Mikroštruktúra laserového zvarového spoja zo zliatiny Mg-10Li-3Al-3Zn



Zliatina horčíka a lítia (Mg-Li) MBLS10A-200 je nový ultraľahký materiál s hustotou 1,5 g/cm3, pevnosťou v ťahu

160 MPa a pomerom predĺženia 60 %. V súčasnosti sa materiál čoraz viac uplatňuje v tvarovo zložitých konštrukciách v rôznych oblastiach. Letecký priemysel predložil čoraz naliehavejšiu požiadavku na techniku zvárania zliatiny MBLS10A-200. Súvisiaci výskum sa však uvádza len zriedka. Boli vyhotovené tupé laserové zvarové spoje zMBLS10A-200 Mg-Li zliatiny s hrúbkou 5 mm.

Horčík (Mg) a jeho zliatiny, ktoré patria do skupiny ľahkých neželezných kovov, sa radia v súčasnej dobe k najdôležitejším materiálom pre výrobu kovových neželezných konštrukcií. Horčík nemá alotropickú premenu, vyskytuje sa iba v HCP (najtesnejšie hexagonálne usporiadanie) štruktúre, čo má za následok malú deformačnú schopnosť pri teplote miestnosti a zlú obrobiteľnosť. Pridanie prvku lítia (Li) s hustotou 0,534 g/cm3 do Mg zliatiny môže nielen zlepšiť obrobiteľnosť Mg zliatiny, ale môže tiež ďalej znížiť hustotu Mg zliatiny.

Podľa binárneho fázového diagramu [1] Mg-Li zliatiny sa mikroštruktúra Li pri izbovej teplote javí ako jednofázový tuhý roztok α v Mg za podmienok Li (% hm. < 5,7 %, vykazujúca HCP štruktúru) s malým počtom šmykových systémov. Pri podmienke 5,7 % > Li (hmotn. %) < 11 % sa mikroštruktúra zliatiny pri izbovej teplote javí ako $\alpha+\beta$, kde Mg sa javí ako β fáza so štruktúrou BCC vytvorenou prostredníctvom tuhého roztoku v Li. V β fáze (BCC) je viac sklzových systémov ako v α fáze pri štruktúre HCP. Preto pri pôsobení vonkajšej sily sa pri β fáze ľahšie vytvárajú dislokácie a sklzy, čím sa zlepšuje kapacita deformácie zliatiny za studena [2].

Za podmienok Li (hm. %) > 11 % je mikroštruktúra Mg pri izbovej teplote tvorená β tuhým roztokom v Li, so štruktúrou BCC a priaznivou plasticitou. Pridanie Li môže nielen výrazne znížiť hustotu Mg zliatiny, ale môže tiež podporiť Mg zliatinu, aby vytvorila β fázu (BCC štruktúra) s väčším množstvom sklzových systémov. Okrem toho výrazne podporuje pohyb < c + a > dislokácie, aby sa ďalej zvýšila plasticita a tvárnosť Mg zliatiny [3].

Vplyv prvkov ako Al a Zn v zliatine Mg je významný, vykazuje významné účinky na tuhý roztok pri spevnení starnutím. Navyše, vytvorením intermetalických zlúčenín s vysokou teplotou tavenia sa zvyšuje tepelná stabilita Mg-Li zliatiny [4].

Zliatina MBLS10A-200 je relatívne nový ultraľahký kovový neželezný

materiál, ktorý je vyrobený z 10 % hm. Li, 3,1 % hm. Al, 2,9 % hm. Zn a zvyšok je Mg. MBLS10A-200 vykazuje rôzne charakteristiky, ako je vysoká špecifická pevnosť, špecifická tuhosť, priaznivý efekt elektromagnetického tienenia, dobrá biokompatibilita a vynikajúca recyklácia. Vykazuje široké uplatnenie v rôznych oblastiach ako je letectvo, automobilový priemysel, pokročilé elektronické a pohyblivé zariadenia [5].

Zliatina bola úspešne aplikovaná v čínskom satelite Pujiang č. 1, kde na konštrukčné časti vrátane zabudovaných častí, nosičov a niektorých skriniek a puzdier bola použitá zliatina MBLS10A-200. Aplikácia nového materiálu znížila hmotnosť celého satelitu o približne 173 kg, čo výrazne zvyšuje podiel užitočného zaťaženia. S jej rozsiahlou aplikáciou v priemysle sa výrazne spája problém so zváraním zliatiny Mg-Li [6]. V súčasnosti je veľa výskumov zameraných na trecie zváranie s premiešaním (FSW). Zhou a kol. [7] skúmali FSW metódu spájania zliatiny Mg-Li LZ91. Zistilo sa, že oblasť ZK vykazovala vyššiu tvrdosť a lepšie ťahové vlastnosti ako ZM v dôsledku zjemnenia zŕn. Liu a kol. [8] skúmal zváranie zliatiny Mg-10,36Li-2,7Al-0,91Zn-0,81Ce TIG metódou. Ukázalo sa, že mikroštruktúra v ZK bola jemnozrnná, zatiaľ čo mikroštruktúra v TOO bola zhrubnutá. Pevnosť v ťahu zvarového spoja bola asi 84 % pevnosti ZM. Wu a kol. [9] skúmali zváranie s plneným drôtom zliatiny LA141. Zistilo sa, že pevnosť v ťahu po zváraní bola 153 MPa, dosahovala 95 % ZM, predĺženie bolo 8 %. V dôsledku nízkej rýchlosti zvárania a vysokého tepelného príkonu je však TOO široká a dochádza k výraznému vyparovaniu zliatinových prvkov, čo spôsobuje deformácie a rôzne defekty. V dôsledku toho má zvarový spoj iba malú pevnosť. Vďaka vysokej hustote energie, nízkemu tepelnému príkonu, vysokej účinnosti zvárania a vysokej flexibilite je laserové zváranie vhodné pri riešení niektorých problémov súvisiacich so zváraním ako šírka TOO, pórovitosť a horúce praskanie. V tejto práci bola laserovým lúčom zvarená zliatina MBLS10A-200 Mg-Li a analyzovala sa mikroštruktúra a vlastnosti tupého spoja.



Obr. 1: ZM zliatiny MBLS104-200 Mg-Li **Materiál a parametre zvárania** Na experiment bol použitý plech zo zliatiny MBLS10A-200 Mg-Li s hrúbkou 5 mm. Chemické zloženie je uvedené v tab. 1. Materiál je tvorený β fázou (pevný roztok Li s kryštálovou štruktúrou BCC), α fázou (tuhý roztok Mg s kryštálovou štruktúrou HCP) a granulárnymi precipitátmi (obr. 1). Šedočierna matrica sa vzťahuje na β fázu (jednofázový tuhý roztok Mg v Li matrici), na ktorej pásikové špinavobiele útvary predstavujú α-Mg (jednofázový tuhý roztok Li v Mg matrici) a svetlo-biele útvary v tvare granúl predstavujú precipitáty. Orientácia α-Mg bola konzistentná so smerom valcovania plechu zliatiny Mg-Li.

Li	AI	Zn	Fe	Cu	
10,1	3,1	2,9	0,006	0,001	

Tab. 1: Chemické zloženie (hm. %)

Na zváranie bol použitý multimódový CW vláknový laser IPG YLS-4000 s maximálnym výkonom 4 kW a vlnovou dĺžkou 1 070 nm, u ktorého bol priemer optických vlákien, priemer ohniska a ohnisková vzdialenosť 200 µm, 200 µm a 150 mm. Počas zvárania bol ZK chránený argónom (99,99 %) s prietokom 30 l/min. Zvary boli vyhotovené z plechu MBLS10A-200 Mg-Li s rozmermi 50 mm x 20 mm x 5 mm. Parametre zvárania sú uvedené v tab. 2.

Zvar č.	Rýchlosť zvárania (m∕min)	Výkon (kW)	Druh ochranného plynu	Rýchlosť prie ochrannéh plynu (l/mi
1	4	2,8	Ar	30
2	6	2,8	Ar	30
3	4	3	Ar	30
4	6	3	Ar	30

Tab. 2: Parametre zvárania

Výsledky

Morfológie povrchov a koreňov ako aj prierez zvarových spojov vyhotovených laserom sú znázornené na obr. 2. Z obr. 2 je možné vidieť, že všetky zvary 1#, 2#, 3# a 4# boli úplne penetrované, pričom vykazovali relatívne rovnomernú šírku. Chyby, ako sú mikrotrhliny a póry, ktoré sa často vyskytujú pri zváraní Mg zliatin, neboli detekované. Korene zvarových spojov vykazovali rôzne stupne konkávnych tvarov, medzi ktorými spoj 1# a 4# predstavovali najmenšie a najväčšie rozdiely. Zliatina MBLS10A-200 Mg-Li vykazuje nízku hustotu, nízky bod tavenia, nízke povrchové napätie a nízku viskozitu, a preto bol vysoký prietok ochranného plynu (30 L/min) pravdepodobne dôvodom konkávnych tvarov koreňov. Prietoky ochranného plynu na povrchu a v koreni boli teda nastavené na 30 L/min a 15 L/min.



Obr. 2: Morfológie povrchov a koreňov spojov a prierezov zvarových spojov

Ako je znázornené na obr. 3, po znížení prietoku ochranného plynu, koreň zvaru nevykazoval konkávny tvar. Ako vhodné parametre zvárania sú stanovené: P = 2 800 W, V = 4 m/min a f = 0 mm a prietok ochranného plynu na povrchu a v koreni 30 L/min a 15 L/min.

5# (P=2800W, V=4m/min, f=0mm, Q Povrch Koreň

Mikroštruktúra zvarových spojov

Obr. 4 zobrazuje výsledok XRD analýzy ZM a ZK zliatiny MBLS10A-200 Mg-Li. Ako je znázornené na obr. 4, ZM pozostával hlavne z α fázy (Li_{0.92} Mg_{4.08}), β fázy (Li₃ Mg₇) a fázy Li₂MgAl. V porovnaní so ZM sa intenzity a počty charakteristických píkov α fázy (Li_{0.92} Mg_{4.08}) a Li₂MgAl fázy v ZK výrazne znížili, zatiaľ čo intenzita charakteristických píkov β fázy (Li₃ Mg₇) výrazne stúpla. Nenašli sa žiadne významné nové charakteristické píky, čo naznačuje, že obsah fázy α a Li₂MgAl v ZK výrazne klesol, zatiaľ čo obsah fázy β sa výrazne zvýšil v porovnaní so ZM. Na základe XRD analýzy neboli zistené žiadne nové fázy. V ZM boli charakteristické píky predstavujúce fázu Li₂MgAl, α fázu (Li_{0.92} Mg_{4.08}) a β fázu (Li₃ Mg₇) pri približne 38°, 37° a 36° (29) interaktívne nezávislé. Naproti tomu v ZK boli tri charakteristické vrcholy interaktívne spojené. Na základe zmeny intenzít a počtu ostatných charakteristických píkov je možné odhaliť, že proces zvárania podporil transformáciu Li₂MgAl a α fázy v ZK na β fázu.



Obr. 4: XRD základného materiálu a zvarového kovu

Obr. 5(a) zobrazuje pohľad na prierez zvarového spoja pozorovaný pomocou optického mikroskopu, ktorý pozostáva zo ZK, TOO a ZM. Na priereze zvarového spoja neboli pozorované žiadne defekty ako sú praskliny a póry. Mikroštruktúra ZM pozostáva z fáz α , β a Li₂MgAl. Biela α fáza a zrnité čierne precipitáty boli rovnomerne rozložené v sivej ß matrici, ako je znázornené na obr. 5(b). Ako je znázornené na obrázku, TOO bola úzka (130 µm). V porovnaní so ZM sa počet a rozmer bielosvetlej α fázy v TOO výrazne znížil. Okrem toho počet zrnitých čiernych precipitátov výrazne vzrástol, ako je znázornené na obr. 5(c). Mikroštruktúra ZK (obr. 5d) je tvorená jemnými rovnoosými zrnami.

a) priečny rez zvaru

2000 1

b) oblasť B

c) oblasť C



Obr. 5: Mikroštruktúra zvaru 1# (a) prierez zvarového spoja; b) mikroštruktúra ZM; c) mikroštruktúra TOO; (d) mikroštruktúra v strede ZK

Obr. 6 zobrazuje mikroštruktúru zvaru a výsledok EDX analýzy precipitátov. Z obr. 6 (bod 1) je možné vidieť, že množstvo zrnitých precipitátov je rovnomerne rozmiestnených pri hranici zŕn v TOO s veľkosťou približne 8 µm. V TOO sa nachádza veľké množstvo diskontinuálnych jemných disperzných fáz kosoštvorcového tvaru

1000 µm

[naznačených bielou šípkou na obr. 6(d)] s dĺžkou asi 1 μm, ktoré sú rovnomerne rozložené v matrici. Výsledok EDX detekoval prvky Mg, Al a Zn, a možno vyvodiť, že precipitáty predstavujú fázu Li₂MgAl. V zrnách a na hranici zŕn β fázy boli distribuované menšie svetlobiele precipitáty [bod 2 na obr. 6(b)] s veľkosťou približne 2 μm.

Precipitáty sú tvorené prvkami Mg, Al a Zn a jedná sa o fázu Li₂MgAl na základe výsledku XRD znázorneného na obr. 4. Matrica tvorená α-fázou nevykazovala žiadne precipitáty, zatiaľ čo v β-fázovej matrici v ZM boli dva typy precipitátov: 1) malé granulované jasnobiele precipitáty Li₂MgAl [bod 3 na obr. 6(e)] s veľkosťou 5 µm; 2) veľké zrnité tmavé precipitáty [bod 4 na obr. 6(e)] s veľkosťou 10 µm, ktorých hlavnými chemickými prvkami boli Mg a Si.



Obr. 6: SEM obrázky (a) TOO, (b) ZK, (c) ZM, (d) a (e) zväčšené oblasti (a) a (c)

Na obr. 7(a) je morfológia zvaru pred starnutím a morfológia zvaru, ktorá bola podrobená starnutiu [obr. 7(b)]. Z obr. 7(b) je jasne vidieť, že po starnutí bolo v ZK veľké množstvo rovnomerne distribuovaných zrnitých precipitátov s veľkosťou približne 5 µm.



Obr. 7: ZK zvarových spojov (a) bez tepelného spracovania (b) s rozpúšťacím žihaním (370°C, 6 h) a starnutím (150°C, 8 h). **Mikrotvrdosť**

Priebeh mikrotvrdosti prierezu laserového zvarového spoja zo zliatiny MBLS10A-200 Mg-Li je znázornený na obr. 8. Ako je znázornené na obrázku, mikrotvrdosť ZK výrazne vzrástla: priemerná mikrotvrdosť ZM je 64,5 HV, zatiaľ čo hodnota ZK je 78,6 HV. V porovnaní so ZM sa mikrotvrdosť ZK zvýšila o približne 21,9 %. Navyše mikrotvrdosť TOO bola medzi mikrotvrdosťou ZM a ZK. Ako bolo uvedené vyššie, TOO zvarového spoja je úzka, a preto gradient mikrotvrdosti TOO bol extrémne veľký, ako je znázornené na obr. 8.

Kolísanie mikrotvrdosti v ZM (obr. 8) bolo spôsobené tým, že mikroštruktúra ZM pozostáva z dvoch fáz; pásiková α fáza bola rovnomerne rozložená v β matrici. Kvôli mriežke α-fázy (HCP), ktorej sklzové systémy sú menšie ako tie β fázy so štruktúrou BCC, mikrotvrdosť α fázy bola vyššia ako β fázy. Dôvod, prečo bola mikrotvrdosť TOO vyššia ako mikrotvrdosť ZM, možno vysvetliť použitím výsledku na obr. 6(e). Ako je znázornené na obrázku, množstvo jemných disperzných fáz v tvare kosoštvorca bolo distribuovaných v matrici, čo zvýšilo mikrotvrdosť TOO. Zváraním došlo k vytvrdeniu zliatiny MBLS10A-200, čo bolo spôsobené tým, že ZK rýchlo stuhol za vzniku presýteného tuhého roztoku v dôsledku nízkeho príkonu tepla a vysokej rýchlosti zvárania laserovým lúčom. Porovnaním výsledkov mikrotvrdosti medzi zvarom spracovanom pred a po starnutí sa zistilo, že po starnutí klesla mikrotvrdosť z približne 78,6 HV na 60 HV.



Obr. 8: Priebeh mikrotvrdosti zvaru 1#

Záver

Pri zváraní mal ochranný plyn, okrem výkonu lasera a rýchlosti zvárania, veľký vplyv na geometriu zvaru. Keď bol prietok OA v koreni 30 l/min, geometria vykazovala konkávny tvar. Pri zváraní zliatiny MBLS10A-200 Mg-Li s hrúbkou 5 mm s parametrami P = 2 800 W, V = 4 m/min, f = 0 mm a prietok OA 30 L/min a 15 L/min na povrchu a v koreni, koreň vykazoval konvexný tvar. Po zváraní sa α fáza a precipitáty Li₂MgAl v ZM takmer úplne rozpustili. Potom mikroštruktúra ZK obsahovala iba β fázu, keď prvky v ZK rýchlo stuhli a ochladili sa. Preto sa mikrotvrdosť ZK zvýšila o 21,9 % v porovnaní so ZM. Mikroštruktúra ZK bola tvorená veľkým množstvom jemných rovnoosových zŕn s priemerom 10 µm. Zliatina MBLS10A-200 Mg-Li obsahovala fázy α, β a precipitáty Li₂MgAl. Po zváraní však fáza Li₂MgAl v tvare pásika a zrnitých precipitátov takmer zmizla a objavila sa ako tuhý roztok v matrici v ZK.

Poďakovanie

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a inovácie pre projekt: Vedeckovýskumné centrum excelentnosti SlovakION pre materiálový a interdisciplinárny výskum, kód projektu v ITMS2014+: 313011W085 spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

TEXT/FOTO Ing. Maroš Vyskoč, PhD., IWE, Ústav výskumu progresívnych technológií, MTF STU v Trnave

Literatúra

[1] T.B. Massalski (Ed.), Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, Metal Park, OH (1986) [2] S.R. Agnew, J.A. Horton, M.H. Yoo. Transmission electron microscopy investigation of dislocations in Mg and α solid solution Mg-Li alloys. Metallurgical & Materials Transaction A, 33 (2002), pp. 851-858 [3] F.R. Cao, H. Ding, Y.L. Li, et al. Superplasticity, dynamic grain growth and deformation mechanism in ultra-light two-phase magnesium-lithium alloys. Mater.Sci.Eng.A, 527 (2010), pp. 2335-2341 [4] H.P. Yang, M.W. Fu, S. To, et al. Investigation on the maximum strain rate sensitivity (m) superplastic deformation of Mg-Li based alloy. Master. Des., 112 (2016), pp. 151-159 [5] L. Wan, Y.L. Deng, L.Y. Ye, et al. The natural ageing effect on pre-ageing kinetics of Al-Zn-Mg alloy. Journal of Alloys and Compounds, 776 (2019), pp. 469-474 [6] V. Kumar, R. Shekhar, K. Balani. Corrosion Behavior of Novel Mg-9Li-7Al-1Sn and Mg-9Li-5Al-3Sn-1Zn Alloys in NaCl Aqueous Solution JMEPEG, 24 (2015), pp. 4060-4070 [7] M. Zhou, Y. Yoshiaki, H. Fujii, J.Y. Wang. Microstructure and mechanical properties of friction stir welded duplex Mg-Li alloy LZ91. Mat Sci Eng a-Struct, 773 (2020), Article 138730 [8] X.H. Liu, S.H. Gu, R.Z. Wu, et al.. Microstructure and mechanical properties of Mg-Li alloy after TIG welding. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 21 (2011), pp. 477-481 [9] G.Q. Wu, D.C. Zhao, L.B. Sun. Microstructure and mechanical properties of wire-filled tungsten argon arc welded joints for LA141 magnesium-lithium-aluminum alloy. Materials Today Communications, 23 (2020), Article 100881