

# 纳米 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 磁性能对 NiTi 合金、316L 不锈钢血液相容性的影响

刘 强, 程晓农, 徐红星, 费黄霞, 杨 娟

(江苏大学, 江苏 镇江 212013)

**摘 要:** 用溶胶凝胶法制备纳米  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  磁性粉末, 并用磁强计检测  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  粉末的磁性能, 在 NiTi 合金、316L 不锈钢表面用溶胶凝胶法制备含  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  磁性粉末的  $\text{TiO}_2$  薄膜, 并用 X 射线衍射仪分析薄膜成分。测试不同层数薄膜的微磁场强度, 并对这些薄膜测定动态凝血时间和溶血率, 以研究不同的表面微磁场强度对材料血液相容性的影响。结果表明: 材料表面的微磁场强度愈高, 材料血液相容性愈好。

**关键词:** 微磁场;  $\text{TiO}_2$  薄膜; 血液相容性; NiTi 合金; 316L 不锈钢

中图分类号: R318.08

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1547-05

金属生物医学材料 NiTi 合金、316L 不锈钢常用来做与血液接触的医疗器件, 因而, 对这两种材料的血液相容性有很高的要求。由于血液生理环境的特殊性, NiTi 合金、316L 不锈钢器件在血液中还是有血栓形成、离子渗出等问题, 对此, 人们进行了广泛研究, 从目前所做工作来看, 主要通过材料表面形成致密的惰性钝化膜来防止金属离子析出, 提高抗血栓性。但到目前为止, 还不能获得一个非常理想的与血液相容的表面<sup>[1]</sup>。

根据材料表面形成血栓的机制, 提出了一种新的研究方法, 在材料表面形成微磁场, 通过磁场对血液中带电荷的蛋白、血细胞和离子的运动产生作用, 抑制它们在器件表面吸附, 减少血栓形成, 以期在材料与血液接触的界面, 通过物理作用来提高材料的血液相容性。

## 1 实 验

以血管支架常用的材料 NiTi 合金、316L 不锈钢为试验材料, 制成尺寸为  $15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  的试样作为动态凝血试验、尺寸为  $30\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  的试样作为溶血率试验用。

采用柠檬酸法合成纳米  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  粉末, 将  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  按物质的量配比  $\text{SrO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:6$  溶于蒸馏水中, 充分溶解, 然后加入适量柠檬酸, 再用氨水调节溶液的 pH 值至弱碱性, 待水份基

本蒸干后, 用电炉灼烧得到树枝状蓬松的产物, 将此蓬松体研磨混匀后分别对其进行 1 h 的 600, 700, 850  $^\circ\text{C}$  固相烧结反应, 得到棕褐色纳米级铁氧体粉末。用日本理学电机株式会社生产的 D/max-38 X 射线衍射仪分析粉末的相成分。采用南京大学仪器厂生产的 HH-15 型振动样品磁强计测试铁氧体的磁性能。采用日本 JEOL 公司 JEM-2000EX 透射电镜观察铁氧体粉末颗粒的形貌和尺寸。

把 NiTi 合金、316L 不锈钢试样预磨、抛光后在丙酮溶液中用超声波清洗。把一定量的钛酸正丁酯溶于适量无水乙醇中, 然后加入少量乙酰丙酮作为稳定剂, 室温下在恒温磁力搅拌器上搅拌 30 min 后再加入少量乙醇水溶液和适量盐酸, 调节 PH 值, 继续搅拌, 制成均匀、粘度适中的  $\text{TiO}_2$  透明浅黄色溶胶。将制备好的纳米  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  粉末加入到溶胶中搅拌均匀, 用 KW-4A 型台式匀胶机在 316L 不锈钢和 NiTi 合金试样表面制备含  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  粉末的  $\text{TiO}_2$  薄膜。涂膜时, 先在低转速下匀胶 15 s, 再以 3000~4000 r/min 的速度甩胶, 使溶胶均匀分布在基片表面。每涂膜一次, 就把试样放入真空干燥箱烘干。把分别涂覆 3 层、5 层溶胶的试样放入马弗炉内, 以 1~2  $^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速度加热到 500  $^\circ\text{C}$ , 保温 1 h 后随炉冷, 制得含有不同磁性粉末  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  的  $\text{TiO}_2$  薄膜。用 D/max-2500 X 射线衍射仪分析薄膜的相成分, 用上海第四电表厂生产的 CT3 特斯拉计测量试样表面磁场强度。

收稿日期: 2008-09-15

基金项目: 江苏省高校自然科学基金资助项目(04KJB430025)

作者简介: 刘 强, 男, 1964 年生, 硕士, 副教授, 江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013, 电话: 0511-88792218, E-mail:liuqiang\_z@tom.com

动态凝血时间测定<sup>[2]</sup>: 从雄灰兔心脏抽取血液, 取其 0.1 mL 均匀滴于材料表面, 静置一定时间 (10, 20, 30, 40, 50 min) 后, 将试样置于含有 15 mL 蒸馏水的小烧杯中培养 5 min。取出溶液用上海精密仪器有限公司生产的 722 型分光光度计测量波长 545 nm 处吸光度值, 每个时间点测 3 个样, 取其平均值。

溶血率的测定<sup>[2]</sup>: 从新鲜兔血中取 4 mL, 用枸橼酸钠抗凝, 加入 5 mL 生理盐水, 进行稀释。将样品清洗干燥后, 置于 10 mL 生理盐水中, 37 °C 水浴中恒温 30 min。加入 0.2 mL 稀释血, 轻轻混匀, 在水浴中继续保温 60 min。然后将液体倒入试管中以 2500 r/min 速度离心分离, 取上层溶液用 722 型分光光度计在 545 nm 的波长处测吸光度值, 每个数值为 3 个试样的平均值。阳性对照用 10 mL 蒸馏水+0.2 mL 稀释血, 阴性对照用 10 mL 生理盐水+0.2 mL 稀释血。根据公式  $A(\%) = (D_t - D_{nc}) / (D_{pc} - D_{nc})$  计算溶血率, 其中  $A$  为溶血率,  $D_t$  为样品吸光度,  $D_{nc}$  为阴性对照吸光度,  $D_{pc}$  为阳性对照吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 的磁性能

将不同温度热处理后的粉体进行 X 射线衍射物相分析, 其结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 600 和 700 °C 热处理后 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 粉末中含有大部分 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 850 °C 热处理后的粉末中含有较少的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 说明此温度下反应比较充分。为了保证离子之间有充分的接触反应时间, 促进 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 粉末的生成, 把 850 °C 热处理 1 h 后的粉体再加热到 950 °C, 然后随炉冷却到室温, 其衍射图谱如图 2 所示。从中可以看出, 得到的 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 粉末纯度较高。图 3 是它的透射电镜照片, 大部分 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 粉末粒径在 20~50 nm 之间。

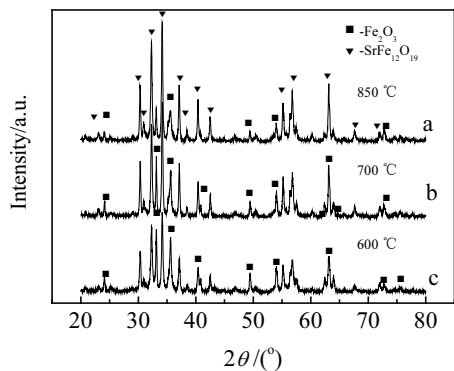


图 1 不同热处理温度保温 1 h 下 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 粉末的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder heated at different temperature

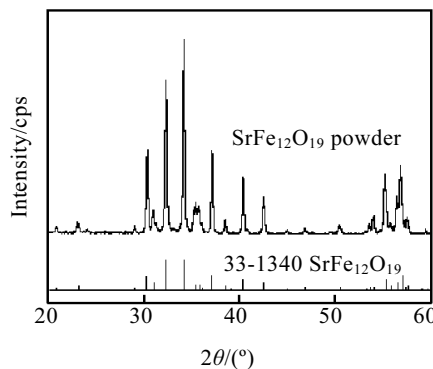


图 2 950 °C 热处理的 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 粉末的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD patterns of SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder heated at 950 °C

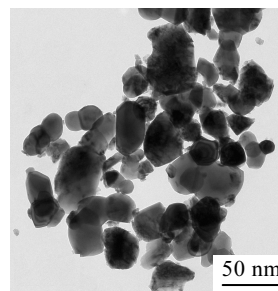


图 3 950 °C 热处理的 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 粉末的透射电镜照片  
Fig.3 TEM image of SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder heated at 950 °C

测量不同热处理条件下得到的 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 粉末磁滞回线, 如图 4 所示。其磁滞回线得到的磁性能如表 1 所示。针对需要在材料表面形成稳定的静磁场目的, 就希望磁性粉末的剩余磁化强度、矫顽力比较大。比较表 1 中各热处理温度下得到的粉末磁性能数值可以看出, 850 °C 保温 1 h+950 °C 炉冷得到的 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 粉末既有较大的矫顽力, 又有较强的剩余磁化强度, 而由上述分析可知, 此热处理条件下得到的 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 粉末纯度高, 所以 850 °C 保温 1 h+950 °C 炉冷得到的 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 粉末比其它温度下得到的粉末更适于本研究的需要。

### 2.2 含 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 磁粉的 TiO<sub>2</sub> 薄膜磁性能

对制备的含 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 磁粉的 TiO<sub>2</sub> 薄膜成分进行 X 射线衍射分析, 其结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 试样表面薄膜的成分为 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 和 TiO<sub>2</sub>; 316L 不锈钢和 NiTi 合金试样表面涂覆 3 层含 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 磁粉的 TiO<sub>2</sub> 的薄膜磁化后测得磁场强度分别为  $0.3 \times 10^{-4}$  T 和  $0.2 \times 10^{-4}$  T, 而涂覆 5 层的薄膜磁化后磁场强度分别为  $0.5 \times 10^{-4}$  T 和  $0.4 \times 10^{-4}$  T, 即涂的层数愈多, 试样表面含 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 磁粉也愈多, 磁场就愈强, 当然, 涂覆层数太多, 会影响它们之间的结合力。316L 不锈钢和 NiTi 合金涂覆同层数的薄膜, 其表面磁场强度不一样, 主要是基体的影响, 因为 316L 不锈钢基体有弱磁性, 而 NiTi 合金基体无磁性。

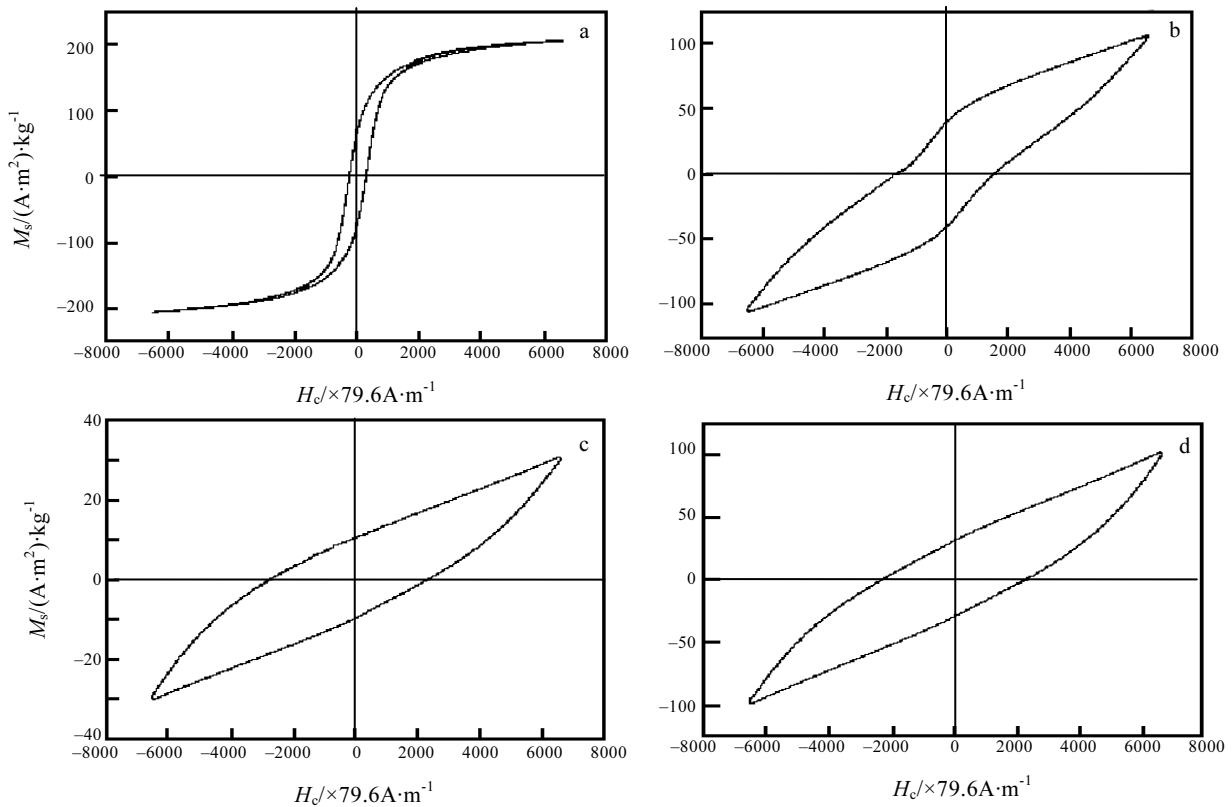


图 4 不同热处理温度下保温 1 h SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 粉末的磁滞回线

Fig.4 Magnetic hysteresis loops of ferrite at different heat treatment temperatures: (a) no heat treatment, (b) 600 °C, (c)700 °C, and (d) 850 °C +950 °C, furnace cooling

表 1 不同热处理条件下试样的磁学性能

Table1 Magnetic properties of samples under various calcined conditions

Heat treatment	Coercivity, $H_c/79.6A \cdot m^{-1}$	Saturation magnetization, $M_s/(A \cdot m^2) \cdot kg^{-1}$	Remanent magnetization, $M_r/(A \cdot m^2) \cdot kg^{-1}$
No heat treatment	267	205.8	69.7
600 °C, 1 h	1575	104.3	39.9
700 °C, 1 h	2461	30.2	9.9
850 °C, 1 h +950 °C, furnace cooling	2275	100.0	30.4

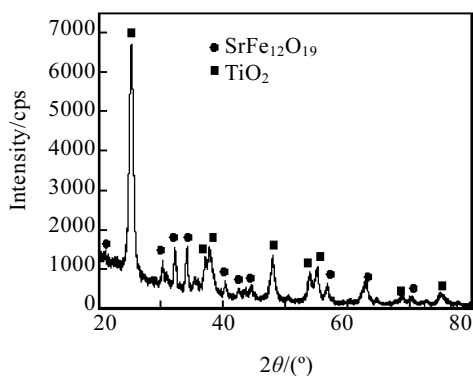


图 5 基体上含 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of substrate coated with TiO<sub>2</sub> film containing SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder

### 2.3 不同磁性能薄膜血液相容性研究

对在 316L 不锈钢和 NiTi 合金表面涂覆 3 层和 5 层含 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 磁粉的 TiO<sub>2</sub> 薄膜试样分别进行动态凝血时间和溶血率的测定。因这两种材料表面涂覆 TiO<sub>2</sub> 薄膜能提高它们的血液相容性<sup>[3]</sup>，故以 TiO<sub>2</sub> 薄膜作比较。图 6 及图 7 分别为 316L 不锈钢和 NiTi 合金不同磁性能膜吸光度与时间的变化关系。从图 6、图 7 中可以看出，两种材料涂覆含 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 磁粉的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的吸光度均大于同时间测得的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的吸光度，且涂覆 5 层含 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 磁粉的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的试样的吸光度大于涂覆 3 层含 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 磁粉的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的试样，这说明材料表面的磁性能能改善材料的血液相容性，且磁场强度愈大，效果愈好。

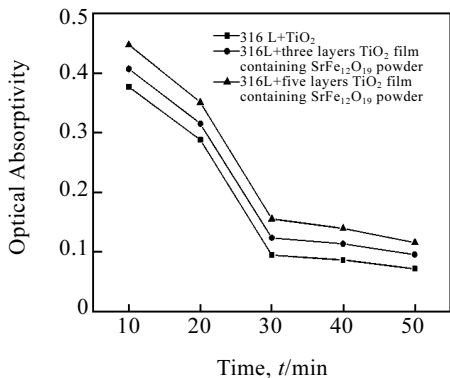


图 6 316L 不锈钢不同磁性能膜吸光度与时间的变化关系

Fig.6 Curves of optical absorptivity versus time for 316L stainless steel coated with different films

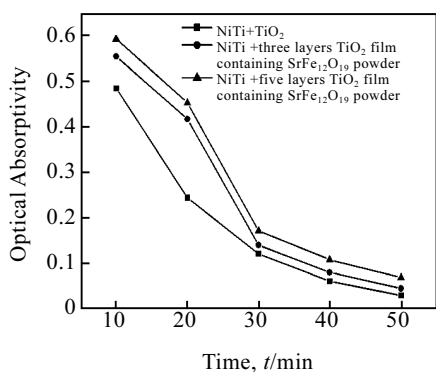


图 7 NiTi 合金不同磁性能膜吸光度与时间变化关系

Fig.7 Curves of optical absorptivity versus time for NiTi alloy coated with different films

316L 不锈钢和 NiTi 合金不同磁性能膜的溶血率试验结果如表 2、表 3 所示。可见，两种材料表面含 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 磁粉的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的试样溶血率低于单纯的 TiO<sub>2</sub> 薄膜，磁场强度高的 5 层磁性薄膜的试样溶血率又低于 3 层磁性薄膜的试样，说明材料表面磁场强度高，溶血率低。

由上可以看出，材料表面含 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 磁粉的薄膜，磁化后在表面能产生微磁场，且材料表面微磁场可以改善材料的血液相容性，究其原因，认为通过磁场对血液中 Ca<sup>2+</sup> 及其它带电荷的物质产生作用，从而减少或抑制它们与材料表面的接触，而已发现 Ca<sup>2+</sup> 是控制凝血反应的一个关键点，缺少 Ca<sup>2+</sup>，血液将不会凝结<sup>[4]</sup>。所以通过材料表面磁场对 Ca<sup>2+</sup> 等带电物质的作用，延缓或抑制凝血反应。文献[5~7]也都论述了磁场对血液中离子的作用。另外，磁场还对红细胞产生作用，使红细胞表面电荷量增加，细胞间排斥力增大，全血表现黏度下降，减少红细胞聚集，凝血过程减慢<sup>[8~10]</sup>。

表 2 316L 不锈钢不同磁性能膜的溶血率

Table 2 Hemolysis rate of 316L stainless steel coated with films of different magnetic properties

Sample	Hemolysis rate/%
316L+TiO <sub>2</sub>	0.317
316L+three layers TiO <sub>2</sub> film containing SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> powder	0.08
316L+five layers TiO <sub>2</sub> film containing SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> powder	0.06

表 3 NiTi 合金不同磁性能膜的溶血率

Table 3 Hemolysis rate of NiTi alloy coated with films of different magnetic properties

Sample	Hemolysis rate/%
NiTi +TiO <sub>2</sub>	0.33
NiTi+three layers TiO <sub>2</sub> film containing SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> powder	0.12
NiTi+five layers TiO <sub>2</sub> film containing SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> powder	0.08

### 3 结 论

在 NiTi 合金、316L 不锈钢试样表面制备含 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 磁粉的 TiO<sub>2</sub> 薄膜，磁化后在材料表面形成微磁场，磁场通过对血液中带电荷的粒子作用，能改善材料的血液相容性，其效果好于在 316L 不锈钢、NiTi 合金表面制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的血液相容性，且含 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 磁粉的 TiO<sub>2</sub> 薄膜层数愈多，表面磁场强度愈大，材料的抗凝血性越强。

### 参考文献 References

[1] Ratner B D. *Biomaterials*[J], 2007, 28: 5144

[2] Geng Fang(耿芳) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2004,14(9): 1575

[3] Liu Jingxiao(刘敬肖), Yang Dazhi(杨大智), Shi Fei(史非) et al. *Chinese Journal of Biomedical Engineering*(中国生物医学工程学报)[J], 2002, 21(5): 398

[4] Dee K C, Pulee D A, Bizios R. Translated by Huang Nan(黄楠). *Tissue-Biomaterial Interactions*(组织-生物材料相互作用导论)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 93

[5] Luo Erping(罗二平), Jiao Licheng(焦李成), Shen Guanghao(申广浩) et al. *Chinese Journal of Clinical Rehabilitation*(中国临床康复)[J], 2004, 8 (10): 1892

[6] Chen Kuifu(陈奎孚), Luo Zhicheng(罗致诚). *Journal of Huaihai Institute of Technology*(淮海工学院学报)[J], 1999, 8(4): 44

[7] Yu Lie(余雷), Luo Erping(罗二平), Shen Guanghao(申广浩) et al. *Chinese Journal of Clinical Rehabilitation*(中国临床康

- 复)[J], 2003, 7(12): 1801
- [8] Wen Jun(文 峻), Wang Zuoren(王作人), Yang Chunzhi(杨春智) *et al.* *Chinese Journal of Medical Physics*(中国医学物理学杂志)[J], 1995, 12 (2): 117
- [9] Wen Jun(文 峻), Wei Ming(魏 明), Wang Sigang(王斯刚) *et al.* *Journal of Chinese Microcirculation*(微循环技术杂志)[J], 1996, 4(4): 184
- [10] Zeng Zhaowei(曾昭炜), Dai Shuqi(代淑琦), Cheng Lilan(程丽兰) *et al.* *Chinese Journal of Microcirculation*(微循环学杂志)[J], 1995, 5(2): 5

## Effect of Magnetic Properties of Nano-SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Powder on the Blood Compatibility of NiTi Alloy and 316L Stainless Steel

Liu Qiang , Cheng Xiaonong, Xu Hongxing, Fei Huangxia, Yang Juan

(Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** Nano-SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> magnetic powder was prepared with sol-gel method, and its magnetic properties were detected by a magnetometer. The TiO<sub>2</sub> film containing SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder was coated on the surface of NiTi alloy and 316L stainless steel with sol-gel method and the elements of film were analysed by XRD. The micro-magnetic field magnetization of TiO<sub>2</sub> films containing SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder with different layer numbers were tested and the dynamic clotting time and the hemolysis rate of these different films were tested. All results show that the higher the micro-magnetic field strength of material surface, the better the blood compatibility.

**Key words:** micromagnetic field; TiO<sub>2</sub> film; blood compatibility; NiTi alloy; 316L stainless steel

---

Biography: Liu Qiang, Master, Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, Tel: 0086-511-88792218, E-mail: liuqiang\_z@tom.com