

НАНО- И МИКРОЧАСТИЦЫ ЖЕЛЕЗА С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ. Часть II. ХИМИЧЕСКИЕ И ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА

В.Н. Варюхин, П.К. Хиженков, И.М. Макмак, В.В. Сироткин, Л.К. Панченко

Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины,
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина, skychyn@gmail.com

Введение

В первой части этой работы [1] была показана возможность химического формирования оболочек меди на микрочастицах железа и приведены примеры их использования в качестве катализаторов химических реакций, исходного сырья для получения композиционных материалов и другие. Однако медь не является единственным металлом, для которого в мелкодисперсном состоянии можно найти (и находят) практическое применение в технике и науке. Такие металлы, как, например, золото, серебро, платина, в силу своей уникальной коррозионной стойкости, высокой электропроводности или каталитической активности считаются незаменимыми в определенных технических отраслях. Придание частицам этих металлов ферромагнитных свойств может способствовать расширению их технологических возможностей. В современной технике широко распространены электро- и гальванохимические методы нанесения покрытий на разнообразные изделия с целью повышения их коррозионной и износостойкости, электропроводности и других свойств поверхности. Как показывает опыт работы, химические технологии металлизации и пассивирования поверхностей крупногабаритных изделий легко переносятся на микро- и даже нанодисперсные материалы. В то же время информации о применении более эффективных технологий, например гальванических для формирования высококачественных оболочек на поверхностях малых частиц, в научной и технической литературе недостаточно. Описанию отдельных конкретных примеров химической модификации поверхностей микрочастиц и новых направлений их практического использования и посвящена настоящая работа. Приведена также разработанная нами гальванохимическая технология формирования металлических оболочек на поверхностях токопроводящих микро- и наноразмерных феррочастиц.

Химические методы модификации поверхности микрочастиц железа и других материалов

В современной химии широко известны каталитические свойства платины и палладия, которые с целью увеличения специфической активности часто используют в виде черной (тонкодисперсных порошков) или сеток. Эффективность работы таких катализаторов и спектр их применений можно существенно увеличить за счет придания им ферромагнитных свойств, как это было показано на примере меди в [1].

Палладирование частиц железа легко осуществить следующим способом. Готовят электролит: соль двухвалентного палладия – 10–12 г/л; аммиак 25% – 8–10 мл; гипофосфит натрия – 3–5 г/л; пирофосфат натрия – 50–80 г/л; фторид аммония – 13–15 г/л [2]. В полученный электролит вносят необходимое количество порошка железа (размер частиц 0,1–5,0 мкм). Реакцию проводят при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 20–30 мин. Перемешивание осуществляется как механически, так и путем действия магнитного поля с переменным градиентом.

Для получения платиновых покрытий можно использовать электролит следующего состава [2]: платина хлорная – 10 г/л; натрий хлористый – 200 г/л. Готовый раствор при перемешивании доводят до кипения, после чего вносят в него порошок железа, не прекращая перемешивания. Время реакции подбирают таким образом, чтобы толщина покрытия составляла ~ 1 мкм.

Полученные таким образом порошковые катализаторы используют в виде подвижных нитчатых структур, формирующихся под действием внешних магнитных полей с переменным направлением градиента напряженности поля ($H_{\Delta\Delta}$). Скорость реакции увеличивается в 2–5 и более раз. Увеличение эффективности (скорости) катализа достигается за счет микроперемешивания частиц, которые в объеме «нитей» хаотически перемещаются относительно друг друга, обеспечивая ускорение от-

вода от каталитических поверхностей продуктов реакции и попадание на освобожденные поверхности новых порций исходных реагентов. Нитевидные структуры, состоящие из движущихся относительно друг друга частиц, находятся во взвешенном состоянии и также перемещаются относительно друг друга, дрейфуя в межполюсном пространстве и при достаточно большом количестве заполняют это пространство практически равномерно, образуя однородный слой кипящих частиц. Приведенный тип магнитного перемешивания частиц в растворах реагирующих веществ в отличие от традиционного магнитоожигения обеспечивает локализацию катализатора в межполюсном пространстве электромагнитов (а не разброс частиц за пределы действия магнитного поля), что делает возможным непрерывную прокачку (одно- или многократную) реагирующей смеси. Данное преимущество магнитоожигения в $N_{\text{АД}}$ позволяет выполнять непрерывный отбор продуктов реакции и делает возможным поступление новых реагентов в реактор без его остановки, то есть превращает дискретный во времени процесс в безостановочный.

Бурное развитие электротехники требует постоянного расширения ассортимента функциональных материалов, соединяющих в себе самые разнообразные свойства, например ферромагнетизм с высокой электропроводностью, электропроводность с высокой износостойкостью и др. Поставленные цели достигают, как правило, с помощью создания новых композиционных материалов. Получение таких материалов легко осуществлять путем химического осаждения одного металла на поверхность частиц другого металла с последующей их обработкой методами прессования, спекания и др. Таким образом, на поверхности частиц железа легко получить оболочки из серебра, золота и других металлов, обладающих высокой электропроводностью. Магнитной фазой подобных композиционных материалов, кроме железа, могут служить никель, кобальт и их сплавы. Такого рода композиты могут использоваться в качестве контактов реле, герконов и таких подвижных контактов, как, например, токосъемники в электрическом транспорте. В последнем случае предпочтительнее брать композиционный материал из графитовых микрочастиц в медных оболочках; при этом в процессе трения и разрушения контактирующей поверхности графит будет выполнять функцию сухой токопроводящей смазки. В этом и многих других случаях использование химических методов нанесения покрытий может оказаться (и часто оказывается) качественно недостаточным для нормального функционирования изделия. Существенно более высокие качественные характеристики покрытий получаются при использовании гальванохимических методов.

Метод гальванического нанесения покрытий на микрочастицы

Одна из целей настоящей работы – разработка гальванических методов нанесения металлических покрытий на поверхность магнитных токопроводящих микрочастиц. Главным отличием гальванотехники является использование электрических токов, и в случае осаждения металлов на поверхность каких-либо деталей или изделий последние представляют собой катод.

Необходимость непрерывного подведения электрического тока к каждой отдельной микрочастице при одновременном движении ее с целью предотвращения неравномерного нарастания покрытия представляет собой одно из основных препятствий применения гальванических методов для работы с микрочастицами. Традиционными способами перемешивания (механическим, барбатированием, вибрационным) добиться устранения отмеченных недостатков невозможно, так как частицы либо увлекаются потоком электролита и уносятся в объем и утрачивают контакт с катодом, либо принудительно перемещаются по поверхности катода, сохраняя при этом кластерное состояние. С целью устранения факторов, препятствующих нормальному течению процесса гальванической обработки частиц, мы использовали метод магнитоожигения в поле с переменным направлением градиента напряженности [3].

Лабораторные испытания гальванохимического метода осаждения металлических покрытий на микрочастицы железа проводили по следующей схеме. Под дном гальванической ванны помещали два электромагнита, которые подключались к цепи питания через диоды таким образом, чтобы магниты включались по очереди на каждом полупериоде колебания переменного тока. На дне ванны над полюсами электромагнитов помещали плоский графитовый катод, который одновременно выполнял функцию подложки для частиц. Анод располагали над катодом, включали питание электромагнитов, питание для гальванической ванны и заполняли ее электролитом. При включении электромагнитов частицы железа начинали двигаться, совершая возвратно-поступательное перемещение по поверхности катода, не образуя при этом стабильных агрегатов. Таким образом, каждая частица непрерывно контактирует с катодом, становясь практически его составной частью (его продолжением). Находясь в движении, каждая частица постоянно меняет свою ориентацию в межэлектродном пространстве, что способствует равномерному по всей ее поверхности формированию покрытия. Амплитудно-

частотные характеристики электромагнитов зависят от многих параметров (размеров и материала частиц, вязкости и объема электролита) и выбираются опытным путем.

С использованием этой методики были получены медные оболочки на частицах графита, в состав которого предварительно вводили наноразмерные ($r \sim 5\text{--}10$ нм) частицы железа при объемном соотношении Fe: графит – 1:4. Из омедненных частиц графита методом прессования получали токо-съемники, предназначенные для работы в скользящем режиме. При этом содержащиеся в композиционном материале графит и наночастицы железа в процессе эксплуатации выполняют функцию смазки.

Такие скользящие контакты более прочны и долговечны, чем выполненные из чистого графита, и превышают их по электротехническим характеристикам: удельное сопротивление ρ графита равно $800 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, а полученного нами композиционного материала – $2\text{--}3 \cdot 10^{-6}$ Ом·см. Меднографитовые токосъемники в отличие от графитовых не являются хрупкими и по пластичности приближаются к пластичности меди и практически не уступают ей по твердости (для меди $H_B = 52 \cdot 10^7$ Н/м², для нашего прессованного композиционного материала $H_B = (44 \pm 2) \cdot 10^7$ Н/м²). Срок эксплуатации прессованных композиционных медь-железо-графитовых токосъемников увеличивается в 12–15 раз.

Химическое пассивирование нано- и микрочастиц железа

Перспективность применения ферроколлоидов и суспензий в медико-биологических исследованиях и клинике в настоящее время не вызывает сомнений, а спектр этих применений чрезвычайно широк [4–6]. В этой части работы приведены примеры применения рентгеноконтрастных частиц в медицинских экспериментах. Так, магнитные жидкости (МЖ) служат рентгеноконтрастными агентами для диагностики полостных органов, в частности желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) [7, 8].

Область применения рентгеноконтрастных средств не ограничивается исследованиями ЖКТ. Например, в экспериментальной травматологии существенное место занимает микроангиография. Репаративная регенерация кости после перелома тесно связана с васкуляризацией и зависит от степени расстройства кровоснабжения и скорости его восстановления. Углубленное исследование характера васкуляризации в таких случаях позволит решить проблему управления процессом репаративной регенерации целенаправленным воздействием на регионарное кровообращение.

Одной из трудностей, связанных с изучением внутрикостной кровеносной системы в эксперименте, является контрастирование сосудистого русла. Суть проблемы заключается в том, что после введения в кровеносную систему рентгеноконтрастной взвеси кость необходимо декальцинировать в растворе азотной кислоты. По этой причине долгое время единственным подходящим контрастным агентом оставался сульфат бария [9], явно не удовлетворявший требованиям экспериментаторов. В [10] был предложен новый способ получения анатомических препаратов, согласно которому для заполнения сосудов использовали взвеси сульфата свинца или нитрата висмута, а реакция с декальцинирующим раствором предотвращалась путем предварительного насыщения раствора азотной кислоты этими же соединениями. Несмотря на ряд недостатков, например возможность брака в результате коагуляции частиц в микрососудах, применение этого способа позволило получить ряд новых результатов [11, 12], но, как показал опыт, оставалась еще возможность повышения качества препаратов за счет увеличения плотности и равномерности заполнения сосудистой сети контрастной взвесью. Применение ультразвуковой и механической вибрации в этом случае неэффективно. Однако если использовать магнитные рентгеноконтрастные частицы, то желаемое уплотнение взвеси в сосудах можно осуществить за счет воздействия переменного магнитного поля.

Здесь возникает необходимость подбора материала частиц, сочетающего коррозионную стойкость с высоким коэффициентом поглощения рентгеновских лучей. Среди веществ, отвечающих предъявленным требованиям, выделяются применяемые в магнитоэлектронике редкоземельные ферриты гранатов и ортоферриты $R_3Fe_5O_{12}$ и $RFeO_3$, где R – редкоземельный элемент. Магнитные свойства соединений этого класса подробно описаны в [13]. Положение лантаноидов в системе элементов в комплексе с высокой удельной плотностью d их ферритов (для гранатов в ряду R от лантана до лютеция d возрастает от 5,67 до 7,14 г/см³ [13]) обеспечивает им коэффициент поглощения рентгеновских лучей в 2–3 раза более высокий, чем у сульфата бария. Благодаря этому свойству соединения лантаноидов в качестве рентгеноконтрастных сред успешно конкурируют с традиционно применяемыми препаратами [14].

Феррогранаты и ортоферриты лантаноидов обладают уникальной коррозионной стойкостью: при комнатной температуре они не реагируют ни с одной кислотой. Исключение составляют лишь ортофосфорная и серная кислоты при температуре 140–160°C. Это свойство, оцениваемое в нашем случае как достоинство, в технике создает множество проблем, и поиск эффективных путей химиче-

ской обработки ферритов гранатов и ортоферритов представляет собой самостоятельное направление в технологии магнитомикроэлектроники [1].

Для частиц ферритов гранатов и ортоферритов частота 50 Гц является докритической, то есть вызывает заметную вибрацию частиц. Это позволяет использовать в качестве источника поля электромагнит, питаемый непосредственно от сети переменного тока. В экспериментах использовали эрбиевый, иттербиевый и самариевый ферриты со структурой граната, а также самариевый ортоферрит.

Несмотря на высокое качество получаемых препаратов, данный метод обладает одним весьма существенным недостатком – труднодоступностью и высокой стоимостью лантаноидов. Однако указанный недостаток не является непреодолимым. Хорошо известно, что многие металлы и некоторые их соединения реагируют с разбавленными кислотами (например, серной и азотной) и растворяются в них. Эти же металлы и их соединения не реагируют с концентрированными кислотами, а некоторые из них, в частности железо, пассивируются. После обработки железа концентрированной азотной кислотой оно теряет способность реагировать и с разбавленной HNO_3 . Данный способ пассивирования используется в технике для обработки крупноразмерных деталей, но, как показали наши эксперименты, он пригоден и для обработки железа в порошковом (нано- и микроразмерном) состоянии. Обработка мелкодисперсного порошка (0,1–1,0 мкм) в концентрированной азотной кислоте в течение 10–20 мин приводит к потере способности реагировать с 10% раствором HNO_3 в H_2O . Наблюдения проводились в течение утроенного времени, необходимого для полного технологического цикла получения рентгеноконтрастного препарата костной ткани, то есть 30–50 и более дней.

В целом технология получения рентгеноконтрастных анатомических препаратов внутрикостной кровеносной системы и контактных топоангиограмм сводится к следующим операциям. Частицы железа с пассивированной в концентрированной HNO_3 поверхностью промывали дистиллированной водой методом декантации, переносили в 1–2% водный раствор желатина и диспергировали до однородного состояния. Голень собаки (так как особый интерес представляют двойные переломы длинных трубчатых костей) помещали в поле электромагнита с переменным направлением градиента, обеспечивающего величину напряженности $H \sim 500$ Э, и через бедренную артерию под физиологическим давлением вводили полученную взвесь. Через сутки исследуемую кость извлекали из мягких тканей вместе с надкостницей и фиксировали в 10% растворе формалина в течение 3–5 суток. Далее ее декальцинировали в 10% растворе азотной кислоты. Полученную декальцинированную кость в зависимости от цели эксперимента рассекали на срезы необходимой толщины (как правило, до 5 мм) и проекции, которые в дальнейшем исследовали рентгенологическими методами.

Согласно полученным экспериментальным данным плотность заполнения частицами сосудистой сети может достигать 70–75% по объему. Как известно, качество контактных топоангиограмм зависит не только от коэффициента ослабления рентгеновского излучения применяемого контрастирующего вещества, но и от длины волны излучения, и в конечном итоге – от чувствительности используемых фотоматериалов.

В силу этих причин получаемые по приведенной методике рентгенограммы не уступают по качеству рентгенограммам, получаемым по методам, предложенным ранее в работах [10, 15]. Кроме того, исключается возможность появления бракованных препаратов, что очень важно, так как характер ревакуляризации отломков исследуют в различные сроки после перелома (1, 25, 75, 100 и 160 дней [11]), и для успешного проведения эксперимента ранее приходилось дублировать количество животных.

Заключение

Частицы железа в качестве носителей металлов-катализаторов, таких как, например, платина, палладий и др., увеличивают скорости катализируемых реакций в 2–5 и более раз при микроперемешивании в магнитном поле с переменным градиентом. С помощью электрохимического серебрения и золочения феррочастиц легко получить композиционные материалы, обладающие высокой электропроводностью и магнитными свойствами. Полученные из таких материалов контакты более дешевы и эффективны, чем получаемые путем напыления на уже готовые изделия или изготовленные из чистого серебра или золота. В случае невозможности нанесения качественных металлических покрытий на токопроводящие частицы электрохимическим путем можно использовать разработанный авторами и приведенный в данной работе гальванический метод металлизации частиц.

В экспериментальной медицине пассивирующие частицы железа способны с успехом заменить применяемые до настоящего времени малоэффективные или дорогостоящие рентгеноконтрастные соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Варюхин В. Н., Хиженков П. К., Макмак И. М., Сироткин В. В., Панченко Л.К. Нано- и микрочастицы железа с модифицированной поверхностью и перспективы их практического использования.

- Часть I. Частицы железа в медных оболочках. *Электронная обработка материалов*, 2011, **47**(5), 28–31.
2. Попилов Л.Я. *Советы заводскому технологу: Справочное пособие*. Л.: Лениздат, 1975. 264 с.
 3. Khizhenkov P. K., Makmak I. M., Mironova G.I. Self-scattering and space localization of a magnetic fluidization layer. 2. *Magneto hydrodynamics*. 1996, **32**(3), 346–348.
 4. Фертман В. Е. *Магнитные жидкости: Справочное пособие*. Минск: Вышэйшая школа. 1988, 184 с.
 5. Хиженков П.К., Билобров В.М., Поляк М.С., Крюков Н.В. Рентгеноконтрастная ферросуспензия. *Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по применению магнитных жидкостей в биологии и медицине*. Сухуми, 1989. 129–133.
 6. Хиженков П.К., Проскура В.Б., Сверчков В.Н. Магнитная вибрация в медицинском эксперименте. *Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по применению магнитных жидкостей в биологии и медицине*. Сухуми, 1991. 136–138.
 7. Проскура В.Б., Хиженков П. К., Билобров В.М. Достижения в области применения магнитных жидкостей в экспериментальной травматологии и хирургии. *Вопросы травматологии и ортопедии*. Донецк, 1994. 162–167.
 8. Khizhenkov P.K., Bilobrov V.M., Proskura V.P. Test of the application of magnetizable fluids and suspensions in experimental medicine. 1. X-ray contrasting of cavity organs and vessels. *Magneto hydrodynamics*. 1993, **29**(1), 94–96.
 9. Дубров Я.Г., Оноприенко Г.А. Метод контрастной микроангиографии при изучении сосудов костной ткани в эксперименте. *Ортопедия, травматология и протезирование*. 1968, № 8, 56–59.
 10. СССР Автор. свид. № 995794. Хиженков П.К., Проскура В.Б., Билобров В.М., Барьяхтар Ф.Г. Способ получения рентгеноконтрастных анатомических препаратов. *Открытия. Изобретения*. 1983, № 6, 16.
 11. Проскура В.Б. Рентгенологические особенности сосудистой сети отломков двойного перелома длинной кости. *Вестник рентгенологии и радиологии*. 1987, (4), 42–46.
 12. Проскура В. Б., Билобров В. М., Чугай А. В., Хиженков П.К. Закрытые двойные переломы диафиза большеберцовой кости в эксперименте. *Закрытые диафизарные переломы длинных трубчатых костей*. Л., 1989. 137–144.
 13. Яковлев Ю. М., Генделев С.Ш. *Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике*. М.: Сов.радио, 1975. 360 с.
 14. US 4647447 1987. 03. 03, Gries H., Rosenberg D., Weinman H. –J. *Diagnostic media*.
 15. СССР Автор. свид. № 1803125. Хиженков П.К., Проскура В.Б., Червинский А.Ю., Билобров В.М. Способ получения рентгеноконтрастных анатомических препаратов кости. *Открытия. Изобретения*. 1993, (11), 22.

*Поступила 25.02.11
После доработки 03.05.11*

Summary

A possible application of the iron nano- and microparticles as carriers of palladium and platinum catalysts is shown. The increase of efficiency of the catalytic activity by a factor of 2 up to 5 is achieved by micromixing the reactive medium by means of magnetic fields with variable direction of magnetic intensity gradient. It is also possible to prepare such composite materials as iron – silver, iron – gold for application in electrical engineering. Procedures are described for the obtaining of catalytic and conducting materials based on chemical deposition of metals on iron particles. A possibility is shown for using the galvanic and engineering methods to form metallic sheathing on particles of magnetic current – carrying materials. The resistivity of copper sliding contacts obtained with using of the suggested method and containing graphite and iron microinclusions is $\rho = 2-3 \cdot 10^{-6}$ Ohm-cm, whereas graphite sliding current collectors are of $\rho = 800 \cdot 10^{-6}$ Ohm-cm. At the same time, the wear resistance becomes 12–15 times higher as well as the operation life. It is shown that chemical passivation of the surface of nano- and microparticles of iron can prevent them from reaction with diluted nitric acid. Prospects for the iron particles utilization in X-ray contrasting anatomical preparations of intraosteal blood system have been investigated. To increase the density of capillary net filling with contrast particles it is proposed to apply the magnetic field with variable direction of magnetic intensity gradient in the course of technological process. It enables the density of intraosteal capillary net filling to reach 75% of the nolume.