

**THE EFFECT OF HOMOGENIZATION ANNEALING ON THE STRUCTURE  
AND MECHANICAL PROPERTIES OF MAGNESIUM ALLOYS  
OF THE Mg-1Zn-XCa SYSTEM**

*Danil Timurovich Miftakhov<sup>a</sup>, Evgeniy Viktorovich Vorobyov,  
Alfiz Ilgizovich Gareev, Grigory Sergeevich Dyakonov*

Ufa University of Science and Technology, 32 Zaki Validi St., 450076, Ufa, Russia

<sup>a</sup> danil.miftahow@yadnex.ru

**ABSTRACT**

In this paper, the evolution of microstructure and mechanical properties of magnesium alloys Mg-1Zn-0.05Ca and Mg-1Zn-0.3Ca after homogenization annealing was investigated. Microstructure studies have shown that the homogenization anneal results in a significant increase in grain size. In the Mg-1Zn-0.05Ca alloy, the average grain size increased by 42% from ~530 μm in the cast state to 750 μm after annealing for 24 h at T = 450 °C. In the Mg-1Zn-0.3Ca alloy, the average grain size increased by 90% from ~330 μm in the cast state to 630 μm after 24 hours annealing. Despite the increase in grain size, the ultimate tensile strength of the alloys after annealing increased compared to the cast state. Such an effect may be primarily due to the transition of zinc atoms into solid solution and the increased contribution of solid solution hardening. The results of mechanical tensile tests showed that the mechanical properties of magnesium alloys vary with the duration of annealing. Homogenization annealing has been shown to improve the ductility of magnesium alloys. Homogenization annealings of the Mg-1Zn-0.3Ca alloy promoted spheroidization of the particles, which had an elongated shape in the cast state.

**KEYWORDS**

Magnesium alloys; zinc; calcium; strength; ductility; particles; grain size.

**ВЛИЯНИЕ ГОМОГЕНИЗАЦИОННОГО ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ  
И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ  
СИСТЕМЫ Mg-1Zn-XCa**

*Данил Тимурович Мифтахов<sup>a</sup>, Евгений Викторович Воробьёв,  
Альфиз Ильгизович Гареев, Григорий Сергеевич Дьяконов*

Уфимский университет науки и технологий, 450076, Россия, Уфа, ул. Заки Валиди, 32

<sup>a</sup> danil.miftahow@yadnex.ru

## АННОТАЦИЯ

В данной работе проведено исследование эволюции микроструктуры и механических свойств магниевых сплавов Mg-1Zn-0,05Ca и Mg-1Zn-0,3Ca после гомогенизационных отжигов. Микроструктурные исследования показали, что гомогенизационные отжики привели к существенному росту зерен. В сплаве Mg-1Zn-0,05Ca средний размер зерен увеличился на 42%, с ~530 мкм в литом состоянии до ~750 мкм после отжига длительностью 24 часа при  $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В сплаве Mg-1Zn-0,3Ca средний размер зерен увеличился на 90%, с ~330 мкм в литом состоянии, до ~630 мкм после отжига длительностью 24 часа при  $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Несмотря на увеличение размеров зерен, временное сопротивление разрушению сплавов после отжигов повышалось, по сравнению с литым состоянием. Подобный эффект в первую очередь может обеспечиваться за счет перехода атомов цинка в твердый раствор и увеличения вклада твердорастворного упрочнения. Результаты механических испытаний на растяжение показали, что механические свойства магниевых сплавов меняются в зависимости от длительности отжига. Было показано, что гомогенизационные отжики могут улучшить пластичность магниевых сплавов. Гомогенизационные отжики сплава Mg-1Zn-0,3Ca способствовали сфероидизации частиц, которые в литом состоянии имели вытянутую форму.

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Магниевые сплавы; цинк; кальций; прочность; пластичность; частицы; размер зерна.

### Введение

Магниевые сплавы представляют собой перспективный класс материалов для применения в области травматологии и ортопедии [1–6]. Магний и его сплавы обладают малым весом, хорошей биосовместимостью, а также способны постепенно растворяться в организме человека [7]. К тому же модуль упругости магниевых сплавов сопоставим с модулем упругости костных тканей и составляет 40–45 ГПа [8]. Это благоприятно влияет на взаимодействие имплантата и костной ткани, уменьшая эффект экранирования нагрузки [9]. Для работы имплантата в условиях знакопеременных и динамических нагрузок есть необходимость повышения прочностных свойств магниевых сплавов. Для улучшения прочностных характеристик магния были разработаны сплавы с такими легирующими элементами, как: цинк, кальций, стронций, иттрий, гадолиний, цирко-

ний и другие [10–14]. Магниевые сплавы системы Mg-Zn-Ca представляют собой перспективные материалы с биосовместимыми компонентами. Цинк и кальций, являются нетоксичными элементами для организма человека и присутствуют в костях человека [15, 16].

Исследования микроструктуры сплавов системы Mg-Zn-Ca с различным содержанием легирующих компонентов показали, что литая структура часто характеризуется неоднородностью по химическому составу [17] и содержит частицы вторых фаз. Для устранения химической неоднородности обычно используются гомогенизационные отжики.

В данной работе исследовались относительно новые магниевые сплавы Mg-1Zn-0,05Ca и Mg-1Zn-0,3Ca. Анализ литературных данных показал, что в отношении указанных сплавов не обсуждались режимы

гомогенизационных отжигов. В этой связи в данной работе было исследовано влияние гомогенизационных отжигов на структуру и механические свойства магниевых сплавов Mg-1Zn-0,05Ca и Mg-1Zn-0,3Ca.

### 1. Материалы и методика исследования

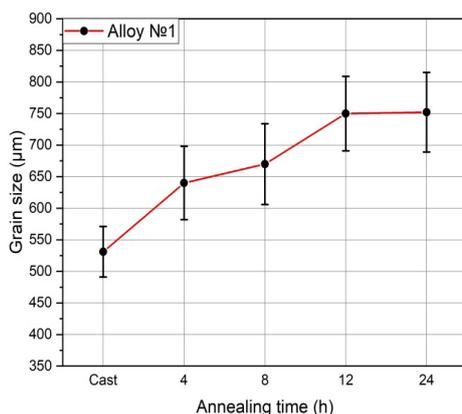
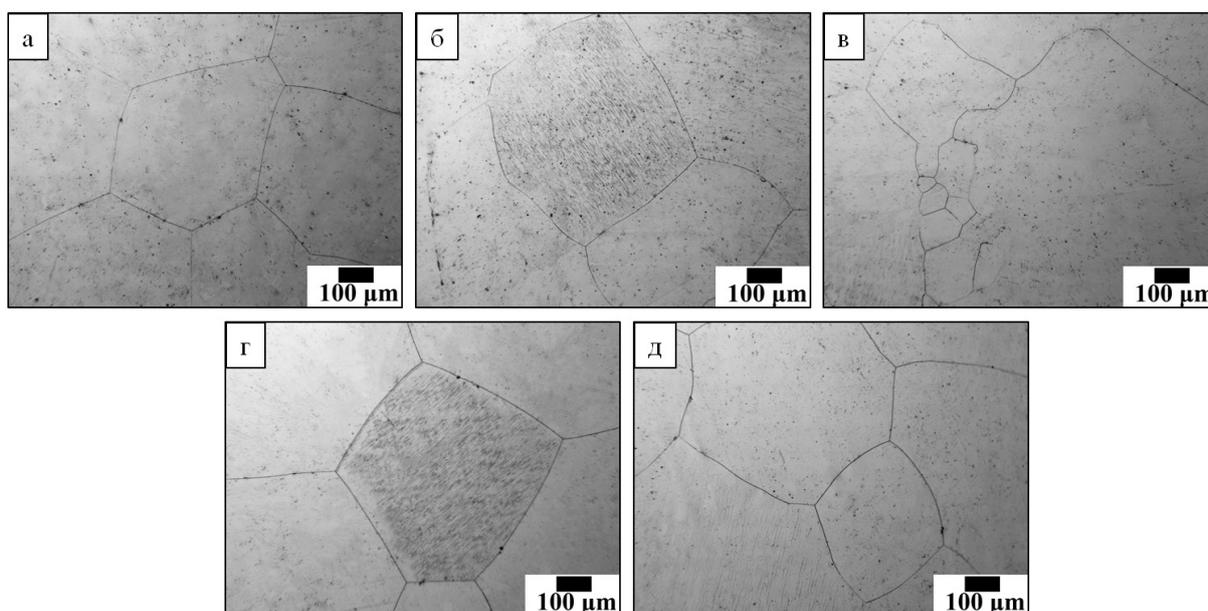
В качестве материала исследования были выбраны магниевые сплавы Mg-1Zn-0,05Ca (сплав №1) и Mg-1Zn-0,3Ca (сплав №2) в литом состоянии. Вырезка образцов для исследования структуры и механических характеристик осуществлялась на электроэрозионном станке АРТА 453 ПРО. Для исследования микроструктуры образцы подвергались шлифовке на абразивной бумаге до зернистости 4000, далее проводилась полировка на круге MD-Chem (Struers) с использованием коллоидной суспензии OP-S с размером абразивных частиц 50 нм. Для выявления микроструктуры поверхность полированных образцов подвергали химическому травлению в растворе 70% H<sub>2</sub>O + 30% HNO<sub>3</sub>. Гомогенизационный отжиг проводился при температуре 450 °C ( $>0,7 t_{пл}$ ) со временем выдержки 4, 8, 12 и 24 часа в муфельной печи Nabertherm GmbH. Охлаждение заготовок проводилось на воздухе. Для определения микроструктурных характеристик использовали оптический микроскоп OLYMPUS GX51. Механические испытания на растяжение проводили на электромеханической испытательной машине Instron 5982 при комнатной температуре со скоростью 1 мм/мин, длина рабочей части образца – 4 мм, толщина и ширина – 1 мм. В соответствии с ГОСТ 1497-84 для каждого состояния было испытано по три образца.

### 2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведена микроструктура сплава №1 в исходном литом состоянии и после отжигов при  $T = 450$  °C длительностью 4–24 часа. Литая структура представляла собой крупные рекристаллизованные зерна средним размером ~530 мкм с прямолинейными границами (рис. 1, *a*). Внутри зерен и на границе различаются единичные частицы округлой формы. Сообщается, что низкая растворимость Ca в матрице Mg приводит к формированию вторичных фаз Mg<sub>2</sub>Ca и Mg<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub> [18]. В малолегированных сплавах системы Mg-Zn-Ca частицы Mg<sub>2</sub>Ca часто имеют округлую форму [18].

Увеличение длительности отжига ожидаемо привело к росту зерен (рис. 1, *a-d*). В результате отжигов длительностью 12 и 24 часа средний размер зерен увеличился на 40% по сравнению с литой структурой и составил ~750 мкм.

Микроструктура сплава №2 представлена на рис. 2. Литая структура сплава №2 представляла собой крупные рекристаллизованные зерна средним размером ~330 мкм. (рис. 1, *a*). Как известно, добавление кальция в количестве до 0,3 вес.% способствует стабилизации границ зерен и формированию относительно мелкой структуры в отливке [19]. Внутри зерен литой структуры различаются единичные частицы округлой формы. На границах зерен наблюдаются вытянутые частицы длиной от 20 до 100 мкм. Ранее было показано, что в сплавах системы Mg-Zn-Ca на границах зерен формируются частицы Mg<sub>2</sub>Ca округлой формы, вокруг которых расположены частицы Mg<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub> вытянутой формы [18].



e

**Рис. 1.** Микроструктура сплава №1 в литом состоянии (а) и после гомогенизационного отжига при  $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  с длительностью выдержки:

б – 4 ч; в – 8 ч; г – 12 ч; д – 24 ч; е – изменение среднего размера зерна с увеличением длительности отжига

**Fig. 1.** Microstructure of alloy No. 1 in the cast state (a) and after homogenization annealing at  $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  with an exposure time of:

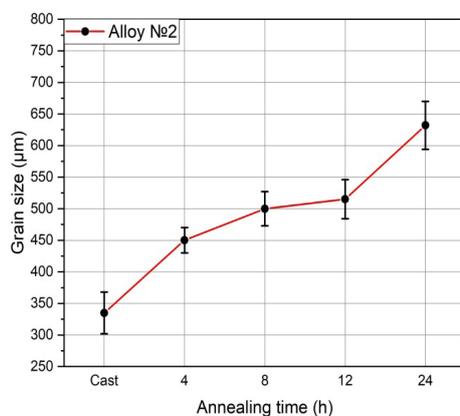
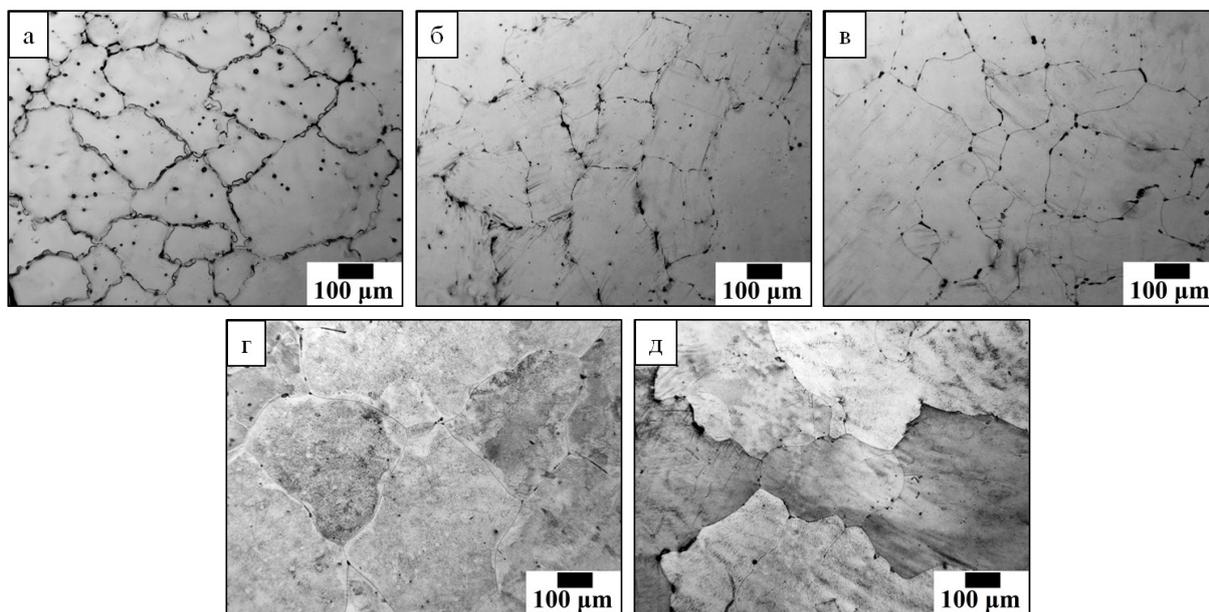
б – 4 h; в – 8 h; г – 12 h; д – 24 h; e – change in the average grain size with an increase in the annealing duration

Отжиг литого сплава №2 длительно-стью 4 часа обеспечил достаточно резкое увеличение среднего размера зерна на 36%, с 330 мкм до 450 мкм. Четырехчасовой отжиг привел к изменению формы частиц на

границах. Вытянутых частиц практически не осталось, большая часть частиц на границах зерен имеет округлую форму. Отжиги сплава №2 длительно-стью 8 и 12 часов привели к увеличению среднего размера зерен

до 500 мкм и 520 мкм, соответственно. Видно, что кинетика роста размера зерна после отжига длительностью 8 и 12 часов замедляется (рис. 2, *e*). Сообщается, что в сплавах

системы Mg-Zn-Ca частицы  $Mg_2Ca$  могут сдерживать миграцию границ зерен [20]. После 24 часов отжига средний размер зерна существенно увеличился и составил 640 мкм.



*e*

**Рис. 2.** Микроструктура сплава №2 в литом состоянии (*a*) и после гомогенизационного отжига при  $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  с длительностью выдержки:

*б* – 4 ч; *в* – 8 ч; *г* – 12 ч; *д* – 24 ч; *e* – изменение среднего размера зерна с увеличением длительности отжига

**Fig. 2.** Microstructure of alloy No. 2 in the cast state (*a*) and after homogenization annealing at  $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  with an exposure time of:

*б* – 4 h; *в* – 8 h; *г* – 12 h; *д* – 24 h; *e* – change in the average grain size with an increase in the annealing duration

Были проанализированы механические свойства сплавов после отжига с различной длительностью выдержки. На рис. 3, *a* и на рис. 3, *б* приведены графики изменения механических характеристик сплава №1 после отжига. На рис. 3, *в* и на рис. 3, *г* приведены механические характеристики сплава №2 в литом состоянии и после отжига с различной длительностью выдержки.

Отжиг сплава №1 в течение 4 часов приводит к повышению временного сопротивления разрушению  $\sigma_b$  почти в 1,5 раза, с 90 МПа в литом состоянии до 135 МПа после отжига. Увеличение прочности малолегированных сплавов Mg-Zn-Ca после термической

обработки при повышенных температурах часто связывают с высокой растворимостью цинка и упрочнением магниевой матрицы по механизму твердорастворного упрочнения [21]. Дальнейшее увеличение длительности отжига сплава №1 не приводит к существенному изменению прочности сплава (рис. 3, *a*). Относительное удлинение сплава №1 практически не изменилось после 4 часов отжига. Максимальное относительное удлинение ~18% сплав продемонстрировал после 8 часов отжига. Дальнейшее увеличение длительности отжига до 12 и 24 часов привело к снижению относительного удлинения в среднем до 11% (рис. 3, *б*).

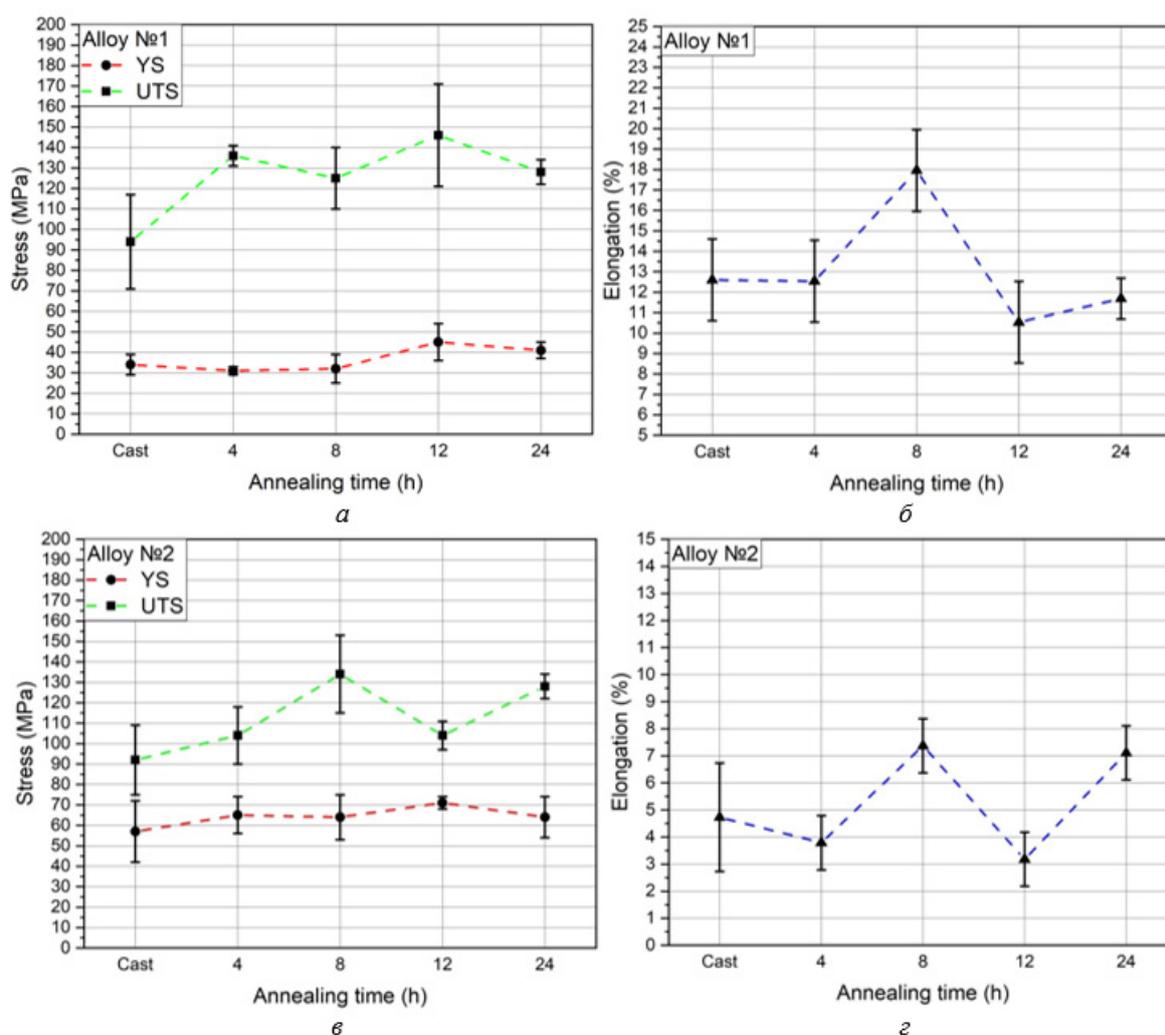


Рис. 3. График изменения прочностных характеристик (*a*) и относительное удлинение (*б*) после ТО для сплава №1; график изменения прочностных характеристик (*в*) и относительное удлинение (*г*) после ТО для сплава №2

Fig. 3. Graph of change in strength characteristics (*a*) and elongation (*б*) after heat treatment for alloy No. 1; graph of change in strength characteristics (*в*) and elongation (*г*) after heat treatment for alloy No. 2

Отжиги сплава №2 длительностью 4 и 8 часов привели к увлечению прочности сплава до 104 и 125 МПа соответственно (рис. 3, в). После отжигов в течении 12 и 24 часов прочность сплава изменялась от 105 МПа до 130 МПа (рис. 3, в). Относительное удлинение изменяется не монотонно (рис. 3, з). Максимальное относительное удлинение ~7,5% сплав продемонстрировал после 8 часов отжига.

Полученные различными авторами данные указывают на то, что объемная доля, распределение, морфология и состав вторичных фаз оказывают существенное влияние на механические и коррозионные свойства магниевых сплавов системы Mg-Zn-Ca [18]. Для более точного представления о взаимосвязи вторых фаз и механических свойств исследуемых магниевых сплавов в следующей работе будет проанализирована тонкая структура с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии.

Как показали результаты данного исследования, оба сплава продемонстрировали существенный рост зерен в ходе отжигов. Обычно рост зерен приводит к снижению прочности согласно соотношению Холла-Петча. Однако результаты механических испытаний показали, что в результате гомогенизационных отжигов прочность сплавов возросла. Несмотря на различное содержание кальция в составе сплавов Mg-1Zn-0,05Ca и Mg-1Zn-0,3Ca, после гомогенизационных отжигов их прочность увеличивалась приблизительно на 40 МПа. Подобный эффект в первую очередь можно связать с однородным распределением цинка в твердом растворе и увеличением вклада твердо-растворного упрочнения.

Результаты, полученные в рамках данной работы, позволили обосновано предложить режимы гомогенизационного отжига исследуемых сплавов. При выборе режимов отжига учитывалось несколько важных критериев. Во-первых, структура сплава должна обеспечивать необходимую технологическую пластичность для проведения дефор-

мационной обработки гомогенизированных заготовок. Во-вторых, желательно избегать очень крупных зерен в структуре, поскольку для измельчения такой структуры часто приходится увеличивать суммарную степень деформации.

Таким образом, согласно полученным результатам, длительность гомогенизационного отжига сплава №1 и сплава №2 составляет 8 часов.

Сплав №1 после гомогенизационного отжига при  $T = 450$  °C длительностью 8 часов имеет средний размер зерна 670 мкм, временное сопротивление разрушению  $\sigma_b = 125$  МПа и относительное удлинение  $\delta = 18\%$ .

Сплав №2 после гомогенизационного отжига при  $T = 450$  °C длительностью 8 часов имеет средний размер зерна 500 мкм, временное сопротивление разрушению  $\sigma_b = 135$  МПа и относительное удлинение  $\delta = 7,5\%$ .

## Выводы

1. Гомогенизационные отжиги магниевых сплавов Mg-1Zn-0,05Ca (сплав №1) и Mg-1Zn-0,3Ca (сплав №2) при  $T = 450$  °C приводят к увеличению среднего размера зерна. Средний размер зерен в сплаве №1 возрос с 530 мкм в литом состоянии до 750 мкм после отжига длительностью 24 часа. В сплаве №2 средний размер зерен увеличился с 330 мкм в литом состоянии до 640 мкм после отжига длительностью 24 часа.

2. Результаты микроструктурных исследований показали, что в ходе гомогенизационных отжигов сплава №2 вытянутые частицы, расположенные на границах зерен, сфероидизируются.

3. Установлено, что гомогенизационные отжиги приводят к повышению временного сопротивления разрушению, по сравнению с литым состоянием. Повышение прочности сплава может обеспечиваться увеличением вклада твердо-растворного упрочнения.

4. Показано, что после отжигов при  $T=450$ °C длительностью 8 часов относитель-

ное удлинение сплава №1 и сплава №2 возрастает до ~18% и ~7,5% соответственно.

### Благодарности / Acknowledgments

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-79-00074. <https://rscf.ru/project/23-79-00074/>.*

*The study was financially supported by the Russian Science Foundation, grant No. 23-79-00074. <https://rscf.ru/project/23-79-00074/>.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Li et al., Progress of biodegradable metals, Progress in Natural Science: Materials International 24 (2014) 414-422, <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.08.014>
2. Staiger M. P., Pietak A. M., Huadmai J., Dias G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review // Biomaterials. Vol. 27, pp. 1728–1734, 2006.
3. Y.F. Zheng, X.N. Gu, F. Witte, Biodegradable metals, Materials Science & Engineering R-Reports 77 (2014) 1-34.
4. D. Zhao, F. Witte, F. Lu, J. Wang, J. Li, L. Qin, Current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants: A review from clinical translational perspective, Biomaterials 112 (2017) 287-302.
5. J.H.F. de Baaij, J.G.J. Hoenderop, R.J.M. Bindels, Magnesium in man: implications for health and disease, Physiological Reviews 95(1) (2015) 1-46.
6. Thomas K.K., Zafar M.N., Pitt W.G., Husseini G.A. Biodegradable Magnesium Alloys for Biomedical Implants: Properties, Challenges, and Surface Modifications with a Focus on Orthopedic Fixation Repair. Applied Sciences. 2024; 14(1):10. <https://doi.org/10.3390/app14010010>
7. I.A. Khlusov, D.V. Mitrichenko, A.B. Prosov, O.O. Nikolaeva, G.B. Slepchenko, Y.P. Sharkeev // Short review of the biomedical properties and application of magnesium alloys for bone tissue bioengineering // Bulletin of Siberian Medicine 18(2) (2019) 274-286.
8. Witte F. // The history of biodegradable magnesium implants: A review. // Acta Biomater. 2010; 6 (5): 1680–1692. DOI: 10.1016/j.actbio.2010.02.028.
9. Kuśnierczyk K., Basista M. // Recent advances in research on magnesium alloys and magnesium–calcium phosphate composites as biodegradable implant materials. // J. Biomater. Appl. 2017; 31 (6): 878–900. DOI:10.1177/0885328216657271.
10. Kowalski, K.; Kozłowski, M.; Łukaszewicz, N.; Kobus, M.; Bielecki, J.; Jurczyk, M. Effect of Indium on the Properties of Mg-Zn-Based Alloys. Metals 2023, 13, 1786.
11. A. Rezaei-Baravati, M. Kasiri-Asgarani, H.R. Bakhsheshi-Rad, M. Omidi, and E. Karamian, Microstructure, biodegradation, and mechanical properties of biodegradable Mg-based alloy containing calcium for biomedical applications // Physical Mesomechanics 26 (2022) 176–195.
12. Bairagi, D.; Mandal, S. A comprehensive review on biocompatible Mg-based alloys as temporary orthopaedic implants: Current status, challenges, and future prospects. J. Magnes. Alloy. 2022, 10, 627–669.
13. Bommala, V.K.; Krishna, M.G.; Rao, C.T. Magnesium matrix composites for biomedical applications: A review. J. Magnes. Alloy. 2019, 7, 72–79.
14. Herber, V.; Okutan, B.; Antonoglou, G.; Sommer, N.G.; Payer, M. Bioresorbable Magnesium-Based Alloys as Novel Biomaterials in Oral Bone Regeneration: General Review and Clinical Perspectives. J. Clin. Med. 2021, 10, 1842.
15. Wani A., Parveen N., Ansari M., Ahmad M., Jameel S., Shadab G. // Zinc: an element of extensive medical importance. // Curr Med Res Pract. 2017;7(3):90-98.
16. Pu F., Chen N., Xue S. // Calcium intake, calcium homeostasis and health. // Food Sci Hum Wellness. 2016;5(1):8-16.
17. R.E. Schäublin, M. Becker, M. Cihova, S.S.A. Gerstl, D. Deiana, C. Hébert, S. Pogatscher, P.J. Uggowitz, J.F. Löffler // Precipitation in lean Mg–Zn–Ca alloys // Acta Materialia (2022), 239, 118223.
18. Pulido-González N., Torres B., García-Rodríguez S., Rodrigo P., Bonache V., Hidalgo-Manrique P., Mohe-dano M., Rams J. // Mg–1Zn–1Ca Alloy for Biomedical Applications. Influence of the Secondary Phases on the Mechanical and Corrosion Behaviour // J. Alloys Compd. 2020;831:1–15. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154735.
19. O. Beffort, C. Hausmann, The Influence of Ca-Additions on the Mechanical Properties of T300-C-Fibre/Mg(Al) Metal Matrix Composites, in: Magnesium Alloys and their Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000, p. 215-220.
20. J. Horky, K. Bryła, M. Krystian, G. Mozdzen, B. Mingler, L. Sajti // Improving mechanical properties of lean Mg–Zn–Ca alloy for absorbable implants via Double Channel Angular Pressing (D-ECAP) // Mater. Sci. Eng. 826 (2021) 142002. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142002>.
21. S. Zhang, X. Zhang, C. Zhao, J. Li, Y. Song, C. Xie, H. Tao, Y. Zhang, Y. He, Y. Jiang, Y. Bian // Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial // Acta Biomater. 6 (2010) 626-640, <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.06.028>.