

钙铁硅铁磁体微晶玻璃的制备*

陈建华 李玉华 马立新 杨南如

(盐城工学院材料工程系,江苏 盐城 224003 南京化工大学,江苏 南京 210009)

摘要 在 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 五元系统中制备出能用于温热治疗肿瘤的铁磁体微晶玻璃热种子材料。在 1000°C 热处理得到的微晶玻璃磁铁矿晶粒尺寸约为 70 nm , 最大比饱和磁化强度为 $394.6\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 。并证实形成玻璃的氧化铁最大含量为 37.7% , 必须在还原气氛下进行热处理才能得到以磁铁矿为主要晶相的铁磁体微晶玻璃。

关键词 微晶玻璃; 铁磁体; 温热治疗; 肿瘤

分类号 TQ171.7 **文献标识码** B **文章编号** 1008-5092(2000)01-0005-03

医学研究发现,与人体正常细胞相比,癌细胞更不耐热。当癌细胞被加热至 43°C 以上时就会死亡,而正常细胞即使被加热至 48°C 也不会死亡。因此,将肿瘤部位加热到 43°C 以上、选择性杀死癌细胞的温热疗法被认为是一种没有副作用的治癌新方法。预先在肿瘤部位注入或植入铁磁体热种子,施加交变磁场,通过磁滞生热加热肿瘤部位,可以使癌细胞坏死,而正常细胞不被伤害。研究表明,与其它加热方式相比,这种方法定位准确、加热均匀、控温方便、安全可靠,并且可以对处于人体组织深处的肿瘤进行有效的加热。现在这种方法已经开始用于临床治疗^[1,2]。

由于很容易通过玻璃化学组成、热处理制度来控制微晶玻璃的晶相种类、含量、晶粒尺寸,进而得到进行温热治疗所需的物理、化学和生物化学性质。铁磁体微晶玻璃特别适用于处于人体组织深处的肿瘤如骨肿瘤的治疗。所以铁磁体微晶玻璃被认为是一种良好的热种子材料^[3-6]。其中,钙铁硅铁磁体微晶玻璃因为能同时具有强磁性和生物活性,备受研究者注意。本研究的目的在于探明 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 五元系统中形成铁磁体微晶玻璃的条件和制备方法。

1 实验

1.1 玻璃制备及热处理

玻璃原料三氧化二铁、碳酸钙、磷酸三钙、硼酸和石英砂全部采用分析纯化学试剂。每次配料量为钙铁硅玻璃 100 g 。准确称量、混合均匀后,使用 200 ml 铂-铈(10%)坩埚,在硅钼棒高温炉中熔制。熔制温度为 1500°C ,保温时间为 1 h 。中途用不锈钢棒搅拌一次。将玻璃液倾倒在预先加热至 500°C 的铸铁模具上,用镊子压成厚度为 3 mm 左右的薄片,立即送到退火炉在 500°C 保温 1 h 后,随炉冷却。将玻璃样品放在铁铬丝电阻炉内,升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,在不同温度下保温晶化,得到在玻璃基质中含有大量细小的强磁性的磁铁矿(Fe_3O_4)和具有生物活性的硅灰石(CaSiO_3)晶体的微晶玻璃。

1.2 XRD

使用 Y500X 射线衍射仪,铜靶,镍滤波片,管压 35 kV ,管流 25 mA 。根据 JCPDS 卡片确定晶相。

1.3 TEM

使用日立 H800 透射电子显微镜,加速电压 200 kV ,粉末样品。

1.4 磁性测量

使用振动样品磁强计,最大磁场强度 $1.5 \times 10^7\text{ A/m}$ 。

* 收稿日期:1999-08-27

第一作者简介:陈建华(1952-),男,江苏大丰市人,副教授,南京化工大学博士研究生。

2 实验结果与讨论

2.1 玻璃形成能力

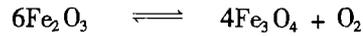
所有 6 种组成在 1500 °C 熔制 1 h 均能得到

表 1 玻璃设计化学组成

Table 1 Chemical compenstion of glasses

样品号	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅
F1	18.87	37.73	37.73	2.83	2.83
F2	28.30	33.02	33.02	2.83	2.83
F3	33.02	30.66	30.66	2.83	2.83
F4	37.73	28.30	28.30	2.83	2.83
F5	42.45	25.94	25.94	2.83	2.83
F6	47.17	23.58	23.58	2.83	2.83

无气泡、无结石、粘度较小的玻璃液,玻璃料性短,但成型后基本不炸裂,除 F6 试样表面玻璃光泽稍差外,其余玻璃光泽良好。玻璃呈黑色,这主要是由于在高温熔制时,Fe₂O₃ 被还原成 Fe₃O₄ 所致。即



这个应在 1462 °C 达到平衡,并且随着温度的升高向方程的右方移动,因而在晶化热处理时能得到磁铁矿晶相。

XRD 显示(见图 1),F5 和 F6 原始玻璃试样在成型、退火以后已经析出磁铁矿和赤铁矿(α-Fe₂O₃),而其它组成的原始玻璃试样的 XRD 曲线中没有明显的衍射峰。这说明当玻璃中氧化铁的含量提高到 42.5% 以上时,氧化铁开始过饱和,在成型时即析出氧化铁晶相,在这个系统中能形成玻璃的氧化铁最大含量为 37.73%。值得注意的是在钙铁硅系统中,尽管不同作者熔制的玻璃其它成分含量不同,但能形成玻璃的氧化铁最大含量均为 37.73%^[7,8]。本研究中除了钙铁硅 3 种主要成分外,还添加了各 2.83% 的玻璃形成体氧化物 B₂O₃ 和 P₂O₅,但能形成玻璃的氧化铁最大含量并没有明显变化。因此,进行玻璃晶化研究时,主要研究氧化铁含量最大并且能形成玻璃的 F4。

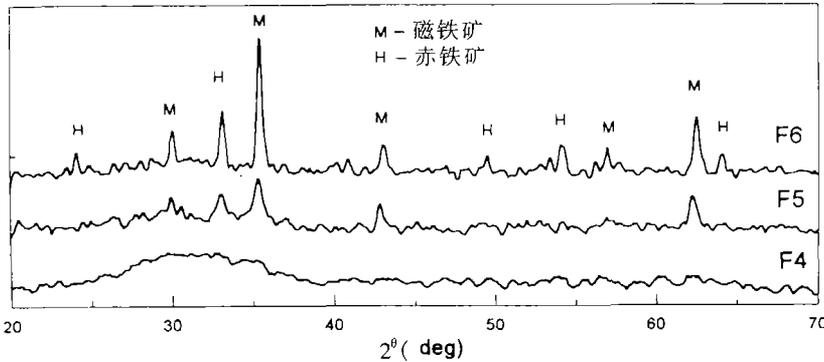


图 1 原始玻璃的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the glasses as-formed

2.2 玻璃晶化条件

小块 F4 玻璃试样在空气中即在氧化气氛下在 1000 °C 下保温 2 h 以后,玻璃从原来的黑色转变为棕色,其 XRD 图谱如图 2 中曲线 A 所示,主要晶相为赤铁矿和硅灰石。这说明在氧化气氛下晶化时,熔制时所形成的 Fe₃O₄ 被重新氧化成 Fe₂O₃,因而得不到所需要的磁铁矿晶相。把小块 F4 玻璃试样用焦炭屑覆盖,即在还原气氛下在 1000 °C 保温 2 h 以后玻璃颜色仍为黑色,其主要晶相为磁铁矿、硅灰石和少量赤铁矿(见图 2 中曲线 B)。这说明要得到以磁铁矿为主要晶相的铁磁体微晶玻璃,必须在还原气氛下进行晶化热处理。

2.3 微晶玻璃的结构和磁性

F4 在还原气氛下在 1000 °C 保温 2 h 得到的微晶玻璃 TEM 照片如图 3 所示,图中球形黑颗粒就是阳离子原子序数较高的磁铁矿晶粒,其晶粒尺寸均齐,约为 70 nm,磁铁矿颗粒均匀地分布在硅灰石和玻璃基质中。硅灰石晶粒由于其阳离子原子序数与玻璃基质的相近,所以在 TEM 照片中无法辨认。

F4 在还原气氛下在 1000 °C 保温 2 h 得到的微晶玻璃磁滞回线如图 4 所示,最大饱和比磁化强度为 394.6 A·m²/kg,与有关文献所报道的相近^[7,8],可以满足作为温热治疗癌症的热种子材料的要求。

3 结论

成玻璃的氧化铁最大含量为 37.73%，氧化铁含量超出这个范围，玻璃中将析出磁铁矿和赤铁矿晶相。

3.1 Fe₂O₃-CaO-SiO₂-B₂O₃-P₂O₅ 五元系统中能形

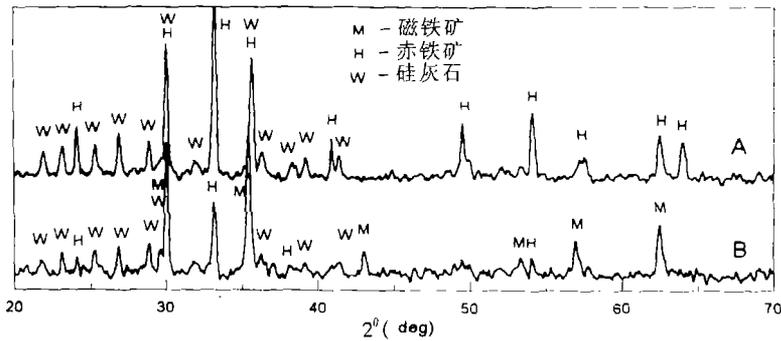


图 2 F4 微晶玻璃的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of the F4 glass-ceramic



图 3 F4 微晶玻璃的 TEM 照片

Fig.3 TEM photograph of the F4 glass-ceramic

3.2 这种玻璃必须在还原气氛下进行晶化热处理才能得到以磁铁矿为主要晶相的铁磁体微晶玻璃。

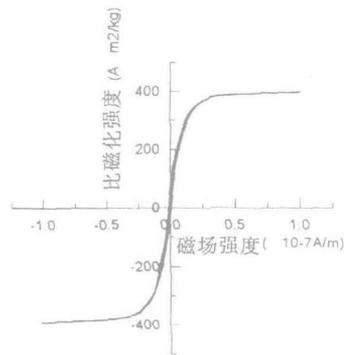


图 4 F4 微晶玻璃的磁滞回线

Fig.4 Magnetic hysteresis loop of the F4 glass-ceramic

3.3 在还原气氛下在 1000 °C 保温 2 h 晶化热处理得到的微晶玻璃磁铁矿晶粒尺寸约为 70 nm，比饱和磁化强度为 394.6 A·m²/kg。

参 考 文 献

- 1 陈建华, 杨南如. 钙铁硅铁磁体微晶玻璃——一种治癌生物材料[J]. 玻璃与搪瓷, 1999, 27(1): 44 ~ 48.
- 2 陈建华, 马立新, 杨南如. 用于温热治疗肿瘤的铁磁材料[J]. 材料导报, 1999, 13(5): 15 ~ 17.
- 3 A. A. Luderer et al. Glass-Ceramic-Mediated, Magnetic-Field-Induced Localized Hyperthermia: Response of a Murine Mammary carcinoma[J]. Rad. Res, 1983, 94: 190 ~ 198.
- 4 E. Andronesu et al. Ferromagnetic Bioglass-ceramics[C]. Proc. of 4th Europ. ceram. Soc. Conf: Bioceramics, 1995. 161 ~ 168.
- 5 M. Ikenaga et al. Hyperthermic Treatment of Experimental Bone Tumors with a Bioactive Ferromagnetic Glass-Ceramic[C]. Proc. of 4th Inter. Symp. on Ceramic in Medicine, London UK, 1991. 768 ~ 775.
- 6 K. Ohura et al. A Heat-Generating Bioactive Glass-Ceramic for Hyperthermia[J]. J. Applied Biomater, 1991, 2: 755 ~ 761.
- 7 Y. Ebisawa et al. Crystallization of (FeO, Fe₂O₃)-CaO-SiO₂ Glasses and Magnetic Properties of Their Crystallized Products[J]. Nippon Siramikusu Kyokai gakajutsu Ronbunshi, 1991, 99(1): 7 ~ 13.
- 8 Yong-keun Lee, Se-young Choi. Crystallization and Properties of Fe₂O₃-CaO-SiO₂ Glasses[J]. J. Am. Ceram. Soc, 1996, 79(4): 992 ~ 996.

(下转第 55 页)

重点设计。除按公式(1)计算外,还应考虑建筑物的沉降、基础的受力均匀、上部结构的刚度等问题,必要时,必须增设基础梁,真正做到沉降稳定、均匀。

4.4 β 的取值问题

桩间天然地基土承载力折减系数 β 是反映桩土共同作用的一个参数。它的取值一般以桩端土的软硬而定:当桩端土为软土时, β 取 0.5 ~ 1.0;当桩端土为硬土时, β 取 0.1 ~ 0.4;当不考虑桩间软土作用时, $\beta = 0$ 。实际处理设计时, β 系数还应根据建筑物对沉降要求而定。当建筑物对沉降要求较高时,即使桩端是软土, β 也应取小值,这样较为安全。反之,当建筑物对沉降要求较低,容许有较大沉降时,即使桩端为硬土, β 也可取大值,这样较为经济。

4.5 水泥掺量的影响

试验表明,水泥土的强度随着水泥掺入量的增加而增加,水泥掺入量的多少可以用掺合比 α_w 表示, $\alpha_w =$ 掺加的水泥量/被加固的泥土重量。实际工程中水泥掺合比根据要求选用。本例水泥掺合比之所以选用 15%,是由于桩端进入好土粉砂层,要求其水泥土强度,桩身强度高。

4.6 桩的质量检验

由于盐城地区的特殊性,所有的粉喷桩必须

进行如下测试:①用轻便触探(N_{10})在成桩后 7 d 内进行桩身质量检验。②进行复合地基的静载试验。

因复合地基载荷试验和天然地基土载荷试验比较,不论压板尺寸或者地基的性能都有较大差别,故天然地基土载荷试验的一些主要规定已不再适用。而且目前国内外还没有一个统一的有关在地基上进行载荷试验的规程,只能由国内外长期实践取得的经验来确定。

5 结语

(1)由于粉喷桩地基处理理论发展的滞后,往往不能满足指导工程实践的要求。导致某些工程管理失控、施工质量低劣,阻碍了该法的应用和发展,甚至在某些地区被迫停止使用。

(2)施工设备在这项技术发展初期,起到了一定的带动作用,随着该法的全面发展,目前在定量控制(如喷粉速度、喷粉量、均匀度等)方面做得不及初期,以至于粉喷桩的施工质量不易控制。

(3)建议尽快颁布关于粉喷法地基处理技术规范或规程,用来指导施工,以便于质检部门、设计单位对施工单位进行监督,保证复合地基的质量。

Anatomizing and Analyzing The Example of Designing

Zhang Ronglan Zhao Yongdong

(Construction Designing office of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, PRC)

Abstract By way of the project examples of powdered jet pile treating soft clay foundation, this paper not only anatomizes the designing methods, analyzes the advantages, but also explores the ways to optimization design of compound foundation of powdered jet pile.

Keywords powdered jet method; design; construction

(上接第 7 页)

Preparation of Calcium Iron Silicate Ferromagnetic Glass-Ceramics

Chen Jianhua¹⁾ Li Yuhua¹⁾ Ma Lixin²⁾ Yang Nanru²⁾

(1) Department of Building Material Engineering of Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224003, PRC)
(2) Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing 210009, PRC

Abstract The ferromagnetic glass-ceramics, used as thermal seeds in hyperthermia for tumor, was prepared in Fe_2O_3 -CaO-SiO₂-B₂O₃-P₂O₅ system. The crystal grain size of magnetite in the ferromagnetic glass-ceramics heat-treated at 950 °C is 70 nm approximately and its specific saturation magnetization is 394.6 A·m²/kg. It was approved that the maximum proportion of Fe_2O_3 in the batch from which the glass could be formed was 37.73 w%, and the ferromagnetic glass-ceramics, magnetite as the main crystal, can be obtained only if the glass is heat-treated in reduce atmosphere.

Keywords Glass-Ceramics; Ferromagnetic; Hyperthermia; Tumor