

**Наталія Бошицька**

## **ВПЛИВ СТРУКТУРИ І ДИСПЕРСНОСТІ ПОРОШКІВ ТУГОПЛАВКИХ НІТРИДІВ НА ЇХ ВЗАЄМОДІЮ З БІОХІМІЧНИМИ ТА НЕОРГАНІЧНИМИ СЕРЕДОВИЩАМИ**

### **Актуальність теми досліджень**

Керамічні матеріали на основі нітридів кремнію, алюмінію, бору і титану знаходять широке застосування в промисловості – як конструкційні, жароміцні, корозійностійкі, вогнетривкі, зносостійкі матеріали, що мають високий рівень фізико-хімічних властивостей.

У ряді випадків, особливо при високих температурах, тривалість експлуатації композиційних керамічних матеріалів на основі нітридів значно вища, ніж для металевих сплавів. У зв'язку з цим у світовій практиці об'єм виробництва порошків нітридів і відповідних монолітних матеріалів постійно зростає, розширюється асортимент виробів та способів їх одержання.

Оскільки безпека виробництва, а також екологія навколишнього середовища значною мірою визначаються токсичністю речовин, що використовуються у виробництві, дослідження впливу порошків тугоплавких сполук, зокрема нітридів, на біохімічні середовища набуває виняткової актуальності.

У зв'язку з чим моделювання впливу порошків  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{BN}$  та  $\text{TiN}$  різної структури та дисперсності на біохімічне середовище – фізіологічний розчин, плазму крові та шлунковий сік – надзвичайно актуальне. Такі дослідження - для порівняння – проведені також у контрольних неорганічних середовищах з тим ж значенням рН.

Наукове значення має розкриття механізмів взаємодії порошків, особливо нанопорошків, з електролітами (водними розчинами солей, лугів та кислот) відповідно до знака заряду та величини електрокінетичного потенціалу, що обумовлює будову подвійного електричного шару на поверхні дисперсної частинки та подальші особливості взаємодії із розчинами.

Мета роботи полягала у визначенні впливу дисперсності порошків, структури та характеру хімічного зв'язку нітридів кремнію, алюмінію, бору і титану на механізм їх взаємодії з біохімічними та відповідними неорганічними середовищами і визначення механізмів хімічних процесів, що відбуваються при контакті нанопорошків з розчинами електролітів.

Для досягнення поставленої мети в роботі було вирішено такі завдання:

1. Вивчення взаємодії порошків з біохімічними середовищами – шлунковим соком, плазмою крові та фізіологічним розчином - для з'ясування ролі органічних компонентів зазначених середовищ; також дослідження взаємодії нітридів з неорганічними середовищами (дистильованою водою, водними розчинами  $\text{HCl}$ ,  $\text{KOH}$  і  $\text{NaCl}$ ), які характеризуються тими ж значеннями рН;

2. Вивчення впливу дисперсності порошків нітридів, форми та розмірів частинок і волокон на інтенсивність їх взаємодії з вищезазначеними середовищами.

3. У випадку дослідження нанокристалічних порошків  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{BN}$  та  $\text{TiN}$  – обґрунтування механізму початкових стадій адсорбційних процесів для відповідних колоїдних частинок при їх взаємодії з електролітом (на підставі даних вимірювання значення електродкінетичного  $\xi$ -потенціалу).

4. Порівняльне дослідження властивостей  $\text{TiN}$  та нержавіючої сталі в слині, солевому розчині та шлунковому соку у зв'язку з необхідністю висновку про безпечність тривалого контакту нітридотитанового покриття зубних коронок та штучних зубних протезів із середовищем порожнини рота.

Проведений аналіз робіт вітчизняних та зарубіжних авторів, присвячених формуванню структури нітридів бору, алюмінію, кремнію та титану в залежності від методів одержання та даних хімічних властивостей нітридів, показав, що матеріали застосовуються у різних галузях промисловості. В літературі є досить докладні дані про кристалічну структуру, електронну будову, хімічний зв'язок, хімічні і корозійні властивості металоподібних та неметалевих нітридів.

Дослідження поведінки тугоплавких сполук у біохімічних та неорганічних середовищах становить значний науковий інтерес для з'ясування початкових стадій формування адсорбційних шарів на поверхні наночастинок, каталітичної або інгібіторної дії компонентів середовищ, що містять органічні сполуки.

### **Вихідні матеріали та методи дослідження**

Характеристика використаних порошків  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{BN}$  та  $\text{TiN}$ , методи їх отримання, хімічний і фазовий склад, морфологія та розмір частинок приведені в табл. 1.

Взаємодію порошків із середовищами вивчали при перемішуванні за допомогою магнітної мішалки протягом 100 год. при  $37^\circ\text{C}$  в термостаті Гепплера. В якості біохімічного середовища використано фізіологічний розчин Рінгера-Локка, сироватку крові, шлунковий сік (густина 1,003-1,006; кислотність рН 1,5-2,0), а в

якості контрольного середовища взято дистильовану воду (pH 7,0), розчин HCl (pH 2,0) і NaOH (pH 7,4).

Таблиця 1  
Хімічний склад та технологічні характеристики дослідних порошків

Нітрид	Метод отримання	Хімічний склад, мас %					Фазовий склад за даними РФА, %	Питома поверхня порожки в, м <sup>2</sup> /г	Середній розмір частинки, мкм
		N	Si	O	C	Fe			
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> техніч.	Азотування кремнію	38,5 ±0,1	0,4	0,7	0,2	0,7	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -78	4,3	До 5
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> волокна	Карботермічне відновлення SiO <sub>2</sub> , азотування	33,1 ±0,3	0,2	0,6	0,4	0,9	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -90	-	d=1-3, 1 до 20
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> нанопорошок	Плазмохімічний синтез	38,6 ±0,2	0,4	0,6	0,2	0,1	α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -50	42,0	До 0,02
AlN ниткові кристали	Азотування алюмінію в NH <sub>3</sub>	32,9 ±0,2		2,3	0,4	0,5	AlN	-	d// 1/10
AlN техніч.	Відновлення Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , азотування	30,8 ±0,3		1,5	0,5	0,1	AlN	2,7	20
AlN нанопорошок	Плазмохімічний синтез	26,5 ±0,2		2,8	0,1	0,2	AlN, сліди Al <sub>x</sub> N <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	37,0	0,01-0,02
BN Графітовий	Відновлення азотуванням В <sub>7</sub> O <sub>3</sub>	56,1 ±3%		1,5	0,4	0,2	BN гекс	5,6	~ 3
BN гексаніт Λ	Синтез при високому тиску	54,9 ±3%		1,2	0,5	0,1	BN кубічний	-	160-200
TiN техніч.	Карботермічне відновлення TiO <sub>2</sub> , азотування	21,2 ±3%	Ti - 77,5				TiN <sub>0,94</sub>	5,5	~5
TiN нанопорошок	Плазмохімічний синтез	22,2					TiN <sub>0,97</sub>	29,0	-0,01-0,04

Для визначення вмісту азоту у вихідних порошках і нерозчинених залишках використано метод кількісного визначення азоту за модифікованою методикою Кьельдаля та хроматографічне визначення азоту в екстрактах у вигляді  $\text{NO}_2^-$ ; кремній у фільтратах визначали за вмістом жовтої кремній-молібденової гетерополікислоти.

Стійкість порошку оцінювали за ступенем його розкладу  $\alpha = (C_0 - C)/C_0 \cdot 100\%$ , де  $C_0$  – вміст азоту в похідному зразку,  $C$  його кількість в нерозчиненому залишку (мас.%). Морфологію, структуру та фазовий склад порошків вивчали методами рентгенофазового аналізу та растрової електронної мікроскопії, зарядність часток нанопорошків в електролітах методом визначення електрокінетичного потенціалу.

Розчинність домішкових елементів  $\text{C}$ ,  $\text{Fe}$  в біохімічних і неорганічних середовищах, які містяться в порошках гексагонального і кубічного  $\text{VN}$ , досліджували методом ЕПР. Корозійну стійкість  $\text{TiN}$  і сталі в біохімічних середовищах досліджували електрохімічним методом. Механізм утворення захисних плівок на  $\text{TiN}$  досліджували методом Оже-електронної мікроскопії. Експериментальні дані визначення азоту в порошках тугоплавких нітридів після взаємодії з різними середовищами обробляли за допомогою методу математичної статистики Стьюдента.

## Результати дослідження

*1. Взаємодія порошків нітриду кремнію різної дисперсності з біохімічними та контрольними неорганічними середовищами.*

Результати, що приведені в табл. 1; 2; 3; 4, свідчать про те, що в біохімічних середовищах розчинення порошків  $\text{Si}_3\text{N}_4$  відбувається більш інтенсивно, ніж у неорганічних. При цьому з біологічних середовищ найбільш активними є фізіологічний розчин та сироватка крові, що підтверджується також дифрактограмами (рис. 1) вихідного порошку технічного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (а) і після його взаємодії з шлунковим соком (б) та сироваткою крові (в).

Вміст азоту та кремнію після взаємодії з біохімічними середовищами дуже низький. Він не відповідає формулі  $\text{Si}_3\text{N}_4$  і не узгоджується із вмістом азоту в нерозчинених залишках. Це приводить до висновку, що при розчиненні  $\text{Si}_3\text{N}_4$  азот в основному

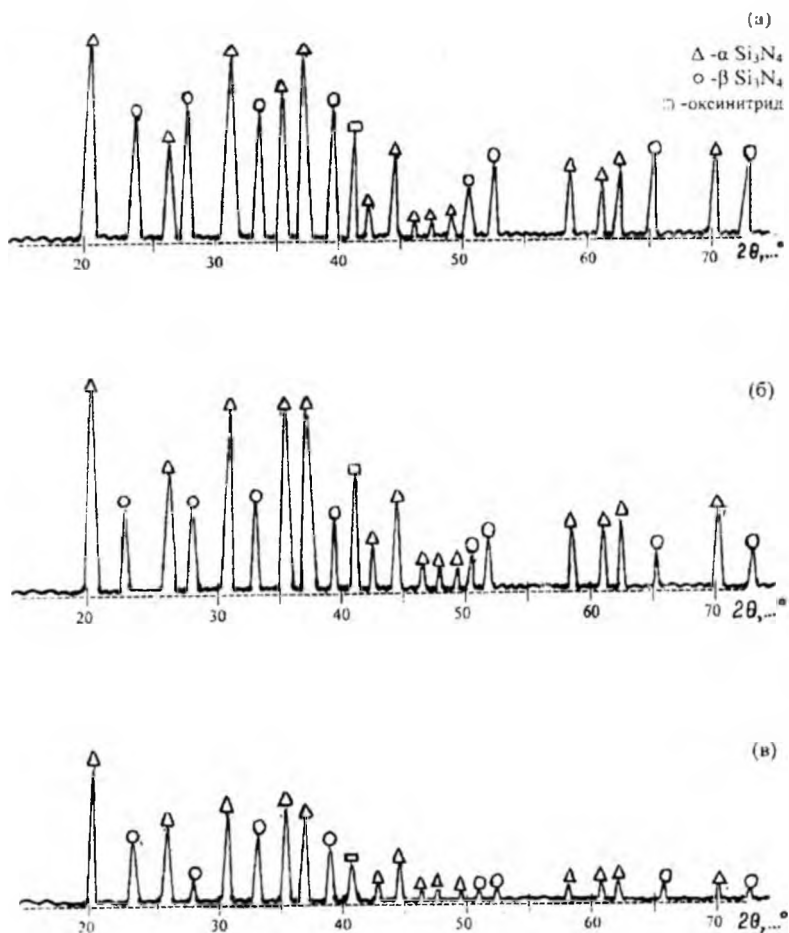
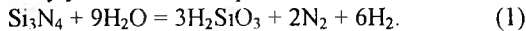
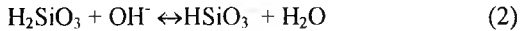


Рис.1. дифрактограма порошку технічного нітриду кремнію: (а) – вихідного; (б) – після взаємодії з шлунковим соком; (в) – після взаємодії з сироваткою крові

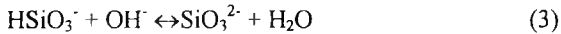
виділяється в молекулярній формі, а кремній залишається в нерозчинному залишку у вигляді геля кремнієвої кислоти:



Різний вміст кремнію у фільтратах визначається розчиненням  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  в середовищах, що досліджуються:



(стадія I з істотно більшою константою рівноваги  $K_p$ );



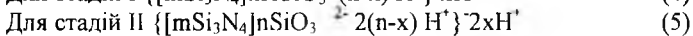
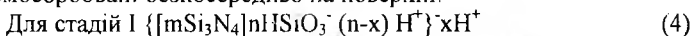
(стадія II з меншою  $K_p^1$ ).

Таблиця 2

Вміст азоту (N мас.%) у зразках  $\text{Si}_3\text{N}_4$  після взаємодії з хімічними та неорганічними середовищами

Тип порошку	N (мас.%)						
	Вихідний	Нейтральне середовище		Кисле середовище		Лужне середовище	
		Фізіологічний розчин	$\text{H}_2\text{O}$ (pH 7,0)	Шлунковий сік	HCl (pH 2,0)	Сироватка крові	NaOH (pH 7,4)
$\text{Si}_3\text{N}_4$ техніч.	38,5±0,17	27,7±0,2	35,4±0,13	34,5±0,18	38,6±0,2	33,2±0,17	38,0±0,19
$\text{Si}_3\text{N}_4$ волокна	33,1±0,17	31,1±0,22	31,7±0,11	29,8±0,16	32,6±0,16	24,0±0,2	32,8±0,25
$\text{Si}_3\text{N}_4$ нано-порошок	38,6±0,11	5,2±0,23	32,1±0,23	33,3±0,14	35,6±0,11	12,5±0,18	34,17±0,1

Адсорбційний шар, що формується на початковій стадії взаємодії нанопорошку нітриду кремнію, складається із зовнішньої та внутрішньої частини. При цьому протоіони  $\text{H}^+$  утримуються поблизу поверхні агрегату  $\text{Si}_3\text{N}_4$  за допомогою сил електростатичного притягання, а у внутрішній частині адсорбційного шару знаходяться потенціалутворюючі аніони  $\text{HSiO}_3^-$ , які хемосорбовані безпосередньо на поверхні:



Встановлено, що при електрофорезі наночасток  $\text{Si}_3\text{N}_4$  у дистильованій воді колоїдні частинки мають сумарний негативний заряд (величина  $\xi = -40,1 \text{ мВ}$ ).

Підвищена активність порошків  $\text{Si}_3\text{N}_4$  різної дисперсності у середовищах, що містять органічні речовини (головним чином, білки), пояснюється з позиції металоферментного та іонного біонеорганічного каталізу, зокрема прискорення взаємодії порошків з фізіологічним розчином і сироваткою крові визначається вмістом каталітично активного іону  $\text{Ca}^{2+}$  у кластерах відповідних ферментів. Схему реакцій в біохімічному середовищі (біонеорганічний каталіз) можна подати так:

$A + K = AK$  (утворення проміжних речовин);

$AK + B = AB + K$ , де А – компонент середовища, В -  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; К – каталізатор ( $\text{Ca}^{2+}$ ).

Таблиця 3

Ступінь перетворення ( $\alpha$ ,%)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  внаслідок взаємодії з біохімічним і контрольним середовищем

Тип порошку	Нейтральне середовище		Кисле середовище		Лужне середовище	
	Розчин Рингера-Локка	$\text{H}_2\text{O}$ (рН 7,0)	Шлунковий сік	$\text{HCl}$ (рН 2,0)	Сироватка крові	$\text{NaOH}$ (рН 7,4)
$\text{Si}_3\text{N}_4$ техніч.	28,0	7,8	12,2	0,0	13,8	1,3
$\text{Si}_3\text{N}_4$ волокна	6,0	4,0	10,0	1,45	26,3	0,8
$\text{Si}_3\text{N}_4$ нано-порошок	86,5	16,9	13,7	7,8	67,6	11,5

Таблиця 4

Результати аналізу фільтрату (мас.%)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  після взаємодії порошків з біохімічним середовищем

Тип порошку	Нейтральне середовище		Кисле середовище		Лужне середовище	
	Азот	Кремній	Азот	Кремній	Азот	Кремній
$\text{Si}_3\text{N}_4$ техніч.	1,4	0,055	2,2	0,21	Не визн	0,73
$\text{Si}_3\text{N}_4$ волокна	2,4	0,069	2,2	0,14	Не визн	0,67
$\text{Si}_3\text{N}_4$ нанопорошок	0,8	0,189	2,1	0,22	Не визн	0,69

Вивчення токсичної дії порошків нітриду кремнію на організми тварин показало, що порошки технічного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  та монокристалічні волокна мають помірно виражену загальнотоксичну дію у тварин спостерігається зміна деяких біохімічних показників легень. При цьому монокристалічні волокна проявляють токсичну дію і на культуру клітин, а нанопорошки характеризуються також появою новоутворень колагенових волокон у легеневій тканині тварин

Таким чином, результати фізико-хімічного моделювання взаємодії порошків нітриду кремнію з біохімічними середовищами підтверджуються тривалими експериментами з тваринами.

## 2. Особливості взаємодії порошків нітриду алюмінію з біохімічними середовищами, вплив рН середовища

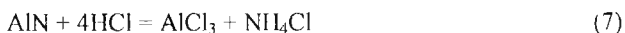
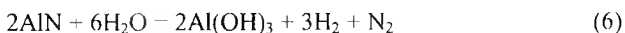
Як видно з одержаних даних (табл.5,6), взаємодія технічного порошку  $\text{AlN}$  з водою та фізіологічним розчином відбувається за близьким механізмом – порошок зазнає гідролізу, однак присутність у фізіологічному розчині невеликої кількості  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  та інших солей дещо активізує процес розкладу  $\text{AlN}$ . У випадку взаємодії технічного порошку  $\text{AlN}$  зі шлунковим соком присутність органічних кислот, білків, ліпідів, а також ферментів протеази та ліпази, що виробляються клітинами слизової оболонки шлунка, сприяє утворенню на поверхні часток відповідних  $\text{H}^+$  - емних комплексів, що суттєво знижує активність середовища. Тобто не спостерігається інгібіторна дія органічних речовин біохімічного середовища відносно  $\text{AlN}$ . Нитковидні кристали  $\text{AlN}$  в біохімічних середовищах мають більшу стабільність у порівнянні з технічним



порошком, що пояснюється їх більш досконалою структурою, близькою до монокристалічної.

Нанопорошок AlN підлягає гідратації навіть у вологому повітрі – при його взаємодії з водою відбувається розклад AlN із втратою азоту до 12,5 мас.% і перетворення в гідроксид алюмінію Al(OH)<sub>3</sub>. Однак у фізіологічному розчині та сировотці крові інтенсивність взаємодії помітно знижується завдяки інгібіторній дії білків сироватки крові, а також впливу глюкози, що міститься у фізіологічному розчині (рис.2). Різний механізм дії молекул органічних речовин при розчиненні в електроліті нанопорошків Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> та AlN значною мірою визначається різною зарядністю відповідних колоїдних частинок у кислому та нейтральному середовищі (схеми (4), (5), (9), (11), (13)).

Взаємодія нанопорошку AlN зі шлунковим соком і контрольним середовищем (pH 2,0) відбувається з одного боку за рахунок гідратації, а з другого – при взаємодії з соляною кислотою:



Таблиця 5

Вміст азоту в зразках AlN після їх взаємодії з біохімічним та контрольним середовищем (мас.%)

Зразок	Вихідний порошок	Розчин Рингера-Локка	Сироватка крові	Шлунковий сік	Вода	HCl (pH 2,0)	NaOH (pH 7,4)
AlN гехніч	30,8±0,2	20,1±0,1	24,9±0,2	26,5±0,4	20,8±0,1	4,3±0,1	7,3±0,2
AlN питковид кристал	32,9±0,2	29,3±0,2	32,7±0,1	29,9±0,1	27,5±0,2	1,5±0,1	2,4±0,1
AlN нано-порошок	26,5±0,2	15,1±0,2	13,2±0,3	1,27±0,3	1,25±0,2	1,7±0,1	0,35±0,1

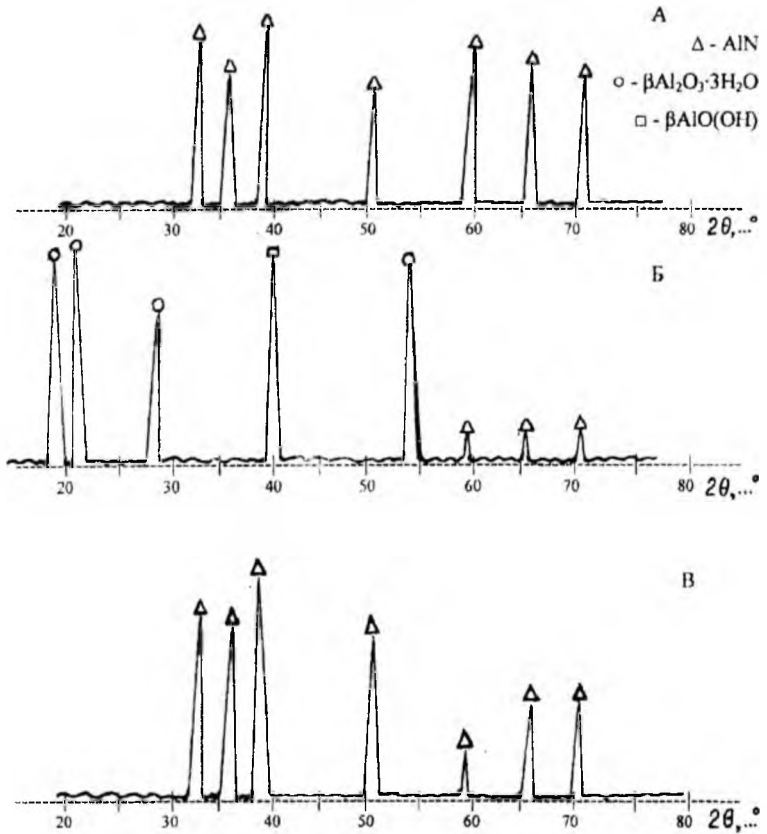


Рис.2. Дифрактограма порошку AlN: (а) – вихідного; (б) – після взаємодії з фізіологічним розчином; (в) – після взаємодії з сироваткою крові

Таблиця 6

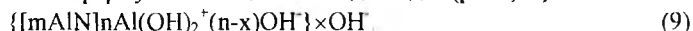
Ступінь перетворення зразків AlN ( $\alpha, \%$ ) внаслідок їх взаємодії з біохімічним і контрольним середовищем

Зразок	Розчин Рингера-Локка	Сироватка крові	Шлунковий сік	Вода	HCl (pH 2,0)	NaOH (pH 7,4)
AlN гехніч	34,7	19,1	14,1	32,5	86,0	76,2
AlN нитковидні кристали	10,9	0,6	9,1	16,4	95,4	92,7
AlN нано-порошок	43,0	50,1	95,2	52,8	93,6	98,6

Вимірювання електрокінетичного потенціалу наночастинок AlN у дистильованій воді за методикою визначення електрофоретичної рухомості наночастинок в електричному полі дає величину  $\xi = 14,43$  мВ. Виходячи з позитивного значення  $\xi$ -потенціалу та переважної дисоціації золю  $Al(OH)_3$  за основним типом



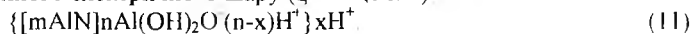
схема формування міцел AlN відповідає (pH 6,65):



У лужному середовищі дисоціація за основним типом неможлива через надлишок гідроксильних іонів. У цьому випадку золь гідроксиду алюмінію поводить себе як кислота, тому іонізація поверхневого шару  $Al(OH)_3$  іде за такою схемою:



При надлишку гідроксильних іонів відбувається перезарядка подвійного електричного шару ( $\xi = -18,6$  мВ):



І далі при pH 9,2:



При цьому  $\xi = -21,7$  мВ, а схема будови міцели така:



На прикладі порошоків та ниткових кристалів нітриду алюмінію показано визначальний вплив дисперсності частинок на ступінь розчинення AlN у фізіологічному розчині, сироватці крові, шлунковому соку та відповідних контрольних середовищах. При цьому майже в усіх випадках хімічна активність порошоків AlN в

неорганічних середовищах вища від такої в біохімічних середовищах

Встановлено, що порошки нітриду алюмінію мають помірну токсичність. Результати проведеного комплексного фізико-хімічного та токсикологічного дослідження дозволяють прийти до висновку, що порошки нітриду алюмінію значно менш небезпечні для здоров'я людини, ніж порошки нітриду кремнію тієї ж дисперсності

*3. Взаємодія порошоків нітриду бору з біохімічними та контрольними неорганічними середовищами. Вплив домішок вуглецю та заліза.*

Оскільки при аналізі азоту в порошках гексагонального та кубічного BN після взаємодії (методом відновної екстракції з наступною хроматографічною реєстрацією NO) в усіх випадках у твердих залишках практично зафіксовано відсутність змін концентрації азоту (помилка визначення  $\pm 4\%$ , табл. 7,8), що відбивається на дифрактограмах (рис.3) вихідного порошку BN (гексагонального) і після його взаємодії з фізіологічним розчином (б) та сироваткою крові (в), то становить інтерес вивчення зміни концентрації вуглецю та заліза як основних домішок BN. Ці дослідження проведено методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) з використанням радіоспектрометра SE/x-2547 та комп'ютерного аналізу спектрів. При цьому g-фактор, ширина  $\Delta V$  ліній ЕПР та їх форма характеризують деталі тонкої структури дефектних парамагнітних включень, тоді як зміна інтенсивності сигналу відображає інтенсивність взаємодії цих парамагнітних частинок з відповідними середовищами.

На рис 4 представлено одержаний спектр ЕПР вихідного порошку BN графітової структури як суперпозицію 10-компонентного сигналу А надтонкої структури та широкого, достатньо симетричного сигналу В. Перший з них (А) обумовлений присутністю в зразку як розупорядкованого (вузький сигнал  $C_1$ ), так і упорядкованого (широкий сигнал  $C_2$ ) домішкового вуглецю, а другий (В) – наявністю парамагнітних залізовміщуючих домішок. Сигнал  $C_2$  звичайно приписують наявності парамагнітних комплексів  $^{13}B_3C$ , а сигнал  $C_1$  атомам вуглецю, які заміщують атомами азоту у ґратках BN графітової структури. Цифрові дані цих досліджень наведені в табл.7.

Як приклад на рис.4 б показано різницю інтенсивностей сигналу А вихідного порошку BN (зразок № 1) і порошку після його взаємодії з фізіологічним розчином (зразок № 2).

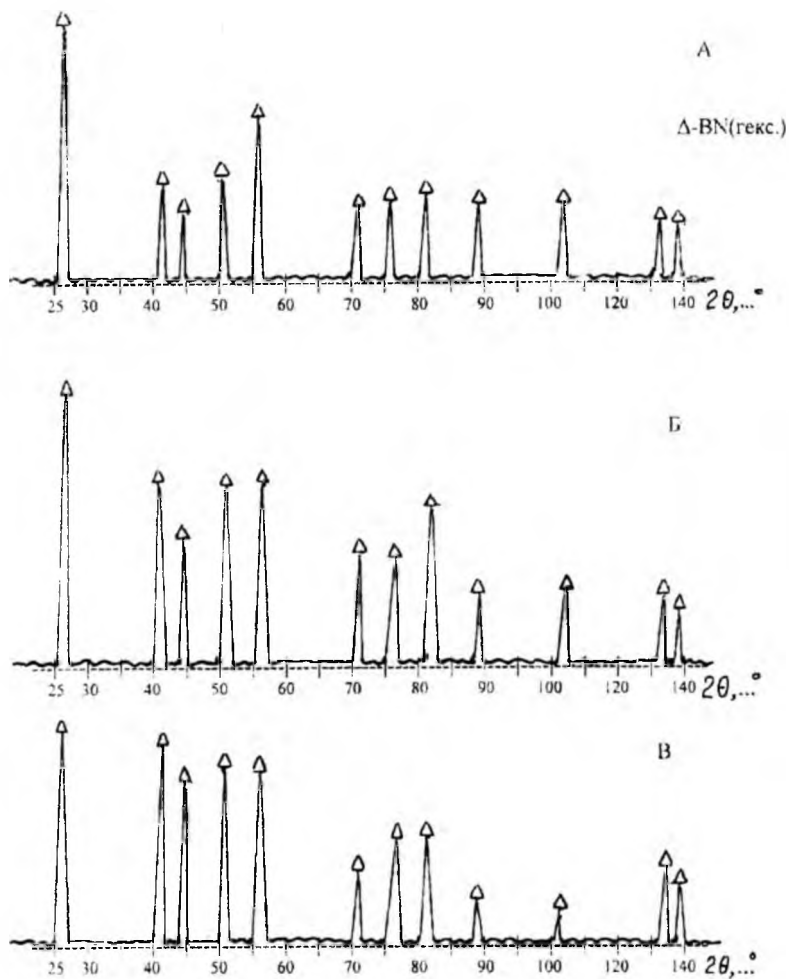


Рис.3. Дифрактограма порошку BN (гексагонального): а – вихідного, б – після взаємодії з фізіологічним розчином, в – після взаємодії з сироваткою крові

На рис. 5 сигнал ЕПР домішкового вуглецю  $C_1$  і  $C_2$  підсилено через їх насиченість при охолодженні зразків до температури 77К (потужність високочастотного поля  $\sim 30$ мВт).

Встановлено, що в результаті взаємодії порошку VN графітової структури з біохімічними та контрольними неорганічними середовищами інтенсивність сигналу  $C_2$  зменшується в 3 рази, а сигналу  $C_1$  – на 14-66%. Особливо сильна взаємодія спостерігається у випадку шлункового соку та соляної кислоти.

Що стосується розчинення домішкового заліза (сигнал В), то, крім шлункового соку та HCl, воно найбільш інтенсивне при обробці порошку сироваткою крові – з переходом заліза в розчин у вигляді  $Fe^{2+}$  - іонів. Накопичення останніх, на відміну від вуглецю, може вилити шкідливо на організм.

В експерименті на тваринах встановлено лише подразнювальну дію порошку VN графітової структури на тканини ротової порожнини.

#### *4. Взаємодія порошоків та монолітних зразків нітриду титану з біохімічними та неорганічними середовищами.*

За допомогою вищевказаних методик вивчено взаємодію із середовищами порошку нітриду кремнію, отриманого при азотуванні титану при температурі 1200°C, а також порошку  $TiN_{0.97}$ , одержаного методом плазмохімічного синтезу. Результати (табл. 7,8) свідчать про те, що у межах помилки визначення азоту за методом газової хроматографії ( $\pm 4\%$ ) порошки TiN обох типів з усіма біохімічними та неорганічними середовищами практично не реагують. Проте, у випадку плазмохімічного порошку  $TiN_{0.97}$  у водних розчинах можна припустити утворення на поверхні наночастинок найтоншого адсорбційного шару  $\alpha$ -титанової кислоти з формуванням колоїдних мицел. При цьому колоїдні частинки мають негативний заряд подвійного електричного шару – за рахунок первинно адсорбованих ядром мицели (TiN) аніонів метатитанової (іон  $TiO_3^{2-}$ ) або ортотитанової (іон  $TiO_4^{4-}$ ) кислот, що утворюються у відповідності з реакціями:

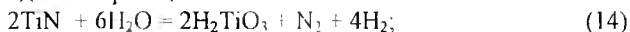
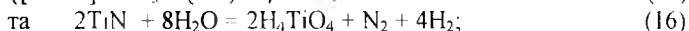


схема мицели наночастинок TiN з потенціалутворюючим шаром аніонів метатитанової кислоти має вигляд:



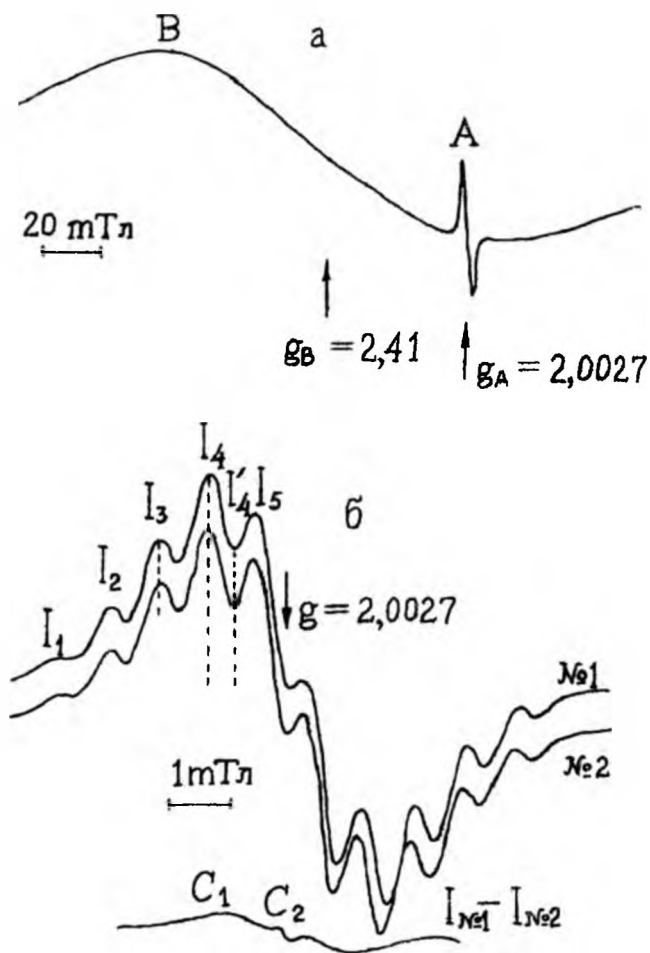


Рис.4. Загальний спектр ЕПР зразка BN (графітової структури) (а) та розгорнутий сигнал А вихідного зразка №1 і зразка №2, підданого дії фізіологічного розчину (б)

Таблиця 7.

Ступінь перетворення ( $\alpha$  %) порошків BN та TiN різної дисперсності при їх взаємодії з біологічними та контрольними середовищами

Зразок	Нейтральне середовище		Кисле середовище		Лужне середовище	
	Фізіологічний розчин	H <sub>2</sub> O (pH 7,0)	Шлунковий сік	HCl (pH 2,0)	Сироватка Крові	NaOH (pH 7,4)
$\alpha$ -BN гексагональний	0,36	0,53	3,92	2,50	4,00	0,18
$\beta$ -BN кубічний	6,19	5,10	2,00	2,73	3,09	2,51
TiN <sub>0,94</sub>	3,30	0,94	1,89	3,60	2,83	0,47
TiN <sub>1-x</sub> нанопорошок	4,00	1,10	1,92	4,50	2,96	0,97

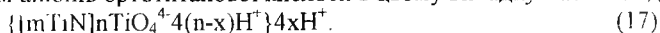
Таблиця 8

Вміст азоту та інтенсивність сигналів ЕПР В, С<sub>1</sub> і С<sub>2</sub> у зразках BN (гексагональний) до і після обробки в біохімічних та контрольних середовищах.

Тип порошку і розчин	Вміст азоту, (мас.%)	Інтенсивність		
		I <sub>B</sub>	I <sub>C1</sub> (77K)	I <sub>C2</sub> (77K)
BN вихідний	56,1	1	1	1
BN розчин Рингера-Локка	55,9	0,68	0,67	0,35
BN сироватка крові	53,8	0,45	0,85	0,33
BN шлунковий сік	53,9	0,51	0,3	0,34
BN H <sub>2</sub> O	55,8	0,52	0,6	0,36
BN NaOH (pH 7,4)	56,0	0,69	0,86	0,34
BN HCl (pH 2,0)	54,7	0,46	0,35	0,33



Схема міцели наночастинок TiN з потенціалутворюючим шаром аніонів ортотитанової кислоти в цьому випадку має вигляд:



Вимір рухливості колоїдних частинок в електричному полі підтвердив їх сумарний негативний заряд у дистильованій воді (рН 6,65). В цьому випадку значення електрокінетичного потенціалу  $\zeta$  дорівнює  $(-24,2) \pm 2,3$  мВ. Проведено також порівняльне дослідження корозійної стійкості TiN та високолегованої сталі 12X18H10T (матеріалів, що застосовуються в стоматологічній практиці) за допомогою методу поляризаційних кривих при 37°C та швидкості виміру потенціалу 5 мВ/с. В якості електролітів вибрано: дистильовану воду (рН 6,65), 3% розчин кухонної солі (у зв'язку з тим, що тут передбачається найбільша активність у відношенні до матеріалів зубних протезів (рН 7,0)), а також шлунковий сік (рН 2,0). Знято також залежність густини струму від потенціалу золотої пластини 900' проби (90% Au, 10% Cu) – через можливий контакт різних матеріалів у роті людини. Величини виміряних стаціонарних потенціалів (при відсутності поляризації) наведено в табл.9. За даними табл. 9, у воді та 3% NaCl сильна адсорбційна взаємодія характерна для нітриду титану, годі як у соляній кислоті і особливо шлунковому соку, більш активною є поверхня нержавіючої сталі.

Таблиця 9

Стаціонарні потенціали ( $\phi_{ст}$ , В) нітриду титану, нержавіючої сталі та золота в різних середовищах

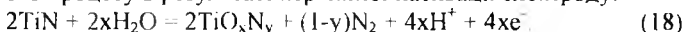
Анод	Середовище			
	Вода	Шлунковий сік	HCl	NaCl
TiN	-0,27	-0,15	-0,12	-0,23
Сталь	+0,04	-0,33	-0,16	-0,12
Золото	+0,29	-	-	-

Показано, що в обох неорганічних розчинах – HCl (рис.6) та NaCl (рис.7) – швидкість корозії нержавіючої сталі на декілька порядків вища, ніж для TiN. При порівняльному вивченні корозії TiN та сталі в шлунковому соку встановлено (рис. 6), що, незважаючи на первинну пасивацію сталі (при потенціалах  $-0,3 \dots -0,1$  В), вже при потенціалі  $+0,01$  В відбувається дипасивація поверхні електроду з повною втратою захисних властивостей плівки, що утворилася раніше. Після цього швидкість корозії сталі швидко підвищується до величини  $i \sim 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup> при  $\phi = +0,4$  В. Швидкість

же корозії TiN у шлунковому соку невелика : в області потенціалів від -0,4 до +0,8 В вона в 5 раз менша, ніж у розчині HCl (з тим же значенням pH 2,0).

Оскільки слина людини на 97-98% складається з води, то цікаво і корисно встановити механізм корозії TiN у дистильованій воді (рис.7). Продукти взаємодії на поверхні зразків ідентифікувалися за допомогою рентгенівського фазового аналізу та Оже-електронної спектроскопії - спектрофотометричним методом.

Показано, що після часткового переходу іонів титану в розчин в області потенціалів  $\sim +0,7$  В на поверхні TiN утворюється оксинітрид титану, що приводить до істотного уповільнення анодного процесу в результаті первинної пасивації електроду:



На рис.8 наведено оже-спектр поверхні електроду з плівкою оксинітриду титану, де  $dN/dE$  - похідна концентрації елементу (Ti,N,O) по енергії, E- енергія в електрон-вольтах (глибина травлення іонами  $\text{Ag}^+$   $\sim 30$  нм).

Супровідне пасивації виділення азоту розпушує нестехіометричну плівку  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  (ця сполука має достатньо широку область гомогенності), і при потенціалах більше +0,7 в дистильованій воді спостерігається третя корозійна стадія - розчинення оксинітриду титану:

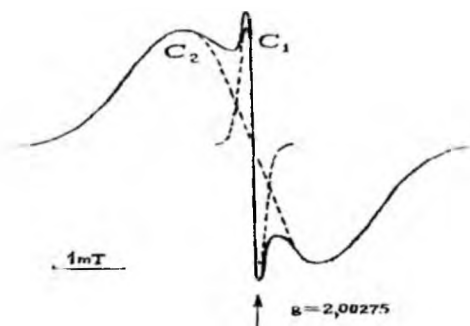
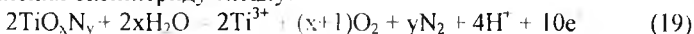


Рис.5. Сигнал ЕПР зразка BN як наслідок насичення сигналу А при 77К (пунктиром показано розділення сигналів  $C_1$  і  $C_2$ )

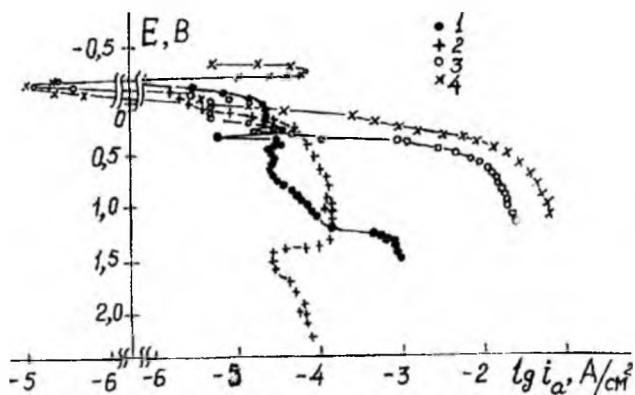


Рис.6. Анодні поляризаційні криві TiN (1,2) і сталі 12X18H10T (3,4) в HCl (1,3) та в шлунковому соку (2,4)

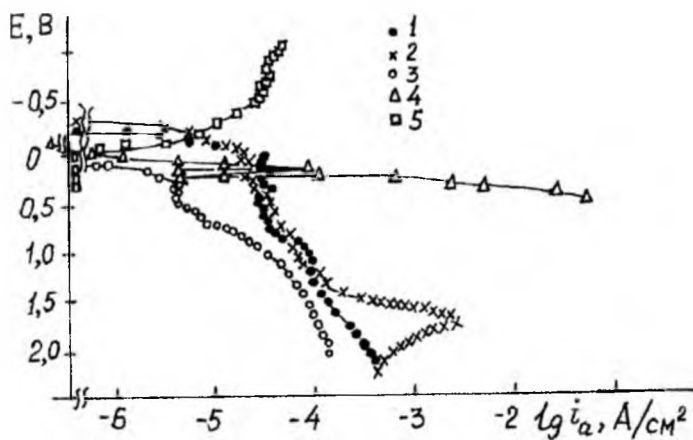


Рис.7. Анодні поляризаційні криві TiN (1,2) і сталі 12X18H10T (3,4) в дистильованій воді (1,3) та 3% NaCl (2,4); 5 – катодна поляризаційна крива золота у дистильованій воді

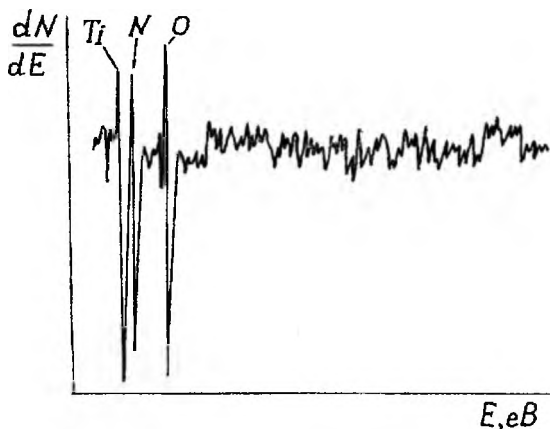


Рис.8. Оже спектр поверхні зразка TiN, підданого анодній поляризації при потенціалі +0,7 В у дистильованій воді

У кінцевому підсумку на поверхні зразка виявляється  $TiO_2$  (гратка рутилу).

Захисна плівка, яка утворюється в шлунковому соку при глибокій анодній поляризації TiN, також складається з двох шарів: внутрішнього оксинітридного та зовнішнього, що містить  $TiO_2$ . Швидкість корозії TiN в шлунковому соку приблизно на два порядки менша, ніж швидкість корозії нержавіючої сталі 12X18H10T.

Одержані результати, що можуть свідчити про низьку токсичність TiN, підтверджуються також дослідями на тваринах. Зокрема, морфологічні показники стану легеневої тканини щурів після введення їм відповідних порошоків TiN істотних змін не зазнали.

### Висновки

- 1 Вперше в практичній технології для висновків про безпеку робіт з дрібнодисперсними порошками нітриду кремнію, алюмінію, бору та титану використаний комплекс фізико-хімічних методик (хімічного аналізу на вміст азоту за методом Кьельдаля, хроматографічного і

- рентгенографічного аналізу, скануючої електронної мікроскопії, вимірювання електрокінетичного потенціалу, радіоскопічних досліджень, електрохімічного методу потенціодинамічних кривих, Оже-спектроскопічного аналізу тощо), який дозволяє визначити вплив структури матеріалу та дисперсності частинок на інтенсивність і механізм взаємодії з біохімічними середовищами та неорганічними розчинами. Моделювання дії порошків тугоплавких сполук на біохімічні середовища значно скорочує тривалість експерименту та дозволяє більш детально вивчити окремі процеси.
2. Показано, що в біохімічних середовищах – шлунковому соку, плазмі крові та фізіологічному розчині – порошки нітриду кремнію досить активні, стійкість порошків істотно зменшується при зменшенні розміру частинок. Досить висока активність порошків  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (у порівнянні з їх поведінкою в контрольних неорганічних середовищах) пояснюється каталітичною дією білкових ферментів, які присутні в сироватці крові та шлунковому соку. Прискорення ж взаємодії  $\text{Si}_3\text{N}_4$  з фізіологічним розчином пояснюється вмістом в ньому каталітично-активного іону  $\text{Ca}^{2+}$ .
  3. На прикладі технічного порошку, ниткових кристалів та нанопорошку  $\text{AlN}$  показано визначальний вплив дисперсності частинок на ступінь їх розчинення в біохімічних і неорганічних середовищах. У результаті первинної взаємодії з електролітом колоїдна частинка нанопорошку  $\text{AlN}$  має сумарний позитивний заряд, відмінний від негативного заряду міцел наночастинок  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BN}$  та  $\text{TiN}$ , що визначається різко вираженою амфотерністю  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . При цьому хімічна активність нанопорошків  $\text{AlN}$  в неорганічних середовищах, як правило, вища їх активності в біохімічних середовищах. Це пояснюється інгібіторною дією органічних речовин, зокрема тих, що містяться у сироватці крові. Взаємодія нанопорошку  $\text{AlN}$  із шлунковим соком і  $\text{HCl}$  визначається реакціями гідратації та утворення  $\text{AlCl}_3$ .
  4. При моделюванні взаємодії порошків  $\text{BN}$  графітової та кубічної структури з неорганічними розчинниками, біохімічними середовищами показано, що  $\text{BN}$  в них практично не розчиняється (спостерігається лише розчинення домішок вуглецю та заліза). За допомогою методу ЕІР встановлено, що у всіх вивчених середовищах найбільш активно розчиняється упорядкований вуглець, що

заміщує атоми азоту у ґратках BN, інтенсивно розчинюється лише в шлунковому соку та соляній кислоті. Що стосується парамагнітних включень заліза, то вони найбільш інтенсивно розчиняються в сироватці крові.

5. За допомогою методу відновної екстракції та хроматографічного визначення азоту (у вигляді NO) у твердих залишках після взаємодії порошків TiN з біохімічними середовищами встановлено, що вони з цими середовищами не реагують. У зв'язку з використанням нітридотитанових покриттів на сталевих коронках і зубних протезах проведено порівняльне дослідження корозійної стійкості TiN і нержавіючої сталі 12X18H10T. За допомогою методу поляризаційних кривих, рентгенівського фазового, Оже-спектроскопічного аналізів поверхні зразків, а також хімічного аналізу розчинів на вміст 3-х та 4-х валентного титану показано, що при контакті зі слиною (дистильованою водою), слабо-солевим розчином (3% NaCl) та шлунковим соком нітридотитанові матеріали більш стійкі, ніж нержавіюча сталь, яка також використовується в стоматологічній практиці.
6. Визначальний вплив на механізм взаємодії з біохімічними середовищами порошків  $Si_3N_4$ , AlN, BN та TiN має дисперсність порошків, морфологія частинок, природа хімічного зв'язку (зокрема більш міцний ковалентний зв'язок у молекулах BN та TiN у порівнянні з  $Si_3N_4$  та AlN), у випадку нанопорошків – характер первинної адсорбційної взаємодії з електролітом (знак та величина  $\xi$  - потенціалу)
7. Практична цінність отриманих результатів полягає в тому, що в біохімічних середовищах порівняно активними є порошки нітриду кремнію, особливо волокна  $Si_3N_4$ ; навіть плазмохімічні порошки AlN, незважаючи на їхню дисперсність можуть бути віднесені до слабо чи помірноактивних, внаслідок чого кераміку на основі AlN можна вважати екологічно безпечною альтернативою кераміці на основі  $Si_3N_4$ ; порошки BN практично неактивні, спостерігається лише розчинення домішок вуглецю та заліза; порошки TiN в досліджених електролітах не розчиняються; при контакті зі слиною, слабосолевим розчином та шлунковим соком нітридотитанові матеріали більш стійкі, ніж нержавіюча сталь.
1. Взаимодействие порошков нитрида алюминия с биохимическими средами / Н.В. Бошицкая, В.А. Лавренко,

- Г.С. Бартницкая и др.// Порошковая металлургия. – 2000. – №3–4. – С. 53.
2. Взаимодействие порошков нитрида бора с биохимическими средами порошков / Н.Г. Каказей, В.А. Лавренко, Н.В. Бошицкая, Г.А. Шкурко // Порошковая металлургия. – 2000. – №1– 2. – С.50.
  3. Взаимодействие порошков нитрида кремния со средами живого организма. / Н.В. Бошицкая, В.А. Лавренко, Т.С. Бартницкая и др. // Украинский химический журнал. – 1997. – Т.63. – №1–2. – С.16.
  4. Токсическое и фибриногенное действие нитрида кремния, полученного плазмохимическим способом / А.М. Шевченко, Г.А. Шкурко, О.В. Задорина, Н.В. Бошицкая // Порошковая металлургия. – 1994. – №1– 2. – С.117.
  5. Химическая устойчивость порошка нитрида кремния с биохимическими средами /Н.В. Бошицкая, Т.С. Бартницкая, Г.Н. Макаренко и др.// Порошковая металлургия. – 1996. – №9– 10. – С 1.
  6. Interaction of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanopowders with biochemical media / N.V. Boshitskaya, T.S. Bartnitskaya, V.A. Lavrenko, G.N. Makarenko. // Proc. VI Conference European Ceramic Society – 1999. – V.2. – Brighton, UK. – P.235.
  7. Lavrenko V.A., Kakazey N.G., Boshitskaya N.V. Use of EPR method for study of interaction of graphite-like BN powder containing carbon and iron additives with some biochemical and inorganic media. // Book on abstracts, VII European Conference of Solid State Chemistry. – 1999. – V.2. – Madrid, Spain. – P.309.

Boshitska N.V. Influence of structure and dispersion of refractory nitrides powders on their interaction with biochemical and inorganic medias.

In first in powder metallurgy practice, the peculiarities of interaction of refractory nitrides powders -  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN, BN and TiN – with biochemical (gastric juice, blood serum, physiologic solution) and control inorganic media with the same pH values were studied Hereby the complex of physical-chemical methods was applied. Among them there were the determination of nitrogen content by Kieldal, XRD, SEM,  $\xi$ -potential measurements, EPR, the registration of potential-dynamic polarization curves of sample's current density dependence on potential, Auger electron spectroscopy, chromatographic analysis, and Student mathematical statistics, the latter being used for the determination of

calculations probability for the cases of small amount of experiments. All these enabled to ascertain the effect of nitride powder kind, its structure and the particle dispersion on the interaction activity and mechanism. The was shown that in biochemical media the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powders were dissolved actively enough that could be connected with catalytic effect of bioinorganic components of these media. For AlN technical powders, fiber crystals and nanopowders. The effect of particle dispersion on the measure of its dissolution was shown. As a result of initial interaction with an electrolyte, the AlN nanopowder colloid powders had a positive summary charge, the latter being different from negative charges for the  $\text{Al}_3\text{N}_4$ , BN, and TiN colloid powders, and explained by  $\text{Al}(\text{OH})_3$  amphoteric properties.

It was shown that the BN powders were not practically dissolved in the biochemical and control inorganic media; only the dissolution of carbon and iron additives took place. With the aid of EPR method it was established that in all the cases the ordered carbon additives ( $\text{B}_3\text{C}$  paramagnetic complexes were dissolved the most intensively. It was established by both nitrogen reduction extraction and chromatography method that the TiN powders did not interact with correspondent biochemical and inorganic media. With the aid of polarization curves method of was shown that under a contact with a saliva (distilled water), weak-salt solution (3% NaCl) and gastric juice the titanium nitride material proved to be chemically more stable than the non-rusting steel, the latter also being used in the stomatology.

In the mechanism of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN, BN and TiN powders interaction with biochemical media, the dispersion, particle morphology, nature of chemical bonds (is particular, the strong enough covalent bond in the BN and TiN molecules, compared with  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and AlN ones) as well as - in the case of nanopowders - the character of initial adsorption interaction with an electrolyte (a sign of  $\xi$ -potential) played the main role  
Fig. 8, Tabl. 8, Litr. 7.