



УКРАЇНА

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВО(19) UA (11) 26584 (13) C1
(51) B 22 F 9/26ОПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКУ ЗАЛІЗА

1

(21) 95031196
(22) 16.03.95
(24) 11.10.99
(46) 11.10.99. Бюл. № 6
(56) Powder Metallurgy, 1968, 11, № 22, 213-223.
(72) Швець Тамара Михайлівна, Куцевська Ніна Федорівна, Максименко Тамара Сергіївна
(73) Швець Тамара Михайлівна, Куцевська Ніна Федорівна, Максименко Тамара Сергіївна
(57) 1. Способ получения высокодисперсного порошка железа, предусматриваю-

2

щий смешивание растворов, содержащих ионы железа и полисахариды, с водным раствором осадителя и последующую термообработку осажденного металлоорганического соединения железа в восстановительной среде, отличающийся тем, что в качестве осадителя используют водный раствор щавелевой кислоты и осаждение ведут в присутствии уксусной кислоты и одно-, двух-, трех- или полиатомного спирта.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что осаждение ведут при температуре 1-20°C.

Изобретение относится к области порошковой металлургии, в частности, к получению порошков на основе железа и может быть использовано как в химической промышленности, так и в медицине. Применение высокодисперсного железа может быть весьма и весьма разнообразным (магнитные материалы, катализаторы, адсорбенты, армирующие активные добавки, наполнители лекарственных веществ при направленном их транспорте в магнитных полях и т.д.). С точки зрения эффективного использования высокодисперсных порошков железа в химической промышленности, медицине и биологии они должны обладать определенными физико-химическими и медико-биологическими свойствами, такими как: высоким содержанием металлического железа, отсутствием пиррофорности, гидрофильностью,

высокой дисперсностью, коррозионной устойчивостью, бактерицидностью, высокой удельной поверхностью и адсорбционной емкостью. Важно отметить, что на практике реализуется всегда комплекс тех или иных свойств.

Известен способ получения металлических порошков, заключающийся в том, что кислый раствор, содержащий ионы получаемого металла, смешивают с раствором одного из полисахаридов, например, с раствором декстрана. Смесь растворов струей или в распыленном виде вводят в водный раствор NaOH или NH₄OH. Выпадает гелеобразный осадок металлоорганического соединения, образующегося благодаря присутствию ОА-групп в гидроксиде металла и в полисахариде. Осадок в случае необходимости промывают водой или повторно растворяют и

(19) UA (11) 26584 (13) C1

осаждают для очистки от примесей, сушат на воздухе и для получения порошков прокаливают в восстановительной атмосфере при температуре, достаточной для восстановления окисла до металла, но недостаточной для спекания получаемого порошка.

Способ является наиболее близким к изобретению по достигаемым результатам. Но имеет ряд недостатков, существенно ограничивающих его применение в медицине:

- низкая коррозионная устойчивость;
- порошки окисляются на воздухе, требует особых условий хранения;

- при температуре 75°C идет интенсивное окисление и такие порошки не могут подвергаться температуре стерилизации 100–120°C, что является необходимым условием при использовании порошков в медицине;

- размер частиц порошков свыше 1 мкм может использоваться в медицине избирательно;

- порошки плохо смачиваются водой, физиологическим раствором и др., что является необходимым условием при использовании в медицине.

В основу изобретения поставлена задача разработать способ получения высокодисперсных порошков железа, обладающих определенными физико-химическими и медико-биологическими свойствами в диапазоне: коэрцитивная сила H_c от 24 до 56 кА/м, удельная индукция насыщения σ_s от 85 до 120 Ам²/кг, остаточная индукция σ_r от 22 до 30 Ам²/кг, коэффициент прямоугольности 0,2–0,3, а также гидрофильностью, высокой удельной поверхностью и адсорбционной емкостью, высокой дисперсностью, коррозионной устойчивостью, нетоксичностью.

В основу предложенного способа положена возможность получения оксалатных порошков на основе железа на центрах кристаллизации, в качестве которых используют моносахариды, дисахариды или полисахариды в присутствии уксусной кислоты в одно-, двух-, трех- или полиатомных спиртов. Спирты с гептагидратом сульфата железа образуют комплексные соединения, устойчивость которых растет с увеличением констант устойчивости комплексов (в зависимости от наличия OH- групп в углеводородном радикале спирта). Присутствие в реакционной смеси уксусной кислоты при температуре 5–10°C предохраняет от окисления комплексные соединения железа со спиртами, уменьшает диссоциацию, повышая

их устойчивость в растворах. При взаимодействии со щавелевой кислотой образуются оксалаты железа. Моносахариды, дисахариды или полисахариды, являясь восстановителями, способствуют устойчивости соединений железа в растворе, позволяют удерживать полученные оксалаты железа во взвешенном состоянии, создавая пересыщенный раствор, являясь зародышеобразователем. При термическом разложении оксалатов железа в восстановительной среде происходит образование высокодисперсных порошков железа, на поверхности которых формируется карбид железа (данные рентгенофазового анализа и Мессбауэрской спектроскопии), который и придает им коррозионную устойчивость.

Таким образом, совокупность полученных признаков приводит к получению высокодисперсных порошков железа:

- размер частиц 0,05–0,3 мкм;

- гидрофильной поверхностью, что характеризуется удельной теплотой смачивания $Q = 1100,5 - 1325,6$ Эрг/см²;

- с коррозионной устойчивостью, характеризующейся практически постоянными величинами содержания металлического железа 57–59% по массе (в течение 3 лет);

- с высокой удельной поверхностью 22,5–28,5 м²/г;

- магнитными характеристиками, сохраняющимися в течение 3 лет хранения: H_c от 24 до 56 кА/м, σ_s от 85 до 120 Ам²/кг, σ_r от 23 до 30 Ам²/кг, $K = 0,2-0,3$;

- выдерживающих температуру стерилизации 100–120°C;

- с бактерицидными свойствами, характеризующимися зоной задержки роста при воздействии на штамм золотистого стафилококка Staph aureus 209/P/. Действие может быть усилено намагничиванием. Зона задержки роста 20–35 мм.

Способ получения высокодисперсных порошков железа осуществляется следующим образом. Готовят 3 раствора, каждый в отдельности при перемешивании на магнитной мешалке.

Раствор 1 содержит уксусную кислоту, гептагидрат сульфата железа, спирт (одно-, двух-, трех- или полиатомный), дистиллированную воду.

Раствор 2 содержит полисахарид, дисахарид или полисахарид, дистиллированную воду.

Раствор 3 содержит дегидрат щавелевой кислоты, дистиллированную воду. Приготовленные растворы охлаждают до 5–10°C, затем смешивают в следующем

порядке: к раствору 1 прибавляют раствор 2, а потом к этой смеси прибавляют раствор 3. После смешивания смесь дополнительно перемешивают 30–40 минут. После отстаивания в течение 3–4 часов полученную смесь фильтруют. Осадок промывают горячей водой, а затем ацетоном. Оксалат железа сушат на воздухе при комнатной температуре, после чего термически разлагают в восстановительной среде в токе водорода в интервале температур 300–400°C. При охлаждении термообработанных образцов их продувают сначала аргоном, а затем воздухом.

Методики, используемые при проведении исследований высокодисперсных порошков железа:

1. Для установления природы поверхности порошков определены теплоты смачивания по методике (4. Поляков В.Е., Полякова И.Г., Тарасевич Ю.И. Особенности определения теплот смачивания дисперсных минералов с малой удельной поверхностью//Коллоидн. журн., 1976. – Вып. 38. – № 38. – С. 191). Установлено, что теплоты смачивания порошков железа в зависимости от используемого спирта (одно-, двух-, трех- или полиатомного) составляют $Q = 1100,5; 1205,4; 1225,8; 1325,6$ Эр/см² соответственно, что свидетельствует о гидрофильной поверхности полученных высокодисперсных порошков железа.

2. О коррозионной устойчивости судили по изменению магнитных свойств: H_c от 24 до 56 кА/м, σ_c от 85 до 120 Ам²/кг, σ от 22 до 30 Ам²/кг, $K = 0,2–0,3$ в течение 3 лет, измеренных по методике (5. Спектор С.А. Электрические измерения химических величин. Л.: Энергоатомиздат, 1987. – 320 с.) и практически постоянному содержанию металлического железа 57–59% по массе, определенному по методике (6. Максименко Т.С., Швеиц Т.М. Экспресс-метод определения железа металлического и общего в высокодисперсных порошках железа//Зав.лаб., 1993. – Т. 59. – № 1. – С. 11–13).

3. Размеры частиц 0,05–0,3 мкм определены путем проведения электронно-микроскопических исследований (7. Буланов З.Я., Кватер Л.И. Диагностика металлических порошков. М.: Наука, 1978. – 278 с.).

4. Методом ЯГР-спектроскопии и рентгенофазового анализ установлено, что на поверхности частиц железа находится карбид железа (8. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннографический анализ. М.: Металлургия, 1970. – 145 с.); (9. Шпинель

В.С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах М.: Наука. – 1969. – 40 с.).

5. Температура стерилизации порошков 100–120°C установлено на дериваторе $Q = 1500$ Д фирмы "Паулик, Эрдей" (Венгрия) методом термографии (10. Уэндланд У. Термические методы анализа. М.: Мир. – 1978. – 536 с.).

6. Бактерицидные свойства порошков установлены методом агаровых лунок (11. Навашин С.М., Фомина И.Н.: Рациональная антибиотерапия. Справочник: Медицина, 1970. – 495 с.) на золотистый стафилококк *Staphylococcus aureus* 209 (P) и характеризуется зоной подавления 20–35 мм.

7. Удельная поверхность порошков железа определена по методике (12. Буянова Н.Е., Гудкова Г.Б., Карнаухов А.П. Определение удельной поверхности твердых тел методом тепловой адсорбции по аргону//Кинетика и катализ, 1985. – Т. 6. – 1085–1092).

Предварительно готовят 3 раствора каждый в отдельности при перемешивании на магнитной мешалке и охлаждают до температуры 5–10°C.

Пример 1.

Раствор 1. 250 г гептагидрата сульфата железа, 500 мл дистиллированной воды, 100 мл уксусной кислоты (разбавленной 1:2), 500 мл этилового спирта.

Раствор 2. 450 г моносахарида, дисахарида или полисахарида, 1000 мл дистиллированной воды.

Раствор 3. 400 г дегидрата щавелевой кислоты, 2000 мл дистиллированной воды.

Пример 2.

Раствор 1. 250 г гептагидрата сульфата железа, 500 мл дистиллированной воды, 100 мл уксусной кислоты (разбавленной 1:2), 500 мл двухатомного спирта (этиленгликоль).

Раствор 2. 450 г моносахарида, дисахарида или полисахарида, 1000 мл дистиллированной воды.

Раствор 3. 400 г дегидрата щавелевой кислоты, 2000 мл дистиллированной воды.

Пример 3.

Раствор 1. 250 г гептагидрата сульфата железа, 500 мл дистиллированной воды, 100 мл уксусной кислоты (разбавленной 1:2), 500 мл трехатомного спирта (глицерина).

Раствор 2. 450 г моносахарида, дисахарида или полисахарида, 1000 мл дистиллированной воды.

Раствор 3. 400 г дегидрата щавелевой кислоты, 2000 мл дистиллированной воды.

Пример 4.

Раствор 1. 250 г гептагидрата сульфата железа, 500 мл дистиллированной воды, 100 мл уксусной кислоты (разбавленной 1:2), 500 мл полиатомного спирта (15% поливинилового спирта).

Раствор 2. 450 г моносахарида, дисахарида или полисахарида, 1000 мл дистиллированной воды.

Раствор 3. 400 г дегидрата щавелевой кислоты, 200 мл дистиллированной воды.

Приготовленные растворы смешивают в следующем порядке: к раствору 1 прибавляют раствор 2, а затем к этой смеси прибавляют раствор 3; предварительно все охлажденные до 5–10°C. Смешивание растворов проводят при перемешивании в течение 30–40 минут. Полученную смесь отстаивают в течение 3,5–4 часов и фильтруют. Осадок промывают горячей водой до нейтральной реакции по индикаторной бумаге, а затем в 200 мл ацетона. Полученные оксалаты железа сушат на воздухе при комнатной температуре, а затем термически разлагают в среде водорода в течение 4 часов в интервале температур 300–400°C. При охлаждении термообработанных порошков их продувают сначала аргоном, а затем воздухом. В результате реализации предложенного способа получают высокодисперсные порошки железа с размером частиц 0,05–0,3 мкм, выдерживающие температуру стерилизации 100–120°C. Высокодисперсные порошки железа проявляют бактерицидные свойства при воздействии на золотистый стафилококк *Staphylococcus aureus* 209 (P) с зоной задержки роста 25–30 мм, действие которых усиливается намагничиванием. Порошки высокодисперсного железа обладают гидрофильной поверхностью, о чем свидетельствуют теплоты смачивания ($Q = 1100,5–1325,6$ Эрг/см²) и высокой удельной поверхностью (21,5–28,5 м²/г). Высокодисперсные порошки коррозионно устойчивы благодаря наличию на поверхности их частиц карбида железа, что ха-

рактеризуется практически постоянством магнитных свойств:

– данные примера 1: $H_c = 24–28,8$ кА/м, $\sigma_s = 85–87$ Ам²/кг, $\sigma_r = 22–23$ Ам²/кг, $K = 0,258–0,264$;

– данные примера 2: $H_c = 38,4–40$ кА/м, $\sigma_s = 95–98$ Ам²/кг, $\sigma_r = 24–25$ Ам²/кг, $K = 0,252–0,255$;

– данные примера 3: $H_c = 46,4–48$ кА/м, $\sigma_s = 105–110$ Ам²/кг, $\sigma_r = 26–27$ Ам²/кг, $K = 0,247–0,245$;

– данные примера 4: $H_c = 54,4–56$ кА/м, $\sigma_s = 115–120$ Ам²/кг, $\sigma_r = 29–30$ Ам²/кг, $K = 0,252–0,250$.

В высокодисперсных порошках содержание металлического железа, сохраняемое в течение 3 лет при комнатной температуре без всяких предосторожностей, составляет 57–59% по массе (меняется в течение года на 0,1% по массе).

Таким образом, полученные высокодисперсные порошки железа монодисперсны, с высокой удельной поверхностью, коррозионно устойчивы, имеют гидрофильную поверхность, характеризуются практически постоянством заданных магнитных управляемых свойств и содержанием металлического железа, бактерицидны, выдерживают температуру стерилизации.

Сравнивая полученные данные с литературными, мы полагаем, что предлагаемые высокодисперсные порошки железа не имеют аналога по совокупности всех перечисленных свойств, одновременно реализуемых. Высокодисперсные порошки железа удовлетворяют требованиям техники, медицины, биологии, так как они:

- монодисперсны;
- с гидрофильной поверхностью;
- коррозионно устойчивы;
- с высокой удельной поверхностью и адсорбционной емкостью;
- бактерицидны;
- выдерживают температуру стерилизации;
- с управляемыми магнитными характеристиками в процессе получения.