



УКРАЇНА

(19) UA_{nn} 26923_{,13}, C1
(51)6 B 22 F 9/18; H 01 F 1/032

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВО

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ФЕРРОМАГНІТНОГО ПОРОШКУ

(21) 94062150

(22) 13.06.94

(24) 29.12.99

(46) 29.12.99. Бюл. № 8

(56) US, патент № 4054530, 1977.

(72) Максименко Тамара Сергіївна, Швець
Тамара Михайлівна, Кущевська Ніна Фе
дорівна

(73) Інститут колоїдної хімії та хімії води
ім. А. В. Думанського Національної академії
наук України

(57) 1. Способ получения ферромагнитно-
го порошка, включающий предваритель-
ное получение центров кристаллизации,
осаждение на последних оксалата желе-
за, отделение полученных частиц с пос-
ледующей термообработкой в восстано-
вительной среде, о т л и ч а ю щ и й -
с я тем, что центры кристаллизации го-
товят восстановлением ионов серебра
двухвалентным железом.

2. Способ по п. 1, о т л и ч а ю -
щ и й с я тем, что оксалат железа
осаждают при температуре 5-10°C.

Изобретение относится к области по-
рошковой металлургии, в частности, к из-
готовлению порошков на основе железа и
может быть использовано в химической
промышленности и медицине.

Известно, что ферромагнитные порош-
ки, благодаря магнитоуправляемой адре-
сатной доставке в орган-мишень, могут
локализовать в нем лекарственные пре-
параты, тем самым повышая активность
действия препаратов на патологические
ткани организма. С точки зрения эффек-
тивного использования ферромагнитных
порошков в медицине и биологии они
должны обладать определенными физи-
ко-химическими свойствами, такими как
гидрофильность, высокодисперсность, кор-
розионная устойчивость и меди ко-биоло-
гическими свойствами, как бактерицид-
ность. Так, впервые в качестве магнитно-
го материала было использовано ферро-
магнитное вещество в виде частиц карбо-

нильного железа размером 1-3 мкм при
введении в организм животному. Частицы
металлов с такими размерами обладают
высокой склонностью к окислению и тре-
буют особых условий хранения в атмос-
фере инертного газа или в вакууме. Даже
кратковременный контакт с воздухом при-
водит к окислению, а следовательно и к
потере физико-химических свойств. Сте-
пень дисперсности карбонильного железа
недостаточно высока для проведения мно-
гих медико-биологических исследований.
Поэтому ведутся разработки способов,
обеспечивающих получение гидрофильных,
высокодисперсных порошков на основе
железа, противостоящих коррозии и об-
ладающих бактерицидностью.

Известен способ получения высоко-
дисперсного магнитного порошка в двух-
слойной электролитической ванне. Способ
реализуется следующим образом. В элект-
ролизер закрытого типа, оборудованный

VC

O

O

вращающимся катодом и неподвижным анодом из железа "Армко", заливают водный раствор соли железа-хлорида, сульфата, серно-аммиачного раствора.

Режим электроосаждения магнитного порошка для примера конкретного выполнения способа составляет: pH электролита 1-5, катодная плотность тока 1 - 10 А/дм, температура 10 - 80°C Концентрация соли в электролите 25 - 300 г/л в зависимости от заявляемой дисперсности получаемых частиц. После окончания электролиза верхний слой отделяют от нижнего, порошок промывают этиловым спиртом и сушат в вакуумном шкафу до постоянного веса. Полученный продукт представляет собой черный магнитный порошок с размером частиц 0,1 - 1,0 мкм, имеющий форму дендритов и содержащий 57% металлической фазы.

Навески порошка с размером частиц 0,15 - 0,35 мкм намагничивают в постоянном магнитном поле напряженностью от 4 до 120 кА/м на установке для испытания магнитотвердых материалов У-5022. Бактерицидные свойства определяли методом агаровых лунок на музейном штамме золотистого стафилококка *Staph aureus* 209 (P). Для этого расплавленную агаризованную среду разливали по 20 мл в стерильные чашки Петри диаметром 100 мм. Перед заражением *Staph aureus* 209 (P) поверхность среды подсушивают в течение 40 мин при комнатной температуре. Бактериальную взвесь золотистого стафилококка в количестве 1 мл равномерно распределяют по поверхности среды. Затем с помощью пробирок диаметром 10 мм проделывают лунки в среде и в лунки засыпают навески порошка по 5 мг. Результаты учитывают через 24 ч после выдерживания чашек при температуре 37°C. В качестве результатов фиксируется зона задержки роста микроорганизмов вокруг лунки с навеской порошка, включая лунку, с помощью линейки. Порошки железа, полученные данным способом, обладают бактерицидными свойствами, которые характеризуются зоной задержки роста *Staph aureus* 209 (P), равной 16-30 мм. Зона соизмерима с зоной действия антибиотика. Таким образом, способ, обеспечивающий получение бактерицидного порошка, является наиболее близким к изобретению по достигаемому результату.

Однако, с точки зрения использования в медицине порошок имеет следующие недостатки: порошок имеет гидрофобную поверхность и не смачивается ни водой, ни физиологическими растворами,

в результате чего не может быть использован ни при внутривенном, ни при внутримышечном введении его в организм; достаточно крупный размер частиц 0,15 -

5 0,35 мкм и их дендритная форма также не способствует ни внутривенному, ни внутримышечному введению его.

Таким образом, порошок, получаемый по описанному способу (3), характеризуется: низкой коррозионной устойчивостью, так как при хранении его в течение 6 месяцев при комнатной температуре железо металлическое, содержащееся в нем, уменьшается на 22%: не может подвергаться температуре стерилизации 100 - 120°C, так как при температуре выше 65°C происходит интенсивное окисление порошка.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности является способ получения порошка Fe-Co-Ni. Сущность способа заключается в предварительном получении центров кристаллизации - частиц оксалата кобальта, на которых осаждают оксалаты Fe-Co-Ni из их сульфатно-нитратных растворов с последующей термообработкой порошка в восстановительной среде.

Для реализации способа готовят 4 30 раствора.

Раствор 1. 252 г дегидрата щавелевой кислоты, 150 г чистого полисахарида, 150 г денатурата, 150 мл деионизованной воды.

35 Раствор 2. 25 г тетрагидратацетата кобальта, 25 г лимонной кислоты, 60 г сахарного сиропа, 50 г денатурата, 50 мл деионизованной воды.

Раствор 3. 25,2 г дегидрата щавелевой кислоты, 400 мл деионизованной воды.

40 Раствор 4. 18 г гексагидрата нитрата кобальта, 5 г гептагидрата сульфата железа, 5 г нитрата никеля, 150 мл деионизованной воды.

45 Раствор 2 вводят в раствор 1 и перемешивают на магнитной мешалке. Полученную суспензию оксалата кобальта используют в качестве затравочного раствора - центров кристаллизации в дальнейшем при получении оксалатов железа, кобальта, никеля. К раствору 3 добавляют 100 мл из затравочного раствора (смеси растворов 1 и 2). В результате получают 50 раствор, затравленный щавелевой кислотой, к которому добавляют при перемешивании в течение 6 мин раствор 4.

Полученную смесь всех 4 растворов перемешивают на магнитной мешалке в течение 30 мин, а затем фильтруют. По-

лученный осадок оксалатов металлов промывают 600 мл горячей воды, затем 200 мл ацетона и высушивают горячим воздухом при температуре 42°C. Высушенный порошок оксалатов металлов смачивают 10% изопропаноловым раствором полиамидной смолы, а затем небольшим количеством этанола и повторно высушивают.

Восстановление образцов оксалатов металлов проводят в лодочках с отверстиями, которые помещают в трубки с отверстиями для подвода и отвода газа и вставляют их в печь. Трубки и печь продувают азотом, а затем устанавливают температуру печи 343°C. Высушенный порошок оксалатов металлов термически разлагают в восстановительной среде, содержащей 20% водорода и 80% азота, и процесс ведут до достижения 0,01% CO₂ по объему в отходящих газах. Трубки продувают азотом в течение 1 - 2 ч при охлаждении до комнатной температуры, а затем воздухом в течение 2 ч.

Согласно известной технологии получают частицы ферромагнитного порошка Fe-Co-Ni игольчатой формы со средним размером частиц 0,3 - 5,0 мкм и 0,15 - 0,5 мкм. Порошок содержит металлических, % мае: 18 никеля, 18 железа и 64 кобальта, и обладает магнитными свойствами: коэрцитивная сила H_c = 630 - 690 э, удельная индукция насыщения $\langle r_s \rangle = -140 \sim -190$ Ам^г/кг, коэффициент прямоугольности k = 0,5 - 0,44 и хорошими коррозионными свойствами.

Полученный порошок с указанными магнитными свойствами предназначен для изготовления магнитных лент. 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 и никеля. Так ПДК кобальта в виде CoSO₄ · 7H₂O в воде составляет 1 мг/л (класс опасности для кобальта 2), а никель должен отсутствовать в воде.

Таким образом, из анализа уровня техники следует, что не известен способ, обеспечивающий получение ферромагнитного порошка с необходимыми физико-химическими и меди ко-биологическими характеристиками, удовлетворяющий требованиям медицины.

В основу изобретения поставлена задача разработать способ получения ферромагнитного порошка, основанный на предварительном получении центров кристаллизации с последующим осаждением на них оксалата металла, в котором формирование центров кристаллизации в ви-

де частиц металлического серебра с последующим осаждением на них оксалата железа обеспечивает получение высокодисперсного, гидрофильного, коррозионно устойчивого порошка Fe-Ag, выдерживающего температуру стерилизации и приобретающего бактерицидные свойства при намагничивании в магнитном поле. Указанные свойства порошка Fe-Ag позволяют использовать его в медицине и биологии.

Для решения поставленной задачи предложен способ получения порошка Fe-Ag, включающий предварительное получение центров кристаллизации, осаждение на последних оксалатов металла, отделение полученных частиц с последующей термообработкой в восстановительной среде, в котором, согласно изобретению, центры кристаллизации готовят восстановлением ионов серебра двухвалентным железом и на полученных металлических частицах серебра осаждают оксалат железа; при этом оксалат железа осаждают при температуре 5 - 10°C.

В основу предложенного способа положена возможность получения моно- и высокодисперсных частиц серебра непосредственно в реакционной смеси при восстановлении ионов серебра железом (II) ($Ag^+ + Fe^{2+} = Ag^0 + Fe^{3+}$), используемых в качестве центров кристаллизации при последующем получении оксидных порошков на основе железа. Как мы полагаем, на частицах серебра происходит адсорбция молекул восстановителя FeSO₄ - донора электронов, что обеспечивает состояние пересыщения по Fe (II) и приводит к образованию высокодисперсного оксидного порошка на основе железа пластинчатой формы при оптимальной температуре формирования его 5 - 10°C.

При термическом разложении оксидного порошка на основе железа в восстановительной среде происходит образование высокодисперсного порошка Fe-Ag пластинчатой формы, на поверхности которого формируется карбид железа Fe₃C, о чем свидетельствуют данные Мессбауэровской спектроскопии. Как мы полагаем, наличие карбида железа на поверхности порошка Fe-Ag и придает ему высокую коррозионную устойчивость.

Таким образом, совокупность предложенных признаков приводит к получению порошка Fe-Ag, имеющего пластинчатую форму частиц размером 0,015 - 0,15 мкм, обладающего:

гидрофильной поверхностью, что характеризуется теплотой смачивания $Q = 1000,5 \text{ эрг/см}^2$;

коррозионной устойчивостью, характеризующейся практически постоянными величинами содержания металлического железа на уровне 56 - 58 мас.% и магнитных свойств в течение 6 мес хранения: $\sigma_s = 88 - 90 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ - удельная индукция насыщения; $a_r = 21 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ - остаточная индукция; $H_c = 320 - 340 \text{ э}$ - коэрцитивная сила; $k = 0,236 - 0,237$ - коэффициент прямоугольности; выдерживает температуру стерилизации $100 - 120^\circ\text{C}$.

Нами показано, что при обработке порошка Fe-Ag магнитным полем напряженности 120 кА/м он приобретает бактерицидные свойства, характеризующийся зоной подавления синегнойной палочки *Pseudomonas aeruginosa*, равной $15 - 30 \text{ мм}$.

Способ реализуется следующим образом.

Готовят 4 раствора, каждый в отдельности при перемешивании на магнитной мешалке.

Раствор 1 содержит щавелевую кислоту, сахарозу, воду дистиллированную и этиловый спирт.

Раствор 2 содержит уксусную кислоту, гептагидрат железа, азотнокислое серебро, сахарозу, этиловый спирт, воду дистиллированную.

Раствор 3 водный раствор щавелевой кислоты.

Раствор 4 водный раствор гептагидрата сульфата железа.

Все 4 раствора охлаждают до температуры $5 - 10^\circ\text{C}$. Температуру ниже 5°C трудно практически реализовать, а температура $> 10^\circ\text{C}$ не обеспечивает получения необходимой дисперсности порошка оксалата железа. Затем приготовленные растворы смешивают при перемешивании ■а следующем порядке: к раствору 2 прибавляют раствор 1, полученную смесь, а затем раствор 4 вводят в раствор 3. После смешивания полученную смесь всех 4-х растворов дополнительно перемешивают $30 - 40 \text{ мин}$ на магнитной мешалке. После отстаивания в течение $2 - 3 \text{ ч}$ полученную суспензию фильтруют, осадок промывают горячей водой до удаления сахарозы, а затем ацетоном. Полученный порошок оксалата металла сушат на воздухе при комнатной температуре, а затем термически разлагают в восстановительной среде в токе азота в интервале температур $200 - 400^\circ\text{C}$. При охлаждении термообработанных образцов их продувают сначала аргонном, а потом воздухом.

Методики, используемые при проведении исследований высокодисперсного порошка Fe-Ag.

1. Для установления природы поверхности порошка Fe-Ag были определены теплоты смачивания по известной методике. Установлено, что теплота смачивания порошка Fe-Ag $Q = 1000,5 \text{ эрг/см}^2$, свидетельствует о гидрофильной поверхности порошка Fe-Ag.

2. О коррозионной устойчивости порошка Fe-Ag судили по изменению магнитных свойств: $\sigma_s = 88 - 90 \text{ Ам}^2/\text{кг}$, $\sigma_r = 21 \text{ Ам}^2/\text{кг}$, $H_c = 320 - 340 \text{ э}$, $k = 0,236 - 0,237$ в течение 6 месяцев, измеренных с помощью вибрационного магнитометра и практически постоянному содержанию металлического железа $56 - 58 \text{ мас.}\%$.

3. Пластинчатая форма частиц порошка Fe-Ag и их размер $0,015 - 0,15 \text{ мкм}$ определены путем проведения электронно-микроскопических исследований.

4. Температура стерилизации порошка Fe-Ag $100 - 120^\circ\text{C}$ установлена на дериватографе $0 - 1500 \text{ Д}$ фирмы "Паулик", Эрдей (Венгрия) методом термогравиметрии.

5. Бактерицидные свойства порошка Fe-Ag установлены методом агаровых лунок на синегнойной палочке *Pseudomonas aeruginosa* и характеризуются зоной подавления ее равной $15 - 30 \text{ мм}$. Зона соизмерима с зоной действия антибиотика мономицина.

Пример. Предварительно готовят 4 раствора, каждый в отдельности при перемешивании на магнитной мешалке и охлаждают до температуры 5°C .

Раствор 1. 63 г дегидрата щавелевой кислоты, 375 г сахарозы, 375 мл дистиллированной воды, 375 мл этилового спирта.

Раствор 2. $0,17 \text{ г}$ азотнокислого серебра, 20 г гептагидрата сульфата железа, 63 мл уксусной кислоты, разбавленной $(1:3)$, 125 г сахарозы, 125 мл этилового спирта, 125 мл дистиллированной воды. Раствор 2 является затравочным, а именно - частицы серебра металлического, полученные при восстановлении ионов серебра железом (II).

■ Раствор 3. 252 г дегидрата щавелевой кислоты, 4000 мл дистиллированной воды.

Раствор 4. 305 г гептагидрата сульфата железа, 1500 мл дистиллированной воды.

Затем приготовленные растворы смешивают в следующем порядке: в раствор 2 вводят раствор 1; полученную смесь и раствор 4 прибавляют к раствору 3. Смешивание растворов проводят при перемешивании в течение 30 мин. Полученную суспензию отстаивают в течение 2 ч и фильтруют. Осадок промывают горячей водой до удаления сахарозы, а затем 200 мл ацетона. Полученный порошок представляет собой оксалат железа, осажденный на металлических частицах серебра. Порошок сушат на воздухе при комнатной температуре, а затем термически разлагают в восстановительной среде. Для этого взвешенную навеску порошка оксалата металла помещают в муфель, который плотно закрывают, уплотняют и продувают аргоном. Затем муфель помещают в термическую печь. Термовосстановление образцов ведут в среде водорода в течение 4 ч в интервале температур 200 - 400°C. При охлаждении термообработанных образцов их продувают сначала аргоном, а затем воздухом. В результате реализации предложенного способа полученный продукт представляет собой ферромагнитный порошок железо-серебро, частицы которого имеют пластинчатую форму, высокую степень дисперсности $I = 0,015 - 0,15$ мкм, обладающий гидрофильной поверхностью, о чем свидетельствует теплота смачивания $Q = 1000,5$ эрг/см², коррозионной устойчивостью, что характеризуется практически постоянством магнитных свойств $\sigma = 88 - 190$ Ам^г/кг, $\alpha =$ Ам²/кг, $H_c = 320^* - 340$ э, $k = 0,236 - 237$ и содержанием металлического железа 58 мас.%, измеренных периодически в течение 6 мес хранения порошка железо-серебро при комнатной температуре без всяких предосторожностей; выдерживающий температуру стерилизации 100 - 120°C. При намагничивании в постоянном магнитном поле от 4 до 120 кА/м поро-

шок железо-серебро приобретает бактерицидные свойства, проявляющиеся эффективно при воздействии на синегнойную палочку *Pseudomonas aeruginosa* (зона задержки роста 15 - 30 мм).

Таким образом, предложенный способ обеспечивает получение ферромагнитного порошка Fe-Ag; полученный порошок имеет частицы пластинчатой формы, высокой степени дисперсности $I \sim 0,015 - 0,15$ мкм; обладает гидрофильной поверхностью, о чем свидетельствует теплота смачивания $Q = 1000,5$ эрг/см²; коррозионной устойчивостью, что характеризуется практически постоянством магнитных свойств и содержанием металлического железа, измеренных периодически в течение 6 месяцев хранения порошка Fe-Ag при комнатной температуре без всяких предосторожностей; выдерживающий температуру стерилизации 100 - 120°C

Анализ показывает, что порошки, полученные предложенным способом превосходят порошки, полученные по известному способу, по коррозионной устойчивости - на 20%, по дисперсности в 10 раз

Следует отметить, что порошок Fe-Ag приобретает новые свойства: пластинчатую форму частиц; гидрофильную поверхность; выдерживает температуру стерилизации 100 - 120°C, что удовлетворяет требованиям медицины и биологии.

Достоинством предложенного способа является то, что порошок Fe-Ag при намагничивании в постоянном магнитном поле от 4 до 120 кА/м приобретает бактерицидные свойства, проявляющиеся эффективно при воздействии на синегнойную палочку *Pseudomonas aeruginosa* (зона задержки роста 15 - 30 мм), в то время, как порошок, полученный по известному способу, не оказывает бактерицидного действия на синегнойную палочку (зона задержки роста - 0)

Упорядник

Техред М. Келемеш

Коректор М. Самборська

Замовлення 539

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

