

热挤压铸造新型镁合金微观组织及细胞生物活性分析

徐景超¹, 张雁儒^{1,2*}, 杨 越¹, 李 昊³, 李洁洁³, 余进伟⁴

(1.河南理工大学 骨科研究所, 河南 焦作 454001; 2.宁波大学 医学院, 浙江 宁波 315211;

3.河南理工大学 医学院, 河南 焦作 454001; 4.河南理工大学第一附属医院 骨科, 河南 焦作 454002)

摘要: 采用热挤压铸造工艺制造新型镁合金, Mg-Nd-Zn-Zr-Mn (平衡-3-0.2-0.4-0.2%)基, 研究了新型镁合金表面特征、力学性能及细胞生物活性. 选择 NZ30K 添加 Mn 元素制成新镁合金, 挤压前通过均匀化热处理, 减少挤压过程中铸态合金中的粗大析出相以及树枝晶形成的带状组织. 光谱测试分析合金成分; 显微观察合金铸态、横纵截面; 扫描电镜扫描; X 射线衍射分析. 将合金制成金属棒、螺钉、接骨板等形状, 测试力学性能. 进行体外细胞培养, 利用 DMEM 完全培养基制作镁合金浸提液, 滤膜过滤后 4℃保存; 大鼠骨髓间充质干细胞提取培养, 待细胞生长至 70%~80%传代于 24 孔板种板, 添加浸提液培养 12、24、36 h, 利用线粒体膜电位检测试剂盒检测细胞凋亡活性. 以纯镁作为对照组, 进行力学性能测试及细胞活性凋亡测试. 热挤压后合金的组织由细小的再结晶晶粒与变形晶粒组成, 与铸态合金相比, 其组织明显细化. 经挤压加工后, Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr-0.2Mn 合金横截面为细小的等轴晶组织, 组织均匀性好; 纵截面出现了晶粒尺寸相对较大的长条状组织, 组织均匀性稍差. 扫描电镜图显示 Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr-0.2Mn 合金中第二相颗粒沿挤压方向被碾碎成更细小的颗粒, 只有非常少量的弥散分布的颗粒状析出相, 而在该合金中有较多被碾碎的第二相, 发生了明显的动态再结晶, 挤压后获得的组织不均匀, 大晶粒被发生再结晶的小晶粒包围. 从 X 射线衍射图中可以看出该合金铸态组织主要由 α -Mg、Mn、Mg₁₂Nd 和 Y 相等这几相组成. 力学性能测试表明, 新型镁合金综合力学性能明显优于纯镁金属. 短期细胞培养中, 新型镁合金无明显细胞毒性, 对细胞生长有积极促进作用. 新型镁合金热挤压后的横截面为细小等轴晶组织, 组织明显细化且均匀性好, 力学性能有极大提升; 在短期细胞培养过程中新型镁合金与纯镁都表现出无细胞毒性, 新型镁合金对细胞活性的提升优于纯镁组.

关键词: 热挤压铸造工艺; 新型镁合金; 力学性能; 细胞生物活性

中图分类号: R608

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2022) 01-0026-07

目前, 金属材料在骨科修复和重建中起着重要作用, 临床应用中的大多数植入物由不锈钢、钴铬合金、钛合金或其他金属材料制成^[1], 其弹性模量与正常人体骨骼的弹性模量相差较大, 较高的弹性模组将在骨折愈合过程中产生应力屏蔽效果, 不利于骨折愈合^[2]. 同时骨伤处愈合后植入物很难去除, 需要再次进行手术, 给患者带来较大负担.

镁是一种密度为 $1.74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的轻质金属, 在医

学领域中, 其弹性模量接近骨骼为 $40 \sim 45 \text{ GPa}$ ^[3], 作为人体常量元素半数分布于骨骼中参与维持正常生命活动^[4]; 不同于其他永久性骨科植入物, 无“应力屏蔽”效应^[5]; 作为阳离子参与多种生理反应, 等. 因此, 镁可以克服现有金属材料的多种缺陷, 作为植入材料潜力巨大, 在骨科植入物研究领域自应用以来一直处于热门. 在以往的研究中, 最早应用于临床的纯镁金属因降解速率过快而引发

收稿日期: 2021-10-27.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.lg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 河南省科技攻关重点项目 (201402003).

第一作者: 徐景超 (1996-), 男, 河南周口人, 讲师, 主要研究方向: 骨科植入材料. E-mail: 1251621511@qq.com

*通信作者: 张雁儒 (1970-), 男, 河南西华人, 教授, 主要研究方向: 创伤骨科. E-mail: zyr@hpu.edu.cn

多个问题,产气导致局部水肿,机械性能降低,引起局部组织炎症等,一定程度上制约了镁在医学领域的应用^[6]。随着合金加工技术的发展,如热力处理和塑压变形,提高了镁基金属的特性^[7]。通过添加其他微量元素制成新型镁基合金,显著地提高了新型镁基合金的机械性能,加快了新型镁合金在骨科领域和血管植入物方向的应用发展^[8]。

本研究基于蒋海燕等^[9]开发的 NZ30K 合金,选用 Mn 作为添加元素,通过热挤压铸造工艺制成新型镁合金,并进行理化性质分析、力学分析及基础生物活性分析。

1 材料与方法

1.1 材料

新型镁合金由焦作市新港医疗设备有限公司提供,合金为挤压态,挤压温度 300 °C, Mg-Nd-Zn-Zr-Mn (平衡-3-0.2-0.4-0.2%)基,通过后期修饰制成适当形状,包括螺钉、棒、接骨板,设置为实验组。新型镁合金化学成分、截面显微图、扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)结果图、X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)图、力学性能测试由河南理工大学材料学院检测提供。对照组选用纯镁金属,对比新型镁合金综合性能。

1.2 试验方法

选择大鼠进行细胞培养,利用完全培养基制作新型镁合金、纯镁浸提液,将传代 2~3 代细胞于 24 孔板上种板,添加浸提液于 37 °C, 5% CO₂ 条件下培养 12、24、36 h,利用线粒体膜电位检测试剂盒测定细胞凋亡活性。骨髓间充质干细胞获取:过量麻醉处死大鼠,浸泡在 75%乙醇中 10 min,转移至超净台剥离出股骨,剪开两端骨髓暴露骨髓腔,吸取提前配置的低糖完全培养基反复冲洗骨髓腔,收集培养液转移至培养瓶再置于恒温培养箱中培养,24 h 后半量换液观察细胞贴壁情况。浸提液制备:将合金消毒灭菌后放进离心管中,加入完全培养基,放置在细胞培养箱中 48 h,过滤浸提液后稀释 6~10 倍 4 °C 保存。

1.3 数据分析

计量数据用均数±标准差表示,组间比较采用独立样本 *t* 检验分析, Graphp Prism 6 数据可视化。*P*<0.05 表示差异有统计学意义。

2 结果

2.1 新型镁合金实际化学成分

新型镁合金实际化学成分见表 1。

表 1 新型镁合金实际化学成分 %			
化学成分	质量分数	化学成分	质量分数
Mg	96.0	Zr	0.296
Nd	1.44	Mn	0.186
Zn	1.80		

从分析结果可以得出,新型镁合金化学成分与预期有所差别,其中, Mn 与 Zr 的含量符合预期,而 Zn 与 Nd 与预期有较大差别,可能因为铸造过程中存在一定烧损。

2.2 微观组织分析

2.2.1 新型镁合金截面显微图

图 1 所示为 Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr-0.2Mn 合金显微组织。热挤压过程中,合金发生动态再结晶。热挤压后,合金组织由细小的再结晶晶粒与变形晶粒组成,与铸态合金相比,其组织明显细化。经挤压加工后, Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr-0.2Mn 合金横截面为细小的等轴晶组织,组织均匀性好;纵截面出现晶粒相对较大的沿挤压方向分布的长条状组织,组织均匀性稍差。由图 1 可以看出热挤压对合金显微组织的不均匀性,原因在于挤压过程时间较短,动态再结晶晶粒来不及完全长大。镁合金是密排六方结构,在室温下只有一个滑移面{0001},塑性变形能力较差,但是热挤压过程中发生的晶向滑移可以使镁合金发生大量塑性变形,从而能发生动态再结晶。而当挤压温度为 300 °C 时发生动态再结晶的晶粒来不及长大,第二相颗粒的钉扎作用以及位错缺陷等对晶粒长大的阻碍作用,使得晶粒大小不均且尺寸较小。在 300 °C 热挤压过程中,沿挤压方向形成了较长的长晶粒,因此挤压后合金的显微组织不均匀。由于镁合金热挤压中很容易发生再结晶,而 Nd 固溶于该合金中可以大幅降低镁合金的晶间层错能,使非基面滑移变得容易起来,由于这些晶粒具有良好的取向,但变形晶粒需要较大的应变能,所以在基体滑移系中,该合金发生变形强化而不产生孪晶。因此,这些颗粒没有足够大的塑性变形能来发生再结晶。

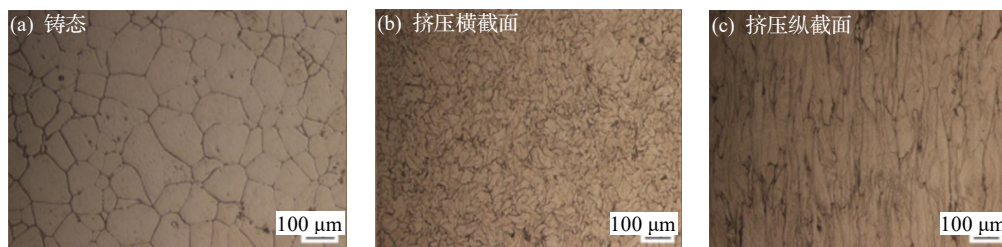


图1 Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr-0.2Mn 合金显微组织

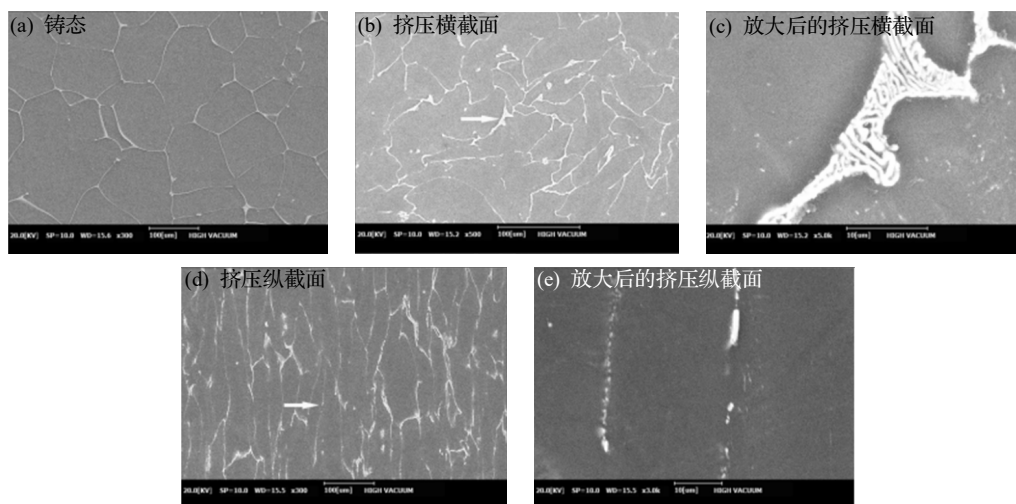


图2 Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr-0.2Mn 合金的 SEM 图

2.2.2 新型镁合金的扫描电镜图

图2为新型镁合金的SEM图。根据以往的研究,热挤压过程中析出相为 MgZn_2 和 Mg_{12}Nd 相。从SEM图上可以看到,Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr-0.2Mn合金中第二相颗粒沿挤压方向被碾碎成更细小的颗粒,只有非常少量弥散分布的颗粒状析出相,其相组成与 Mg_{12}Nd 接近,这可能是在铸锭均匀化处理过程中析出的新相,也可能是源于原有 $(\text{Mg},\text{Nd})_{51}\text{Zn}_{20}$ 分解后的产物。而在该合金中有较多被碾碎的第二相,其成分接近于 $\text{Mg}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}$ 。Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr-0.2Mn合金经热挤压发生明显的动态再结晶,获得的组织不均匀,大晶粒被发生再结晶的小晶粒包围。镁合金在加工温度具有相对较好的塑性,加工硬化与软化同时发生,因此,堆垛层错能较低,使得动态再结晶容易发生,从而细化了晶粒。引起这些显微组织特征的原因一方面是在 300°C 挤压温度下,元素的激活能较低,不容易扩散,塑性变形在再结晶温度以下发生,且挤压时间过短,再结晶晶粒不易长大;另一方面,合金在挤压过程中受到强烈的外力作用,使得合金

内部的晶粒组织和第二相发生破碎。

由图2可知,晶界处分布了很多小颗粒,这些小颗粒为Mn颗粒相。Mn颗粒相较于多分布于晶界处,因此对位错起到了钉扎作用,阻碍了位错的运动,从而提高了合金的力学性能。从图上可以看出大量的条状第二相沿着晶界生成,从而使合金的力学性能降低。条状第二相的形成可能是由于Mn元素的添加使得合金过冷度增加以及Zn元素在凝固末端区域聚集增加而导致。

2.3 新型镁合金的X射线衍射图谱

从图3中可以看出该合金铸态组织主要由 $\alpha\text{-Mg}$ 、Mn、 Mg_{12}Nd 和Y相等这几相组成。由于基体Mg峰较强,而合金内其他元素含量较少,形成的第二相含量较少,因此,其衍射峰强度也很小,可能含有的其他第二相并没有检测出来。在铸态Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr-0.2Mn合金中,Zr元素作为晶粒细化剂完全固溶于镁合金中。由图2(a)可知镁合金中有部分球状第二相,因此球状第二相与Zr元素无关。结合Mg-Mn二元相图可知,这些球状第二相为 $\alpha\text{-Mn}$ 相,其形成原因是Mg-Mn合金在 653°C

℃时, 液相与 α -Mn 发生包晶反应, 生成 α -Mg 固溶体, 当温度降低时, Mn 在 α -Mg 固溶体中溶解度急剧降低. 由于 Mg 和 Mn 不形成化合物, α -Mn 相从 α -Mg 固溶体中析出, 因此 Mg-Mn 系合金的组织中常出现 Mn 的聚集物, 即 Mn 偏析. 所以镁合金主要由 α -Mg 基体和 α -Mn 相组成. 由 XRD 与 SEM 结果可以看出镁合金中的第二相均由 $\text{Mg}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}$ 相及 Mn 颗粒相组成, 其中球状第二相 $\text{Mg}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}$ 分布于晶内和晶界上, 对合金起到固溶强化和第二相强化的作用, 同时随着 Zn 元素含量提高, 条状的 $\text{Mg}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}$ 开始产生并沿着晶界分布.

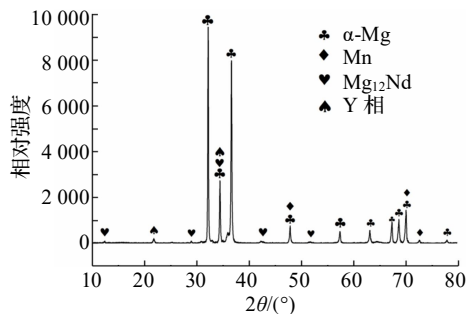


图3 Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr-0.2Mn 合金铸态 XRD 衍射图谱

2.4 新型镁合金的力学性能测试

新型镁合金的力学性能见表 2, 应力应变曲线如图 4 所示.

表 2 Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr-0.2Mn 合金力学性能测试

组别	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	延伸率/%
实验组	171.2±1.9	285.6±2.1	9.3±0.4
对照组	121.4±1.7	192.2±2.3	16.8±1.2

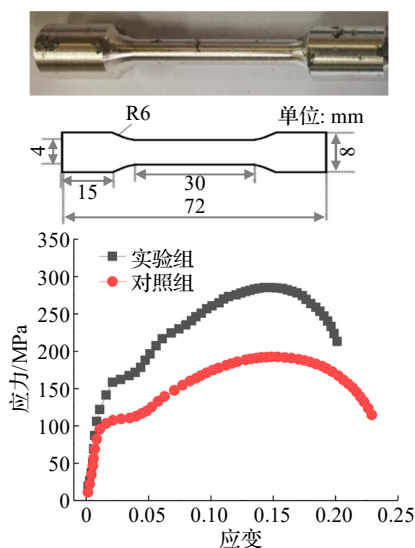


图4 Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr-0.2Mn 合金及其应力应变曲线

实验结果表明, 新型镁合金屈服强度(171.2±1.9) MPa, 抗拉强度(285.6±2.1) MPa, 均高于纯镁组; 延伸率 9.3%±0.4% 小于纯镁合金; 屈服强度体现金属材料在屈服现象时抗形变能力的大小; 抗拉强度体现静态拉伸时的承载能力; 延伸率则体现材料的可塑性能. 与纯镁相比, 新型镁合金力学性能有明显提升而延伸率有所降低.

2.5 新型镁合金浸提液对细胞活性的影响

制取新型镁合金浸提液并添加至细胞培养基中, 观察短期内对细胞活性的影响. 结果显示(图 5), 添加浸提液 12 h 后, 两组细胞都出现一定的活性减弱现象; 24 h 后细胞活性增强, 新型镁合金组细胞活性高于纯镁组; 36 h 后, 新型镁合金与纯镁组细胞活性皆有增强. 新型镁合金与纯镁对细胞无明显生物毒性, 在培养前期由于培养液中包含浸提液, 短期内细胞生长出现一定抑制情况, 在适应性培养后, 细胞活性显示增强, 因此镁合金与纯镁对细胞生长都有促进作用, 新型镁合金组要优于纯镁组.

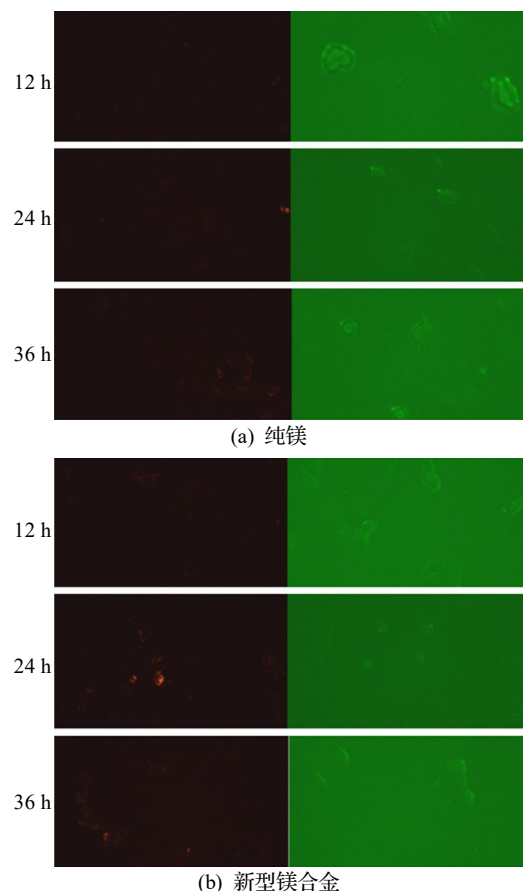


图5 12、24、36 h 浸提液细胞活性检测结果

3 讨论

随着对镁合金的研究不断深入,多种骨诱导性、耐腐蚀、抗菌性、机械特性优良的镁合金内植入物在实验阶段呈现良好的结果.基于二元或三元合金添加其他金属元素、生物材料以及不同的锻造方法可以从多个方面明显地提高镁合金综合性能^[10].挤压铸造工艺适用于低塑性材料,通过调控挤压速度、挤压温度、挤压比可以获得理想结果,因此成为镁合金加工的理想方法^[11].朱亚哲等^[12]认为室温下镁合金塑性很低,常温下容易发生断裂,镁合金成形适宜温度在 250℃以上.经热处理后,挤压铸造镁合金力学性能有明显提高,这得益于更细小的组织晶粒和更强的固溶强化能力^[13].Shunmugasamy 等^[14]研究发现低温短时间热处理引起的静态恢复不会改变微观结构,而是促进更普遍的腐蚀攻击,腐蚀率显著降低.Majhi 等^[15]以 AZ91 镁合金为基础,将钙、铋挤压锻造制成新型合金,通过析氢实验、电化学实验验证了不同比例金属元素对合金腐蚀率的差异.Eivani 等^[16]将纳米大小的硬石陶瓷颗粒添加至 WE43 镁合金中,显著地提高了合金的强度、延展性、耐腐蚀性.Pourbahari 等^[17]研究了挤压 Mg-Gd-Al-Zn 镁合金在高温下的行为,以阐明金属间化合物对热稳定性、晶粒粗化方式和晶粒生长动力学的影响.在 Mg-4.8Gd-1.2Al-1Zn 合金的挤压组织中,发现细小且分布广泛的金属间化合物(Mg,Al)₃Gd 相的存在对抑制晶粒生长非常有效.Al 和 Gd 的同时存在有助于提高合金的固相温度,从而进一步提高镁合金的热稳定性.

为了调控镁合金的降解率,采用合金化、表面改性、表面涂层、轧制挤压等加工工艺^[18-20],其中合金化对合金体的耐蚀性具有内在调节作用.目前,采用含其他金属及稀土元素制造高强镁合金成为研究热点,对添加进镁合金的各种元素如 Zn、Ca、Mn、Sr、Nd 等的研究表明,合金不仅可以保证植入物的力学要求,而且通过净化、晶粒细化和表面钝化等手段提高了植入物的耐蚀性^[21-22]及其他性能.如 Mg-Ca 合金具体表现为 Ca 拥有良好的偏析能力及形核作用,通过富集在晶体边界阻碍晶粒生长同时促进形核,从而细化晶粒.随着 Ca

含量逐渐增加,达到 3.0%阈值后,晶粒则会发生粗化^[23].Mg-Zn 合金中 Zn 元素通过固溶强化和形成的 MgZn₂ 相沉淀强化提高了合金的强度和硬度,当 Zn 含量超过 6.0%阈值时,合金强度、硬度呈下降趋势^[24].值得注意的是,Al 元素及某些稀土元素如 Ce、Pr,已被证明具有一定的生物毒性.Al 在人体内富集累积对神经元细胞、骨细胞有害,并与阿尔茨海默病有关联^[25],某些稀土元素则具有肝毒性,因此,上述元素在生物材料领域应用较少^[26].

轻稀土元素 Nd 的加入可以保证镁合金具有良好的时效析出强化和固溶强化效果,并可大幅度提高合金基体的电极电位,减小基体与第二相的电偶腐蚀电位差,从而提高镁合金的耐均匀腐蚀性能^[27].Zn 是人体生理需要的微量元素,微量加入可提高合金强度及塑性加工能力^[28];Zr 作为稀有金属具有极好的抗腐蚀性能、极高的熔点、超高的硬度和强度等特性,可作为晶粒细化剂提高合金的强韧性和耐蚀性^[29];Mn 在镁合金中起到较好的除杂作用,同时可以略微增强镁合金综合性能^[30].

在本研究中 Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr-0.2Mn 镁合金表现出良好的力学性能,在初步短期细胞活性试验中也表现出无明显的细胞毒性.在后续研究中,将会着重检测新型镁合金耐腐蚀性、生物体内降解、支撑、细胞相容性、生物毒性等综合性能.

4 结论

通过热挤压工艺铸造的新型镁合金在实验阶段取得良好结果:

(1)热挤压后合金的横截面为细小的等轴晶组织明显细化,组织均匀性好;纵截面出现了晶粒尺寸相对较大的长条状组织,组织均匀性稍差.

(2)在 300℃挤压温度下,元素的激活能较低,不容易扩散,塑性变形在再结晶温度以下发生,且挤压时间过短,再结晶晶粒不容易长大;合金在挤压过程中遭受强烈的外力作用,使得合金内部的晶粒组织和第二相发生破碎.因此,该合金的组织更加细小.

(3)新型镁合金与纯镁相比,综合力学性能有极大提升,屈服强度为(171.2±1.9)MPa,抗拉强度为(285.6±2.1)MPa,延伸率为 9.3%±0.4%.

在短期浸提液细胞培养过程中新型镁合金与

纯镁都表现出无细胞毒性,新型镁合金对细胞活性有较为明显的提升。

参考文献:

- [1] Niinomi M, Nakai M, Hieda J. Development of new metallic alloys for biomedical applications[J]. *Acta Biomaterialia*, 2012, 8(11):3888-3903.
- [2] Nagels J, Stokdijk M, Rozing P M. Stress shielding and bone resorption in shoulder arthroplasty[J]. *Journal of Shoulder and Elbow Surgery*, 2003, 12:35-39.
- [3] 陈克难, 郭传琛. 可降解医用镁基金属生物材料的研究进展[J]. *国际口腔医学杂志*, 2021, 48(3):322-328.
- [4] 许东光, 马春华, 赵亚忠, 等. 生物医用镁合金材料的应用及耐蚀性研究进展[J]. *材料保护*, 2021, 54(2):131-139.
- [5] 袁广银, 牛佳林. 可降解医用镁合金在骨修复应用中的研究进展[J]. *金属学报*, 2017, 53(10):1168-1180.
- [6] Dang L H N, Kim Y K, Kim S Y, et al. Radiographic and histologic effects of bone morphogenetic protein-2/hydroxyapatite within bioabsorbable magnesium screws in a rabbit model[J]. *Journal of Orthopaedic Surgery and Research*, 2019, 14(1):117.
- [7] Jafari S, Harandi S E, Singh Raman R K. A review of stress-corrosion cracking and corrosion fatigue of magnesium alloys for biodegradable implant applications[J]. *Journal of Metals*, 2015, 67(5):1143-1153.
- [8] Hermawan H. Updates on the research and development of absorbable metals for biomedical applications[J]. *Progress in Biomaterials*, 2018, 7(2):93-110.
- [9] 蒋海燕, 付彭怀, 彭立明, 等. Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr 合金的显微组织与力学性能[J]. *特种铸造及有色合金*, 2008, 28(增 1):254-258.
- [10] Yan T, Tan L, Zhang B, et al. Fluoride conversion coating on biodegradable AZ31B magnesium alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2014, 30(7):666-674.
- [11] 孟若愚, 张代东, 原洪加. 镁合金成型技术研究进展[J]. *热加工工艺*, 2008, 37(7):89-92.
- [12] 朱亚哲, 李保成, 张治民. 镁合金的特点及其塑性加工技术研究进展[J]. *热加工工艺*, 2012, 41(1):88-91.
- [13] 王建国, 任朋立, 王清川. 高性能镁合金铸造技术的研究现状[J]. *热加工工艺*, 2014, 43(17):21-23; 28.
- [14] Shunmugasamy V C, Khalid E, Mansoor B. Friction stir extrusion of ultra-thin wall biodegradable magnesium alloy tubes – Microstructure and corrosion response[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 26:102129.
- [15] Majhi J, Ganguly S, Basu A, et al. Improved corrosion response of squeeze-cast AZ91 magnesium alloy with calcium and bismuth additions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 873:159600.
- [16] Eivani A R, Tabatabaei F, Khavandi A R, et al. The effect of addition of hardystonite on the strength, ductility and corrosion resistance of WE43 magnesium alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 13: 1855-1865.
- [17] Pourbahari B, Mirzadeh H, Emamy M. Elucidating the effect of intermetallic compounds on the behavior of Mg-Gd-Al-Zn magnesium alloys at elevated temperatures [J]. *Journal of Materials Research*, 2017, 32(22):4186-4195.
- [18] Kim Y K, Park I S, Lee K B, et al. Characterization and biocompatibility of a calcium- containing AZ31B alloy as a biodegradable material[J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(13):4672-4682.
- [19] Li J N, Cao P, Zhang X N, et al. *In vitro* degradation and cell attachment of a PLGA coated biodegradable Mg-6Zn based alloy[J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45(22): 6038-6045.
- [20] Silva C L P, Oliveira A C, Costa C G F, et al. Effect of severe plastic deformation on the biocompatibility and corrosion rate of pure magnesium[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52:5992-6003.
- [21] Ozturk K, Zhong Y, Liu Z K, et al. Creep resistant Mg-Al-Ca alloys: Computational thermodynamics and experimental investigation[J]. *Journal of Metals*, 2003, 55(11):40-44.
- [22] 吴存, 梁敏洁, 廖海洪, 等. 稀土元素在医用镁合金中应用的研究进展[J]. *热加工工艺*, 2018, 47(18):15-17; 24.
- [23] 宋佩维. Ca 对 Mg-5Al-8Zn-xCa 镁合金显微组织与力学性能的影响[J]. *宇航材料工艺*, 2020, 50(5):31-38.
- [24] 王蓉, 房灿峰, 徐尊严, 等. Zn 元素对 Mg-25Sn 合金组织和力学性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2021, 50(3):1032-1036.
- [25] Bondy S C. Low levels of aluminum can lead to behavioral and morphological changes associated with Alzheimer's disease and age-related neurodegeneration[J]. *NeuroToxicology*, 2016, 52:222-229.
- [26] 李少鹏, 陈豪杰, 杨帆, 等. 可降解镁金属在骨科中的应用[J]. *生物骨科材料与临床研究*, 2021, 18(4):92-96.
- [27] 周杰, 李克, 王彪, 等. 添加 Nd 对 Mg-Zn-Ca 合金非晶形成能力和耐蚀性的影响[J]. *材料导报*, 2019, 33(1): 73-77.
- [28] 封娜, 王元有, 严凯, 等. Zn 含量对 Mg-Zn 合金在模拟体液中腐蚀行为的影响[J]. *化学研究与应用*, 2019,

- 31(7):1342-1346.
- [29] 刘桂荣, 赵莉萍, 刘丽新. 铝含量对镁锌合金晶粒度的影响[J]. 铸造技术, 2015, 36(12):2953-2955.
- [30] 汪琴, 汤爱涛, 许婷熠, 等. Mn对镁合金中杂质元素Si分布的影响[J]. 中国科技论文, 2016, 11(4):404-408; 417.

Analysis on microstructure and cell biological activity of new magnesium alloy by hot squeeze casting

XU Jingchao¹, ZHANG Yanru^{1,2*}, YANG Yue¹, LI Hao³, LI Jiejie³, YU Jinwei⁴

(1.Institute of Orthopedics, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454001, China;

2.School of Medicine, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

3.School of Medicine, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454001, China;

4.Department of Orthopedics, First Affiliated Hospital of Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454002, China)

Abstract: A new magnesium alloy, Mg-Nd-Zn-Zr-Mn (equilibrium-3-0.2-0.4-0.2%) base, was fabricated by hot squeeze casting. Its surface characteristics, mechanical properties and cell biological activity were studied. NZ30K was selected to add Mn element to make the new magnesium alloy, and homogenization heat treatment was carried out before extrusion to reduce both the coarse precipitated phase and the banded structure formed by dendrites in the as-cast alloy during extrusion. Spectroscopic analysis of alloy composition was carried out. The as-cast, transverse and longitudinal sections of the alloy were observed microscopically. The alloy was also analyzed by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction. The alloy was made into metal rod, screw, bone plate and other shapes to test the mechanical properties. *In vitro* cell culture, magnesium alloy extract were prepared using DMEM complete medium, and stored at 4 °C after filtration. Rat bone marrow mesenchymal stem cells were extracted and cultured to 70% to 80% and then subcultured in 24-well seed plates. The cells were cultured with extractions for 12, 24 and 36 hours. The apoptosis of the cells was detected by mitochondrial membrane potential detection kit. Pure magnesium was used as control group to test mechanical properties and apoptosis of cells. The microstructure of the alloy after hot extrusion was composed of fine recrystallized grains and deformed grains. Compared with the as-cast alloy, the microstructure of the alloy after hot extrusion was refined obviously. After extrusion, the cross section of Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr-0.2Mn alloy was fine equiaxed grain with good uniformity. Long strip structures with relatively large grain size appeared in the longitudinal section, and the microstructure uniformity was slightly less. The SEM figure showed that the second phase particles in Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr-0.2Mn alloy were crushed into finer particles along the extrusion direction, with only a very small amount of dispersed granular precipitates. However, there were more crushed second phases in Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr-0.2Mn alloy, and obvious dynamic recrystallization occurred. The microstructure obtained after extrusion was not uniform. Large grains were surrounded by small grains that underwent recrystallization. The as-cast microstructure of the alloy was mainly composed of α -Mg, Mn, Mg₁₂Nd and Y phases. The comprehensive mechanical properties of the new magnesium alloy were better than those of pure magnesium alloy. In the short-term cell culture, the new magnesium alloy had no obvious cytotoxicity, and had positive promoting effect on cell growth. The cross section of the new magnesium alloy after hot extrusion was fine equiaxed crystal structure with good uniformity, and the mechanical properties were greatly improved. In the short-term cell culture process, both the new magnesium alloy and pure magnesium showed no cytotoxicity, and the new magnesium alloy improved the cell activity better than the pure magnesium group.

Key words: hot squeeze casting process; new magnesium alloy; mechanical properties; cellular bioactivity

(责任编辑 韩 超)