



МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 621.762

Н.В. Бошицкая

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03680

СРАВНИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОРОШКОВ НИТРИДОВ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ В БИОЛОГИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Ключевые слова: нанопорошки нитридов кремния и алюминия, устойчивость, биологические и неорганические среды

Проведено моделирование взаимодействия наноразмерных и технических порошков Si_3N_4 и AlN с биологическими (плазма крови человека, модельный раствор желудочного сока, физиологический раствор Рингера–Локка) и неорганическими средами. Показано, что устойчивость порошков Si_3N_4 и AlN в биологических и неорганических средах уменьшается с уменьшением размера частиц. Порошки нитрида кремния неустойчивы в плазме крови и контрольной среде с рН 7,4, что связано с присутствием катионов $Ca(II)$, катализирующих реакции взаимодействия. Для порошка нитрида кремния можно предположить образование промежуточного кальцийсодержащего бионеорганического комплекса находящимся в плазме крови человека белком протеазой, которая выступает активным катализатором процессов связывания азота из порошка Si_3N_4 другими белками. Каталитически активные катионы $Ca(II)$ присутствуют и в физиологическом растворе Рингера–Локка, в связи с чем устойчивость порошка нитрида кремния в нем значительно меньше по сравнению с другими средами. Преимущественно ковалентный характер связи в α - и β -нитриде кремния оказывает определяющее влияние на механизм взаимодействия порошков Si_3N_4 с биологическими средами. Взаимодействие нанопорошков нитрида алюминия с биологическими средами протекает по ионно-адсорбционному механизму. Определенная доля ионной связи в молекулах нитрида алюминия, т. е. ковалентно-ионный характер химической связи, снижает устойчивость порошков AlN в биологических и неорганических средах по сравнению с порошками Si_3N_4 . Определяющими факторами устойчивости порошков нитридов кремния и алюминия в биологических и неорганических средах являются дисперсность частиц, природа химической связи в молекулах порошков и химический состав взаимодействующих сред.

В настоящее время керамические материалы на основе нитридов кремния и алюминия находят разнообразное применение в современной технике — как конструкционные, жаропрочные, коррозионно-стойкие, огнеупорные, износостойкие материалы, обладающие высо-

© Н.В. БОШИЦКАЯ, 2009

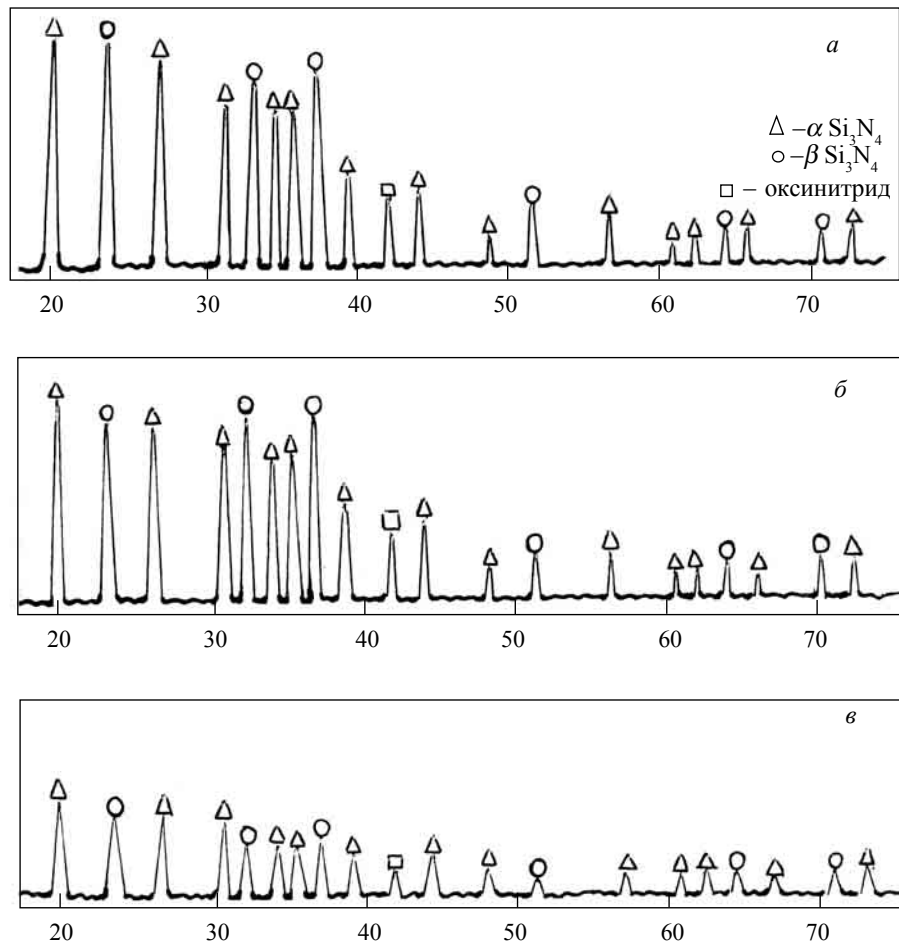


Рис. 1. Дифрактограммы нанопорошка Si_3N_4 : *а* — исходного, *б* — после взаимодействия с желудочным соком, *в* — после взаимодействия с плазмой крови

кими физико-механическими и физико-химическими характеристиками. Композиционные керамические материалы, особенно в ультрадисперсном и наносостоянии, широко используются как в виде готовых изделий, так и в виде покрытий. Потребность в них и ассортимент изделий из этих материалов возрастает с каждым годом во всех индустриально развитых странах.

В связи с возрастающим использованием керамических порошковых материалов и с учетом того, что экологичность производства так же, как и экологическое состояние окружающей среды, в значительной мере определяется токсичностью используемых в технологических процессах веществ,

возникают и новые проблемы, вызывающие необходимость исследовать влияние порошков тугоплавких соединений, в частности нитридов, на организм человека.

Анализ имеющихся литературных данных свидетельствует о недостаточном внимании большинства авторов к изучению закономерностей влияния на организм человека порошков нитридов с учетом их электронного строения, степени совершенства кристаллической структуры, дисперсности частиц, содержания примесей. Практически отсутствуют данные о начальных стадиях взаимодействия порошков с биологическими средами, что не позволяет дос-

товерно исследовать механизмы трансформации порошков в организме человека.

Целью данной работы являлось изучение влияния дисперсности, структуры и характера химической связи порошков нитридов кремния и алюминия, а также механизмов первичных адсорбционных процессов на особенности их взаимодействия с биологическими и неорганическими средами.

Для решения поставленных задач было проведено:

- моделирование взаимодействия порошков нитридов с биологическими средами организма — модельным раствором желудочного сока, плазмой крови и физиологическим раствором, а также с неорганическими средами — дистиллированной водой, растворами HCl, KOH, NaCl, характеризующимися такими же значениями pH;
- изучение влияния дисперсности частиц порошков нитридов на интенсивность их взаимодействия с биологическими и неорганическими средами;
- для нанопорошков Si_3N_4 , ALN — обоснование механизмов начальных стадий адсорбционных процессов относительно соответствующих коллоидных частиц при их взаимодействии с электролитом на основании данных по измерению значений электрокинетического ζ -потенциала.

Для неметаллических нитридов характерно сочетание ионного и ковалентного типов химической связи. Изолированный атом азота имеет конфигурацию внешних валентных электронов $2s^2 2p^3$. При соединении атомов азота с атомами других элементов она преобразуется в энергетически стабильную вследствие либо приобретения электронов (достройки до конфигурации $s^2 p^6$), либо передачи электронов партнеру по соединению с образованием конфигурации типа атома гелия ($2s^2$). Во втором случае возможна также не полная передача валентных электронов атома азота партнеру, а только одного p -электрона с образованием квазустойчивой sp^3 -конфигурации. В этой модели квазистабильные sp^3 -конфигурации связаны между собой спаренными электронами.

Кремний и алюминий относятся к sp -элементам подгрупп III-B и IV-B периодической системы, у которых возрастает вероятность гибридизации sp -состояний, при этом уменьшается вероятность передачи валентных электронов атомам азота. При соединении с азотом они образуют энергетически устойчивые гибридные sp^3 -состояния, ответственные за сильные ковалентные связи и определяющие свойства, близкие к свойствам алмаза — высокую температуру разложения, твердость, химическую устойчивость [1, 2].

Нитрид кремния существует в двух модификациях — α и β . Обе структуры построены из тетраэдров Si_3N_4 , в которых каждый атом кремния окружен четырьмя атомами азота, а каждый атом азота является общим для трех тетраэдров [3].

По оценке, проведенной в работе [4], средняя длина связи Si–N в α -модификации нитрида кремния равна 0,1738 нм, угол N–Si–N ($116^\circ 7'$) близок к тетраэдрическому. Атомы азота находятся под плоскостями кремния на расстояниях 0,007; 0,010; 0,016; 0,027 нм. Расположение p -орбиталей азота вокруг кремния одинаково для всех атомов азота как в α -, так и в β -модификации. В β - Si_3N_4 средняя длина связи — 0,1736 нм, угол N–Si–N составляет $116^\circ 25'$. Расположение p -орбиталей азота дает возможность предположить для β -модификации большую вероятность перекрывания $p \rightarrow d$ атомных орбиталей.

Принято считать, что α — низко-, а β — высокотемпературная модификация Si_3N_4 . Температура $\alpha \rightarrow \beta$ перехода составляет 1450°C . Однако имеются данные о том, что β - Si_3N_4 может существовать и при температурах ниже 1400°C . Нитрид кремния, полученный плазмохимическим синтезом и способом высокотемпературного самораспространяющегося синтеза при температуре выше 2000°C , представляет собой смесь α - и β -модификаций. Это дало основания считать, что образование α - или β -модификации не определяется только температурой. В настоящее время высказано мнение, что появление той или иной модификации связано с технологическими особенностями формирования структуры нитрида [4, 5].

Считается, что α - Si_3N_4 является метастабильной модификацией и образуется в результате взаимодействия испаряющегося кремния с азотом, т. е. в газовой фазе. β -модификация устойчива при всех температурах и образуется в результате взаимодействия азота с конденсированным кремнием, т. е. на границе «газ — твердое тело», и нитрид формируется путем диффузии азота через слой образующегося продукта взаимодействия. α - Si_3N_4 может переходить в β -форму только при перекристаллизации через жидкую фазу. Результаты ряда исследований позволяют прийти к выводу о преимущественно ковалентном характере связи в α - и β -нитриде кремния. Предполагается, что в Si_3N_4 атомы азота имеют тригональные гибридные sp^2 -связи.

AlN кристаллизуется в гексагональной решетке типа вюрцита [1]. Однако в некоторых работах [6] отмечено, что при спекании порошков плазмохимического нитрида алюминия в условиях, обеспечивающих диффузию кислорода в решетку, образуется многослойный сфалеритный AlN со структурой 165 R. Рентгенографическое исследование структуры AlN [7] показало, что она отличается от идеальной структуры вюрцита: во-первых, отношение c/a равно 1,600 вместо идеального 1,633; во-вторых, параметр c , определяющий расстояние Al-N вдоль тригональной оси, равен 0,385 вместо 0,375. Сжатие тетраэдра вдоль оси c

приводит к некоторому искажению правильного тетраэдрического расположения связей Al-N . Увеличение значения параметра c указывает на то, что центр электронной плотности в атоме не совпадает с центром тетраэдра, образованного его ближайшими соседями, при этом каждый атом смещен вдоль оси c к основанию тетраэдра на 0,05 Å.

Расчет энергетического спектра валентных электронов нитрида алюминия, проведенный методом МО ЛКАО (приближение сильной связи) [7], показал, что в AlN реализуется с наибольшей степенью вероятности sp^3 -гибридизация атомных орбиталей валентных электронов атомов алюминия и азота с частичной поляризацией атомов и образованием на азоте избытка, а на металле — недостатка электронов. Это обуславливает определенную долю ионной связи в нитриде алюминия и позволяет сделать заключение о ковалентно-ионном характере связи.

В качестве основных объектов исследования выбрали порошки тугоплавких нитридов Si_3N_4 и AlN различной дисперсности. Химический состав и технологические характеристики порошков представлены в табл. 1.

В качестве биологических сред использовали:

- физиологический раствор Рингера–Локка, приближающийся по своему составу (NaCl — 9; KCl — 0,42; CaCl_2 — 0,24; NaHCO_3 — 0,15; глюкоза — 1 г/л) к тка-

Таблица 1. Химический состав и технологические свойства исходных порошков

Нитрид	Метод получения	Химический состав, масс.%					Фазовый состав по данным РФА	Удельная* поверхность порошков, м ² /г	Средний размер частиц, мкм
		N	Si _{ев}	O	C	Fe			
Si_3N_4 технический	Азотирование кремния	38,5±0,1	0,4	0,7	0,2	0,7	α - Si_3N_4 78%	4,3	до 5
Si_3N_4 нанопорошок	Плазмохимический синтез	38,6±0,2	0,4	0,6	0,1	0,1	β - Si_3N_4 50%	42,0	до 0,02
AlN технический	Восстановление Al_2O_3 , азотирование	30,8±0,3	–	1,5	0,5	0,2	AlN	2,7	20
AlN нанопорошок	Плазмохимический синтез	26,5±0,2	–	2,8	0,1	0,1	AlN , следы $\text{Al}_x\text{N}_y\text{O}_z$	37,0	0,01–0,02

*удельную поверхность порошков определяли по низкотемпературной адсорбции азота [8]

Таблица 2. Содержание азота (масс.%) в твердых остатках порошков Si₃N₄ и AlN до и после взаимодействия с биологическими и неорганическими средами

Порошок	Содержание азота в твердых остатках Si ₃ N ₄ (масс. %)						
	Исходный	нейтральная среда		кислая среда		щелочная среда	
		раствор Рингера-Локка	H ₂ O (pH 7,0)	желудочный сок	HCl (pH 2,0)	плазма крови	NaOH (pH 7,4)
Si ₃ N ₄ технический	38,5±0,17	27,7±0,2	35,5±0,13	34,5±0,18	38,6±0,2	33,2±0,17	38,0±0,19
Si ₃ N ₄ нанопорошок	38,6±0,11	5,2±0,23	32,1±0,23	33,3±0,14	35,6±0,1	12,5±0,18	34,17±0,1
AlN технический	30,8±0,2	20,1±0,1	20,8±0,1	26,5±0,4	4,3±0,1	24,9±0,2	7,3±0,2
AlN нанопорошок	26,5±0,2	15,1±0,2	12,5±0,2	1,27±0,3	1,7±0,1	13,2±0,3	15,3±0,1

Таблица 3. Степень превращения порошков Si₃N₄ и AlN (α, %) в результате их взаимодействия с биологическими и контрольными средами

Порошок	Степень превращения α, %					
	нейтральная среда		кислая среда		щелочная среда	
	раствор Рингера-Локка	H ₂ O (pH 7,0)	желудочный сок	HCl (pH 2,0)	плазма крови	NaOH (pH 7,4)
Si ₃ N ₄ технический	28,0	7,8	12,2	0	12,2	1,3
Si ₃ N ₄ нанопорошок	86,5	16,9	13,7	7,8	67,6	11,5
AlN технический	34,7	32,5	14,1	86,0	19,1	76,2
AlN нанопорошок	43,0	52,8	95,2	93,6	50,1	48,6

невой межклеточной жидкости организма человека;

- свежемороженную плазму крови человека (90% воды, 7–8% белков, неорганические соли, углеводы, липиды, гормоны, витамины, продукты обмена, pH 7,35–7,47);
- модельный раствор желудочного сока (соляная кислота 160 ммоль/л, пепсин 0,025 ммоль/л, неорганические соли натрия, калия, мукопротеиды), плотность 1,006–1,003; pH 1,5–2,0.

В качестве контрольных сред выбрали: дистиллированную воду (pH 7,0); 0,01 н раствор соляной кислоты в воде (pH 2,0); раствор гидроксида натрия в воде (pH 7,4). При этом значения кислотности контрольных сред соответствовали значениям кислотности желудочного сока и плазмы крови.

Порошки выдерживали в биологических и неорганических средах в течение 100 ч при температуре (37±0,1) °С в термостате Геплера при

постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Нерастворимый остаток отфильтровывали на стеклянный фильтр № 4, промывали и сушили до получения постоянной массы.

Исследовали порошки Si₃N₄ и AlN и фильтраты сред до и после взаимодействия.

Для определения азота в порошках и фильтрате использовали модифицированный метод Кьельдаля [9]. Исследования фазового состава порошков методом рентгенофазового анализа проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 в CuK_α-излучении с никелевым фильтром.

Показано, что ультрадисперсный порошок Si₃N₄ наиболее интенсивно взаимодействует с физиологическим раствором и плазмой крови (ПК), а в контрольных неорганических средах он достаточно устойчив. При этом порошок крупнодисперсного нитрида кремния достаточно устойчив как в биологических, так и в контрольных средах (табл. 2).

Так, в результате взаимодействия ультрадисперсного Si_3N_4 с раствором Рингера–Локка содержание азота в твердом остатке уменьшается до $5,2 \pm 0,23$ масс.%, степень превращения $\alpha = 86,5\%$ очень велика. В то же время взаимодействие ультрадисперсного порошка нитрида кремния с дистиллированной водой протекает ~ в 5 раз менее интенсивно — степень превращения $\alpha = 16,9\%$ (табл. 2, 3).

Установлено, что количество азота в Si_3N_4 после взаимодействия в системе «нанопорошок —

желудочный сок» снижается до $33,3 \pm 0,14$ масс.%, степень превращения составляет $13,7\%$ (табл. 2, 3). Соотношение α - и β -фаз в образце при этом практически не изменилось по сравнению с исходным. Основные дифракционные линии α - и β - Si_3N_4 соответствуют стандартным и после взаимодействия становятся даже более четкими (рис. 1б). В контрольной среде раствора HCl (pH 1,5–2,0) содержание азота в образце после взаимодействия составляет $32,5 \pm 0,12$ масс.%, степень превращения $\alpha = 7,8\%$ (табл. 2, 3).

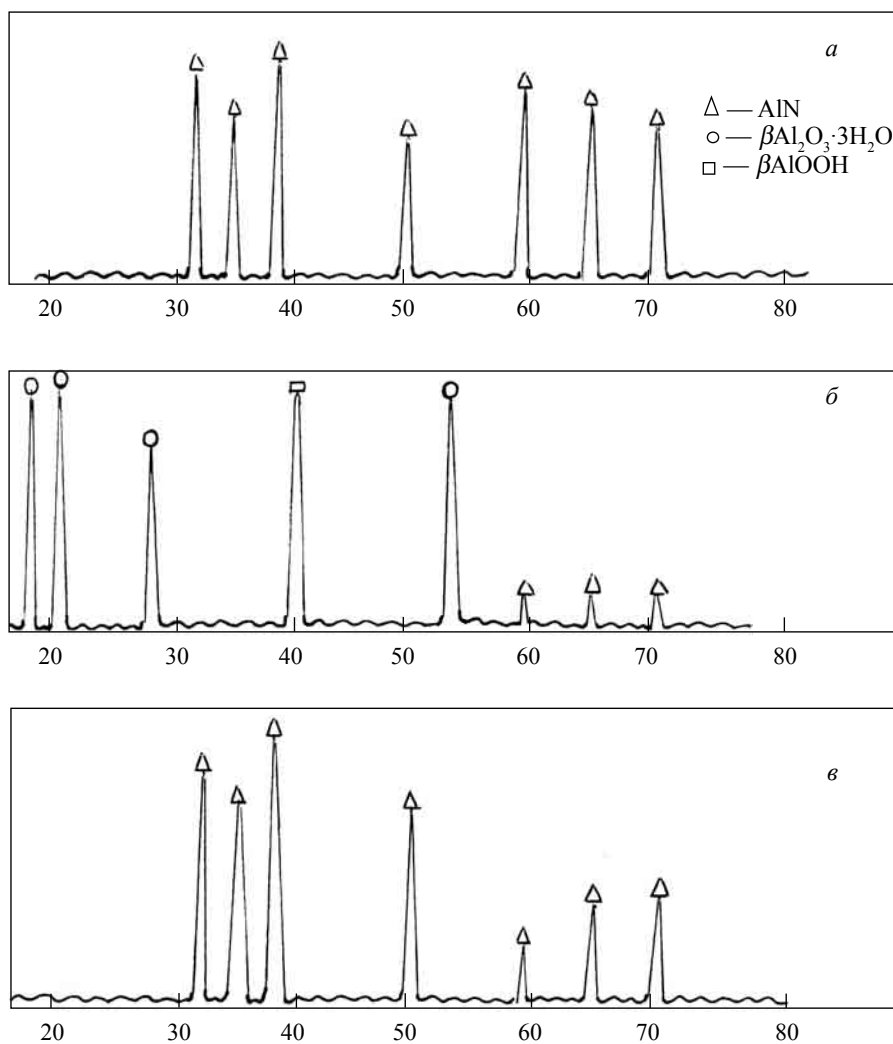


Рис. 2. Дифрактограммы нанопорошка AlN: *а* — исходного, *б* — после взаимодействия с физиологическим раствором, *в* — после взаимодействия с плазмой крови

В системе «нанопорошок Si_3N_4 — плазма крови» после взаимодействия содержание азота в твердом остатке снижается до $12,5 \pm 0,18$ масс. % по сравнению с исходными $38,6 \pm 0,11$ масс. %. Степень превращения равна 67,6% (табл. 2, 3). Наблюдается сильное размытие дифракционных линий, интенсивность которых оказалась примерно в 4 раза ниже стандартных (рис. 1в). В то же время после взаимодействия нанопорошка с контрольной слабощелочной средой с pH 7,4 количество азота снижается только до $33,6 \pm 0,25$ масс. %, степень превращения при этом составляет 11,5% (табл. 2, 3).

Можно предположить, что при взаимодействии порошков Si_3N_4 с биологическими средами азот в основном выделяется в молекулярной форме, а кремний остается в нерастворимом остатке в виде геля кремниевой кислоты H_2SiO_3 .

Нанодисперсный порошок Si_3N_4 с удельной поверхностью $42,0 \text{ м}^2/\text{г}$ в любых биологических и контрольных средах можно рассматривать как коллоидную систему. Адсорбционный слой, формирующийся на начальной стадии взаимодействия нанопорошка, состоит из внешней и внутренней части. Во внешнем слое находятся H^+ -ионы (скорее гидратированные H_3O^+ -ионы), удерживаемые вблизи поверхности частиц с помощью сил электростатического притяжения. Внутренний слой представлен анионами HSiO_3^- и SiO_3^{2-} , хемосорбированными на поверхности. Измерения электрокинетического ζ -потенциала при электрофорезе наночастиц Si_3N_4 в среде с pH 7,0 по методике [10] показали, что коллоидные частицы в данном случае имеют суммарный отрицательный заряд $-40,1 \text{ мВ}$.

Полученные результаты можно объяснить в соответствии с представлениями современного металлоферментного и ионного бионеорганического катализа [11]. Так, катионы Ca(II) , содержащиеся как в слабощелочных растворах, так и в плазме крови человека в составе кластеров белковых ферментов, оказывают каталитическое действие на реакции взаимодействия. Для порошка нитрида кремния можно предположить образование промежуточного кальцийсодержащего бионеорганического комплекса с

белком протеазой, содержащимся в плазме крови человека [12, 13], который выступает активным катализатором процессов связывания азота из порошка Si_3N_4 другими белками. Каталитически активные ионы Ca(II) присутствуют и в физиологическом растворе Рингера–Локка, в связи с чем устойчивость порошка нитрида кремния в нем значительно меньше по сравнению с другими средами. При этом устойчивость порошка нитрида кремния как в биологических, так и в неорганических средах уменьшается с уменьшением размера частиц.

При взаимодействии нанопорошков AlN с водой происходит разложение нитрида алюминия с потерей азота до 12,0 масс. % (табл. 2). Степень превращения нанопорошка AlN при этом составляет 52,8% (табл. 3). Однако в физиологическом растворе Рингера–Локка с pH, близким к 7,0, наблюдается менее активное разложение AlN — после взаимодействия количество азота в нерастворимом остатке составляет 15,1 масс. %, величина α — 43% (табл. 2, 3). Рентгенофазовый анализ твердого остатка показал, что после взаимодействия интенсивность дифракционных линий AlN примерно в три раза ниже, чем стандартных, кроме того, присутствуют также линии кристаллогидрата $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2б).

В результате взаимодействия нанопорошка нитрида алюминия с плазмой крови количество азота в образцах, по данным химического анализа, уменьшается до 13,2 масс. %, степень разложения α — 50,1% (табл. 2, 3). Интенсивность рентгеновских линий AlN остается при этом без изменений, а дифракционные максимумы становятся более четкими, близкими к стандартным (рис. 2в). По-видимому, это происходит за счет того, что адсорбционные оксидные пленки на поверхности наночастиц нитрида алюминия при взаимодействии с плазмой крови переходят в раствор.

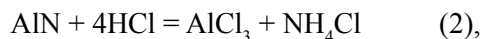
Очевидно, в системе « AlN — плазма крови», в отличие от порошков Si_3N_4 , взаимодействие не протекает по механизму бионеорганического катализа. Известно [11], что белки плазмы крови являются коллоидными частицами, связывающими молекулы воды, которые об-

разуют плотную гидратную оболочку вокруг них. Можно предположить, что за счет присутствия диссоциированных групп NH_3^+ , которые входят в состав радикалов аминокислот, белки взаимодействуют с ионами $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}^-$ на поверхности частиц нанопорошка AlN с образованием плотных адсорбционных защитных слоев, оказывая ингибирующее действие на реакции гидратирования нанопорошка AlN .

Взаимодействие нанодисперсного порошка нитрида алюминия с удельной поверхностью $37 \text{ м}^2/\text{г}$ с желудочным соком и контрольной средой (рН 2,0) происходит исключительно интенсивно, и количество азота в нерастворимом остатке уменьшается до 1,27 масс.%. Очевидно, что в системе « AlN (нанопорошок) — желудочный сок» за счет ультрадисперсности порошка происходят активные реакции как гидратирования:



так и взаимодействия с разбавленной соляной кислотой, содержащейся в желудочном соке в свободном состоянии:



что подтверждается наличием запаха аммиака в эксперименте.

Рентгенофазовый анализ нерастворившегося осадка нанопорошка AlN , отфильтрованного после взаимодействия с желудочным соком, показал, что здесь линии AlN сильно размыты, их интенсивность почти в пять раз меньше стандартной. При этом присутствуют линии $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с интенсивностью, близкой к стандартной, т. е. происходит образование байеритной фазы (рис. 3б).

В нейтральной среде (при рН, близком к 7,0) ионизация молекул $\text{Al}(\text{OH})_3$, находящихся на поверхности наночастиц, происходит по схеме:

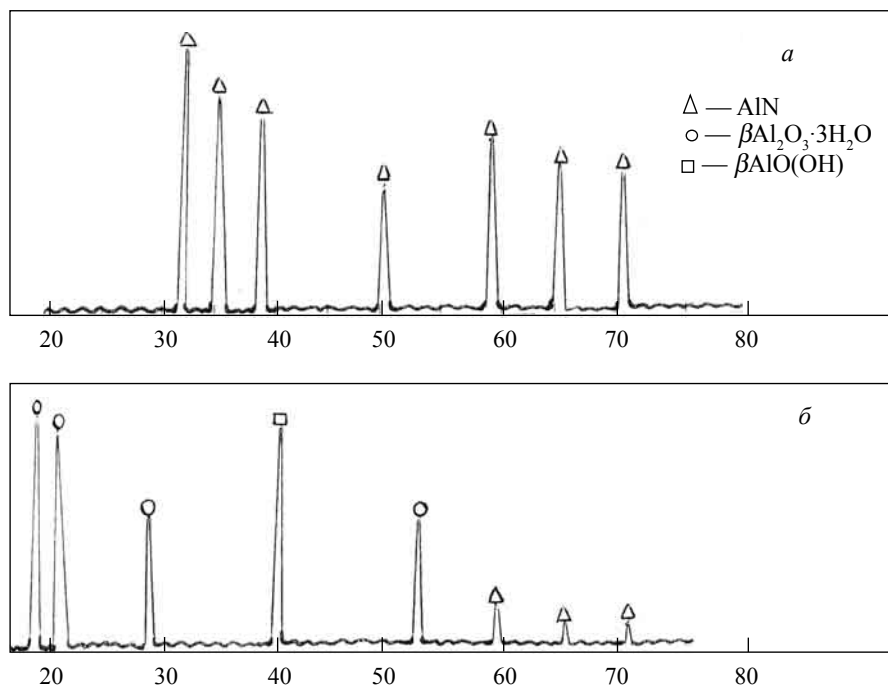
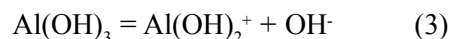


Рис. 3. Дифрактограммы порошка технического AlN : а — исходного, б — после взаимодействия с желудочным соком

Гидроксид ведет себя здесь как основание, поскольку некоторый избыток водородных ионов подавляет диссоциацию по кислотному типу. В результате потенциал-определяющим ионом в этом случае является ион $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, а противоионом — OH^- . Наночастица при этом будет заряжена положительно. Измерение электрокинетического потенциала наночастиц AlN в дистиллированной воде по методике, описанной в работе [10], приводит к значению $\zeta = +14,43$ мВ. Исходя из положительного значения ζ -потенциала и уравнения (3), можно утверждать, что взаимодействие порошка нитрида алюминия с дистиллированной водой происходит с образованием положительно заряженных коллоидных частиц вследствие преимущественной диссоциации золя $\text{Al}(\text{OH})_3$ по основному типу.

Таким образом, устойчивость порошков Si_3N_4 и AlN в биологических и неорганических средах падает с уменьшением размера частиц. При этом порошки нитрида кремния менее устойчивы в плазме крови и контрольной среде с pH 7,4, что можно объяснить присутствием каталитически активных катионов $\text{Ca}(\text{II})$ в этих средах. Можно предположить, что преимущественно ковалентный характер связи в α - и β -нитриде кремния оказывает определяющее влияние на механизм взаимодействия порошков Si_3N_4 с биологическими средами. Взаимодействие порошков нитрида алюминия с биологическими средами протекает по ионно-адсорбционному механизму. При этом определенная доля ионной связи в молекулах нитрида алюминия, т. е. ковалентно-ионный характер химической связи, снижает устойчивость порошков AlN в биологических и неорганических средах по сравнению с порошками Si_3N_4 .

Определяющими факторами устойчивости порошков нитридов кремния и алюминия в биологических и неорганических средах являются дисперсность частиц, природа химической связи в молекулах порошков и химический состав взаимодействующих сред.

Проведено моделирование взаимодействия наноразмерных та технических порошков Si_3N_4 і AlN із біологічними (плазма крові

людини, модельний розчин шлункового соку, фізіологічний розчин Рінгера–Локка) та неорганічними середовищами. Показано, що стійкість порошків Si_3N_4 та AlN у біологічних і неорганічних середовищах зменшується зі зменшенням розміру частинок. Порошки нитриду кремнію нестійкі у плазмі крові та в контрольному середовищі (pH 7,4), що пов'язано з присутністю катіонів $\text{Ca}(\text{II})$, які каталізують реакції взаємодії. Для порошку нитриду кремнію можна припустити створення проміжного кальцієвмісного біонеорганічного комплексу з білком протеазою, що міститься в плазмі крові людини та є активним каталізатором процесів зв'язування азоту з порошком Si_3N_4 іншими білками. Каталітично активні катіони $\text{Ca}(\text{II})$ присутні й у розчині Рінгера–Локка, тому стійкість нанопорошку нитриду кремнію в ньому значно менша порівняно з іншими середовищами. Ковалентний характер зв'язку в α - та β -нітриді кремнію впливає на механізм взаємодії порошків Si_3N_4 з біологічними середовищами. Взаємодія нанопорошків нитриду алюмінію з біологічними середовищами відбувається за іонно-адсорбційним механізмом. Певна частка іонного зв'язку в молекулах нитриду алюмінію, тобто ковалентно-іонний характер хімічного зв'язку, зменшує стійкість порошків AlN у біологічних та неорганічних середовищах порівняно з порошками Si_3N_4 . Визначальними факторами стійкості порошків нитридів кремнію й алюмінію в біологічних та неорганічних середовищах є дисперсність частинок порошків, хімічний зв'язок у молекулах та хімічний склад середовищ.

Ключові слова: нанопорошки нитридів кремнію й алюмінію, стійкість, біологічні та неорганічні середовища

Modeling of interaction of nanosized and conventional Si_3N_4 and AlN powders with biological (human blood plasma, model solution of digestive juice and Ringer–Lock's physiological solution) and inorganic media has been performed. The stability of Si_3N_4 and AlN in biological and inorganic media worsens with decreasing the particle size. Silicon nitride nanopowders are unstable in blood plasma and control medium with pH 7.4, which is related to the presence of divalent $\text{Ca}(\text{II})$ ions acting as catalysts in the interaction reactions. It may be suggested that here an intermediate calcium-containing bioinorganic complex with protein protease contained in human blood plasma is formed, which acts as an active catalyst in processes of bounding the nitrogen of the Si_3N_4 powder to the other ferments. Catalytically active $\text{Ca}(\text{II})$ ions are also present in Ringer–Lock's physiological solution, therefore the stability of silicon nitride powder in this solution is markedly less than in the other media. Predominantly covalent character of bonds in α and β silicon nitride affects the mechanism of the interaction of Si_3N_4 powders with biological media. Interaction of aluminum nitride nanopowders with biological media proceeds by an ion-adsorption mechanism. Herein the presence of ion bonds in aluminum nitride molecules, that is, a covalent-ionic nature of the chemical bond decreases the stability of AlN powders in biological and inorganic media in a larger measure compared to Si_3N_4 powders.

The determining factors of the stability of Si_3N_4 and AlN powders in biological and inorganic media are the particle size, the chemical bond nature in the powder molecules and the chemical composition of the interacting media.

Key words: *silicon and aluminium nitride nanopowders, stability, biological and inorganic media*

1. Самсонов Г.В. Неметаллические нитриды. — М: Металлургия, 1969. — С. 9–10.
2. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. — М.: Металлургия, 1977. — 215 с.
3. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе. — М.: Металлургия, 1984. — 136 с.
4. Лютая М.Д., Черныш И.Г., Френкель О.А. О химических свойствах нитридов типа A^{III} и B^{V} // Порошковая металлургия. — 1970. — № 6. — С. 86–92.
5. Пат. 645897, Австралия, МКИ В 22 F 009/04. Fabrication of metallic and non-metallic nitrides / B.W. Ninham, A. Salka, J.S. Williams (Австралия); Craft inc. — № 13208/92; Заявл. 19.2.92; Опубл. 27.1.94; НКИ 322/12.
6. Химия и физика нитридов / Под ред. Косолаповой Т.Я. — К.: Наукова думка, 1968. — С. 29–44.
7. Mroz T.Jr. Aluminium nitride // American Ceramic Society Bulletin. — 1992. — № 5, 71. — P. 782–784.
8. Андреева Т.В., Горячев Ю.М. Диэлектрики и полупроводники. — К.: Вища школа, 1974. — Вып. 6. — С. 101–103.
9. Миненко Н.Н., Назарчук Т.Н. Определение азота в неразлагаемых кислотами нитридах // Порошковая металлургия. — 1965. — № 6. — С. 53–55.
10. Иванова Н.И. Методическая разработка по курсу «Коллоидная химия». — М., 2007. — 48 с.
11. Яцимирский К.Б. Введение в бионеорганическую химию. — К.: Наукова думка, 1976. — 140 с.
12. Hughes M.N. Inorganic chemistry of biological processes. — N.Y. John Wiley Publishers, 1973. — 135 p.
13. Eichorn G. Inorganic biochemistry. — N.Y. — L: Elsevier Press. Publishers. — 1973. — 214 p.