

Изобретение относится к области порошковой металлургии, в частности, к изготовлению высокодисперсного магнитного порошка на основе железа и может быть использовано при изготовлении композиционных материалов в медицине, а также радиоэлектронике, вычислительной технике и др.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности является способ получения магнитного порошка путем термического восстановления оксалатов. Сущность способа состоит в получении оксалата сплавов из водных растворов хлоридов Fe, Co, Ni и Al с последующей его термообработкой в восстановительной среде.

Для реализации способа готовят два раствора.

Раствор 1. 25,3г щавелевой кислоты растворяют в 200мл ацетона + 5мл толуола при  $t = 35^{\circ}\text{C}$  (на водяной бане).

Раствор 2. 8,6г  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 0,4г  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 8,8г  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; и 0,2г  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 75мл деионизированной воды. Раствор доводят до pH 1,5 при  $t = 35^{\circ}\text{C}$ .

Раствор 2 доливают постепенно к раствору 1. Полученную смесь двух растворов перемешивают на магнитной мешалке в течение 10мин, а затем фильтруют. Полученный осадок оксалатов сплавов промывают 600мл дистиллированной воды и высушивают при комнатной температуре до влажности 50%.

Восстановление осуществляется помещением образца оксалата в лодочку, которую запаивают в трубку с инертным газом и отверстием для выхода газа, затем ее помещают в печь. Трубки продувают азотом, а затем восстанавливают в печи при  $t = 343^{\circ}\text{C}$ , пропускай смесь, содержащую 20% водорода и 80% азота, подаваемых со скоростью  $40\text{см}^3/\text{мин}$ . Процесс восстановления ведут до содержания 0,01%  $\text{CO}_2$  по объему в отходящих газах. Трубки продувают азотом в течение 1 - 2 часов при охлаждении до комнатной температуры, а затем воздухом в течение 2 часов.

Согласно известной технологии, получают частицы магнитного порошка со средним размером 0,3 - 5мкм,  $\sigma_s = 191\text{А м}^2/\text{кг}$ ;  $\sigma_r = 64\text{А м}^2/\text{кг}$ .

Полученный магнитный порошок с указанными магнитными свойствами предназначен для изготовления постоянных магнитов. Как следует из химической природы порошка, он не может быть использован в медицине вследствие наличия в его составе токсичных для организма в больших количествах кобальта, никеля и примесей алюминия. Так, ПДК кобальта в виде  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в воде составляет 1мг/л (класс опасности для кобальта 2), а никель должен отсутствовать в воде.

Таким образом, из уровня техники следует, что известные способы получения магнитного порошка железа требуют усовершенствования в направлении придания порошку комплекса физико-химических и медико-биологических характеристик, обеспечивающих эффективное применение его в медицине.

В основу изобретения поставлена задача разработать способ получения высокодисперсного магнитного порошка железа, основанный на взаимодействии неорганической соли железа и щавелевой кислоты в водной среде с последующим восстановлением полученного оксалата железа, в котором осуществление взаимодействия в присутствии органического вещества заявляемой природы обеспечило бы получение высокодисперсного, овальной (эллипсоидной) формы, гидрофильного, коррозионно-устойчивого магнитного железа, приобретающего бактерицидные свойства при намагничивании.

Для решений поставленной задачи предложен способ получения высокодисперсного магнитного порошка железа, состоящий во взаимодействии неорганической соли железа и щавелевой кислоты в водной среде в присутствии органического вещества полностью раствора  $\rho = 1,1 - 1,45$ , в качестве которого используют глицерин и/или моносахарид, и/или полимеры направленного биологического действия, причем предварительно смешивают растворы неорганической соли и органического вещества при их массовом соотношении (в пересчете на сухое), равном 1 : (0,1 - 2,0).

Отличительными признаками предложенного способа является осуществление взаимодействия неорганической соли и щавелевой кислоты в присутствии органического вещества плотностью водного раствора  $\rho = 1,1 - 1,45$ , в качестве которого используют глицерин, и/или моносахарид, и/или полимеры направленного биологического действия, а также предварительное смешивание растворов неорганической соли и органического вещества при массовом соотношении (в пересчете на сухое), равном 1 : (0,1 - 2,0).

В основу предложенного способа положена возможность получения высокодисперсных частиц оксалата железа непосредственно в реакционной смеси в присутствии органического вещества заявляемой природы с плотностью водного раствора  $\rho = 1,1 - 1,45$ . Установлено, что при последующем термическом разложении оксалатного порошка на основе железа в восстановительной среде происходит формирование высокодисперсного порошка железа эллипсоидной формы, на поверхности которого образуется карбид железа  $\text{Fe}_3\text{C}$ , о чем свидетельствуют данные Мессбауэровской спектроскопии. Наличие пленки карбида железа на поверхности порошка, как мы полагаем, придает ему гидрофильность и коррозионную устойчивость. Полученные порошки приобретают бактерицидные свойства при обработке их в магнитном поле. Следует отметить, что существенным моментом является предварительное смешение растворов соли и органического вещества, обеспечивающее формирование высокодисперсного порошка железа необходимой дисперсности и формы в процессе термического разложения оксалата.

Таким образом, совокупность существенных признаков предложенного способа является достаточной и необходимой для достижения обеспечиваемого изобретением технического результата - получения высокодисперсного порошка железа овальной (эллипсоидной) формы с соотношением осей 1 : 2 - 1 : 8, размером частиц 0,01 - 0,3мкм; обладающего гидрофильной поверхностью, что характеризуется теплотой смачивания  $Q = 1000 - 1100\text{эрг}/\text{см}^2$  и коррозионной устойчивостью, характеризующейся практически постоянными величинами содержания металлического железа на уровне 57 - 62% масс. и магнитных свойств ( $\sigma_s = 92 - 96/90 - 95\text{А м}^2/\text{кг}$  - индукция насыщения;  $H_c = 22,4 - 76,8\text{кА}/\text{м}$  - коэрцитивная сила) в течение одного года. При обработке порошка железа магнитном полем 4 - 120кА/м, он приобретает бактерицидные свойства, характеризующиеся зоной подавления *Staph aureus* 209 (P), равной 25 - 45мм. Полученный порошок железа, обладающий комплексом указанных физико-химических и медико-биологических характеристик, может найти широкое применение в медицине.

Способ реализуется следующим образом.

Готовят три раствора, каждый в отдельности при перемешивании на магнитной мешалке; раствор 1 - водный раствор хлорида железа; раствор 2 - водный раствор щавелевой кислоты; раствор 3 - водный раствор органического вещества плотностью  $\rho = 1,1 - 1,45$ , в качестве которого берут глицерин, и/или моносахарид, и/или полимер направленного биологического действия.

Предварительно смешивают растворы 1 и 3 с последующим смешением полученного раствора (смеси) с раствором 2. Смешение растворов осуществляют на магнитной мешалке в течение 10 - 30 мин и 10 - 15 мин соответственно.

Полученную суспензию отстаивают в течение 3 - 4 часов и фильтруют. Осадок промывают дистиллированной водой до pH 7, а затем этиловым спиртом.

Полученный осадок оксалата железа сушат на воздухе при комнатной температуре до влажности 50%, затем термически разлагают в восстановительной среде. Для этого оксалат железа помещают в муфель, который плотно закрывают, уплотняют, продувают аргоном. Затем муфель помещают в термическую печь. Термическое восстановление образцов ведут в среде водорода в течение 4 - 5 часов при температуре  $360 \pm 20^\circ\text{C}$ . При охлаждении термообработанных образцов их продувают аргоном.

Полученный продукт представляет собой высокодисперсный магнитный порошок с размером частиц 0,01 - 0,3 мкм, частицы которого имеют овальную (эллипсоидную) форму с соотношением осей 1 : 2 - 1 : 8, обладающих гидрофильной поверхностью, коррозионной устойчивостью. Для придания полученным порошкам бактерицидных свойств их намагничивают в постоянном магнитном поле 4 - 120 кА/м.

Методики, используемые при проведении исследований высокодисперсного порошка железа.

1. Для установления природы поверхности порошка железа были определены теплоты смачивания по методике.

Установлено, что теплота смачивания порошка железа составляет  $Q = 1000 - 1100 \text{ эрг/см}^2$ , что свидетельствует о гидрофильной поверхности порошка железа.

2. О коррозионной устойчивости порошка железа судили по постоянству величины магнитной индукции насыщения  $\sigma_s = 92 - 96 \text{ А м}^2/\text{кг}$ , измеренных с помощью вибрационного магнитомера, и содержанию металлического железа 58 - 62 масс.% в порошке в течение 1 года, определенному по методике.

3. Эллипсоидная форма частиц порошка железа и их размер определены путем проведения электронно-микроскопических исследований.

4. Бактерицидные свойства порошка железа установлены методом агаровых лунок на Staph aureus 209 (P).

Характеристики используемых веществ

1. Железо хлористое  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ТУ 6 - 02 - 609 - 86.

2. Щавелевая кислота ГОСТ 22180 - 76.

3. Глицерин  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$  - СН · ОН  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$  - бесцветный сироп  $\rho = 1,2604$ , растворим в воде.

4. Моносахарид (свекловичный или тростниковый бесцветный сахар, сахароза  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ;  $M = 342,30$ ; бесцветный монокристалл, растворим в воде.

Полимеры направленного действия

5. Поливиниловый спирт общей формулы  $\left[ \begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$   $M = 5000 - 1.000.000$  белый порошок, растворим в воде.

6. Поливинилпирролидон общей формулы  $\left[ \begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{CH} \\ | \\ \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{ } \end{array} \end{array} \right]_n$  карбоцепный полимер аморфной структуры, белый порошок, растворим в воде марка ФС 42, серия 1194 - 78.

7. Карбоксиметилцеллюлоза, натриевая соль простого эфира гликолевой кислоты и целлюлозы  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3 \cdot x(\text{OCH}_2\text{COOH})_x]_n$ , где  $x = 0,4 - 1,2$ . Порошок, растворим в воде.

Пример 1. Готовят предварительно 3 раствора, каждый в отдельности.

Раствор I. 18 г  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (12,75 г  $\text{FeCl}_2$ ) растворяют в 75 мл дистиллированной воды.

Раствор II. 25,3 г щавелевой кислоты растворяют в 200 мл дистиллированной воды.

Раствор III. 1,275 г глицерина и 0,3 мл дистиллированной воды ( $\rho = 1,1$ ).

Растворы I и III перемешивают в магнитной мешалке в течение 10 мин. Массовое соотношение хлорида железа к глицерину составляет 1 : 0,1. Полученный раствор смешивают с раствором II на магнитной мешалке в течение 15 мин. После отстаивания в течение 3 часов полученную суспензию фильтруют, осадок промывают дистиллированной водой до pH 7, затем в 100 мл этилового спирта. Полученный осадок оксалата железа сушат на воздухе при комнатной температуре до влажности 50%. Затем порошок оксалата железа термически обрабатывают в восстановительной среде. Для этого порошок оксалата железа помещают в муфель, который плотно закрывают, уплотняют и продувают аргоном. Термическое восстановление ведут в среде водорода в течение 4 часов при температуре  $360 \pm 20^\circ\text{C}$ . При охлаждении термообработанного образца его продувают аргоном. Полученный продукт представляет собой высокодисперсный порошок железа овальной формы, с соотношением осей 1 : 8 с размером частиц 0,3 мкм, гидрофильный ( $Q = 1000 \text{ эрг/см}^2$ ), с магнитными характеристиками:  $H_c = 280 \text{ Э}$ ,  $\sigma_s = 92 \text{ А м}^2/\text{кг}$ , содержание металлической фазы 57%, бактерицидными свойствами 25 мм при намагничивании в постоянном магнитном поле напряженностью 100 кА/м; коррозионно-устойчивые, что характеризуется изменением содержания металлического железа и удельной индукции насыщения в течение года на 2% (таблица, пример 1).

Пример 2. Готовят растворы I и II аналогично примеру 1. В качестве раствора III используют раствор сахарозы, содержащий 12,75 сахарозы в 20 мл дистиллированной воды  $\rho = 1,2$ . Массовое соотношение

хлорида железа и сахарозы составляет 1 : 1. Смешивают растворы I и III на магнитной мешалке в течение 15 мин. Полученный раствор смешивают с раствором II на магнитной мешалке в течение 12 мин. Дальнейшую обработку (фильтрацию, сушка, термообработка) оксалата железа осуществляют аналогично примеру 1.

Полученный продукт представляет собой высокодисперсный порошок железа овальной формы, с соотношением осей 1 : 5 с размером частиц 0,15 мкм, содержанием металлического железа 60%, коэрцитивной силой  $H_c = 32 \text{ кА/м}$ ,  $\sigma_s = 93 \text{ А м}^2/\text{кг}$ , обладающий гидрофильной поверхностью, что характеризуется теплотой смачивания  $Q = 1005 \text{ эрг/см}^2$ , бактерицидными свойствами при намагничивании в постоянном магнитном поле напряженностью 100 кА/м, что характеризуется зоной задержки роста *Staph aureus* 209 (P) - 30 мм; коррозионно-устойчивые, что характеризуется изменением содержания металлического железа и удельной индукцией насыщения в течение года на 2% (таблица, пример 5).

Пример 3. Готовят растворы I и II аналогично примеру 1. В качестве раствора III используют раствор сахарозы, содержащий 12,75 сахарозы и 12,75 г карбоксиметилцеллюлозы в 50 мл дистиллированной воды ( $\rho = 1,45$ ). Смешивают растворы I и III на магнитной мешалке в течение 10 мин. Массовое соотношение хлорида железа к сахарозе и карбоксиметилцеллюлозе составляет 1 : 2. Полученный раствор смешивают с раствором II на магнитной мешалке в течение 12 мин. Дальнейшую обработку (фильтрацию, сушка, термообработка) оксалата железа осуществляют аналогично примеру 1.

Полученный продукт представляет собой высокодисперсный порошок железа овальной формы, с соотношением осей 1 : 2 с размером частиц 0,01 мкм, содержанием металлического железа 64%, коэрцитивной силой  $H_c = 76,8 \text{ кА/м}$ ,  $\sigma_s = \text{А м}^2/\text{кг}$ , обладающий гидрофильной поверхностью, что характеризуется теплотой смачивания  $Q = 1100 \text{ эрг/см}^2$ , бактерицидными свойствами, что характеризуется зоной задержки роста *Staph aureus* 209 (P) - 45 мм; коррозионно-устойчивые, что характеризуется изменением содержания металлического железа и удельной индукционной насыщения в течение года на 1,5% (таблица, пример 12).

Для обоснования граничных значений заявляемой плотности органических веществ и массового соотношения соли железа к органическому веществу были осуществлены опыты с использованием органических веществ различной природы в широком диапазоне плотности (как в заявляемом диапазоне, а также и за его пределами).

Установлено, что заявляемые параметры выбраны из условий, обеспечивающих достижение требуемого технического результата - придания порошку железа комплекса необходимых физико-химических и медико-биологических характеристик (таблица, примеры 1 - 21).

При запределном снижении массового соотношения неорганической соли железа и органического вещества, например 1 : 0,05, т.е. при избыточном содержании соли железа, получают порошки железа с содержанием металлического железа 20,4%, бесформенные, крупные - с размером частиц 5 мкм, что приводит к значительному снижению коррозионной устойчивости, магнитных характеристик. Это обуславливает низкую бактерицидность (таблица, примеры 21, 23).

При запределном повышении массового соотношения неорганической соли железа и органического вещества, например 1 : 2,5, т.е. при избыточном содержании органического вещества, получают порошки с содержанием металлического железа - 30,3%, высокой дисперсности, - 0,01 мкм, что приводит к значительному снижению коррозионной устойчивости, магнитных характеристик, а также бактерицидности (таблица, примеры 22, 24).

Использование органического вещества плотностью раствора ниже заявляемого, например  $\rho = 0,9$ , приводит к получению крупных частиц 5,0 мкм, пластинчатой формы, с содержанием металлического железа 30%, что приводит к существенному снижению коррозионной устойчивости, магнитных характеристик, гидрофильности, а также бактерицидности (таблица, пример 25).

Использование органического вещества с плотностью раствора выше заявляемого, например,  $\rho = 1,5$ , приводит к получению очень малых частиц 0,02 мкм, бесформенных, с содержанием металлического железа 28%, что резко снижает коррозионную устойчивость, гидрофильность и бактерицидность (таблица, пример 26).

Существенным моментом предложенного способа является предварительное смешение растворов соли железа и органического вещества, обеспечивающее формирование магнитного порошка железа овальной (эллипсоидной) формы, с соотношением осей 1 : 2 - 1 : 8 и размером частиц 0,01 - 0,3 мкм, гидрофильного, коррозионноустойчивого, бактерицидного в процессе термического разложения оксалата железа. Как показали наши исследования, одновременное смешение растворов соли железа, органического вещества и щавелевой кислоты, приводит к получению крупных частиц (1,5 мкм) порошка железа, пластинчатой формы с содержанием металлического железа 44%, что приводит к снижению коррозионной устойчивости, магнитных характеристик и бактерицидности (таблица, пример 27).

Преимущества предложенного способа получения высокодисперсного магнитного порошка по сравнению с известными состоит в следующем.

Предложенный способ обеспечивает получение магнитного порошка, обладающего комплексом необходимых физико-химических и медико-биологических характеристик;

- высокодисперсный порошок железа овальной формы с соотношением осей  $1 \div 2 - 1 \div 8$  с размером частиц 0,01 - 0,3 мкм; обладает гидрофильной поверхностью и коррозионной устойчивостью, характеризующейся практически постоянными величинами содержания металлического железа на уровне 57 - 64% - 55 - 62 мас.% и магнитными свойствами  $\sigma_s = (92 - 96) \text{ А м}^2/\text{кг}$  ( $90 - 95$ )  $\text{А м}^2/\text{кг}$  и  $H_c = (22,4 - 76,8) \text{ кА/м}$  ( $22 - 76$ )  $\text{кА/м}$  в течение года; приобретает бактерицидные свойства, характеризующиеся зоной подавления *Staph aureus* 209 (P), равной 24 - 45 мм.

Таблица

№ п/п	Органическое вещество		Массовое соотноше- ние неорганиче- ской соли Fe к орг. в-ву	Форма час- тиц и соот- ношение осей	Размер час- тиц, мкм	Гидрофиль- ность (теп- лота смачива- ния), эрг/см <sup>2</sup>	Магнитные свойства		Fe <sup>o</sup> .% / /Fe <sup>3+</sup> .%	Бактери- цидность порошка в постоян- ном магнит- ном поле H <sub>m</sub> =100 кА/м
	природа	плотность раствора, кг/м <sup>3</sup>					H <sub>c</sub> /H <sub>c</sub> *	α <sub>s</sub> /α <sub>s</sub> *		
По изобретению										
1	Глицерин	1,1	1:0,1	Овальная 1:8	0,3	1000	22,4/22,0	92/90	57/55	25
2	Глицерин	1,1	1:1	Овальная 1:6	0,25	1005	25,6/25,0	92/90	58/56	27
3	Глицерин	1,1	1:2	Овальная 1:5	0,2	1005	26,4/26,0	92/91	58/56	28
4	Моносахарид (сахароза)	1,2	1:0,1	Овальная 1:6	0,25	1005	25,6/25,0	92/91	59/58	27
5	Моносахарид (сахароза)	1,2	1:1	Овальная 1:5	0,15	1005	32,0/31,0	93/92	60/59	30
6	Моносахарид (сахароза)	1,2	1:2	Овальная 1:3	0,1	1100	48,0/47,7	94/92	60/59	32
7	Поливинило- вый спирт	1,25	1:0,1	Овальная 1:5	0,15	1000	32,0/31,6	94/92	60/59	35
8	Поливинило- вый спирт	1,25	1:1	Овальная 1:4	0,10	1005	48,0/47,7	95/94	61/60	37
9	Поливинило- вый спирт	1,25	1:2	Овальная 1:3	0,05	1100	65,6/65,0	95/94	61/60	40
10	Карбоксиметилцеллю- лоза (КМЦ)	1,45	1:0,1	Овальная 1:2	0,05	1000	65,6/65,0	94/92	61/60	40
11	Карбоксиметилцеллю- лоза (КМЦ)	1,45	1:1	Овальная 1:3	0,05	1005	69,6/69,0	95/94	62/61	42
12	Карбоксиметилцеллю- лоза (КМЦ)	1,45	1:2	Овальная 1:2	0,01	1100	76,8/76,0	96/95	64/62	45
13	Водный р-р глицерина + сахароза	1,2	1:0,1	Овальная 1:7	0,25	1005	24,0/23,6	92/91	59/58	27
14	Водный р-р глицерина + сахароза	1,2	1:1	Овальная 1:5	0,22	1005	24,8/24,0	92/91	60/59	30
15	Водный р-р глицерина + сахароза	1,2	1:2	Овальная 1:4	0,15	1000	27,2/26,7	93/91	60/59	32
16	Водный р-р глицерина + КМЦ	1,3	1:0,1	Овальная 1:6	0,25	1000	24,0/23,4	92/91	60/58	32
17	Водный р-р глицерина + КМЦ	1,3	1:1	Овальная 1:3	0,15	1000	27,2/27,0	93/92	62/59	35
18	Водный р-р глицерина + КМЦ	1,3	1:2	Овальная 1:5	0,10	1105	36,0/35,5	94/92	64/62	40
19	Водный р-р сахаро- зы + ПВС	1,25	1:0,1	Овальная 1:4	0,15	1000	28,0/27,6	92/90	60/58	32
20	Водный р-р сахаро- зы + КМЦ	1,25	1:2	Овальная 1:4	0,10	1000	51,2/51,0	93/92	61/60	38
Запредельные значения										
21	Глицерин	1,1	1:0,05	Бесфор- менная	5,0	930	8,0/7,1	30/20	20/14	15
22	Глицерин	1,1	1:2,5	Бесформен- ная	0,03	900	18/17	35/24	25/17	12
23	Карбоксиметилцел- люлоза	1,45	1:0,05	Бесфор- менная	3,0	920	18,2/17,0	35/20	23/21	16
24	Карбоксиметил- целлюлоза	1,45	1:2,5	Бесформен- ная	0,01	900	18,5/16,0	30/18	32/18	14

25	Водный р-р глицерина	0.9	1:1	Пластинча- тая	5.0	840	18.2/17.3	34/25	30/18	14
26	Карбоксиметилцел- люлоза	1.5	1:1	Бесфор- менная	0.02	800	18/17.0	32/22	28/17	12
27*	Глицерин	1.1	1:1	Пластин- чатая	1.5	920	18.1/17.0	45/43	44/39	18
-	-	-	-	Дендрит- ная	0.1-1	Аналог	60/55.0	160/120	57/42	16-30/ /12-22
-	-	-	-	-	-	Прототип	60/55.0	40		

\* Результаты измерений через год:

\*\* Растворы I, II, III смешивают одновременно.