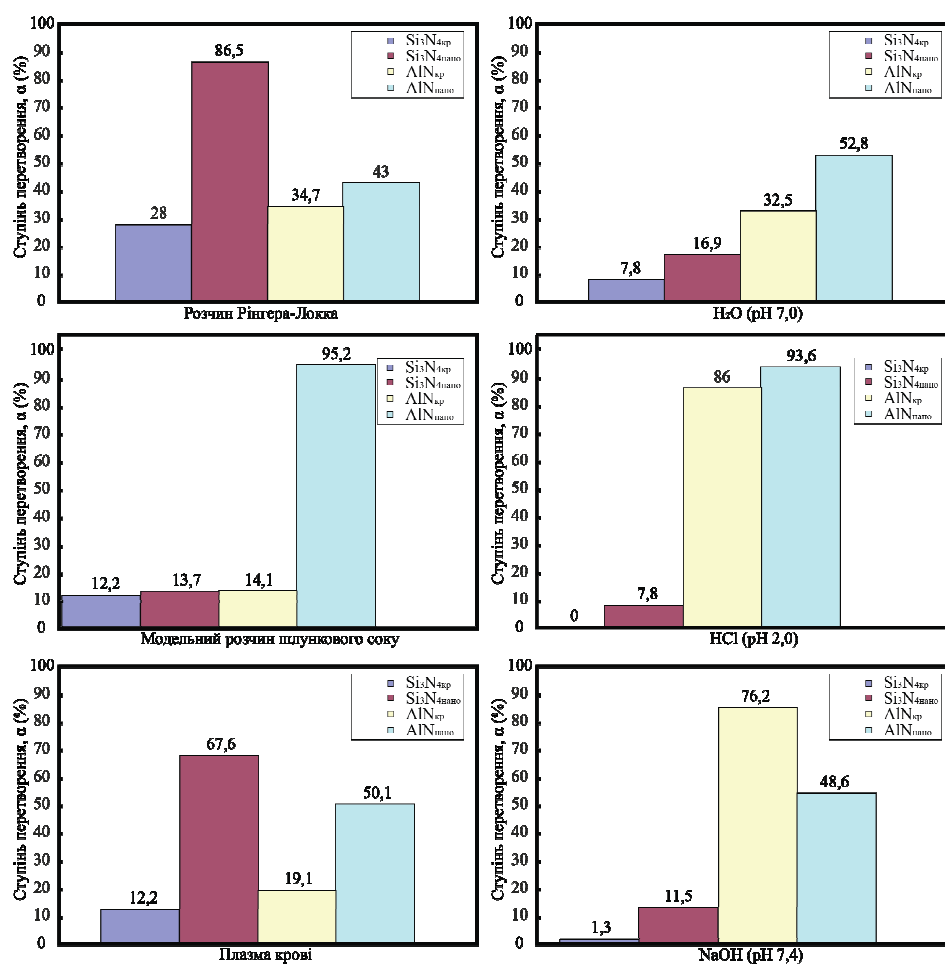


Рис. 2. Ступінь перетворення порошоків Si_3N_4 та AlN різної дисперсності після взаємодії з неорганічними та біологічними середовищами: нейтральними (вода дистильована, фізіологічний розчин Рінгера—Локка), кислотами (модельний розчин шлункового соку, HCl (pH2,0)), лужними (плазма крові, NaOH (pH7,4))

Fig. 2. Degree of transformation of Si_3N_4 and AlN powders of different dispersity after interaction with inorganic and biological media: neutral (distilled water and Ringer—Locke’s physiological solution), acid (model gastric juice solution and HCl (pH2,0)), and alkali media (blood plasma and NaOH (pH7,4))

При взаємодії нанопорошку AlN з водою відбувається розкладання нітриду алюмінію зі зменшенням кількості азоту в твердому залишку до 12,0% (мас.) в порівнянні з вихідним порошком, що містить 30,8% (мас.). Ступінь перетворення дослідженого порошку складає 52,8%. При взаємодії нанопорошку AlN з фізіологічним розчином Рінгера—Локка (pH7,0) спостерігається менш активний розклад AlN; кількість азоту в твердому залишку становить 15,1% (мас.), а ступінь перетворення дорівнює 43%.

Рис. 3. Дифрактограми нанопорошку Si_3N_4 : *a* — вихідного; *б* — після взаємодії з модельним розчином шлункового соку; *в* — після взаємодії з плазмою крові

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Si_3N_4 nanopowder: *a* — in the initial state; *б* — after interaction with model gastric juice solution; *в* — after interaction with blood plasma

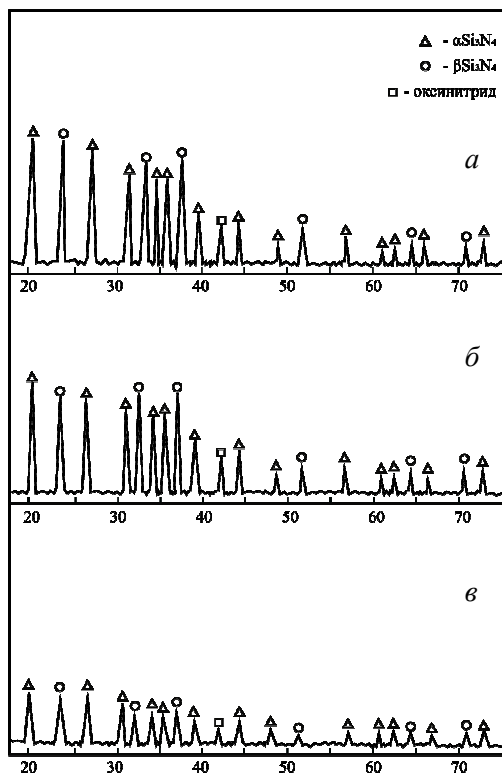
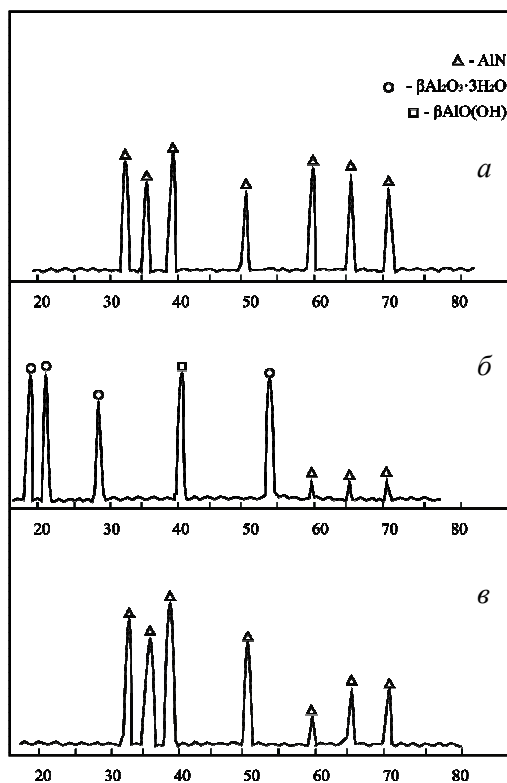


Рис. 4. Дифрактограми нанопорошку AlN : *a* — вихідного; *б* — після взаємодії з фізіологічним розчином; *в* — після взаємодії з плазмою крові

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of AlN nanopowder: *a* — in the initial state; *б* — after interaction with physiological solution; *в* — after interaction with blood plasma



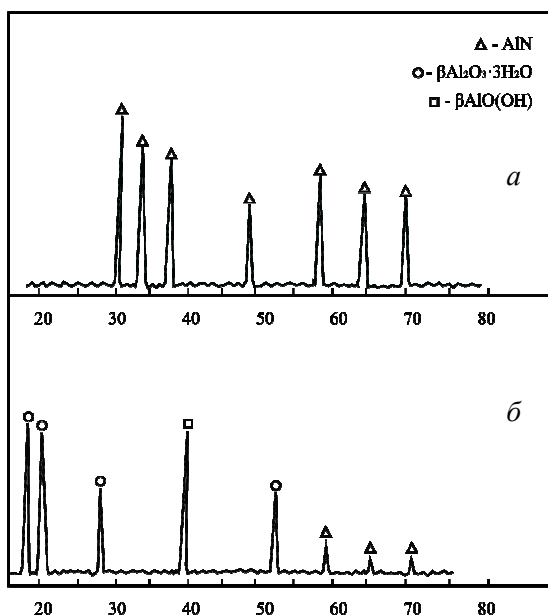


Рис. 5. Дифрактограма крупнодисперсного порошку AlN: *a* — вихідного; *б* — після взаємодії зі шлунковим соком

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of coarse AlN powder: *a* — in the initial state; *b* — after interaction with gastric juice

Згідно з даними рентгенофазового аналізу твердого залишку нанопорошку, інтенсивність дифракційних ліній порошку AlN приблизно втричі нижча в порівнянні з вихідним, на дифрактограмах спостерігається наявність ліній кристалогідрату $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4, *б*).

В результаті взаємодії нанопорошку нітриду алюмінію з плазмою крові кількість азоту в зразках, за даними хімічного аналізу, зменшується до 13,2% (мас.), а ступінь перетворення складає 50,1%. Інтенсивність рентгеновських ліній AlN на дифрактограмах залишається при цьому без змін, а дифракційні максимуми стають чіткішими (рис. 4, *в*).

За допомогою якісної реакції з концентрованою HNO_3 (ксантопротеїнова реакція) встановлено, що в системі AlN—плазма крові проходять процеси взаємодії нанопорошку з амінокислотними залишками: $-\text{NH}_2$ та $-\text{COOH}$, які входять до складу радикалів амінокислот. Білкові молекули взаємодіють з іонами $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}^+$, що утворюються на поверхні частинок нанопорошку AlN при взаємодії з водними розчинами і, в свою чергу, утворюють щільні захисні шари на поверхні частинок, які чинять інгібуючий вплив на реакції подальшого гідрування нанопорошку AlN.

Взаємодія нанодисперсного порошку нітриду алюмінію з питомою поверхнею $37 \text{ м}^2/\text{г}$ із модельним розчином шлункового соку відбувається інтенсивно, кількість азоту в твердому залишку зменшується до 1,27% (мас.) порівняно з 26,5% (мас.) у вихідному порошку. В системі нанопорошок AlN—шлунковий сік за рахунок нанодисперсності порошку відбуваються реакції як гідрування:



так і взаємодії з розведеною соляною кислотою, яка міститься в шлунковому соці у вільному стані:



що й підтверджується наявністю запаху аміаку під час експерименту.

На дифрактограмах твердого залишку нанопорошку AlN після взаємодії з модельним розчином шлункового соку лінії AlN сильно розмиті, а їх інтенсивність суттєво знижується порівняно з лініями вихідного порошку. Крім того, на дифрактограмах є наявними лінії β -Al₂O₃·3H₂O, що свідчить про утворення баєритної фази (рис. 5).

Висновки

Таким чином, в неорганічних та біологічних середовищах процеси взаємодії порошоків нітридів кремнію та алюмінію проходять за різними механізмами. Стабільність крупнодисперсних порошоків Si₃N₄ і AlN у неорганічних та біологічних середовищах вище, ніж у нанопорошків. При цьому нанопорошки нітриду кремнію менш стійкі в плазмі крові та розчині Рінгера—Локка порівняно з порошками нітриду алюмінію, що можна пояснити наявністю каталітично-активних двовалентних іонів Ca²⁺ у цих середовищах. Ковалентний характер зв'язку в порошках α - і β -нітридах кремнію зумовлює його стабільність у кислих та нейтральних середовищах.

Взаємодія порошоків нітриду алюмінію з біологічними середовищами проходить згідно з іонно-адсорбційним механізмом. При цьому певна частка іонного зв'язку в молекулах нітриду алюмінію, тобто ковалентно-іонний характер хімічного зв'язку, зменшує стабільність нанопорошків AlN у біологічних та неорганічних середовищах порівняно з порошками Si₃N₄.

Фазовий склад нанопорошків обох нітридів після взаємодії з плазмою крові людини залишається без змін, що зумовлено наявністю білків, які утворюють захисні шари на поверхні наночастинок порошку та чинять інгібіруючий вплив на реакції гідрування.

Таким чином, визначальними чинниками фізико-хімічної стабільності порошоків нітридів кремнію та алюмінію у неорганічних та біологічних середовищах є дисперсність частинок, природа хімічного зв'язку в молекулах порошоків та хімічний склад взаємодіючих середовищ.

РЕЗЮМЕ. Исследованы процессы смачивания материалов на основе крупнодисперсных (кр) и плазмохимических (пхс) порошков нитридов кремния, алюминия и титана дистиллированной водой, физиологическим раствором и плазмой крови человека. Показано, что меньшие значения конечных краевых углов смачивания в системах с физиологическим раствором и плазмой крови связаны с меньшими значениями поверхностного натяжения этих сред по сравнению с водой, что обусловлено наличием в их составе активных белковых соединений и солей. Установлен ряд активности образцов тугоплавких нитридов по уменьшению значений конечного краевого угла смачивания: Si₃N₄_{кр} – TiN_{кр} – AlN_{кр} – Si₃N₄_{пхс} – AlN_{пхс} – TiN_{пхс}. Проведено исследование влияния дисперсности, структуры и характера химической связи порошков нитридов кремния и алюминия на особенности их взаимодействия с неорганическими и биологическими средами организма. Показано, что ковалентный характер связи в порошках α - и β -нитрида кремния приводит к его стабильности в кислых и нейтральных средах.

Взаимодействие порошков нитрида алюминия с биологическими средами проходит в соответствии с ионно-адсорбционным механизмом. При этом определенная доля ионной связи в молекулах нитрида алюминия, то есть ковалентно-ионный характер химической связи, уменьшает стабильность нанопорошков AlN в биологических и неорганических средах по сравнению с порошками Si₃N₄. Фазовый состав нанопорошков обоих нитридов после взаимодействия с плазмой крови человека остается без изменений, что обусловлено наличием белков, образующих защитные слои на поверхности наночастиц порошка и оказывающих ингибирующее влияние на реакции гидрирования.

Ключевые слова: нитриды, нанопорошки, плазма крови, взаимодействие.

1. *Hench Larry L.* Bioceramics // J. Amer. Ceram. Soc. — 1998. — **81**, No. 7. — P. 1705—1728.
2. *Директор Б.* Усовершенствованный метод лежащей капли для определения поверхностного натяжения жидкостей / Б. Директор, В. Зайченко, И. Майков // Теплофизика высоких температур. — 2010. — **48**, № 2. — С. 193—197.
3. *Васильев Е. К.* Качественный рентгеновский анализ / Е. К. Васильев, М. С. Нахмансон. — Новосибирск: Наука, 1986. — 196 с.
4. *Брунауэр С.* Адсорбция газов и паров. Т. 1. — М.: ИЛ, 1948. — 783 с.
5. *ГОСТ 14339.4-82.* Вольфрам. Методы определения азота, кислорода, водорода. Методы анализа. — Введ. в действие с 1984 г. — 10 с.
6. *Самсонов Г. В.* Неметаллические нитриды. — М.: Metallurgy, 1969. — С. 9—25.
7. *Андреевский Р. А.* Нитрид кремния и материалы на его основе / Р. А. Андреевский, И. И. Спивак. — М.: Metallurgy, 1984. — 136 с.
8. *Лютая М. Д.* О химических свойствах нитридов типа A^{III} и B^V / М. Д. Лютая, И. Г. Черныш, О. А. Френкель // Порошковая металлургия. — 1970. — № 6. — С. 86—92.
9. *Косолапова Т. Я.* Неметаллические тугоплавкие соединения / Т. Я. Косолапова, Т. В. Андреева, Т. С. Бартницкая. — М.: Metallurgy, 1985. — 224 с.

Надійшла 09.11.12

Boshytska N. V.

Physical and chemical stability and features of mizhfaznoy cooperation of materials is on the basis of powders of refractory nitridiv with the biological environments of organism

Wetting processes of materials based on silicon nitride, aluminum nitride, and titanium nitride coarse (C) powders and powders obtained by plasma chemical synthesis (PCS) with distilled water, physiological solution, and human blood plasma have been investigated. It has been proved that the smaller limiting wetting angles in systems with physiological solution and blood plasma are connected with smaller values of surface tension for these media as

compared with water, which is due to the presence of active protein compounds and salts in their composition. We have established the following sequence of activity of samples of refractory nitrides with respect to decreasing the limiting wetting angle: $\text{Si}_3\text{N}_4_c - \text{TiN}_c - \text{AlN}_c - \text{Si}_3\text{N}_4_{\text{pcs}} - \text{AlN}_{\text{pcs}} - \text{TiN}_{\text{pcs}}$. An investigation of the influence of the dispersity, structure, and character of the chemical bond in silicon nitride and aluminum nitride powders on the features of their interaction with inorganic and biological media of the human organism has been performed. It is shown that the predominantly covalent character of bond in α - and β -silicon nitride powders causes their stability in acid and neutral media. The interaction of aluminum nitride powders with the biological media proceeds by the ionic-adsorption mechanism. In this case, the fraction of the ionic bond in aluminum nitride molecules, i. e., the covalent-ionic character of the chemical bond, reduces the stability of AlN nanopowders in the biological and inorganic media as compared with that of Si_3N_4 powders. The phase compositions of the nanopowders of both nitrides after interaction with human blood plasma remain unchanged due to the presence of proteins, which form protective layers on the surface of powder nanoparticles and exert an inhibiting influence on hydrogenation reactions.

Keywords: *nitrides, nanopowders, blood plasma, interaction.*