

# Caracterización microestructural de aleaciones Al-Li

Alumno: **José de Jesús Ramírez Ruiz**

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales  
Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM)  
Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)

Asesor de Tesis  
Dr. José Gonzalo González Reyes



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# Dedicatoria

...A mi compañera de tantos años, a mi familia y a mis amigos.

# Agradecimientos

En esta sección tan pequeña quisiera agradecer infinitamente a las siguientes personas:

- Al Dr. José Gonzalo González Reyes por darme la oportunidad de realizar mis estudios bajo su asesoría, brindarme su amistad y proponerme un tema de estudio que me ha dado más de lo que imagine al final de la maestría.
- Al Dr. Gabriel Ángel Lara Rodríguez por su dirección y asesoría técnica en los procesos de fabricación y conformado de las aleaciones Al-Li y por su amistad incondicional.
- A la Dra. Leticia Baños por el apoyo brindado con el equipo de difracción de rayos X.
- Al Dr. Omar Novelo Peralta por sus asesorías con los resultados de microscopía, difracción, por la amistad y compañerismo mostrado a lo largo de mis estudios.
- Al Ing. Carlos Flores por su apoyo en la preparación de muestras y observaciones en el MET.
- Al Ing. Gerardo Aramburo por su apoyo en los laboratorios de metalurgia del edificio D de la Facultad de Química.
- A los técnicos de los talleres, a los empleados de la biblioteca y a las secretarias del departamento que sin su contribución este trabajo no habría sido posible.
- A Mi comité tutorial: Dr. Julio A. Juárez Islas, Dr. Juan Genescá Llongueras por sus críticas acertadas y sus consejos en las reuniones del comité.
- A mi jurado asignado al Dr. Arturo Barba Pingarrón, Dr. Gonzalo González Reyes, Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas, Dr. José Álvaro Chávez Carvayar, Dr. José Alejandro García Hinojosa por aceptar ser parte y contribuir con este trabajo de tesis.
- Al Conacyt por el financiamiento económico durante mis estudios.
- Aunque decir gracias a mi amiga Alejandra González Pereda no basta.
- A mis amigos Octavio, Adair, Edgar e Israel quienes me apoyaron tanto estos últimos meses.

*Gracias por todo*



# Introducción

En las pasadas dos décadas las industrias de la computación, electrónica, aeroespacial, maquinaria, automotriz, metalurgia, energía, química, telecomunicaciones y biomateriales han sido testigos de grandes avances en el desarrollo y fiabilidad de sus productos. Las razones principales han sido el desarrollo de nuevos materiales, el uso novedoso de materiales ya existentes, el mejor entendimiento de la relación estructura-propiedades-procesos y la incorporación de la ciencia de materiales en el diseño, manufactura y el desempeño de dichos productos o estructuras.

Actualmente se utiliza una amplia variedad de materiales en diferentes industrias, sin embargo, el uso y las propiedades que se requieren también varían ampliamente. Es necesario para los investigadores e ingenieros no solo entender la ciencia de materiales si no también saber aplicar el conocimiento al diseño y a la creación de nuevos productos confiables como los materiales estructurales, los cuales son importantes en la industria del transporte.

Las propiedades de los materiales estructurales como resistencia, dureza, tenacidad y densidad están determinadas por la interacción de átomos y sus arreglos en las moléculas, sus ordenamientos cristalinos y no cristalinos así como sus defectos a nivel atómico. Consecuentemente, la capacidad de predecir y controlar la estructura del material a nivel atómico y/o macroscópico es esencial para desarrollar materiales que puedan soportar las exigencias de un proceso o las tasas de deformación que se requieren en la fabricación de estructuras complejas y resistentes. En este campo, las aleaciones Al-Li han sido utilizadas en la industria aeroespacial militar y civil desde 1950 y 1970 respectivamente. Actualmente son objeto de estudio debido al ahorro de combustible que representa utilizar estructuras aéreas como estructuras de soporte (suelo), fuselajes o alerones fabricados en base a esta aleación de baja densidad. La utilidad de estas aleaciones también es amplia como en criogenia y electroquímica. En la industria aeroespacial se sabe de la baja densidad y el incremento en el módulo de Young que se logra cuando se le elige al Li como elemento aleante. En efecto, la adición de cada 1 % en peso de Li reduce la densidad de la aleación en un 3 % y aumenta al 6 % su módulo elástico [1].

Estas propiedades mecánicas derivan principalmente de la precipitación de una fase metaestable  $\delta'$  ( $Al_3Li$ ), la cual se caracteriza por ser esférica, fina y coherente. Aún cuando las aleaciones Al-Li binarias no representan gran expectativa comercial, es importante encontrar una mejor manera de caracterizarlas y poder mejorar las propiedades mecánicas para abrir su campo de aplicaciones.

Es también necesario comprender a un nivel microscópico los mecanismos que hacen posible el endurecimiento de estas aleaciones.

*Dado lo anterior, en este estudio se proponen los siguientes **objetivos**:*

- Corroborar la reducción del tamaño de grano (a un valor nanométrico) de estas aleaciones empleando métodos de solidificación rápida.
- Estudiar de manera comparativa el envejecimiento y endurecimiento de aleaciones Al-Li laminadas en caliente con aleaciones preparadas por el método de solidificación rápida.
- Estudiar los aspectos microestructurales asociados al envejecimiento de estas aleaciones, especialmente por difracción de rayos X, microscopía electrónica, relación microestructura vs temperatura y microdureza vs temperatura.
- Finalmente, estudiar la viabilidad de mejorar las propiedades de desgaste de las aleaciones preparadas por solidificación rápida, cuando se refuerzan con carburos (SiC y B<sub>4</sub>C).

*Este estudio fue dividido de la siguiente manera:*

1. El capítulo 1 trata las bases teóricas para los procesos involucrados en el sistema.
2. El capítulo 2 nos da un panorama general de las aleaciones Al-Li, este va desde su origen, su importancia y sus características microestructurales.
3. El capítulo 3 describe de manera breve cada una de las técnicas utilizadas para la caracterización de las aleaciones.
4. El capítulo 4 trata los procesos utilizados para la fabricación de las aleaciones Al-Li.
5. El capítulo 5 presenta los resultados obtenidos en este estudio.
6. El capítulo 6 nos presenta el análisis de resultados, las conclusiones de este estudio, así mismo la perspectiva a este trabajo.

# Índice general

<b>Introducción</b>	<b>III</b>
<b>1. Bases Teóricas</b>	<b>1</b>
1.1. Elementos de metalurgia física . . . . .	1
1.1.1. Endurecimiento por precipitación . . . . .	2
1.1.2. Solidificación rápida . . . . .	4
1.2. Elementos de difracción de rayos X . . . . .	4
1.2.1. Refinamiento Rietveld . . . . .	5
<b>2. Aleaciones Al-Li</b>	<b>12</b>
2.1. Generalidades . . . . .	12
2.2. Razones técnicas para la elección del Li como elemento aleante . . . . .	13
2.3. Diagrama de fases Al-Li . . . . .	14
2.4. Precipitación de fases . . . . .	15
2.5. Formación y crecimiento de fases . . . . .	15
2.6. Defectos y limitaciones en las aleaciones Al-Li . . . . .	17
2.7. Procesos mecánicos en las aleaciones Al-Li . . . . .	19
<b>3. Técnicas de caracterización</b>	<b>20</b>
3.1. Difracción de rayos X (DRX) . . . . .	20
3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB) . . . . .	21
3.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET) . . . . .	22
3.4. Medición de microdureza Vickers . . . . .	24
<b>4. Fabricación de las aleaciones</b>	<b>26</b>
4.1. Fabricación de la aleación Al-Li . . . . .	26
4.1.1. Proceso de fundición . . . . .	26
4.1.2. Composición química . . . . .	27
4.2. Proceso termomecánico . . . . .	27
4.2.1. Homogeneización . . . . .	27
4.2.2. Proceso de laminación . . . . .	27
4.3. Proceso de solidificación rápida por colisión y rotación con un disco de cobre . . . . .	29
4.3.1. Atmósfera de la cámara . . . . .	29
4.3.2. Crisol . . . . .	30
4.3.3. Presión de inyección . . . . .	30

4.3.4.	Velocidad del disco . . . . .	30
4.4.	Rodillos doble gemelo . . . . .	31
4.4.1.	Parámetros de la técnica . . . . .	31
4.5.	Fabricación de cintas con rueda metálica de cobre . . . . .	32
4.5.1.	Procedimiento de fabricación de las cintas . . . . .	32
4.6.	Fabricación de cintas composites . . . . .	32
<b>5.</b>	<b>Resultados</b>	<b>33</b>
5.1.	Caracterización del material fabricado por fundición . . . . .	33
5.1.1.	Material de fundición caracterizado mediante rayos X . . . . .	33
5.1.2.	Microscopía óptica de muestras de fundición . . . . .	34
5.1.3.	Microscopía electrónica de barrido de muestras de fundición . . . . .	34
5.2.	Caracterización de cintas fabricadas por solidificación rápida . . . . .	35
5.2.1.	Cintas caracterizadas por difracción de rayos X (DRX) . . . . .	35
5.2.2.	Microscopía electrónica de barrido de cintas de solidificación rápida . . . . .	36
5.3.	Precipitación controlada de fases . . . . .	37
5.4.	Resultados del refinamiento de estructuras (Rietveld) . . . . .	38
5.4.1.	Análisis de microdeformaciones . . . . .	42
5.5.	Medición de microdureza Vickers . . . . .	42
5.5.1.	Precipitación en cintas solidificadas rápidamente . . . . .	43
5.5.2.	Refinamiento Rietveld de cintas de solidificación rápida . . . . .	44
5.5.3.	Análisis de microdeformaciones . . . . .	46
5.6.	Resultados de microscopía electrónica de transmisión . . . . .	47
5.7.	Fabricación de cintas composites Al-Li (SiC, $B_4C$ ) . . . . .	48
5.8.	Microestructuras de los procesos . . . . .	51
<b>6.</b>	<b>Discusión de resultados</b>	<b>54</b>
6.1.	Lingotes de colada . . . . .	54
6.2.	Solidificación rápida . . . . .	54
6.3.	Precipitación controlada de fases . . . . .	55
6.4.	Refinamiento Rietveld . . . . .	55
6.4.1.	Obtención de los parámetros de red . . . . .	55
6.4.2.	Curvas Williamson Hall . . . . .	56
6.4.3.	Precipitación en cintas solidificadas rápidamente . . . . .	56
6.4.4.	Microscopía electrónica de transmisión . . . . .	56
<b>7.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>57</b>

# Índice de figuras

2.1.	Diagrama de fases del sistema Al-Li. . . . .	14
2.2.	Estructura de la fase metaestable $\delta'(Al_3Li)$ . . . . .	15
2.3.	Diagrama de equilibrio entre las fases $\delta$ y $\delta'$ . . . . .	16
2.4.	Fracturas a lo largo de los bordes de grano de una probeta de ensayo de impacto Charpy (a) 3 % en peso Li, (b) 5 % en peso Li . . . . .	17
3.1.	Descripción de la ley de Bragg con dos átomos diferentes . . . . .	21
3.2.	Dos operaciones básicas del MET: Proyección del patrón de difracción en la pantalla de visión y proyección de la imagen en la pantalla . . . . .	23
3.3.	Descripción esquemática de la prueba de microdureza . . . . .	24
4.1.	Horno de inducción e interior acondicionado con atmósfera controlada . . . . .	27
4.2.	Equipo de laminación del IIM-UNAM . . . . .	28
4.3.	Representación esquemática del proceso Melt Spinning . . . . .	29
4.4.	Equipo de solidificación rápida en el IIM UNAM. . . . .	30
4.5.	Rodillos gemelos equipo de solidificación rápida del IIM UNAM. . . . .	31
5.1.	Difractograma de rayos X para muestras de fundición 3 y 5 % en peso Li. . . . .	34
5.2.	Micrografía de la muestra 5 % en peso Li Mag. 50 X y 10 X respectivamente (a) corte transversal (b) corte longitudinal . . . . .	35
5.3.	Micrografía de las muestras (a) 3 % en peso Li Mag. 500X. (b) 5 % en peso Li Mag. 1000X. . . . .	35
5.4.	Difracción de rayos X de cintas obtenidas por solidificación rápida con composiciones diferentes. . . . .	36
5.5.	Espesor de una cinta fabricada por solidificación rápida con rueda de cobre $v=22$ m/s. . . . .	36
5.6.	Evolución de los precipitados con el tiempo de envejecimiento en muestras de 3 % en peso Li de proceso laminado. . . . .	37
5.7.	Refinamiento obtenido para una muestra tratada térmicamente 1 hora. . . . .	38
5.8.	Refinamiento con la ayuda del Si como standard interno, muestra laminada, TT 1h. . . . .	39
5.9.	Desajuste de los picos correspondiente a los planos a) $(220)_{Al,Al_3Li}$ 1 hora. b) $(311)_{Al,Al_3Li}$ 1 hora. . . . .	39
5.10.	Refinamiento para muestra homogeneizada sin desajuste pico $65.1$ y $78.2$ $2\theta$ . . . . .	40

5.11. Refinamiento para una muestra 20 minutos. Se observa ya un pequeño desajuste entre el perfil observado y el calculado. . . . .	40
5.12. Variación del parámetro de red contra tiempo de envejecimiento. . . . .	41
5.13. Mecanismo de endurecimiento tipo W. Hall para muestras envejecidas 20, 60, 120 y 1260 minutos. . . . .	42
5.14. Variación de microdureza Vickers con el tiempo de envejecido (seg). . . . .	43
5.15. Variación de microdureza Vickers con el tiempo de envejecido (seg). . . . .	44
5.16. Resultado de un buen centrado en las cintas de solidificación rápida 1 h de tratamiento térmico a) pico 65 $2\theta$ b) pico 78 $2\theta$ . . . . .	44
5.17. Refinamiento general para la cinta 3 % en peso Li envejecida 1 hora. . . . .	45
5.18. Mecanismo de endurecimiento tipo Williamson Hall para muestras solidificadas rápidamente. En forma ascendente; solución sólida (azul), envejecida 1h (roja), envejecida 2h (verde). . . . .	46
5.19. a) Imagen en campo claro de precipitados y dislocaciones para una muestra a 2 h de TT. b) Patrón de difracción por área selecta de la fase metaestable $Al_3Li$ Eje de zona [111]. . . . .	47
5.20. a) Imagen en campo oscuro en donde se observan precipitados y en la parte inferior dislocaciones para una muestra de 1 h de TT. b) Patrón de difracción por área selecta de la fase metaestable $Al_3Li$ en eje de zona [100]. . . . .	48
5.21. Cinta composite fabricada por el proceso doble rodillo. . . . .	49
5.22. Comportamiento de las cintas composite en función de la distancia recorrida y su pérdida de peso. . . . .	49
5.23. Cinta composite con un porcentaje de 21 % (área) de partículas incorporadas mediante el proceso doble rodillo. . . . .	50
5.24. Cinta composite cuantificada con el software image pro-plus 3. . . . .	50
5.25. Estructura en forma de bandas de la muestra tratada termomecánicamente. . . . .	51
5.26. Granos obtenidos en las muestras laminadas y tratadas térmicamente 2 horas. . . . .	52
5.27. Precipitados observados en muestras laminadas y subsecuentemente tratadas térmicamente 2 horas. . . . .	52
5.28. Granos columnares para muestra Al-3 % en peso Li solidificada a 2100 m/s . . . . .	53
5.29. Granos columnares para muestra Al-3 % en peso Li solidificada a 2250 m/s . . . . .	53

# Índice de tablas

4.1. Proceso y parámetros de laminación . . . . .	28
5.1. Criterios de ajuste para cada uno de los refinamientos realizados. . . . .	38
5.2. Parámetros de red para muestras tratadas termomecánicamente. . . . .	41
5.3. Criterios de ajuste para cada uno de los refinamientos realizados para cintas. . . . .	45
5.4. Parámetros de red para cintas tratadas térmicamente. . . . .	45

# Capítulo 1

## Bases Teóricas

### 1.1. Elementos de metalurgia física

#### Solución sólida

El aluminio al igual que muchos elementos puros con celda tipo FCC presenta baja resistencia mecánica, lo que limita sus aplicaciones industriales. Sin embargo, al añadir otros aleantes la resistencia mecánica se ve favorecida. La solución sólida se presenta con la incorporación de átomos por sustitución o de manera intersticial, manteniendo la estructura cristalina sin cambios de fase. El endurecimiento a partir de átomos de soluto surge principalmente de la diferencia entre el tamaño atómico y el módulo elástico [2].

#### Recuperación y recristalización

Las propiedades mecánicas de las aleaciones de aluminio dependen de una interacción compleja de composición química y características microestructurales que se desarrollan durante la solidificación, los tratamientos térmicos y durante los procesos de deformación para productos de conformado. Durante la deformación de un material cristalino, la energía libre se eleva debido a la presencia de defectos lineales y de superficie. Sin embargo, dichos defectos pueden eliminarse parcialmente o reorganizarse en configuraciones de menor energía [3]. Los procesos termomecánicos empleados en la producción de las aleaciones Al-Li desarrollan estructuras recristalizadas o no recristalizadas con el fin de mejorar ciertas propiedades mecánicas requeridas.

#### Recuperación

El término recuperación se refiere a los cambios en un material deformado, los cuales ocurren previos a la recristalización. Dichos cambios retoman parcialmente las propiedades mecánicas previas a la deformación. Se sabe que la recuperación se debe parcialmente a cambios en la estructura de las dislocaciones del material [3]. Los cambios en la microestructura durante el tratamiento térmico de recuperación (donde ocurre la aniquilación y el reordenamiento de las dislocaciones) son relativamente homogéneos y usualmente no afectan las fronteras entre los granos deformados.



La recuperación y la recristalización son procesos que entran en competencia, ambos controlados por la energía almacenada por el estado de la deformación. Sin embargo, el avance en la recuperación depende de la facilidad con la que la recristalización ocurra [3].

## **Recristalización**

Durante la recristalización se forman nuevos granos libres de dislocaciones en una estructura deformada o recuperada. Estos nuevos granos crecen y consumen a los granos existentes o anteriores, lo que resulta en una nueva estructura con una menor densidad de dislocaciones. La recristalización puede entenderse también como la formación y migración de bordes de grano impulsada por la energía almacenada [3]. La recristalización puede darse durante la deformación a altas temperaturas y a esta se le conoce como la recristalización dinámica.

### **1.1.1. Endurecimiento por precipitación**

#### **Nucleación**

La nucleación es un proceso de activación térmica, el cual es más complicado y aparece en el área local de unos cientos de miles de átomos. Normalmente, es muy difícil atrapar y observar la primera etapa de la nucleación. Debido a eso, aún existen algunos detalles del proceso de nucleación que se desconocen. La nucleación se presenta de dos maneras distintas, se puede dar de tipo homogénea o heterogénea. Dependiendo del tipo de nucleación, las propiedades mecánicas se ven afectadas al concluir el proceso de precipitación. Se asume como una hipótesis de partida que la nucleación homogénea produce un mayor efecto en la dureza que una nucleación heterogénea.

#### **Nucleación homogénea**

En la nucleación homogénea se da la aparición de núcleos de forma espontánea debido a que existe una variación en la composición en la matriz. Los núcleos se forman de manera aleatoria en el sistema, lo cual sólo es posible si el material es químicamente homogéneo y libre de imperfecciones estructurales. Sin embargo, los sólidos realmente contienen defectos (superficies, dislocaciones, inclusiones, límites de grano, etc.) que hacen que la red no sea perfecta. En la cercanía de los defectos, la energía de los átomos es mayor, necesitándose menos energía para la formación de un núcleo [4].

#### **Nucleación heterogénea**

Algunos defectos tales como los límites de grano pueden funcionar como sitios preferenciales, la nucleación puede llevarse a cabo en estos sitios debido a que la difusión en dichos límites es mayor o debido a que ciertos átomos en solución se segregan a estos límites y facilitan la unión de un número suficiente de átomos para formar un núcleo. Cuando un núcleo se forma en los límites de grano, una pequeña parte de la unión entre los granos desaparece y la energía liberada reduce la energía de formación del núcleo [4].

### Deformaciones elásticas en la nucleación

En el fenómeno de la nucleación aparecen las deformaciones elásticas en la matriz, las cuales se generan por la aparición de un núcleo. Los cambios de volumen traen consigo una deformación elástica en cualquiera de las fases. Los sólidos cristalinos generalmente forman interfases coherentes o semi-coherentes provocando esfuerzos debido a las deformaciones ocasionadas en la red [5].

### Precipitación

Una aleación se dice que es endurecible por precipitación cuando su dureza o su esfuerzo de cedencia se incrementa con el tiempo a temperatura constante (temperatura de envejecimiento), después de enfriarse rápidamente a partir de una temperatura mayor (la temperatura del tratamiento de solución). Las partículas precipitadas pueden impedir el movimiento de las dislocaciones mediante una variedad de mecanismos de interacción. Algunos de estos procesos son:

- El endurecimiento químico, la cual resulta de la interfase adicional matriz-precipitado que se crea por las dislocaciones, cuando estas se cortan con precipitados coherentes.
- El endurecimiento por módulo, el cual ocurre cuando el módulo de corte tanto el de la matriz y el precipitado son diferentes.
- El endurecimiento ordenado el cual opera cuando la estructura cristalina de un precipitado coherente es una super red y la matriz es una solución sólida desordenada [6].

El endurecimiento por precipitación en aleaciones de aluminio envejecibles, se debe generalmente a la formación de precipitados con fases termodinámicamente metaestables. Mott y Nabarro postularon que el endurecimiento surgía debido a las interacciones entre las dislocaciones y los esfuerzos internos producidos por el desajuste entre los precipitados coherentes.

Los parámetros que influyen sobre el límite elástico son: la composición de la solución sólida, la cantidad de dislocaciones iniciales, los esfuerzos internos de la red, la orientación de los granos respecto a la dirección de la carga aplicada y el estado de la precipitación.

### Descomposición espinoidal

Es el mecanismo por el cual una solución de dos o más componentes puede separarse en dos regiones distintas o dos fases distintas, las composiciones químicas y propiedades físicas de estas fases son diferentes. Este mecanismo difiere de la nucleación clásica por que la separación de las fases o regiones es más sutil y se da de manera uniforme por todo el material sin sitios de nucleación. En el proceso de formación de la fase  $Al_3Li$ , este mecanismo no ha sido totalmente descartado [18].

### 1.1.2. Solidificación rápida

La solidificación rápida se define en la literatura científica como la extracción rápida de energía térmica (calor y supercalor latente) durante la transición del estado líquido (altas temperaturas) al estado sólido a temperatura ambiente. La extracción rápida de calor puede dar paso a subenfriamientos de  $100\text{ K}$  o más antes de que la solidificación ocurra, comparada con los pocos grados que se obtienen en los procesos comunes y la rapidez de colada de  $1\text{ K s}^{-1}$ . La extracción rápida de la energía térmica provoca variaciones en el estado de equilibrio, lo cual ofrece las siguientes ventajas:

- La extensión de la solubilidad de solutos, frecuentemente por varios órdenes de magnitud.
- Una reducción en el número y tamaño de fases segregadas.
- Producción de nuevas fases fuera del equilibrio.

En la práctica existen al menos 3 aproximaciones diferentes para conseguir la solidificación rápida [9].

- Altos subenfriamientos antes de la solidificación.
- Altas velocidades de avance durante la solidificación continua.
- Altas velocidades de enfriamiento durante la solidificación.

La rapidez extrema de extracción de calor que se producen durante los procesos de solidificación rápida promueve la formación de microestructuras únicas. Las características microestructurales intrínsecas que se observan normalmente en la solidificación rápida de aleaciones de aluminio, son las siguientes: a) refinamiento microestructural de grano, b) disminución en patrones de segregación, c) extensión de la solubilidad sólida de los elementos aleantes en  $\alpha$  aluminio, d) formación de fases cristalinas metaestables, e) estructuras amorfas y f) cuasicristales.

## 1.2. Elementos de difracción de rayos X

El método de difracción es una herramienta indispensable en la investigación de los materiales. Sus técnicas son utilizadas frecuentemente en el estudio de la estructura atómica de los materiales. En principio, un diagrama de difracción existe en forma numérica y debe ser tratado con la ayuda de un software. Un diagrama de difracción contiene información relacionada con la posición de un pico, la intensidad de un pico y la forma de un pico. Esta información se presenta en función del tamaño, la forma y la simetría de la celda así como de la convolución entre los parámetros instrumentales y la información de la microestructura en la muestra (i.e. tamaño del dominio y la deformación).

### 1.2.1. Refinamiento Rietveld

El refinamiento de un modelo de estructura (teórico) se basa en la capacidad de reproducir un diagrama de difracción experimental completo. La optimización del modelo considera de manera simultánea el conjunto de factores que afectan la determinación del diagrama, i.e. las estructuras cristalinas, los factores instrumentales y ciertas características de la muestra.

Un refinamiento Rietveld involucra el ajuste de un patrón de difracción completo con perfiles calculados y un fondo. Los datos del modelo se minimizan o refinan de manera iterativa hasta que se encuentra un ajuste adecuado entre los datos estimados y los datos observados. La cantidad a minimizar en el refinamiento es el residuo  $S_y$  por el método de mínimos cuadrados. El método de Rietveld permite a través de una minimización de diferencias punto a punto entre el espectro calculado y el espectro experimental, obtener los parámetros de red y las posiciones atómicas de la fase analizada. Además, mediante estudios mas finos, es posible determinar el tamaño del dominio cristalino y las micro-deformaciones existentes en la muestra.

Los datos de entrada son intensidades medidas,  $y_i$ , que se registran en cada punto o paso de barrido (en ángulos  $2\theta$ ) hasta obtener al patrón completo. Los datos  $y_i$  se colectan en pasos típicos entre 0.01 y 0.05 en  $2\theta$ . Los datos de entrada se colectan y se digitalizan en un formato adecuado para poder procesarse en el análisis computacional.

$S_y$  se define de la siguiente manera:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (1.1)$$

En la cual cada una de las variables representan:

$w_i = \frac{1}{y_i}$  el factor de peso,

$y_i$  es la intensidad observada en el paso i,

$y_{ci}$  es la intensidad calculada en el paso i

En el caso ideal  $S_y$  debe de converger o ser igual a cero. Por otro lado  $y_{ci}$  es la combinación de varios factores

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_K A + y_{bi} \quad (1.2)$$

De la ecuación anterior los términos corresponden a:

s = factor de escala

K= índice de Miller para una reflexión dada,

$L_k$ = Factor de polarización de Lorentz,

$\phi$ = la función que modela el pico de difracción,

$P_K$  = la función que modela la orientación preferencial de los cristales en la muestra,

$A$  = el factor de absorción,

$F_K$  = factor de estructura asociado a la reflexión de Bragg,

$y_{bi}$  = la intensidad del ruido de fondo en el punto  $i$ .

### Criterios de ajuste

Como la función a minimizar es  $S_y$ , con ella se genera el residuo

$$R_{wp} = \left( \frac{S_y}{\sum w_i y_i} \right) \quad (1.3)$$

Éste valor se emplea como criterio para determinar que tan bueno es el ajuste entre los patrones de difracción experimental y teórico. Existen varios criterios de ajuste para evaluar el progreso del refinamiento, los más empleados son:

$$RF = 100 \frac{\sum | I_k(obs)^{\frac{1}{2}} - I_k(cal)^{\frac{1}{2}} |}{\sum I_k(obs)^{\frac{1}{2}}}, \quad (1.4)$$

$$RF = 100 \left( \frac{N - P + C}{\sum w_i y_i^2(obs)} \right)^{1/2}, \quad (1.5)$$

$$\chi^2 = 100 \left( \frac{R_{wp}}{R_e} \right)^2, \quad (1.6)$$

$$S = \left( \frac{R_{wp}}{R_e} \right), \quad (1.7)$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{w_i(y_i(obs) - y_i(calc))}{\sum w_i(y_i(obs))^2} \right\}^{1/2}, \quad (1.8)$$

En la ec. 1.4,  $I_k$  es la intensidad asignada al pico de difracción  $K$  después del refinamiento,  $N$  es el número de puntos observados,  $P$  el número de parámetros ajustados y  $C$  el número de restricciones aplicadas.

Los criterios más significativos para examinar el progreso del refinamiento son  $R_{wp}$ ,  $S$  y  $\chi^2$  ya que contienen directamente en el numerador la función  $S_y$  que se está minimizando. De acuerdo a la literatura [7], se considera que un refinamiento es adecuado cuando el valor de  $S$  se encuentra entre 1 y 1.7 mientras  $\chi^2$  debe de encontrarse entre 1 y 2.25 en los casos favorables en donde no haya textura cristalográfica muy marcada. Aunque estos parámetros son de utilidad para juzgar la calidad del refinamiento, el juicio más importante es la apreciación visual en el centrado y el ajuste de intensidades a través de los picos.

### Modelado de los efectos instrumentales

La contribución al patrón de difracción producida por el equipo como arreglo experimental esta íntimamente relacionada con su geometría. Esta contribución incluye la polarización de Lorentz que depende del monocromador empleado y de su ubicación en el difractómetro (esta ubicación que puede ser en el haz primario o en el haz secundario), la coincidencia del plano de la muestra con el plano de difracción y si estos planos no coinciden entonces se puede refinar este parámetro conocido como el cero instrumental.

### Modelado del fondo

La contribución del fondo del difractograma puede tener varios orígenes: la presencia de una fase amorfa en la muestra, la contribución del soporte de la muestra (en general el soporte es de vidrio o de polímero, ambos amorfos). Hay varias alternativas para tomar en cuenta este fondo. En una de ellas, se hace un muestreo de los puntos del fondo y se modela el fondo con un polinomio, los factores del polinomio son variables y se refinan hasta tener el mejor ajuste. Un método empleado por los programas de refinamiento como Fullprof es realizar un ajuste con polinomios de tercer orden conocido como splines. Otro método es hacer pasar una línea quebrada por un conjunto de puntos experimentales que represente bien el ruido. Este último método fue el que nos dio mejores resultados.

### Factor de escala

La intensidad de un difractograma depende de la potencia del tubo que genera los rayos X, del ancho del haz, es decir, de las aperturas tanto en el haz incidente como en el haz difractado, de la absorción de los rayos X por la muestra, del número atómico de los átomos que componen las diferentes fases, de la textura en la muestra, del tiempo de medición del difractograma, del número y características de los monocromadores empleados, así como de la eficiencia del detector de los rayos X y de la electrónica asociada al conteo. Por lo anterior, la escala del difractograma experimental es arbitraria y complicada de modelar. Sin embargo, para poder comparar el difractograma calculado con el experimental es necesario que ambos estén en la misma escala. En una muestra pueden haber diferentes fases cristalinas con composición atómica y concentraciones muy distintas, lo que define su propia escala.

Por ello al modelar el difractograma total es necesario multiplicar la intensidad observada de cada fase por un factor de escala, que es refinable y que permitirá tener los difractogramas experimentales y calculados en la misma escala. Por otra parte, cuando se presenta una orientación preferencial en la muestra, esto no es suficiente por lo que se debe modelar la textura de la muestra o bien multiplicar por factores de escala individuales a cada  $hkl$  de la fase texturada.

### Parámetros de red

Los parámetros de red son refinables lo que nos permiten desplazar los picos de difracción calculados y lograr un correcto centrado de los mismos. Para el caso del sistema cúbico solamente se refina el valor absoluto del parámetro de red  $a$ .

Si la muestra tuviera un campo de deformaciones locales importante, entonces sería imposible asignar un solo parámetro de red que fuese compatible con todos los  $hkl$ . Este no fue el caso en este trabajo de tesis.

### Funciones que describen los picos de difracción

Dado que una función Gaussiana y una función Lorentziana no describen matemáticamente el perfil del pico de difracción, una convolución de ellas sí lo hace mediante una función llamada Voigt o una variante de esta llamada Pseudo-Voigt.

Dichas funciones (Voigt y PseudoVoigt) son combinaciones lineales de una función Lorentziana con una función Gaussiana y un factor de mezcla que es refinable. Se sabe que las funciones Lorentzianas y Gaussianas están definidas por sus anchos a media altura, que a su vez son funciones que varían en función del ángulo de difracción y de parámetros refinables asociados a las microdeformaciones y al tamaño del cristalito.

### Análisis microestructural por difracción de rayos X

En la difracción de rayos X la identificación de la fase reside principalmente en el análisis de la posición de los picos de difracción. Sin embargo, su forma contiene información adicional sobre la microestructura del material. Por ejemplo el ancho de las reflexiones incrementa conforme disminuye el tamaño de los dominios cristalinos (cristalitos). Por otro lado, las microdeformaciones son distorsiones de corto alcance presentes en la red cristalina, también contribuyen al ensanchamiento de los picos. Las distorsiones de la red se deben a defectos puntuales como sitios vacantes o defectos lineales como dislocaciones, elementos aleantes o precipitación de fases.

### Ensanchamiento de picos de difracción de rayos X

Un difractograma de rayos X está bajo el efecto de las siguientes causas

$$h(x) = g(x) \otimes f(x) + fondo. \quad (1.9)$$

Donde  $g(x)$  representa el perfil debido al instrumento,  $f(x)$  representa el perfil debido a la muestra y el símbolo  $\otimes$  representa al operador convolución. Con ello se puede deducir que para obtener la información microestructural relacionada con la muestra se debe determinar el efecto producido por el equipo o instrumento. Para encontrar dicho ensanchamiento es necesario escoger un material patrón que presente un ensanchamiento mínimo y con ello el ensanchamiento observado se atribuye al instrumento de medición. El hexaboruro de lantano ( $LaB_6$ ) es el material comúnmente utilizado para este propósito. Debido a que los ángulos de difracción para el  $LaB_6$  no son los mismos que para el material en estudio, se necesita ajustar una función a los datos que permita encontrar el ancho instrumental en los ángulos de interés y poder así restar la contribución de éste.

El método de elección para separar la contribución al ensanchamiento del pico observado debido a la muestra es de gran importancia para el subsecuente análisis microestructural. Básicamente se pueden encontrar dos grupos: el primero es el enfoque deconvolutivo de Stokes, bajo este enfoque la contribución al ensanchamiento debido a la muestra se

obtiene a partir del perfil observado, siempre y cuando el efecto instrumental sea conocido. Éste método utiliza el teorema de la convolución para encontrar el perfil referente a la muestra, a partir de esta información se calcula la transformada de Fourier de los datos observados e instrumentales y de ahí se despeja la función referente a la muestra. El segundo enfoque es el convolutivo, bajo éste, el perfil observado se ajusta al patrón observado mediante un procedimiento de mínimos cuadrados. La desventaja de emplear este método es que al utilizar una minimización por mínimos cuadrados, es posible caer en mínimos locales o falsos mínimos durante el proceso de iteración. Éste último enfoque es el que se utiliza en este programa de refinamiento de estructuras.

Para medir el ancho de los picos de difracción existen dos opciones:

- El ancho a media altura del pico (FVHM)
- El ancho integral beta

El cálculo se lleva a cabo a partir del pico de difracción en el que se puede construir un rectángulo cuya altura y área sean iguales a las del pico en cuestión. El ancho de este rectángulo equivale al ancho integral. Una forma equivalente de calcularlo es dividiendo el área bajo la curva del pico entre su intensidad. El ancho integral es el más empleado en el análisis microestructural. Se sabe que la función que mejor se ha adaptado a las líneas de reflexión es la tipo Voigt, es decir:

$$G(x, HG) \otimes (x, HL) = \int_{-\infty}^{\infty} L(u)G(x-u)du = V(x, HG, HL) = V(x, \beta_G, \beta_L) \quad (1.10)$$

Donde  $HG$  y  $HL$  representan los anchos a media altura de la función Gaussiana y Lorentziana respectivamente o en su defecto puede expresarse mediante los anchos integrales beta. La forma de la función Voigt está determinada por la contribución relativa de cada ancho ( $HG, HL$ ). Las funciones  $G_x$  y  $L_x$  normalizadas se definen por:

$$G(x) = a_G \exp(-b_G)(x - x_0)^2 \quad (1.11)$$

y

$$L(x) = \frac{a_L}{1 + b_L(x - x_0)^2} \quad (1.12)$$

Donde

$$a_G = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \quad (1.13)$$

$$b_G = \frac{4\ln(2)}{H^2} \quad (1.14)$$

$$a_L = \frac{2}{\pi H} \quad (1.15)$$

$$b_L = \frac{4}{H^2} \quad (1.16)$$



$H$  representa los anchos a media altura de cada función. Debido a que matemáticamente es difícil trabajar con funciones tipo Voigt, la mayoría de los programas de refinamiento aproximan a esta función mediante la función Pseudo Voigt ya que numéricamente es más fácil y rápida de calcular. Dicha función combina linealmente una función G y una L que poseen el mismo ancho de altura media.

La definición matemáticamente es la siguiente

$$PV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x) \quad 0 < \eta < 1 \quad (1.17)$$

$$PV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x) \quad 0 < \eta < 1 \quad (1.18)$$

El ancho integral de una función Pseudo-Voigt se calcula a partir de la expresión:

$$\beta_{PV} = \frac{\frac{\pi H}{2}}{\eta + (1 - \eta)\sqrt{\pi \ln(2)}} \quad (1.19)$$

Una vez que ya se conoce la función Pseudo-Voigt, se pueden encontrar los parámetros que forman la función Voigt ( $H_G, H_L$ ) empleando los mapeos de Thomsom Cox Hasting [8].

$$H^5 = H_G^5 + 2.69269H_G^4H_L + 2.42843H_G^3H_L^2 + 4.47163H_G^2H_L^3 + 0.7842H_GH_L^4 + H_L^5 \quad (1.20)$$

Así como existe una variación de los anchos instrumentales en función del ángulo de difracción, también existe una variación de los anchos concernientes a la muestra respecto al ángulo. Para el ensanchamiento Gaussiano se tiene la siguiente expresión:

$$H_G^2 = (U_{st} + (1 - \xi^2)D_{st}^2(a_{st}))\tan^{2\theta} + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad (1.21)$$

Donde

- $U_{st} + 1 - \xi^2)D_{st}^2$  es un término producido por el efecto de microdeformaciones
- $I_G$  es un término producido por el efecto del tamaño de cristalitos.

Los términos  $U_{st}$  e  $I_G$  son parámetros a refinar,  $D_{st}^2$  es una función que modela el ensanchamiento debido a microdeformaciones anisotrópicas y es un parámetro de mezclado que se emplea para incluir el término contribuyente a las microdeformaciones proveniente del ensanchamiento Lorentziano.

$$H_L = (X_{st} + \xi D_{st}(a_{st}) \tan \theta + \frac{Y_{sz} + (1 - \gamma)}{\cos \theta} F_{sz}(a_{sz})) \quad (1.22)$$

### Método para el calculo de las deformaciones y tamaño del cristalito

Las expresiones de los anchos a media altura tanto gaussiano como lorentziano en función de los parámetros definidos por el programa Fullprof ( $U, X, I_g, Y$ ) se presentan a continuación:

$$H_g = (U \cdot \tan(\theta)^2 + \frac{I_g}{\cos(\theta)^2})^{0.5} \quad (1.23)$$

$$H_l = X \cdot \tan(\theta) + \frac{Y}{\cos(\theta)} \quad (1.24)$$

Las ecuaciones 1.23 y 1.24 se sustituyen en la aproximación numérica de Thompson, Cox, Hastings, ecuación 1.20. La relación entre el ancho integral y el ancho a media altura para una función Pseudo Voigt en Fullprof esta dada por la siguiente expresión:

$$\beta = \frac{\pi}{180} \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{H}{\eta + (1 - \eta)\sqrt{\pi \ln(2)}} \quad (1.25)$$

En donde  $H$ , la expresión de TCH aquí se sustituye. Finalmente el ancho integral esta relacionado con el ensanchamiento por las deformaciones en la ecuación de Stokes-Wilson y se sustituye para obtener las deformaciones.

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan(\theta)} \quad (1.26)$$

La dispersión alrededor del promedio tiene que ver con que tanto cambia el valor de la deformación para diferentes valores de  $hkl$ , lo cual llama Fullprof el grado de anisotropía, para este computo es importante verificar que para cada  $hkl$  exista un valor diferente de deformación. El computo se realiza variando  $U$  y  $X$  y asegurándose de no ingresar un valor de  $\theta$  distinto de cero. Para el computo del tamaño del cristalito el procedimiento es el mismo empleando ahora la ecuación de Scherrer. Cabe señalar que para cada  $hkl$  debe existir un valor diferente de tamaño del cristalito.

### Características generales para un buen refinamiento Rietveld

De manera general se pueden definir las características que debe de cumplir un buen refinamiento Rietveld. Es importante contar con suficientes cuentas (intensidad relativa  $> 12,000$  u.a), la cola del pico debe estar bien representada, los factores  $R$  deben estar a niveles razonables, el refinamiento no debe perder estabilidad, la altura del pico debe estar ajustada, el ancho también debe estar ajustado y quizá lo más importante, se debe asegurar un buen centrado de los picos y una buena representación del ancho instrumental.

## Capítulo 2

# Aleaciones Al-Li

*En este capítulo se introducen las generalidades de las aleaciones Al-Li, las razones técnicas de su elección como elemento aleante, el diagrama de equilibrio de fases, la estructura de las fases principales y su importancia. Se presenta también el proceso termomecánico en el desarrollo del material y el proceso de precipitación.*

### 2.1. Generalidades

La adición del Li al aluminio data desde 1920. En ese año se introduce la aleación Scleron compuesta de Al-Zn-Cu-Li, la cual se desarrolló en Alemania. Posteriormente, en 1945 I.M. Le Baron patenta las composiciones de Al-Cu-Li. Los trabajos continuaron durante la década de los 50 hasta culminar con la aleación 2020 (Al-Cu-Li-Cd). Esta aleación fue producida comercialmente en placas y fue utilizada en las alas de un avión de combate llamado RA-5C vigilante. En 1965 la unión soviética crea las aleaciones VAD 23, 01420 y 01421 para estructuras aéreas. Sin embargo, el mayor desarrollo de estas aleaciones comienza en el año de 1970 debido a la necesidad de construir estructuras aeroespaciales más ligeras después del embargo petrolero de 1970. En esas fechas las compañías constructoras de aviones proponen a las compañías productoras de aluminio invertir en el desarrollo de nuevas estructuras de aluminio con menor densidad. Las investigaciones realizadas demuestran que el factor más importante en términos económicos para la disminución de peso de las estructuras aéreas es la disminución de la densidad y que es mucho más importante ésta que el incremento en la resistencia, el módulo o la tolerancia a daños para aleaciones Aluminio-Litio.

En 1970 comienzan a reemplazar a las estructuras ya existentes de aluminio y a crear nuevas aleaciones con propiedades específicas entre las compañías Alcoa, British Alcan, Pechiney y British Aerospace Establishment[12] de las cuales en la actualidad las más importantes son Alcoa y Alcan aerospace.

La cantidad de trabajos publicados en aleaciones Al-Li, Al-Li-Mg, Al-Li-Cu y Al-Li-Cu-Mg en los años 1980 prometían en términos de disminución de densidad de un 7 a un 10% y lo más importante un aumento en las resistencias y la disminución de daños por fatiga. Los materiales con menor densidad se convertían en estructuras aéreas más ligeras con costos de operaciones reducidos o mejor desarrolladas.

Las aleaciones Al-Li con aplicaciones estructurales han sido objeto de estudio desde entonces y se aplican en la fabricación de aviones comerciales ya que están presentes en estructuras tales como bordes anteriores de las alas, cubiertas de acceso, rieles de carga y de soporte, alerones, spoilers, fuselaje, estructuras de suelo, etc. Las aleaciones base Al-Li recientemente han sido investigadas para aplicaciones criogénicas en celdas de combustible para vehículos espaciales[12]. Sin embargo, aunque las aleaciones Al-Li al día de hoy tienen muchas expectativas ya que cada vez reemplazan una mayor cantidad de piezas estructurales, éstas aún presentan desafíos tanto en la fabricación como en el conformado.

Debido a la influencia tan fuerte sobre las propiedades mecánicas, la caracterización de la evolución en la fase  $\delta'(Al_3Li)$  durante los tratamientos termomecánicos es un punto crítico para controlar el cambio en la microestructura y establecer una relación teórica entre las propiedades mecánicas y la microestructura.

## **2.2. Razones técnicas para la elección del Li como elemento aleante**

El litio es uno de los ocho elementos con una solubilidad mayor a 1 % at. en la matriz de aluminio y entre ellos el litio es el que produce el mayor módulo, incrementa la resistencia y disminuye la densidad. Desde un punto de vista microestructural, las aleaciones Al-Li son tratables y muestran una microestructura compleja dependiendo de las rutas termomecánicas aplicadas. Las propiedades mecánicas se ven fuertemente afectadas por una familia amplia de precipitados ( $\delta'$ ,  $\delta$ ,  $\beta'$ ,  $T1$ ,  $S'$ ,  $T2$ , ...) según composición y procesamiento [13]. La influencia del litio como elemento aleante se presenta en mayor proporción como una tierra alcalina que como un metal alcalino. El litio forma compuestos intermetálicos con el aluminio y otros metales. Se puede decir que como regla general el litio tiende a formar compuestos intermetálicos, los cuales son frágiles y duros, presentan un alto punto de fusión y exhiben baja deterioración cuando se les expone a la atmósfera. La aleación de otros metales con el litio está fuertemente influenciada por los tamaños relativos de átomos como soluto y solvente. Se piensa que si la relación atómica de tamaños se encuentra entre el 15 %, la solubilidad se ve favorecida. El criterio de la electronegatividad ( $< 0.4$ ) dice que las tierras alcalinas como los metales alcalinos combinados con algunos metales incluyendo al Al, Zn y el Be, podrían tener una extensa solubilidad. Los elementos metálicos de aleación que inducen al aluminio a tener mayores reducciones de densidad son: el litio (Li), calcio(Ca), magnesio(Mg) y berilio(Be). El Litio es el más efectivo porque reduce la densidad a un 3 % por cada 1 % en peso Li adicionado, es no tóxico cuando está aleado y exhibe un endurecimiento por precipitación característico. El litio es uno de los elementos relativamente escasos que tienen una gran solubilidad en el aluminio, con un valor máximo de aproximadamente 4.2 % en peso, (16 at. %) a 610°C, esto es significativo porque por cada 1 % en peso que se adiciona se obtiene un incremento del 6 % en el módulo elástico.

Microestructuralmente las aleaciones Al-Li son únicas, existe un tipo de precipitación única homogénea, la cual persiste aún después del tratamiento térmico de envejecimiento, la amplia gama de comportamientos ante variables como temperatura o procesos mecánicos hacen cambiar la microestructura y el tipo de precipitados ya que las aleaciones son muy

sensibles a cambios de este tipo. Las aleaciones base Al-Li son de 12 a 15 % más duras y equivalentes en resistencia a la resistencia media de las aleaciones aeroespaciales de aluminio tales como la 2024, 2014, etc. Debido a las bajas densidades y a la forma en que muchos componentes estructurales están diseñados, donde la falla controlada por la rigidez cuenta, las aleaciones aluminio litio ofrecen un ahorro en el peso de 10 a 20 % sobre aleaciones de la serie 2000.

### 2.3. Diagrama de fases Al-Li

En esta sección se muestra el área de interés metalúrgico, el área de trabajo en el diagrama y las principales fases. En la región comprendida del 5 % al 14 % at. del diagrama de fases, las fases principales son ( $\alpha$ ) la solución sólida Al-Li, ( $\delta$ ) (AlLi) el intermetálico de equilibrio y  $\delta'$  ( $Al_3Li$ ) la fase metaestable. La fase  $\alpha$ , es una solución sólida desordenada sustitucionalmente de Li en el Al con grupo espacial Fm3m [14]. Teóricamente el parámetro de celda del Al es  $a = 4,0496 \text{ \AA}$ , este es ligeramente dependiente de la concentración de Li. La fase  $\delta'$  ( $Al_3Li$ ) presenta un grupo espacial Pm3m y presenta prácticamente el mismo parámetro de red que la fase  $\alpha$   $a_{\delta'} = 4,03 \text{ \AA}$ .

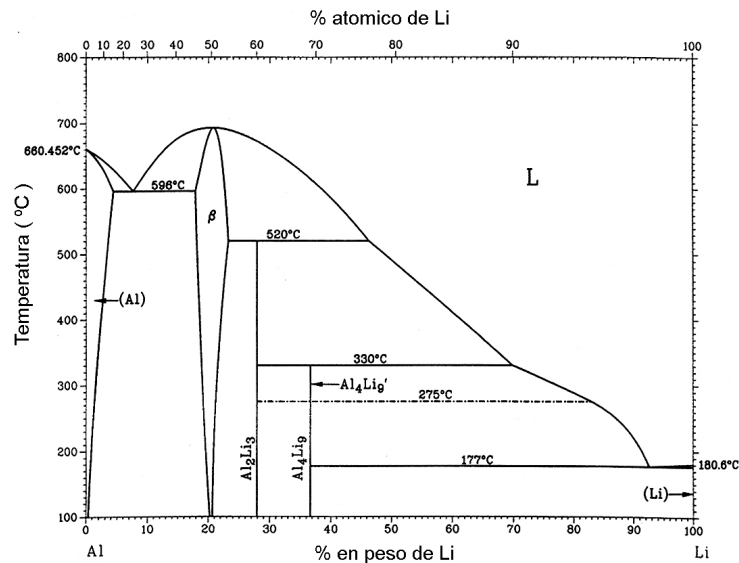


Figura 2.1: Diagrama de fases del sistema Al-Li.

El intermetálico AlLi o la fase de equilibrio AlLi presenta un tipo de estructura que corresponde al tipo NaTi. Dicha estructura presenta un grupo de espacio Fd3m cuyo parámetro de celda es  $a_{\delta} = 6.37 \text{ \AA} \pm 0.01$  [15]. La relación de orientaciones entre  $\alpha/\delta$  se ha determinado por difracción de rayos X, en estudios posteriores también se ha determinado con la ayuda de la difracción de electrones [16,17].

$$(100)\delta // (100)\alpha; (001)\delta // (111)\alpha (001)\delta // (112)Al \quad (2.1)$$

Estas se localizaron en el plano de hábito (111). Williams y Edington observaron posteriormente precipitados en los bordes de granos y en la matriz después de relativamente largos periodos de tratamiento térmico (tiempo). Estos precipitados se encuentran invariablemente rodeados de dislocaciones y una zona libre de precipitación de la fase  $\delta'$ . La naturaleza más estable de esta fase resulta en la disolución preferencial de la fase metaestable  $\delta'$ . El diagrama de fases metaestables  $\alpha - \delta'$  se calculó con el concepto de

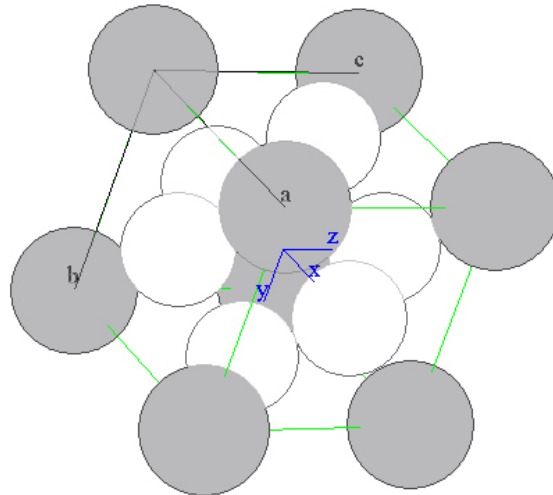


Figura 2.2: Estructura de la fase metaestable  $\delta'(Al_3Li)$ .

campo principal [18,19] y también por el método de variación de clusters [20]. Al inicio, el diagrama propuesto por D.B. Williams y Edington [21] ha sido una referencia obligada fig. 2.3. Los nuevos diagramas propuestos provienen de estudios que han evolucionado en precisión y complejidad pero el tratamiento mejor aceptado es el descrito por Khachatryan y colegas [18]. En este, la interacción par potencial de los átomos de soluto se supone es independiente de la temperatura y composición. Se asume además una aproximación de campo medio para calcular la entropía de la mezcla.

## 2.4. Precipitación de fases

Las reacciones de precipitación en las aleaciones binarias Al-Li con interés metalúrgico se encuentran confinadas en una región del diagrama de fases no mayor al 14 % atómico Li. En las aleaciones Al-Li, más allá de esta concentración la solubilidad total del litio no puede mantenerse en solución sólida.

## 2.5. Formación y crecimiento de fases

Las aleaciones Al-Li ricas en Al combinan una baja densidad, un módulo elevado y altas resistencias mecánicas. Esto deriva principalmente del hecho que las partículas de la

fase metaestable  $\delta'$  ( $Al_3Li$ ) sean esféricas, finamente dispersas y coherentes [30].

La diferencia en el parámetro de red entre la solución sólida y el precipitado es muy pequeña [22,28]. Esta pequeña diferencia (desajuste) resulta en una perfecta coherencia entre la matriz y el precipitado. Además, la energía libre específica superficial de la interfase  $\frac{\delta'}{\alpha}$  es pequeña del orden de  $10 \text{ mJ/m}^2$ . Esto asegura o justifica que los precipitados retengan su forma esférica sobre un rango extremo de cientos de nanómetros.

La fase metaestable  $\delta'$  ( $Al_3Li$ ) tiene una estructura de largo orden tipo l12. Dicha estructura se muestra en la fig. 2.2. En este sistema, la estructura l12 se encuentra embebida en una matriz F.C.C.

La experimentación realizada por Cesara y colegas mediante resistividad dinámica indican que una reacción homogénea ordenada precede la formación de partículas discretas. Sin embargo, la disputa entre la descomposición espinoidal [29], ordenamiento espinoidal, nucleación [30,32] y zonas GP como mecanismos precursores a la formación de la fase  $\delta'$  ( $Al_3Li$ ) son aún motivo de discusión.

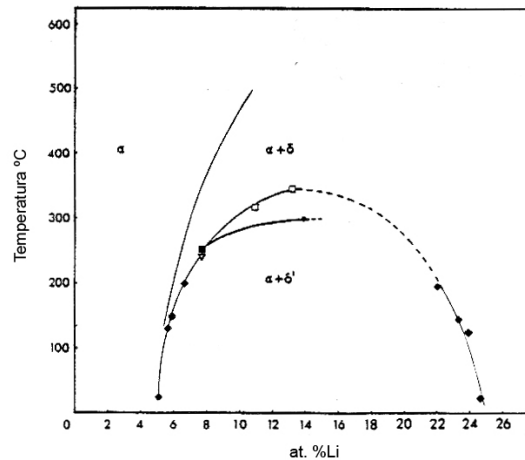
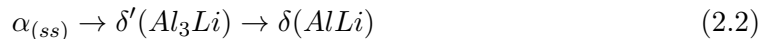


Figura 2.3: Diagrama de equilibrio entre las fases  $\delta$  y  $\delta'$ .

Se ha propuesto como mecanismo (totalmente comprobado y aceptado en las referencias bibliográficas) que la precipitación en las aleaciones binarias Al-Li siguen la siguiente ruta de transformación.



Lo anterior se sustenta también con el diagrama de equilibrio de estas fases, como se observó en la fig. 2.3. En general, la precipitación de la fase  $\delta'$  se ha observado homogénea, coherente y no influenciada a la proximidad de defectos cristalinos. Sin embargo, se observó que durante el enfriamiento rápido después del tratamiento de solución, los bordes de grano y las dislocaciones actúan como sumideros para excesos de vacancias tratando de relajarse [26]. En resumen podemos decir que un exceso de vacancias así como efectos capilares afectan la formación de la fase  $\delta'$  próxima o alejada de los defectos cristalinos como dislocaciones.

Por otra parte, [25] sugiere que durante el envejecimiento artificial, las partículas  $\delta'$  comienzan a crecer y van perdiendo coherencia en función del tiempo a partir de una cinética de maduramiento de Ostwald. La duda de cuál sea el precursor de la formación de la fase  $\delta'$  es complicada de resolver debido a la isotropía elástica de la red del aluminio. Esto excluye la formación de una modulación periódica en la composición en direcciones cristalográficas específicas, lo cual es característico de una descomposición espinoidal. Pero un trabajo realizado por Cocco y colegas [32] duda del estudio debido a los resultados que el obtiene replanteando así la duda.

## 2.6. Defectos y limitaciones en las aleaciones Al-Li

Todos los productos aleados de Al exhiben aparte de una textura aleatoria, un cierto grado de anisotropía. Las aleaciones Al-Li presentan la mayor anisotropía, esta diferencia radica principalmente en que existe un alto grado de combinaciones en las texturas cristalográficas y una interacción con los precipitados que se forman [12].

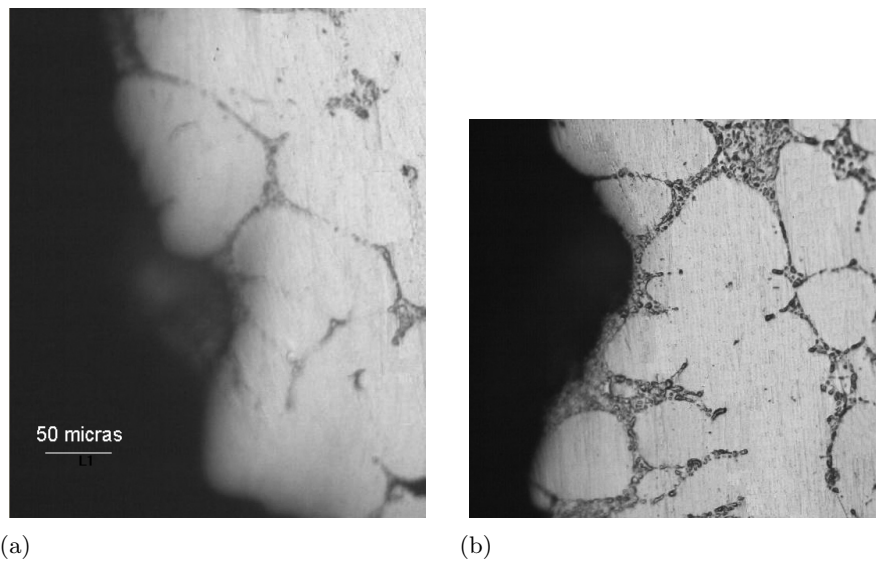


Figura 2.4: Fracturas a lo largo de los bordes de grano de una probeta de ensayo de impacto Charpy (a) 3 % en peso Li, (b) 5 % en peso Li

Las fracturas a lo largo de las fronteras de grano comúnmente se encuentran asociadas a los elementos traza como el Sc, S, Se, Sn, Sb, Te, Bi y Pb. Sin embargo, la mayor contaminación está dada por la fragilización con el hidrógeno atrapado, las impurezas como Fe, Si y metales alcalinos como Na y K.

El hidrógeno que pueda ser atrapado resulta de la reacción entre la fusión y la humedad del ambiente en la fundición. En las aleaciones Al-Li el contenido de hidrógeno resulta ser 10 veces más alto que en otras aleaciones de aluminio. La alta cantidad de hidrógeno en las aleaciones Al-Li se le adjudica a la alta solubilidad sólida del hidrógeno en la aleación Al-Li y a la formación de algunas fases ricas en hidrógeno durante la solidificación.



Se sabe también que las aleaciones Al-Li son susceptibles a la corrosión y el hidrógeno atrapado es mayormente responsable.

El Fe y el Si resultan en la formación de algunas partículas frágiles como  $\text{AlLiSi}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$ , causando una concentración de esfuerzos que se desarrolla normalmente entre los granos y los intermetálicos, fenómeno que puede generar discontinuidades o nucleación de cavidades. Los metales alcalinos reducen significativamente la ductilidad y la resistencia a la fractura y a la fatiga. El posible mecanismo es que éstas existen como partículas de forma lenticular en estado líquido conteniendo probablemente Cs y Pb. Estas presentan bajos puntos de fusión, se localizan en las fronteras de grano y actúan como concentración de esfuerzos o fisuras, las cuales deforman localmente las regiones de frontera de grano, promoviendo finalmente la fractura intergranular. Un ejemplo de estas aseveraciones se puede observar en la fig. 2.4, la cual muestra la fractura de una probeta de impacto fabricada de aleación Al-Li binaria sin tratamiento térmico.

### Resistencia mecánicas

Se ha observado que durante el envejecimiento se producen cambios microestructurales. La fase  $\delta'$  aparece y comienza a crecer provocando que la zona libre de precipitación aumente por disolución de la fase  $\delta'$  [25]. Esta disolución provoca la aparición de la fase  $\delta$ . La formación de esta fase ha provocado el desarrollo de una fase anódica según estudios realizados por P. Niskanen, T. H. Sanders Jr. [23].

Existen similitudes entre los datos electroquímicos para aleaciones 0.9 % en peso Li envejecidas y poco envejecidas de 2.85 % en donde se comprueba la afinidad de la fase AlLi a formar sitios anódicos y presentar bajas propiedades mecánicas. Dado que la fase  $\delta$  contiene más del doble de Li que la fase  $\delta'$  y dado que el litio posee una naturaleza químicamente activa,  $\delta$  debe ser la fase que es altamente susceptible a la corrosión. Además de éstas, las propiedades mecánicas presentes y no deseadas en general de una aleación binaria Al-Li son las siguientes:

- Baja ductilidad
- Baja resistencia a la fractura
- Alto grado de anisotropía.

Los elementos trazas e impurezas pueden concentrarse en los bordes de grano y en otras interfaces en las aleaciones policristalinas. A temperaturas típicas de solución ( $550^\circ\text{C}$ ), el litio se difunde aproximadamente 4 veces más rápido que el aluminio:  $D_{\text{Li}} = 6,4^{-9}(\text{cm}^2/\text{s})$   $D_{\text{Al}} = 1,6^{-9}(\text{cm}^2/\text{s})$ . Esto causa un flux significativo de vacancias en la superficie del metal vía el proceso de difusión de Kirkendall. La porosidad sustancial que se ha reportado en la superficie del metal, a causa de condensación de vacancias y efectos del hidrógeno se propone como el mecanismo posible de la formación de poros. El desarrollo de grietas por fatiga en los materiales metálicos es dependiente de la rapidez de enfriamiento de la aleación. Los precipitados se pueden formar durante el temple del tratamiento de solución en las fronteras de granos, subgranos y en la interfase partícula-matriz. Estas partículas no contribuyen al endurecimiento y pueden causar una reducción en las propiedades como la ductilidad y la fractura.

## 2.7. Procesos mecánicos en las aleaciones Al-Li

Se ha observado en la literatura que para los procesos mecánicos de las aleaciones Al-Li, la extrusión, la forja y el rolado se han utilizado para colapsar o desintegrar la estructura de colada e impartir ductilidad promoviendo la habilidad de deformación.

Particularmente, en un estudio para una aleación 2091 (2% en peso li) la extrusión de lingotes de colada en un rango de temperaturas entre (350-525°C), con relaciones de extrusión de 10:1 y 50:1 a una velocidad de extrusión de  $3 \text{ mms}^{-1}$  produce que la fracción de material recristalizado se incremente significativamente con la relación de extrusión y en menor medida con el incremento en la temperatura hasta 500°C.

Otra cantidad de estudios se han realizado variando las temperaturas, las relaciones de extrusión y la velocidad de extrusión obteniendo como resultado la siguiente conclusión:

- Para una aleación 2.5 % en peso, la profundidad de la superficie recristalizada se incrementa con la relación de extrusión, la temperatura de extrusión y la velocidad de extrusión.

Se sabe también que la anisotropía en una placa en condición no recristalizada de aleación Al-Li está atribuida a la fracción volumétrica alta del componente de textura Brass. Sobre el grosor o espesor de una placa los componentes de textura, Brass, Cu y S varían similarmente al esfuerzo de cedencia, alcanzando el máximo en el centro de la placa.

En el caso de una aleación recristalizada, los componentes de textura Latón, Cu, S tienden a disminuir y los componentes Goss y Cubo tienden a contrarrestar la textura que surge de la deformación en caliente [24].

## Capítulo 3

# Técnicas de caracterización

*En este capítulo se presenta la metodología experimental utilizada en la caracterización de las aleaciones Al-Li. Inicialmente y de una manera breve se presentan las técnicas de caracterización y la razón de su elección. Al final de cada una de las técnicas se presenta la preparación de muestras y las condiciones de trabajo.*

### 3.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se utiliza para la identificación de fases cristalinas que están presentes en una zona extensa del material. Esta puede verificar la presencia o ausencia de impurezas que se generaron durante el proceso de fabricación de un material. Mediante esta técnica se obtienen difractogramas en los que se pueden observar ciertos corrimientos en los picos difractados, así como posibles variaciones en anchos de picos debido a la precipitación de fases y a los efectos de la deformación.

La difracción es un fenómeno que ocurre cuando algunas ondas inciden sobre una estructura con simetría y en dicha estructura, la geometría se repite con una distancia igual a la de la longitud de onda. Los rayos X utilizados para la difracción de materiales son radiaciones electromagnéticas cuya longitud de onda están en un rango de 0.5 a 2.5 Å, siendo esta magnitud del orden del espacio interatómico en gran parte de los materiales policristalinos.

La difracción de rayos X, por el método de polvos, es una técnica que permite identificar fases cristalinas con base en la identificación de picos que satisfacen la llamada ley de Bragg. Una manera sencilla de entender la difracción de rayos X es la siguiente, si se envían rayos X con una longitud de onda dada (1.5406 Å para el cátodo de Cobre) hacia un material colocado de manera tal como se muestra en la fig. 3.1, en la que se coloca un detector en ángulo igual al ángulo de incidencia, entonces se producirá el efecto de difracción cada vez que se cumpla la ley de Bragg. En un experimento de difracción, cuando ciertas condiciones geométricas se cumplen entre el cristal y los rayos X, se produce una dispersión entre sí generando una interferencia constructiva, mediante la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2dsen\theta \tag{3.1}$$

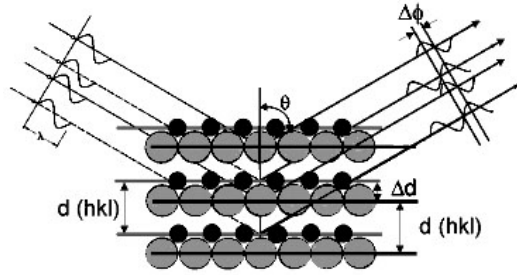


Figura 3.1: Descripción de la ley de Bragg con dos átomos diferentes

Donde  $d$  representa la distancia interplanar,  $\theta$  el ángulo de difracción,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X,  $n$  el orden de difracción. El difractómetro utilizado en este trabajo fue un Bruker AXS D8 Advance equipado con monocromador de grafito y con radiación  $K\alpha$  de cobre. Las condiciones de operación fueron las siguientes: Voltaje de 35 kV y corriente de 30 mA, tamaño de paso  $0.02^\circ$  y 9 segundos entre cada paso. Los datos que se obtuvieron se trataron y analizaron con el programa Diffrac Plus versión 2000. Posteriormente los datos en formato ASCII fueron procesados con el programa Origin Pro 7.0.

### Preparación de muestras para DRX

La preparación de muestras para la difracción de rayos X consiste en un desbaste y un pulido de la superficie de la muestra hasta un pulido a espejo. El tamaño de la muestra preparada fue de  $1\text{ cm}^2$  a  $4\text{ cm}^2$ , dependiendo el proceso de fabricación. El desbaste se efectuó con papel abrasivo de SiC con la siguiente secuencia: 240, 320, 400, 600, 1000, 1200 y 1500. Posteriormente se llevó a cabo un pulido con gel de silica de  $0.3\ \mu\text{m}$ .

## 3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Es un análisis no destructivo, el MEB es un microscopio que utiliza electrones para formar la imagen. Un microscopio electrónico usa un emisor similar a un bulbo para producir electrones, el cual es llamado filamento. Este es una pieza de alambre fabricada generalmente de tungsteno o hexaboruro de lantano, siendo más común el primero.

El cañón de electrones produce un haz con una energía de hasta 40 KeV, el cual se condensa por distintas lentes electromagnéticas llegando a obtener un haz aproximadamente de 2 nm de diámetro sobre la muestra. Posteriormente el haz es barrido por medio de unas bobinas, mientras que un detector capta la radiación emitida por la interacción entre el haz y la muestra. Además del detector de electrones secundarios (ES), el MEB está equipado con un detector de electrones retrodispersados o QSBE. Los detectores de electrones retrodispersados complementan al detector de electrones secundarios y proporcionan información no disponible en la señal de electrones secundarios. La imagen observada en el MEB resulta de una variación de contrastes, AS/S a medida que se mueven los haces de un punto de la superficie a otro. Estas variaciones se dan por dos mecanismos físicos:

- Contraste de emisión, debido a que el número de electrones emitidos varía.

- Contraste de colector debido a que el número de electrones que capta el detector varía.

Electrones secundarios.- Este tipo de electrones es la señal utilizada para generar imágenes de alta resolución en el SEM. Estos electrones pueden ser generados por el haz primario de electrones o algún electrón dispersado que pasa cerca de la superficie.

El microscopio utilizado en este estudio fue un Cambridge Leica Stereoscan 440 con detectores QBSD y voltaje de aceleración de 20.00 kV.

Utilidad de esta técnica.- Se logran aumentos hasta 20,000 X con buenos resultados, se obtienen imágenes que muestran la topografía de la zona enfocada, se obtienen imágenes que muestran el contraste entre zonas que poseen elementos químicos distintos, se realizan análisis elementales en puntos de interés. El MEB es también un instrumento fundamental para el estudio de la morfología superficial y microestructural de los materiales. También puede ser complementado con algunas técnicas de análisis químico elemental mediante la técnica de análisis de dispersión de energía de rayos X (EDS).

En el caso del estudio de las aleaciones Al-Li, mediante el simple cambio de contraste se denotan diferencias en el número atómico Z, pero no se identifican a través de esto a las fases involucradas en un rango de 1 a 5 % en peso de Li. Conociendo además las características de segregación y morfología mencionadas en el capítulo 2, se pueden hacer entonces ciertas aserciones.

### Preparación de muestras para MEB

Se preparan de la misma manera que para DRX, sólo que para este estudio se utilizó el alcohol isopropílico sustituyendo al agua para evitar la oxidación. El ataque químico utilizado para revelar la microestructura fue un reactivo de Keller (1 ml HF, 1.5 ml HCl, 2.5 ml  $HNO_3$ , 95 ml  $H_2O$ ). El tiempo en contacto de la muestra con el reactivo fue de 15 y 20 segundos de permanencia.

### 3.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Mediante el microscopio electrónico de transmisión se observaron muestras de material en forma de discos. Los discos presentaban zonas observables con un espesor inferior a 200 Å. Dichas zonas contienen características microestructurales como la estructura cristalina, defectos puntuales y evidencias del historial termomecánico. Se obtuvieron imágenes y patrones de difracción por área selecta (SAD) los cuales se analizaron bajo técnicas básicas del microscopio como son imágenes de campo claro y campo oscuro.

En el MET, la imagen del espécimen se forma por un haz de electrones paralelo que es transmitido directamente a través de la muestra. Los electrones son un tipo de radiación ionizada, dicho término es el adecuado para la radiación que es capaz de remover uno de los enlaces en las capas internas de electrones que son atraídos por los núcleos.

Un haz de electrones típico en el MET es de aproximadamente 0.1-1.0  $\mu A$ , lo cual corresponde aproximadamente a 1012 electrones pasando a través del espécimen plano. Imágenes de campo claro y campo oscuro. Son dos técnicas básicas de operación del MET. El proceso normal para formar una imagen en el MET, es insertar la apertura objetiva

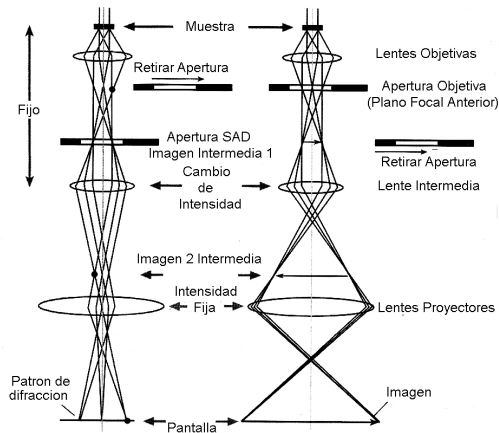


Figura 3.2: Dos operaciones básicas del MET: Proyección del patrón de difracción en la pantalla de visión y proyección de la imagen en la pantalla

alrededor del haz incidente en el plano focal anterior del lente objetivo y proyectar la imagen del espécimen formada por el lente en la pantalla de observación, fig. 3.2. Este proceso excluye casi todos sí no todos los haces difractados que interfieren en el plano de imagen pero en las áreas con mayor difracción se observan zonas más oscuras. En particular, las zonas donde no se tiene espécimen para difractar se ven más claras. De esta observación proviene el nombre de imagen de campo claro.

La técnica de la imagen de campo oscuro puede ser utilizada para determinar o identificar cual punto es originado por que fase, esto considerando que un patrón de difracción consiste en la superposición de patrones de más de una fase. La técnica consiste en dejar pasar un solo haz difractado a través de la apertura objetiva, de tal forma que las áreas iluminadas provengan de la fase responsable por ese mismo punto.

### Preparación de muestras para MET

Normalmente, las dimensiones del disco deben de ser de 3 mm de diámetro. La preparación del espécimen se puede realizar en dos etapas: el desbaste inicial que sirve para obtener un espesor entre 100  $\mu$ m y 200  $\mu$ m y el corte de un disco de 3 mm de diámetro de la muestra. La siguiente etapa es atacarlo con un jet electrolítico para horadar el centro de la muestra. Normalmente se hace pensando en poder observar defectos de estructura o la densidad de defectos en los materiales procesados.

El electropulido puede utilizarse sólo en muestras eléctricamente conductoras tales como metales y aleaciones. El método es relativamente rápido y sin daños mecánicos en la muestra. Algunas veces, la química superficial de la muestra puede cambiar. La premisa básica es que hay un cierto voltaje al cual la corriente producida o debida a la disolución anódica de la muestra crea una superficie pulida en vez de atacarla o corroerla.

### 3.4. Medición de microdureza Vickers

En la prueba de dureza con microindentación se utiliza un indentador de diamante con geometría específica, generalmente piramidal. Dicho indentador se imprime sobre la superficie del espécimen de prueba utilizando una fuerza aplicada. La fuerza aplicada es comúnmente llamada carga o carga de prueba y debe ser conocida. Las cargas para la microindentación van desde 1 a 1000 gf (gramos fuerza) o de 200 a 300 gf que es el rango de cargas bajas para otras disciplinas científicas. El valor de la medición está basado en la medida de la indentación formada en la superficie del espécimen de prueba. Se asume que no hay recuperación en el material después de aplicar la carga y retirar el indentador, sin embargo, esto no siempre sucede. Para la prueba Vickers se miden ambas diagonales y el valor promedio se utiliza para registrar la dureza Vickers. El valor de dureza se obtiene de la razón de la carga aplicada y el área de la indentación resultando en unidades de dureza  $kgf/mm^2$ . En esta prueba la carga se aplica suavemente sobre la superficie sin impactarla y se mantiene en contacto sobre la superficie de 10 a 15 segundos.

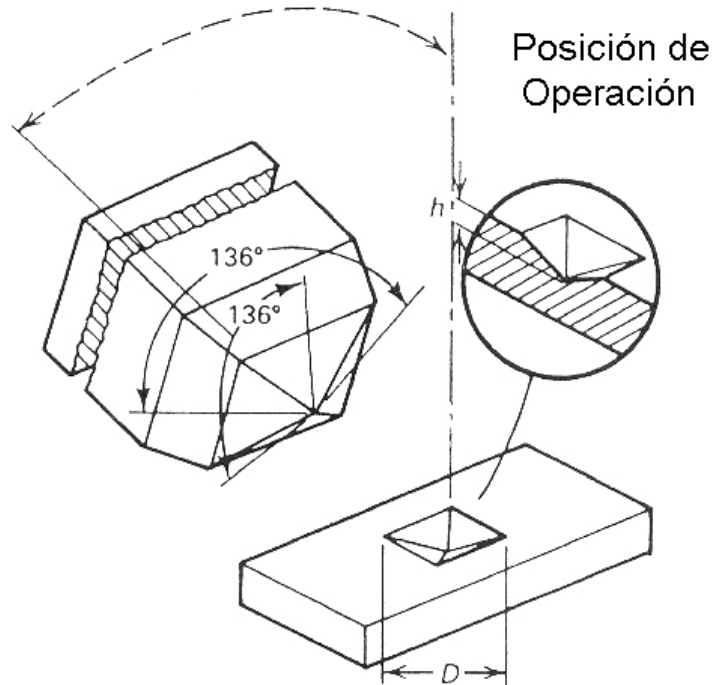


Figura 3.3: Descripción esquemática de la prueba de microdureza

La dureza está calculada de acuerdo a la expresión

$$HV = 2000P \operatorname{sen} \frac{(\alpha)}{2} \frac{1}{(d^2)} \quad (3.2)$$

Lo que se puede reescribir de la siguiente manera:

$$HV = 1854.4 \frac{P}{d^2} \quad (3.3)$$

En las ecuaciones,  $d$  es la diagonal promedio en micrómetros,  $P$  es la carga aplicada en gf y  $\alpha$  es el ángulo formado por las caras opuestas de la pirámide ( $136^\circ$ ). Existen equipos modernos que calculan los resultados y muestran los valores de dureza, ingresando la toma de lectura de las diagonales.

Los registros deben realizarse en un lugar sin vibraciones, el indentador debe incidir perpendicularmente al espécimen de prueba y la distancia de indentación entre medidas debe ser de al menos  $2.5 d$ . La preparación del espécimen es más crítica a medida que las cargas de prueba son más bajas. En el caso de cargas de 300 g a 1000 g la preparación de muestras no debe ser tan cuidadosa. Es necesario lijar y pulir hasta 6, 3, o  $1 \mu$  en alumina, diamante o gel de silica. El espécimen o muestra no debe presentar defectos de ningún tipo, debe ser una muestra totalmente libre de texturas.

En este trabajo la medición de microdurezas se realiza usando un indentador piramidal utilizados en varios medidores de microdureza, fig 3.3. Dichos equipos cuentan con cargas bajas de 10,25 o 50 gramos . Las cargas bajas sirven para asegurarse de que no exista relevación o relajación de esfuerzos cerca de las bordes del espécimen. Dicho de otra manera se indenta con cargas bajas y en el centro de las muestras para evitar que existan deformaciones, las cuales sobrepasen la oposición de los extremos de la cinta. Al sobrepasar dicho esfuerzo las mediciones ya no son representativas del material en cuestión.



## Capítulo 4

# Fabricación de las aleaciones

*En este capítulo se presentan los procesos de fabricación de aleaciones y los conceptos básicos del proceso de solidificación rápida. Así mismo, se presentan las bases para la operación de los procesos de solidificación rápida por colisión y rotación de una rueda de cobre y los rodillos gemelos (melt spinning y twin roll casting).*

### 4.1. Fabricación de la aleación Al-Li

Las aleaciones que se fabricaron en este estudio fueron las siguientes. Al-3 % en peso Li y Al-5 % en peso Li. La aleación se preparó a partir de elementos de alta pureza, aluminio 99.99 % (aluminum shot 5-15 mm Sigma Aldrich.), Li 99.8 % (lithium rod, Strem Chemicals). Se fundieron ambos materiales en un horno de inducción 40 KVA Leybold Heraeus con una atmósfera controlada de Argón 99.999 % (Infra). El horno de inducción se adaptó para poder colar dentro del mismo horno sobre una lingotera metálica. La adaptación requirió de una lingotera de acero inoxidable con medidas adecuadas de 120 \* 60 \* 90 [cm<sup>3</sup>], un crisol cilíndrico de grafito con diámetro de 96 mm y 168 mm de altura. La lingotera metálica se colocó al nivel de vaciado del crisol. Los elementos de la aleación se colocaron en el crisol procurando tener una distribución homogénea del litio en el aluminio, para lograrlo se colocó una barra de litio que se cubrió con unos gramos de aluminio a su alrededor y así sucesivamente hasta completar la carga.

#### 4.1.1. Proceso de fundición

Como se describió en el capítulo 2 haciendo referencia de los problemas de oxidación en las aleaciones Al-Li, es indispensable cuidar la atmósfera durante el proceso de fundición, por lo cual dicho proceso se llevó a cabo en dos fases. En la primera fase, se realizó una extracción de aire durante 10 minutos y un purgado de 5 minutos inyectando gas argón de alta pureza 99.999 %. En la siguiente fase se extrajeron los residuos de aire y gas de la primera fase y se alimentó un flujo continuo de argón con una presión de 2 psi durante 15 minutos, asegurando así una atmósfera de argón controlada para el proceso.

El horno de inducción se pone en marcha y cuando se observa a la aleación totalmente fundida, en este momento se agita al crisol mediante una manivela externa para asegurar una mejor distribución del litio en la aleación.

La colada tiene lugar sobre una lingotera metálica de acero inoxidable, la cual al estar al lado del material fundido presentará menor gradiente de temperatura y menor choque térmico al vaciar así como evitar derrames. Se realiza una última purga con gas Argón para eliminar los gases resultantes de la colada.

Los lingotes obtenidos con dimensiones aproximadas de 120 \* 60\* 90 mm fueron careados. Se removió una capa de 1.0 cm a cada una de las 6 caras del lingote a través de un maquinado o careado. Lo anterior con el fin de eliminar capas de óxidos y aunque no hubo defectos considerables de superficie en el lingote, se hizo también con el propósito de dejarla lo más homogénea posible para los siguientes procesos mecánicos. La preparación de la superficie se concretó en un desbaste superficial empleando papel de SiC de tamaño de partícula 240, 360, 400, 600, 1000, 1200, 1500 y 2000. Posteriormente un pulido con gel de sílica de tamaño de partícula 0.3  $\mu\text{m}$  hasta obtener una superficie a espejo.

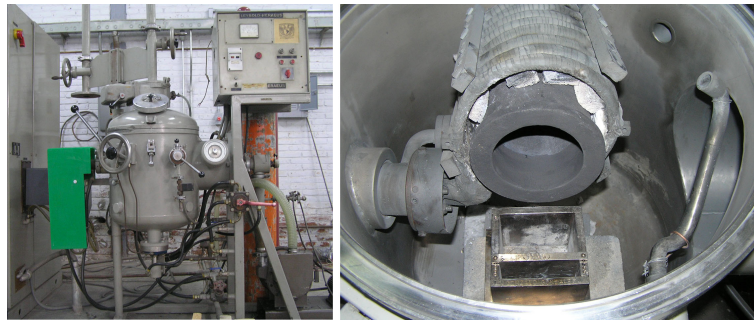


Figura 4.1: Horno de inducción e interior acondicionado con atmósfera controlada

#### 4.1.2. Composición química

La composición química se determinó a partir de análisis químicos por vía húmeda. En dicho análisis, se prepararon 10 gramos de viruta de la aleación y se disolvieron en una solución para analizarse mediante Emisión atómica con plasma. Se determinó la composición de 3.02 y 5.09 % en peso Li.

## 4.2. Proceso termomecánico

### 4.2.1. Homogeneización

El proceso de homogeneización que se le dio al lingote careado se llevó en dos etapas en un baño de sales bajo atmósfera libre de oxígeno. Las dos etapas fueron seguidas una tras otra. En la primera etapa se llevó al lingote a 510 ° C durante 8 horas. En la segunda etapa se incrementa la temperatura a 538 ° C durante 24 horas. Al término del proceso, el lingote se retiró y se dejó enfriar a temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno.

### 4.2.2. Proceso de laminación

Una vez homogeneizada la pieza se introdujo en una mufla a 400° C, se le mantuvo ahí durante 30 minutos para no tener gradiente de temperaturas dentro de la pieza.

La velocidad de laminación se produce a 10 m/s en un rodillo de diámetro 5 pulgadas. El primer proceso de laminación se dió en 5 pasos como se muestra en la tabla 2.1. La muestra se retira del horno a 400 ° C, se coloca sobre los rodillos de laminación y se le aplica una deformación de 37 %. Acto seguido otra deformación de 37 %, a una temperatura menor de 400°C en la superficie de la lámina. La lámina se vuelve a introducir en la mufla a 400 ° C, en donde se espera vuelva a alcanzar la temperatura requerida del proceso 400°C. Al paso de 15 minutos, la pieza se retira de la mufla y luego se realiza otra laminación con una deformación de 21 %. El proceso continúa como se presenta en la tabla con dos deformaciones del 14 %. Posterior a las 2 deformaciones de 14 %, se tiene un proceso de recristalización (ver ref.[12]) a 540 ° C por 4 hrs y enfriado lento. Después de la recristalización de la placa con espesor de 0.42 centímetros, la placa se vuelve a pasar a 400 grados centígrados a una deformación de 61 %, seguida de una a 33 % y finalmente la lámina se coloca en la mufla nuevamente a 400°C y se hace pasar por última vez a una deformación de 23 %.



Figura 4.2: Equipo de laminación del IIM-UNAM

Velocidad (mpm)	Espesor inicial (cm)	Temperatura de laminación (°C)	Espesor final (cm)
10	1.24	400	1.06
10	1.06	-	0.88
10	0.88	400	0.77
10	0.77	-	0.60
10	0.60	400	0.42
10	0.42	400	0.26
10	0.26	-	0.17
10	0.17	400	0.10

Tabla 4.1: Proceso y parámetros de laminación

### 4.3. Proceso de solidificación rápida por colisión y rotación con un disco de cobre

Este proceso es una de las técnicas más utilizadas en solidificación rápida de aleaciones de aluminio debido a los incrementos que se obtienen en las propiedades mecánicas del material tales como resistencia, ductilidad y resistencia a la corrosión [14]. Esta técnica permite una mayor diferencia en extracción de calor cuando se compara con otras técnicas como la colada clásica. El proceso de solidificación por colisión y rotación hace posible la producción de cintas largas y delgadas, las cuales bajo condiciones favorables de proceso pueden enfriarse a velocidades de  $10^6$  y  $10^8 \text{ K s}^{-1}$  [14].

Algunos aspectos característicos presentes en el proceso de solidificación por colisión y rotación son los siguientes:

- Extensión de la solubilidad sólida de los elementos aleantes en  $\alpha$  de aluminio.
- Refinamiento de la microestructura e incremento en la homogeneidad de la aleación.
- Presencia de micro ó (*nano*) estructuras cristalinas.

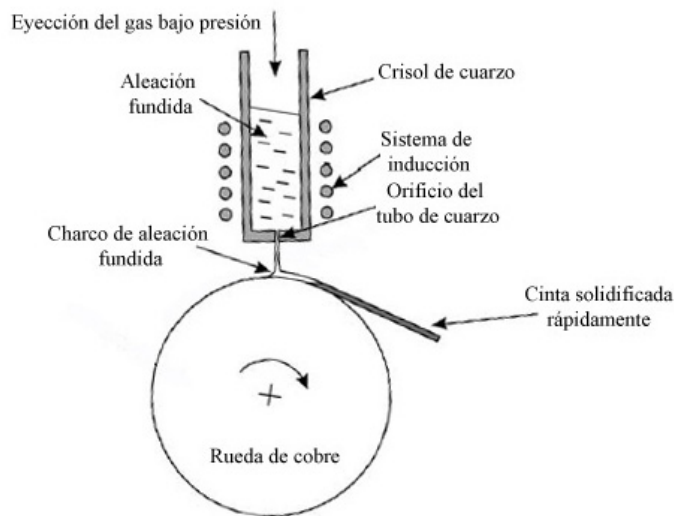


Figura 4.3: Representación esquemática del proceso Melt Spinning

Algunas de las variables presentes de este proceso de solidificación son las siguientes:

#### 4.3.1. Atmósfera de la cámara

De manera general la colada puede llevarse a cabo en vacío, aire, gas inerte o gas reactivo, dependiendo de las propiedades químicas y físicas de la aleación. Las aleaciones susceptibles a la oxidación se pueden eyectar en vacío o gas inerte. La atmósfera de la cámara puede alterar la composición de una fase, formar impurezas o alterar la rapidez de enfriamiento de la aleación [14]. La atmósfera de la cámara influye en la calidad de la

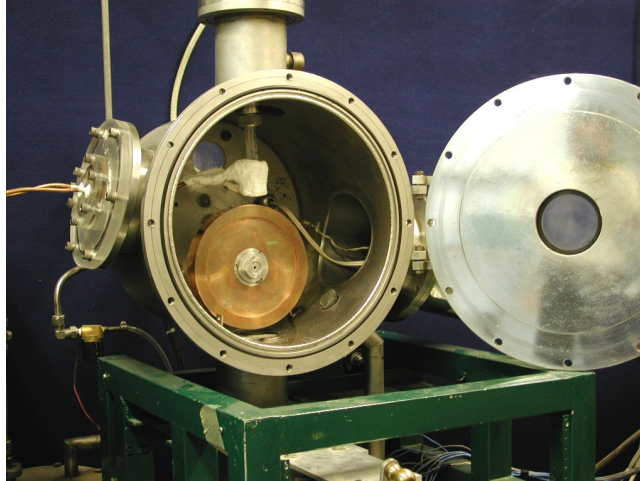


Figura 4.4: Equipo de solidificación rápida en el IIM UNAM.

cinta con respecto a la uniformidad de la superficie y en la definición de los bordes. El gas que se utilizó en este estudio fue el Argón debido a su alta pureza y a la baja reactividad con el sistema Al-Li.

#### 4.3.2. Crisol

La selección del crisol se basa en la compatibilidad química con el metal, la resistencia a la temperatura, resistencia al choque térmico, baja conductividad térmica y baja porosidad (permeabilidad del gas). Los crisoles de cuarzo son adecuados para temperaturas menores a  $1400^{\circ}\text{C}$  y son resistentes al choque térmico. La mayor desventaja son las limitaciones de temperatura y posible reactividad con el metal líquido. En el caso de las aleaciones Al-Li, la reactividad es alta aún con protección de nitruro de boro. La vida útil de un crisol para las aleaciones Al-Li es de 2 coladas como máximo. El crisol utilizado en el estudio fue un crisol de cuarzo, al cual se le aplicó un recubrimiento de nitruro de boro para disminuir la reactividad de la aleación con el crisol.

#### 4.3.3. Presión de inyección

La inyección del líquido desde el crisol se da debido a la presurización del gas. De manera general, se usa un gas inerte y éste debe ser compatible con la aleación. Las presiones de inyección de 5 a 70 kPa se han usado dependiendo de la velocidad de inyección deseada. El uso de altas presiones de inyección resulta en una mejora de la mojabilidad y por lo tanto en un mejor contacto térmico entre el metal líquido y el substrato rotatorio.

#### 4.3.4. Velocidad del disco

Por lo general, el incremento de la velocidad del disco resulta en cintas más delgadas. Para una aleación de  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  colada en un disco de cobre de 220 mm de diámetro

rotando a una velocidad de 9 y  $30.5 \frac{m}{s}$  produce cintas de 92 y 18  $\mu\text{m}$  de espesor respectivamente [13].

El incremento en la rapidez de enfriamiento se consigue al incrementar la velocidad del disco de cobre esto a su vez disminuye el espesor de la cinta y se incrementa la dureza. Lo ultimo se debe principalmente a la disminución del tamaño de grano y al aumento de la solubilidad de solutos. Las velocidades empleadas en el estudio fueron de 1800,2200 y 2500 rotaciones por minuto.

#### 4.4. Rodillos doble gemelo

Los rodillos doble gemelo han sido utilizados desde hace al menos 50 años en la industria del aluminio. En este proceso el metal líquido se inyecta entre los rodillos girando, en donde solidifican sobre la superficie y se les proporciona una deformación en caliente, antes de salir como cintas sólidas. Normalmente presentan rangos de enfriamiento pequeños aunque no se comparan con los que se obtienen con la rueda de cobre. Este proceso ha probado ser una tecnología para la preparación de hojas o láminas de aluminio directamente de fusión. Los anchos de las cintas fabricadas con el proceso varían pero se encuentran en el orden de 5 a 12 mm de ancho. El espesor varía también entre 0.3 a 0.5 mm. Existen sistemas

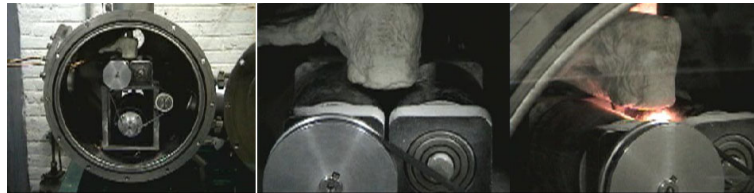


Figura 4.5: Rodillos gemelos equipo de solidificación rápida del IIM UNAM.

de colada horizontal y vertical. En nuestro estudio se utilizó un sistema vertical como se muestra en la fig. 4.5. Dicho equipo se construyó en el departamento de reología del IIM para un estudio en las aleaciones de memoria de forma. La producción de cintas en un proceso bien controlado, suele ser de buena calidad, sin embargo, controlar bien el proceso es muy complicado más aún que la rueda de cobre. La cantidad de material que puede procesarse es baja y es muy difícil obtener dos laminas iguales con las mismas condiciones con el equipo empleado en este estudio.

##### 4.4.1. Parámetros de la técnica

En los parámetros de la técnica se encuentra la velocidad de los rodillos, el material del que están hechos los rodillos, el tamaño de los rodillos, el espacio entre los rodillos, la altura en la colocación de los rodillos, el enfriamiento en los rodillos, la inyección del material tanto en presión y distancia de inyección.

Para este estudio, la presión de inyección fue de 2.0 psi, la velocidad de los rodillos de 2000 rpm y la distancia entre rodillos de 1.5 mm.

## 4.5. Fabricación de cintas con rueda metálica de cobre

### 4.5.1. Procedimiento de fabricación de las cintas

El material utilizado en esta investigación fue la aleación binaria Al-Li: Al-3 % en peso y Al-5 % en peso ajustando esta última con Al 99.99 % de pureza, para disminuir la composición de otras aleaciones. Se fabricaron las cintas a partir de los lingotes tratados en el proceso de solución. Se seccionó al lingote en especímenes pequeños de aproximadamente 3 gramos de peso. Se cargaron los 3 gramos exactos en un crisol de cuarzo. El crisol de cuarzo se colocó dentro de la bobina de inducción como se muestra en la fig 4.3. Se realizó un vacío de aproximadamente 15 minutos dentro de la cámara hasta obtener un valor de  $10E^{-1}$ . Se purgó después aproximadamente 10 minutos con gas argón de 99.999 % de pureza. Se continuó con el vacío hasta alcanzar  $10E^{-3}$ , en este momento se integró la difusora para obtener un vacío de  $10E^{-4}$ . Posteriormente se puso en funcionamiento al horno de inducción, se encendió el mecanismo de la rueda de cobre a una velocidad específica de 18, 20, 22 y 35 m/s hasta elegir las velocidades óptimas del proceso. Se fijó la presión de inyección de la aleación y se realizaron pruebas entre 2.5 y 3.0 psi (20.6 kPa) con cada una de las velocidades. la distancia óptima entre la rueda y el tubo de cuarzo es de 0.8 y 1.2 cms. El orificio óptimo del tubo de cuarzo es de entre 0.8 y 1.0 mm, estos valores se reportaron en trabajos previos del instituto y tuvieron buen desempeño con el sistema Al-Li.

Tratamientos térmicos. Se realizaron tratamientos térmicos a 200° C a diferentes tiempos. Las cintas se colocaron en un baño de sales en donde se hizo un barrido sobre tiempos muy cortos hasta alcanzar las 24 h.

## 4.6. Fabricación de cintas composites

Las cintas composites fueron fabricadas por la técnica de rodillos doble gemelo. Con esta técnica se adhirieron partículas de  $B_4C$  y SiC. El tamaño de las partículas utilizadas fue de 40 y 60  $\mu\text{m}$ , estas se incorporaron por medio de un adhesivo que no tuviera residuos, ya que dicho residuo podría contaminar la muestra. Al mismo tiempo, el adhesivo debía tener un solvente que se evaporara debido a la alta temperatura del proceso.

Se utilizó la misma metodología para la operación del Melt Spinning, se cargaron 4 gr de aleación, se fundió el material y posteriormente se inyectó a una presión de 2.5 psi sobre los rodillos cubiertos con partículas. Se obtuvieron cintas con partículas adheridas de SiC y  $B_4C$ , las cuales fueron sometidas posteriormente a pruebas de desgaste.

# Capítulo 5

## Resultados

*En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de las aleaciones Al-Li fabricadas por fundición y por solidificación rápida. Se presentan también los resultados según la secuencia descrita en los objetivos en donde se busca el incremento de las propiedades mecánicas de la aleación Al-Li a través de:*

- La precipitación controlada de fases intermetálicas y cambio en la microestructura por procesos de solidificación.
- La incorporación de partículas (SiC,  $B_4C$ ) para fabricar cintas composite Al-Li

### 5.1. Caracterización del material fabricado por fundición

#### 5.1.1. Material de fundición caracterizado mediante rayos X

En esta sección se muestran los patrones de difracción que se obtienen para muestras analizadas después de la fundición. Las muestras se presentan con composición nominal de 3 y 5 % en peso Li. Se puede observar de la fig. 5.1 que para la composición de 3 % en peso Li los picos de Al son los que principalmente se observan y que los picos de la fase metaestable no se encuentran a excepción del que difracta en  $(110)_{Al_3Li}$  a  $22.1^\circ 2\theta$ . Se puede observar claramente que no hay presencia de la fase de equilibrio  $AlLi$ . Los picos de mayor intensidad se encuentran en  $44.8^\circ 2\theta$ , que corresponden a la difracción de los planos  $(200)_{Al}$  y  $(200)_{Al_3Li}$ . Los siguientes picos que presentan mayor intensidad son los que difractan a  $65.2^\circ 2\theta$  para los planos  $(220)_{Al}, (220)_{Al_3Li}$ . Para la composición de 5 % en peso Li es más notable que el patrón de difracción ya no es en su mayoría perteneciente a la matriz y que se encuentran presentes nuevas fases. El pico de mayor intensidad sigue siendo el de  $44.8^\circ 2\theta$  correspondiente a los planos  $(200)_{Al}$  y  $(200)_{Al_3Li}$ . Sin embargo el cambio más notorio es la aparición de la nueva fase de equilibrio  $AlLi$  que difracta a  $24.17^\circ$  y  $40.0^\circ 2\theta$  para los planos  $(111)_{AlLi}$  y  $(220)_{AlLi}$  respectivamente. Al mismo tiempo podemos constatar la presencia mucho más clara de la fase metaestable  $Al_3Li$  que en su mayoría los planos principales difractan fig. 5.1.

Los planos indexados correspondientes a las reflexiones en  $2\theta$  de acuerdo a la ley de Bragg se hicieron en base a las fichas JCPDS 04-0787 para el aluminio y 65-3017 para  $AlLi$ . Referente a la fase metaestable  $\delta'$  ( $Al_3Li$ ), su indexación fue hecha en base a estudios



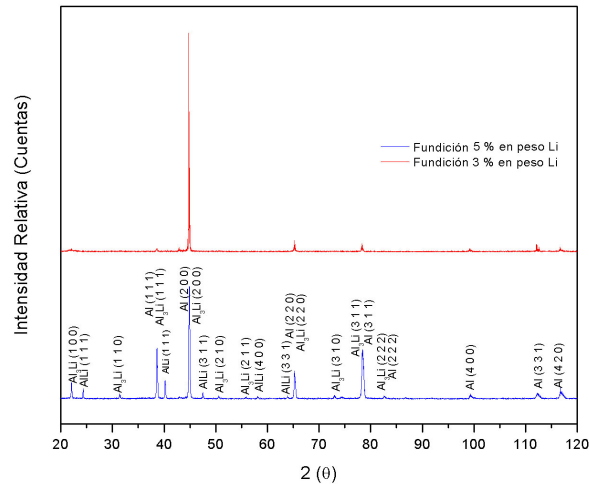


Figura 5.1: Difractograma de rayos X para muestras de fundición 3 y 5 % en peso Li.

realizados previamente por J. I. Pérez Landazabal y J. San Juan [6]. Se debe notar que los picos que difractan con mas intensidad de la fase metaestable  $Al_3Li$  difractan en los mismos ángulos que la fase  $\alpha$  (Al).

### 5.1.2. Microscopía óptica de muestras de fundición

La microestructura observada en las muestras de fundición varían según la posición dentro de la lingotera metálica. Se presentan de tipo celular y granos dendríticos columnares. En la fig. 5.2 se observa un corte transversal de la muestra con estructura celular y a su costado derecho una muestra con un corte longitudinal en donde se observan estructuras dendrítico columnares. Se observan también segregaciones en los bordes de grano así como algunos precipitados aislados entre los granos y la matriz.

### 5.1.3. Microscopía electrónica de barrido de muestras de fundición

La fig.5.3 muestra los contrastes entre las fases presentes. Se observan una fase clara y una fase oscura. La fase oscura obedece a la precipitación heterogénea de la fase de equilibrio  $\delta$ . Por su parte la fase clara que se observa en todo el grano representa a la matriz de aluminio y la fase gris muy clara se cree una zona de precipitación de la fase  $Al_3Li$ . La fig. 5.3 muestra una imagen similar en donde la composición es ahora de 5 % en peso Li, se observa una mayor cantidad de segregación y la mayor cantidad de partículas en los bordes de grano y entre los granos.

## 5.2 Caracterización de cintas fabricadas por solidificación rápida

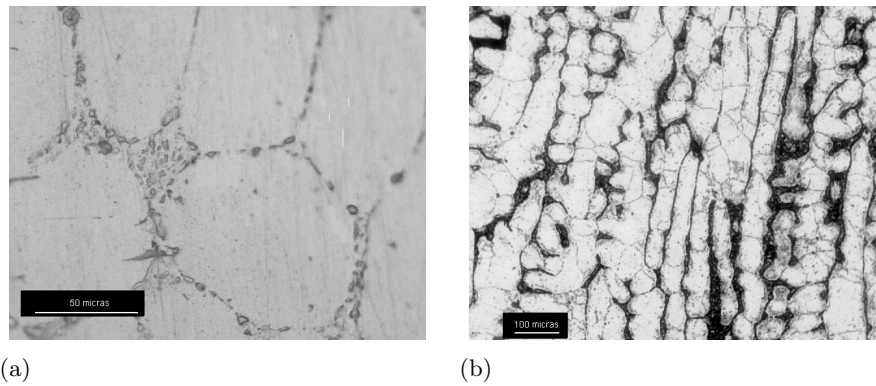


Figura 5.2: Micrografía de la muestra 5 % en peso Li Mag. 50 X y 10 X respectivamente (a) corte transversal (b) corte longitudinal

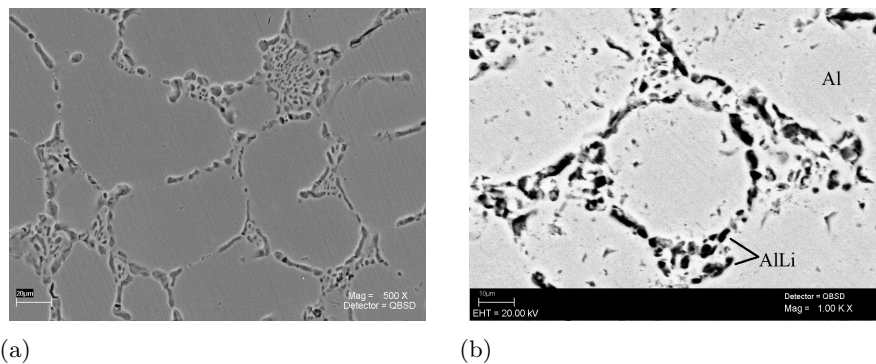


Figura 5.3: Micrografía de las muestras (a) 3 % en peso Li Mag. 500X. (b) 5 % en peso Li Mag. 1000X.

## 5.2. Caracterización de cintas fabricadas por solidificación rápida

### 5.2.1. Cintas caracterizadas por difracción de rayos X (DRX)

En esta sección se presentarán los patrones de difracción que resultan de las cintas fabricadas por solidificación rápida. En la fig 5.4 se observan claramente los 8 picos del aluminio. El pico más importante es el que se tiene a  $38.48^\circ 2\theta$  que corresponde a la difracción de los planos  $(111)_{Al}$ . Se comparan las 3 composiciones, la composición menor a 3 %, 3 % y 5 % en peso Li sin que hubiese un cambio aparente salvo un crecimiento a  $25^\circ$  en  $2\theta$  para la cinta de menor cantidad de Li. Para este punto se aclara que dicho pico corresponde al observado en la difracción de la cinta adhesiva utilizada en el experimento. La cinta de solidificación rápida se colocó sobre una cinta adhesiva comercial para sujetarla en el porta-muestras del difractómetro y obtener así al difractograma. Debe notarse a diferencia de las obtenidas por fundición, la orientación de preferencial del plano  $(1\ 1\ 1)$

en  $38.48^\circ$ . En las muestras de fundición los picos mas intensos o importantes difractaban a  $44.8^\circ 2\theta$  en los planos (2 0 0).

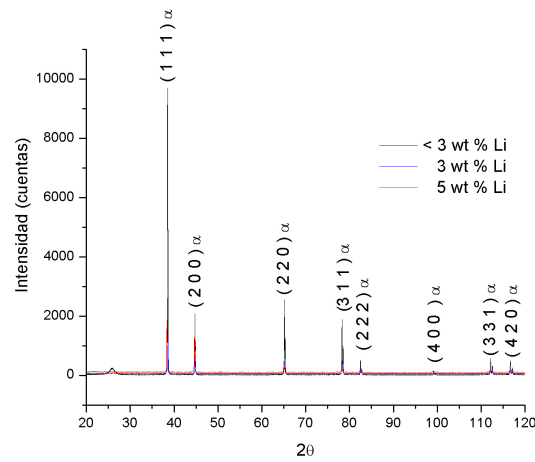


Figura 5.4: Difracción de rayos X de cintas obtenidas por solidificación rápida con composiciones diferentes.

### 5.2.2. Microscopía electrónica de barrido de cintas de solidificación rápida

Esta subsección tiene como finalidad presentar el tamaño en promedio del espesor de las cintas. El tamaño varía entre las 30 y 50 micras dependiendo de los parámetros utilizados en la fabricación de la cinta. Dichos parámetros son los descritos en el capítulo de fabricación de aleaciones. Como se observa en la fig. 5.5 el espesor promedio de la cinta es de 40 micras y se observa constante este tamaño a lo largo de la cinta. La imagen de MEB fue tomada sobre una cinta inmersa en un polímero de soporte.

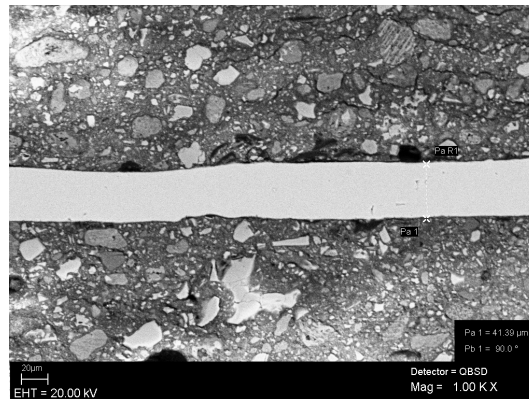


Figura 5.5: Espesor de una cinta fabricada por solidificación rápida con rueda de cobre  $v=22$  m/s.

### 5.3. Precipitación controlada de fases

#### Precipitación en láminas de proceso termomecánico

El difractograma que se obtiene para cada una de las muestras a diferentes etapas del envejecimiento se presenta en la Fig. 5.6. En ésta figura se observa la evolución de los precipitados o la secuencia del patron de difracción a diferentes tiempos de tratamiento térmico. A menor escala la secuencia de la evolución está muy marcada para  $21.9^\circ$  en  $2\theta$ . Los tiempos para el tratamiento térmico se realizaron con poca distancia entre ellos y se comparan en esta gráfica sólo los que presentan cambios notorios. Estos, son los siguientes 1,2,3 y 21 h de permanencia. El proceso se efectuó a una temperatura constante de  $200^\circ\text{C}$ . Se puede observar que para la muestra sin tratamiento térmico los picos son de menor intensidad y que a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento, los picos van creciendo y después su intensidad disminuye. Se puede observar también claramente la evolución de los picos en  $22.1^\circ 2\theta$ , el cual corresponde a la difracción de los planos  $(100)_{\text{Al}_3\text{Li}}$ . Dichos picos se incrementan visiblemente a partir de 20 minutos de permanencia en el tratamiento térmico. A dos horas el crecimiento de algunos picos es notable como el que difracta en  $82.45^\circ 2\theta$  para los planos  $(222)_{\text{Al}}, (222)_{\text{Al}_3\text{Li}}$  mientras la supresión o el colapso de otros picos es notoria para los planos  $(100)_{\text{Al}_3\text{Li}}$  en  $22.1^\circ 2\theta$ . Para un tiempo de 3 horas el pico en  $22.1^\circ 2\theta$  se incrementa un poco mas aparentemente pero se tiene también una mejor definición del ancho de pico en  $40^\circ 2\theta$  de la fase  $\delta$  y en  $62.3^\circ 2\theta$  correspondiente a los planos  $(220)_{\text{AlLi}}$  y  $(331)_{\text{ALLi}}$  respectivamente.

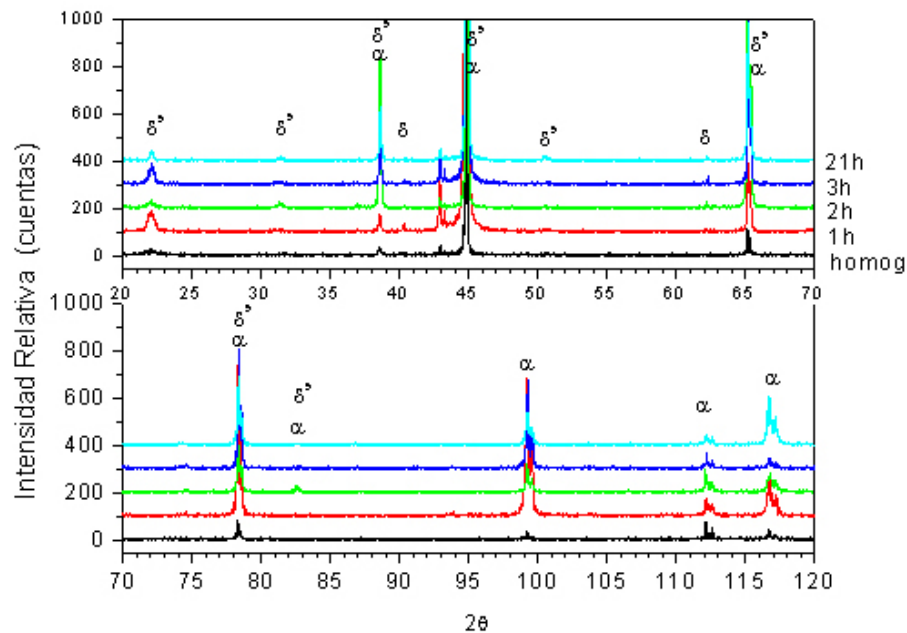


Figura 5.6: Evolución de los precipitados con el tiempo de envejecimiento en muestras de 3 % en peso Li de proceso laminado.

## 5.4. Resultados del refinamiento de estructuras (Rietveld)

A continuación se presentará un patrón de difracción completo ya refinado correspondiente a una muestra tratada térmicamente durante 1 hora. La elección de dicha muestra se debe a que corresponde con la mayor dureza obtenida y dado que los fenómenos a describir se encuentran marcadamente visibles.

La Fig. 5.7 nos da un panorama general del refinamiento efectuado en la cual podemos observar un buen ajuste en el centrado de los picos y de sus intensidades.

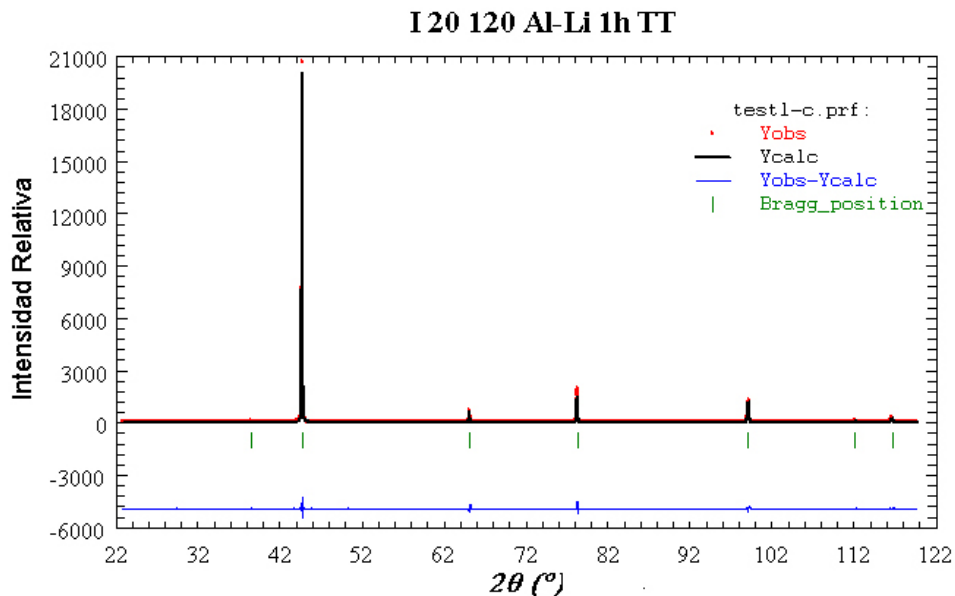


Figura 5.7: Refinamiento obtenido para una muestra tratada térmicamente 1 hora.

En esta sección se presentan los resultados de los refinamientos de estructuras. La tabla 5.1 presenta el balance general de los criterios de ajuste obtenidos para el intervalo completo de 20 a 120° en  $2\theta$ . Estos valores representan un excelente ajuste entre modelo y datos experimentales.

Tiempo de envejecido	$R_F$	$R_{wp}$	$R_e$	$\chi^2$
Homogeneizado	3.49	32.6	18.4	3.971
20 minutos	0.976	28.5	21.5	1.760
1 hora	0.766	21.6	16.2	1.793
2 horas	2.69	25.2	17.4	2.098
3 horas	3.37	33.1	17.0	3.800
21 horas	1.71	39.6	26.6	2.219
29 horas	-	-	-	-

Tabla 5.1: Criterios de ajuste para cada uno de los refinamientos realizados.

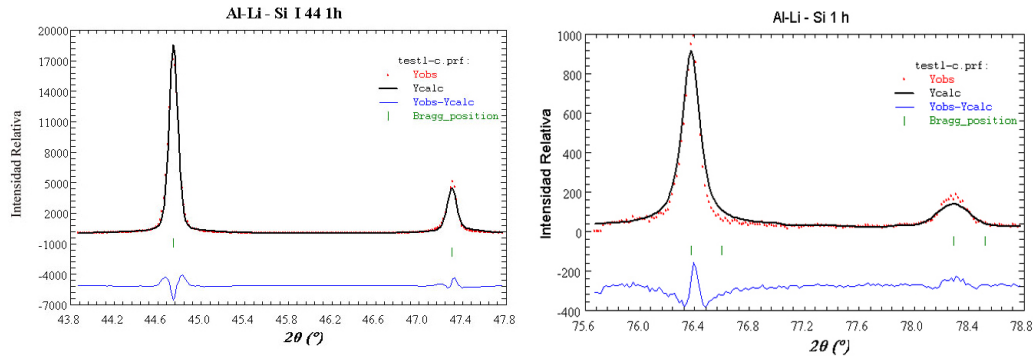


Figura 5.8: Refinamiento con la ayuda del Si como standard interno, muestra laminada, TT 1h.

Los resultados obtenidos en estas mediciones, se apoyan también con refinamientos realizados a un solo pico de Aluminio. El ajuste se llevó a cabo con la ayuda del elemento silicio en presentación de oblea. Dicho elemento se utilizó como standard interno. Los picos del aluminio refinados mediante este método fueron los de  $44.70$  y  $78.20^\circ$  en  $2\theta$  Fig. 5.8.

Por otra parte un fenómeno importante, claramente visible en el refinamiento mediante el método, fue la presencia de un desajuste en algunos picos correspondientes a los planos  $(220)_{Al,Al_3Li}$  y  $(311)_{Al,Al_3Li}$  que difractan para  $65.09$  y  $78.20^\circ$  en  $2\theta$ . La Fig. 5.9 muestra claramente este fenómeno. Por ahora mencionaremos que dicho efecto se da debido a deformaciones elásticas que afectan distintamente a los planos de Miller.

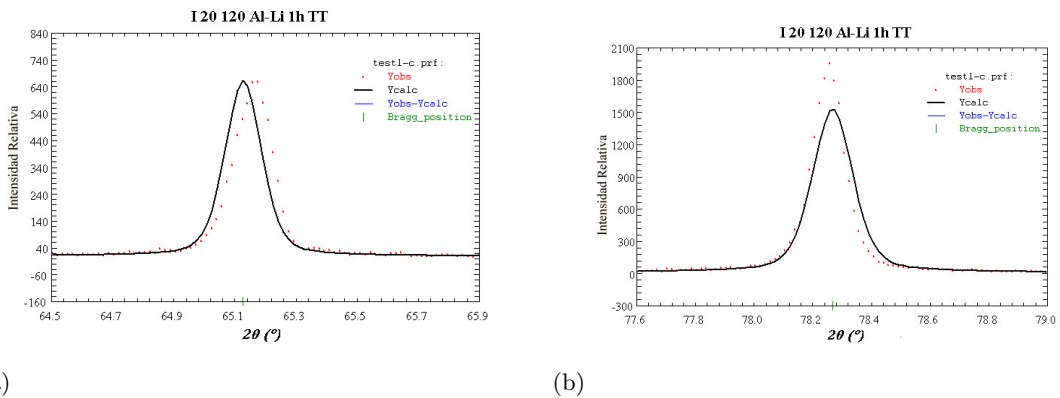


Figura 5.9: Desajuste de los picos correspondiente a los planos a)  $(220)_{Al,Al_3Li}$  1 hora. b)  $(311)_{Al,Al_3Li}$  1 hora.

El desajuste antes mencionado no se observa en las muestras homogeneizadas debido a que en estas no existen aún precipitados fig. 5.10. Se observó que para el refinamiento del homogeneizado el desajuste prácticamente no existe.

Sin embargo, para las muestras tratadas a partir de 20 minutos la presencia de este desajuste es mayor conforme se aumenta el tiempo de envejecimiento. La fig. 5.10 presenta los dos picos prácticamente bien ajustados, sin embargo en la fig. 5.11 que corresponde a la muestra envejecida 20 minutos, se observa que el desajuste comienza a ser notorio. El perfil calculado se encuentra desplazado hacia la derecha del observado, como si desbordase al perfil observado. El desajuste continúa a medida que se envejece, como se observa en la fig. 5.9(b), dicha figura corresponde a la muestra envejecida una hora. En esta imagen se ve claramente que los perfiles calculados desbordan hasta la mitad de ambos picos observados. Así mismo es notorio el desajuste en las intensidades, mientras que para el homogeneizado la intensidad entre el perfil observado es prácticamente la misma, para 20 minutos y una hora el incremento es notorio respectivamente.

Así, el desajuste se va dando recurrentemente con el incremento en el tiempo de envejecido hasta llegar a un valor en el que el desajuste es mínimo y constante.

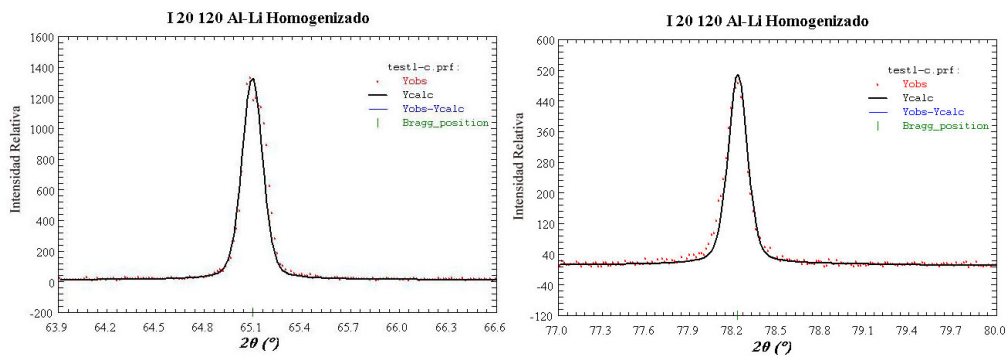


Figura 5.10: Refinamiento para muestra homogeneizada sin desajuste pico 65.1 y 78.2  $2\theta$ .

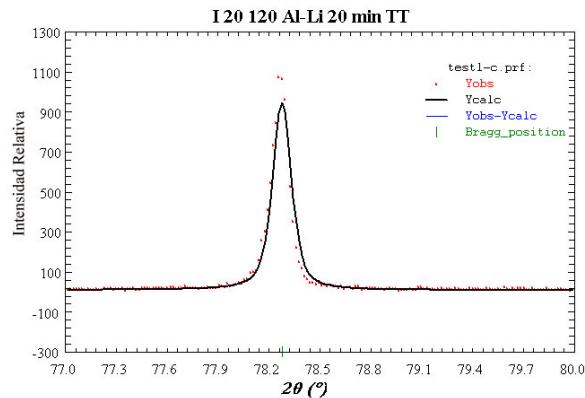


Figura 5.11: Refinamiento para una muestra 20 minutos. Se observa ya un pequeño desajuste entre el perfil observado y el calculado.

### Parámetros de red obtenidos mediante el método de Rietveld

La tabla 5.2 presenta los valores obtenidos en el refinamiento de estructuras para cada etapa del refinamiento.

Tiempo de envejecido	Parámetro de red (Å)
Homogeneizado	4.0494
20 minutos	4.04739
1 hora	4.04775
2.5 horas	4.0466
3 horas	4.04648

Tabla 5.2: Parámetros de red para muestras tratadas termomecánicamente.

La gráfica observada en la fig. 5.12, muestra la variación del parámetro de red con el tiempo de envejecimiento. En ella se observa una disminución del parámetro de red, una disminución drástica hasta los 20 minutos. Posteriormente el valor se restablece y se observa un incremento para el tiempo entre 55 minutos y 1 h 10 minutos, tiempo en el cual se observa la máxima dureza a medida que el tiempo de envejecimiento se incrementa. Después de este intervalo vuelve a recaer el valor del parámetro de red. Al tiempo de 21 y 29 horas el valor vuelve a tender hacia el inicial, es decir hacia el valor del homogeneizado.

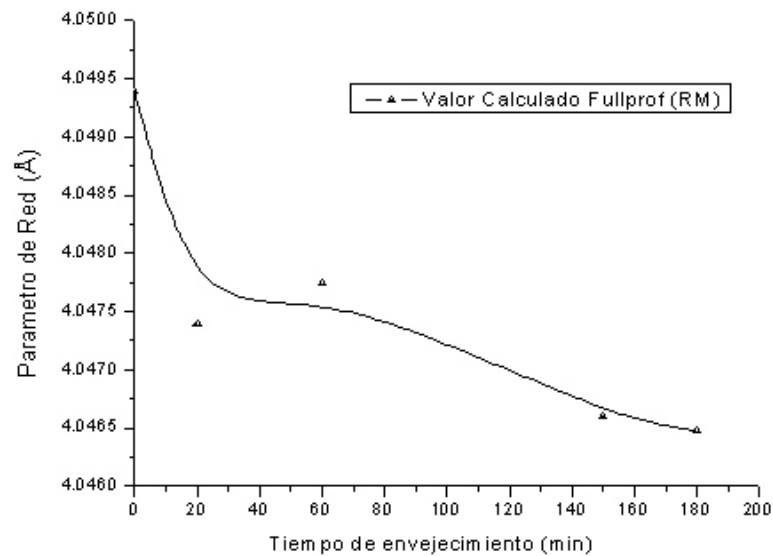


Figura 5.12: Variación del parámetro de red contra tiempo de envejecimiento.



### 5.4.1. Análisis de microdeformaciones

Esta subsección tiene como finalidad presentar las curvas de endurecimiento tipo W. Hall analizadas mediante el programa FullProf. El programa computa un archivo mic, al término del refinamiento. El archivo contiene información sobre los anchos integrales ya restados de los anchos instrumentales de los picos difractados para la fase Al. Así las microdeformaciones se pueden calcular con la ecuación 1.26, como se presento en el primer capítulo de análisis de microdeformaciones con FullProf.

Esto se hizo con la finalidad de evaluar el efecto de los precipitados sobre el estado de microesfuerzos de la matriz. Se observa que el estado de microdeformaciones de la matriz crece al aumentar el tiempo de envejecido fig. 5.13.

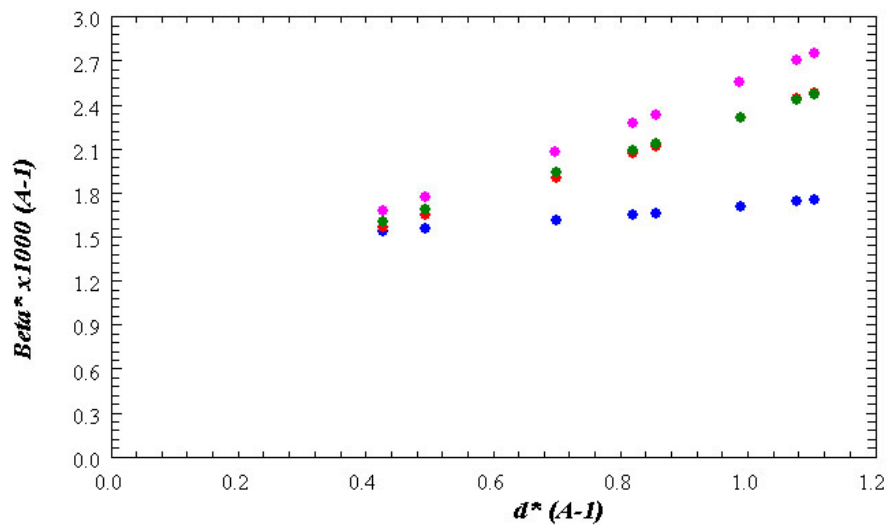


Figura 5.13: Mecanismo de endurecimiento tipo W. Hall para muestras envejecidas 20, 60, 120 y 1260 minutos.

## 5.5. Medición de microdureza Vickers

Los resultados obtenidos en las secciones anteriores nos dan una clara idea de que existe una variación en el comportamiento mecánico y es aquí en donde se observan los cambios, en la prueba de microdureza. En la fig. 5.14 se pueden observar 3 comportamientos distintos, en la primera parte, se observa un crecimiento en la pendiente. Este aumento en la pendiente obedece a la formación de precipitados y a su crecimiento. La segunda parte es una cresta, un máximo en donde se alcanza la mayor dureza para 1 hora de envejecido. La tercera parte corresponde al inicio en la pérdida de dureza, debida posiblemente a la descomposición de la fase metaestable y pérdida de coherencia.

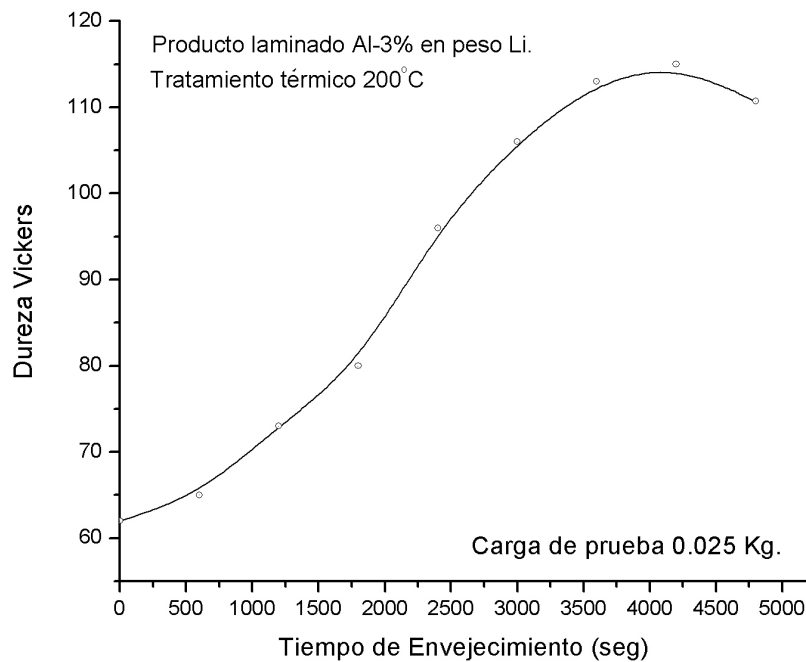


Figura 5.14: Variación de microdureza Vickers con el tiempo de envejecido (seg).

### 5.5.1. Precipitación en cintas solidificadas rápidamente

El resultado más importante y notable es que es más complicado detectar cambios en las diferentes etapas de precipitación, esto comparado con los cambios observados durante la precipitación de los productos laminados. La difracción de rayos X para una muestra hasta con 1 hora de envejecimiento no presenta un pico de difracción debido a la presencia de la fase  $Al_3Li$ . Los picos aparecen a tiempos muy largos cuando se tienen evidencias de precipitación de la fase  $Al_3Li$  en la difracción de rayos X.

Sin embargo como se presentará posteriormente, existen ya evidencias de la formación de nuevas fases en un patrón de difracción obtenido en una muestra con menor tiempo de envejecimiento. La aparición de las nuevas fases se refleja claramente con las mediciones de microdureza Vickers en las que la dureza se incrementa a medida de que el tiempo de envejecimiento se incrementa.

Por otra parte, las cintas con composición de 3 % en peso Li se presenta en la fig. 5.15. Ésta tratada térmicamente, muestra la evolución de la microdureza a diferentes etapas del envejecimiento.

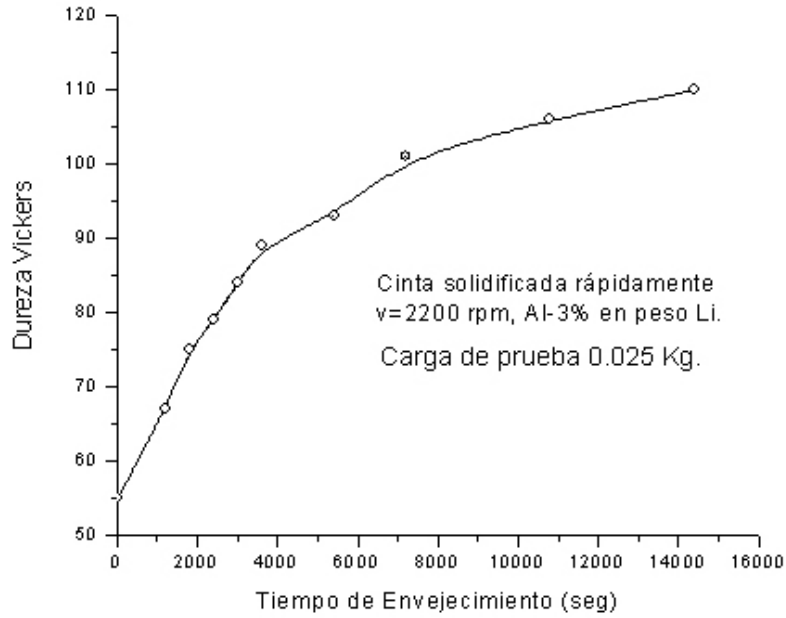


Figura 5.15: Variación de microdureza Vickers con el tiempo de envejecido (seg).

### 5.5.2. Refinamiento Rietveld de cintas de solidificación rápida

En ésta subsección se presentará un patrón de difracción completo ya refinado el cual corresponde a una cinta tratada térmicamente durante 1 hora. Se elige dicha muestra dado que representó la mayor dureza obtenida en las muestras laminadas y poder hacer así una sencilla analogía.

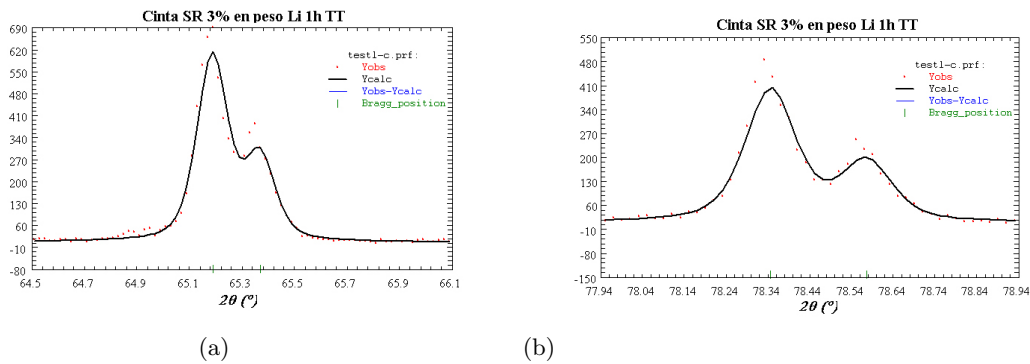


Figura 5.16: Resultado de un buen centrado en las cintas de solidificación rápida 1 h de tratamiento térmico a) pico 65  $2\theta$  b) pico 78  $2\theta$

La fig. 5.17 nos da un panorama general del refinamiento efectuado en la cual se puede observar un buen ajuste en el centrado de los picos y de sus intensidades. Aunque los resultados obtenidos en estas mediciones, no se apoyan con los refinamientos realizados

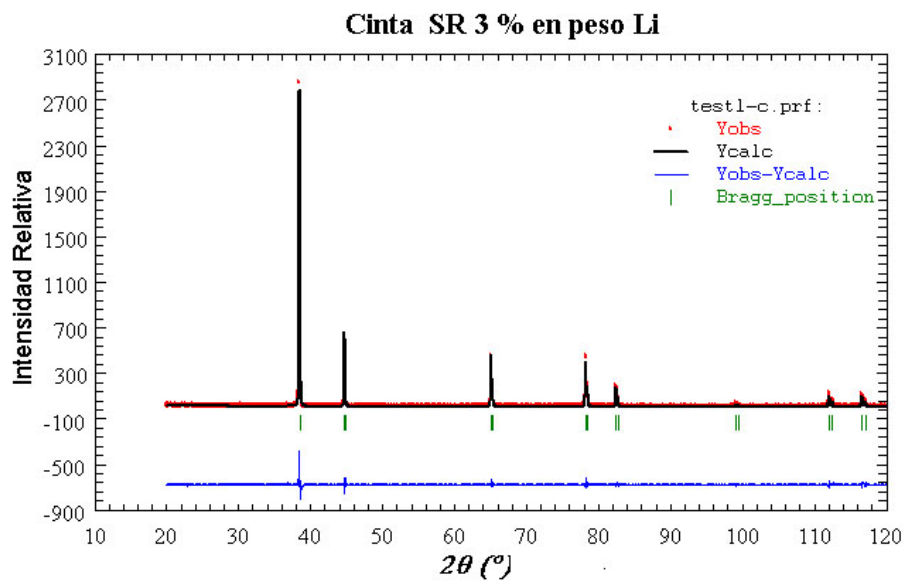


Figura 5.17: Refinamiento general para la cinta 3 % en peso Li envejecida 1 hora.

Tiempo de envejecido	$R_F$	$R_{wp}$	$R_e$	$\chi^2$
solución sólida	3.41	14.4	14.8	1.923
1 hora	1.93	20.0	14.0	2.023
2 horas	3.56	25.5	17.8	2.065

Tabla 5.3: Criterios de ajuste para cada uno de los refinamientos realizados para cintas.

con el elemento silicio como estándar interno, la pequeña diferencia que se obtuvo entre los resultados en el refinamiento no estandarizado y estandarizado de laminación, dio pie a confiar en estos valores de ajuste. El fenómeno observado en las muestras laminadas, en donde existe un corrimiento de los picos a medida que el tiempo de envejecido se incrementa, no se observa en las muestras solidificadas rápidamente.

La fig.5.16 muestra el buen centrado de los picos a  $65.2^\circ$  y  $78.3^\circ$  en  $2\theta$ , así mismo se observa un pequeño desajuste en la intensidad pero en este caso los criterios de ajuste son muy buenos como se muestra en la tabla 5.3. Los parámetros de red que se obtienen para las cintas solidificadas rápidamente se muestran en la tabla 5.4.

Tiempo de envejecido	Parámetro de Red
en solución sólida	4.048169
20 minutos	4.04445
1 hora	4.0443
2 horas	4.0446

Tabla 5.4: Parámetros de red para cintas tratadas térmicamente.

### 5.5.3. Análisis de microdeformaciones

Esta subsección al igual que para el proceso de laminación tiene la finalidad de presentar las curvas de Williamson Hall analizadas mediante el programa FullProf.

La fig. 5.18 muestra este comportamiento de las cintas en solución sólida, envejecida 1 hora y envejecida 2 horas. La figura muestra de una forma cualitativa el efecto de la precipitación con el tiempo de envejecimiento a medida que la pendiente de es mayor. Los ejes de la gráfica relacionan a  $\beta$  con el ancho integral del pico y la  $d$  representa a la distancia interplanar en el espacio recíproco.

En este caso se hizo también con la finalidad de evaluar el efecto de los precipitados sobre el estado de microesfuerzos de la matriz en las cintas. Se observa que el estado de microdeformaciones de la matriz crece al aumentar el tiempo de envejecido en las cintas.

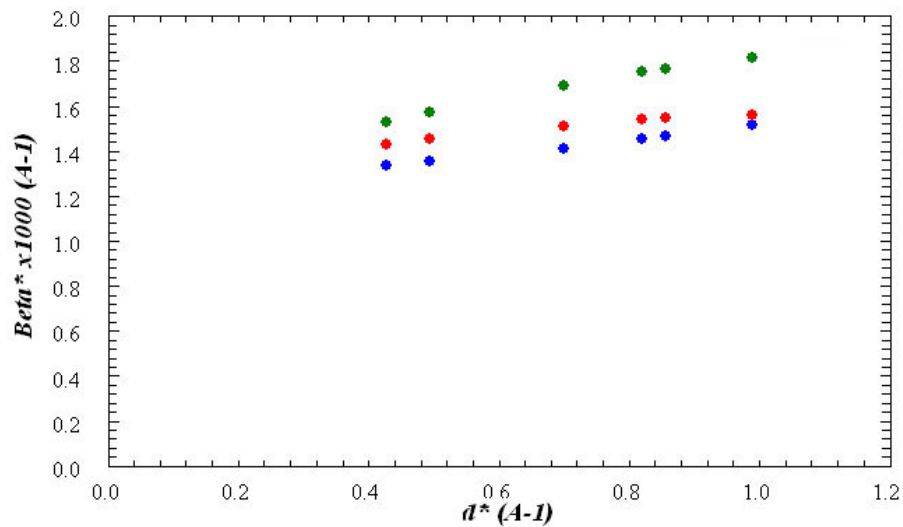


Figura 5.18: Mecanismo de endurecimiento tipo Williamson Hall para muestras solidificadas rápidamente. En forma ascendente; solución sólida (azul), envejecida 1h (roja), envejecida 2h (verde).

## 5.6. Resultados de microscopía electrónica de transmisión

*En esta sección se presentarán las imágenes observadas así como los patrones de difracción obtenidos por área selecta.*

Se observaron precipitados a tiempos muy cortos de exposición, es decir que para muestras con 10 minutos, la observación de algunos precipitados fue evidente. Se observaron precipitados con una variación de tamaños, según la etapa de envejecimiento.

Los tamaños observados fueron de 7 a 30 nm. La fig. 5.19 nos presenta una fotografía en campo claro, en la cual es visible un conjunto de dislocaciones. En la misma imagen se denota la presencia de precipitados con poco contraste respecto a la matriz. Es notorio también el arreglo de las dislocaciones, pues éstas se presentan en pares. Es necesario notar una zona marcada con una A, la cual denota una franja oscura, una zona de precipitación de donde proviene el patrón de difracción que a continuación se describe. En la misma

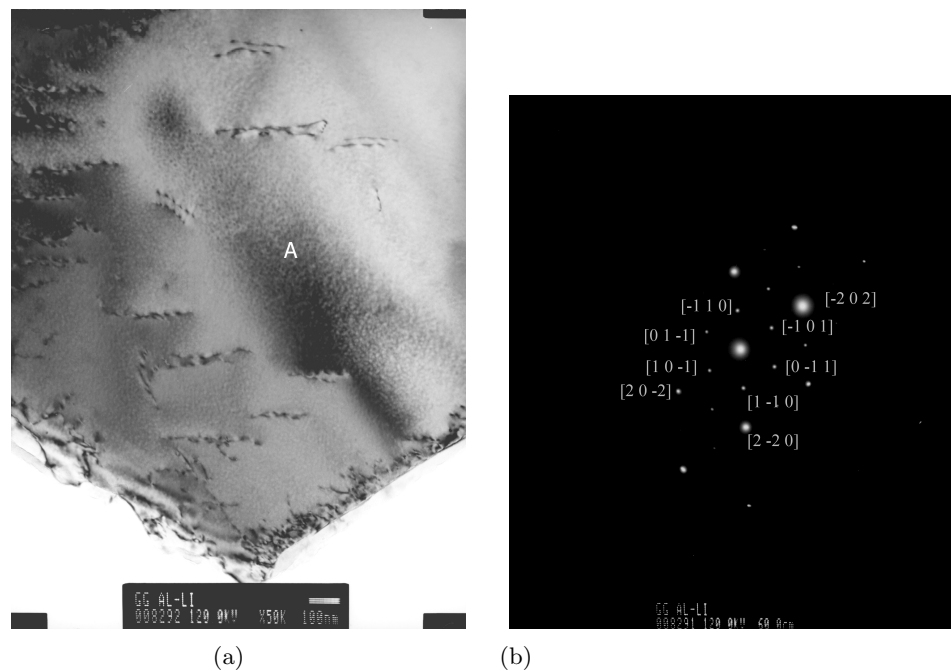


Figura 5.19: a) Imagen en campo claro de precipitados y dislocaciones para una muestra a 2 h de TT. b) Patrón de difracción por área selecta de la fase metaestable  $Al_3Li$  Eje de zona  $[111]$ .

figura, fig. 5.19 se muestra un patrón de difracción visto desde el eje de zona  $[111]$ . En este patrón de difracción se aprecia claramente una configuración hexagonal de los puntos. La indexación refleja que la estructura observada corresponde al arreglo presentado por la fase metaestable  $Al_3Li$ .

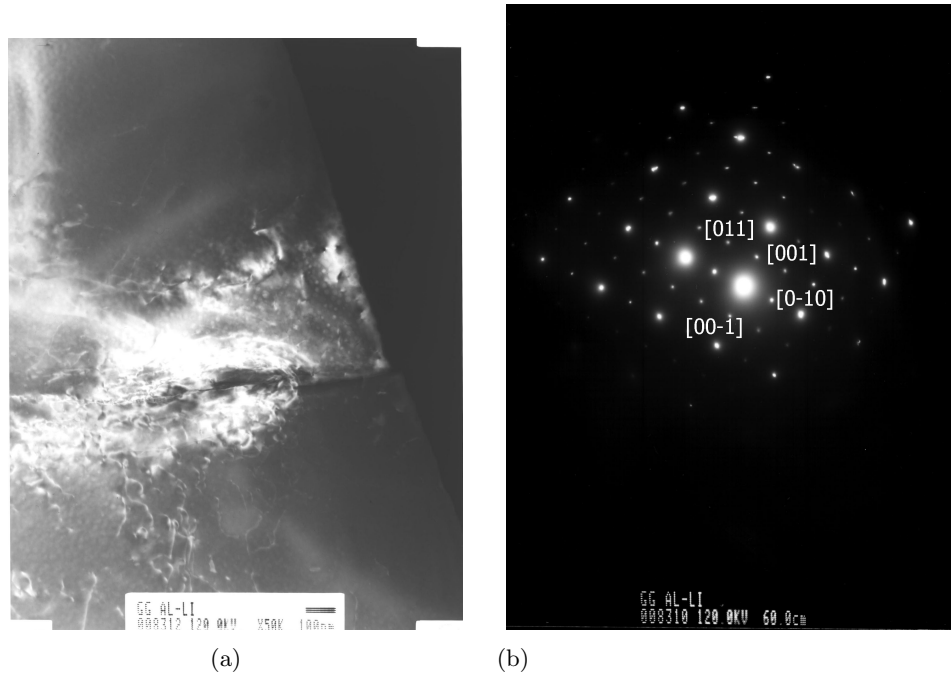


Figura 5.20: a) Imagen en campo oscuro en donde se observan precipitados y en la parte inferior dislocaciones para una muestra de 1 h de TT. b) Patrón de difracción por área selecta de la fase metaestable  $Al_3Li$  en eje de zona [100].

### 5.7. Fabricación de cintas composites Al-Li (SiC, $B_4C$ )

Se fabricaron las cintas composites y los resultados de la incorporación de las partículas es buena fig. 5.21. Es claro que la incorporación de partículas de SiC presenta una mejor humectabilidad o afinidad a adherirse que las partículas de  $B_4C$ . Así mismo la distribución de partículas es homogénea para una buena cantidad de segmentos de la cinta.

En general se observa un buen comportamiento de desgaste. La curva de desgaste se comporta de manera típica a una curva de pérdida de peso. La fig. 5.22 muestra al principio un desgaste mayor debido a la pérdida de carburos, posteriormente se tiene una zona en donde la pérdida de peso es mínima, esto debido a la posible lubricación de la matriz con el tambor de Fe utilizado y finalmente el desgaste de las cintas debido a la pérdida de la superficie del composite. La prueba se realizó con un equipo de pin y tambor (Pin and Drum) con norma para materiales compuestos.

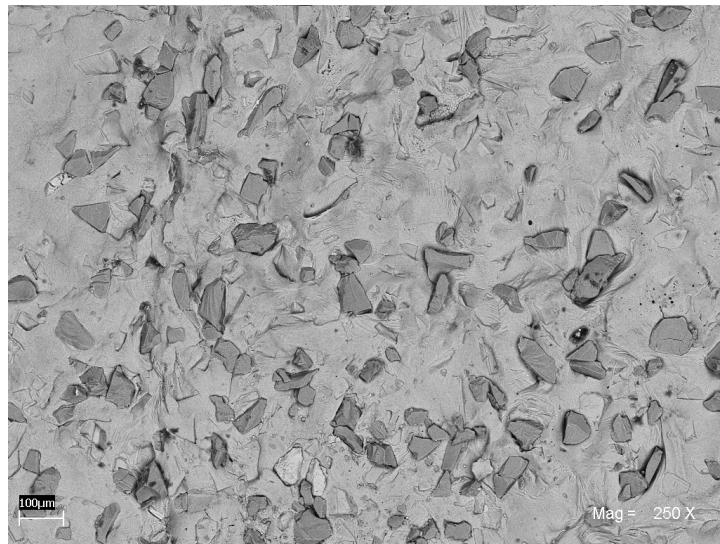


Figura 5.21: Cinta composite fabricada por el proceso doble rodillo.

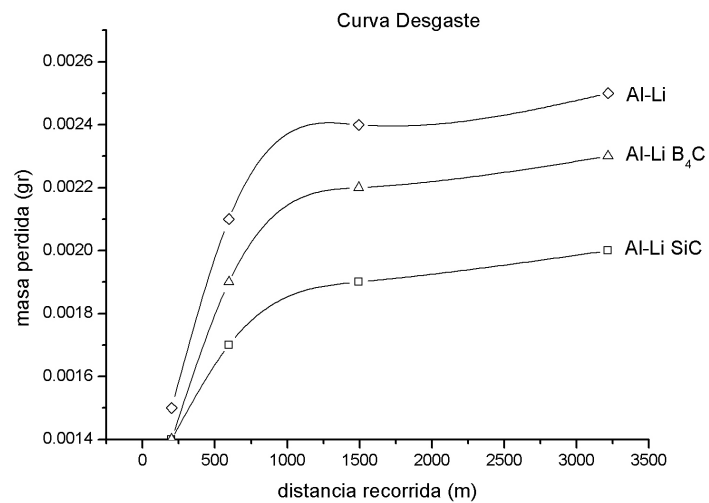


Figura 5.22: Comportamiento de las cintas composite en función de la distancia recorrida y su pérdida de peso.





Figura 5.23: Cinta composite con un porcentaje de 21 % (área) de partículas incorporadas mediante el proceso doble rodillo.

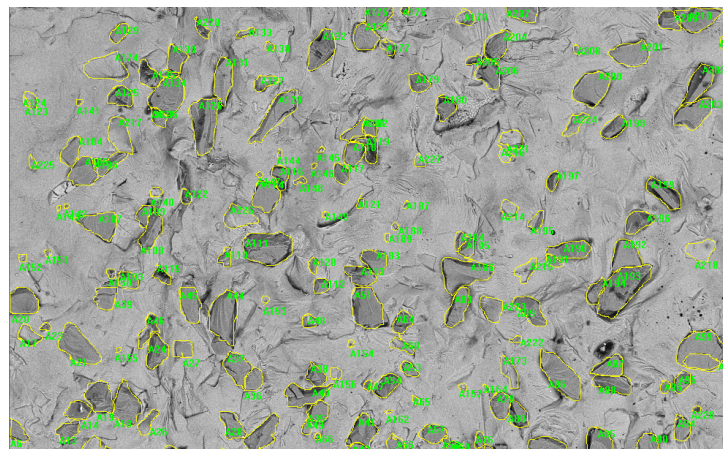


Figura 5.24: Cinta composite cuantificada con el software image pro-plus 3.

## 5.8. Microestructuras de los procesos

Esta sección tiene como objetivo visualizar la morfología bandeada después del proceso termomecánico en la aleación laminada de Al-Li. Las imágenes fueron visualizadas a través del SEM.

La fig.5.25 muestra la estructura bandeada, la cual es característica de una laminación, en ella se observan algunos precipitados en los vértices. Esta figura muestra un panorama general de la microestructura.

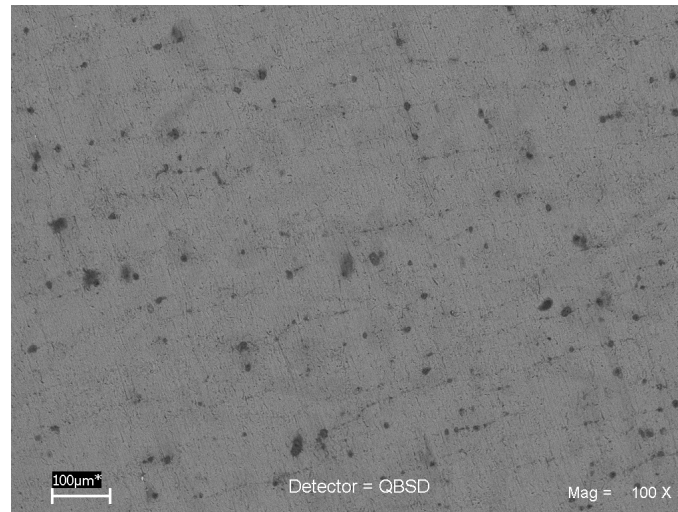


Figura 5.25: Estructura en forma de bandas de la muestra tratada termomecánicamente.

La siguiente figura, la fig.5.26 presenta un aumento más grande, 1K, lo cual hace posible ver granos de  $40 \mu\text{m}$ , así como precipitados a lo largo de los bordes de grano. Se observan también unas partículas en forma de bastones, los cuales aparecen después de una deformación severa, este tipo de compuestos puede ser común para estructuras de LiH, aunque esta aseveración es propiamente de la literatura. Se muestran también algunos precipitados encontrados después de su tratamiento térmico en las mismas muestras. La fig. 5.27, muestra estas partículas, las cuales debido a la forma en que se encuentran arregladas y su tamaño se identifican más tarde como la fase AlLi. Finalmente se presenta la microestructura de la solidificación rápida en donde se observan granos columnares en su totalidad. La morfología de los granos es columnar y esta pierde forma a medida que se disminuye la velocidad de la rueda formándose algunos granos intermedios. La fig. 5.28 muestra la micrografía de unos granos columnares los cuales se obtuvieron a una velocidad de  $2100 \text{ m/s}$ . Para observar dichos granos se realizó un electropulido con solución de ácido perclórico al 10 %. La fig.5.29 muestra otros granos columnares que corresponden a una muestra solidificada a una velocidad mayor  $2250 \text{ m/s}$ .

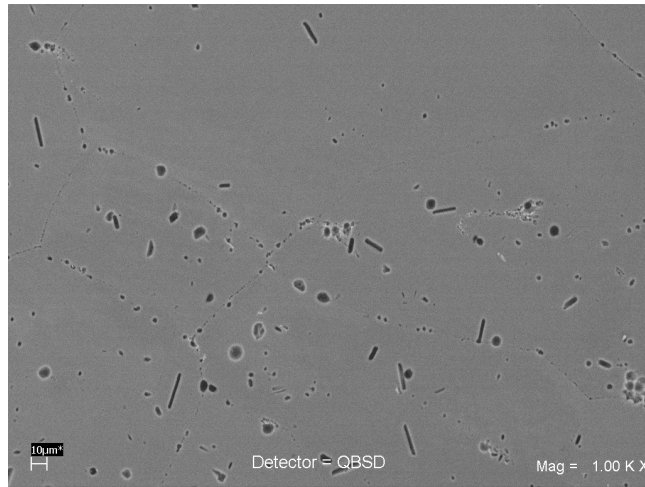


Figura 5.26: Granos obtenidos en las muestras laminadas y tratadas térmicamente 2 horas.

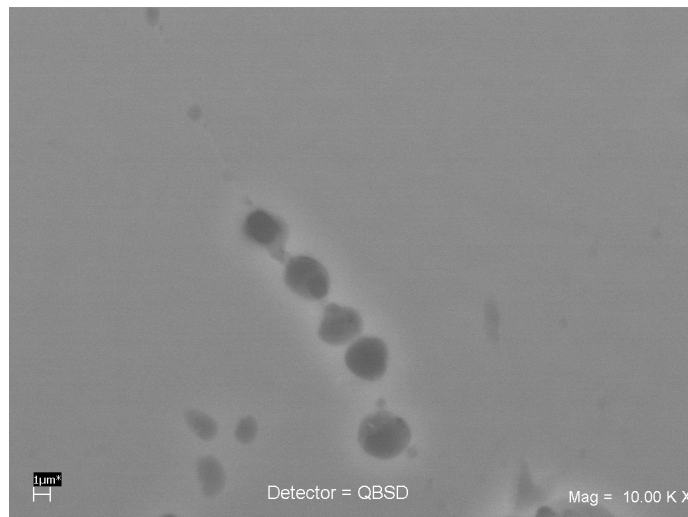


Figura 5.27: Precipitados observados en muestras laminadas y subsecuentemente tratadas térmicamente 2 horas.



Figura 5.28: Granos columnares para muestra Al-3 % en peso Li solidificada a 2100 m/s

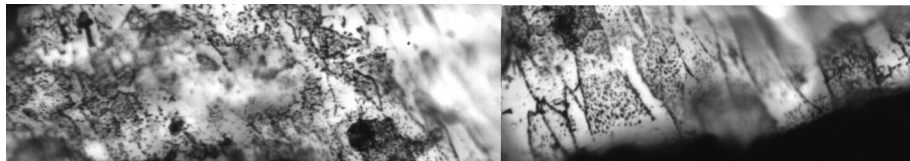


Figura 5.29: Granos columnares para muestra Al-3 % en peso Li solidificada a 2250 m/s

## Capítulo 6

# Discusión de resultados

*En este capítulo se discuten los resultados que se presentaron en el capítulo anterior. Se discuten los fenómenos observados en la precipitación controlada de fases y el cambio en la microestructura. Se discute el refinamiento mediante el método de Rietveld y se discute la fabricación de las cintas de material compuesto.*

### 6.1. Lingotes de colada

La fabricación de la aleación requirió un cuidado particular dado que las aleaciones Al-Li son susceptibles a la oxidación y a la formación de fases que suelen ser perjudiciales para las propiedades mecánicas de la aleación. A partir de los difractogramas y del diagrama de fases al equilibrio, se observa que el enfriamiento lento produce la formación de la fase estable AlLi. En este trabajo se utilizó la laminación de los lingotes para eliminar la estructura de colada, impartir ductilidad y promover la habilidad a la deformación.

En la fig. 5.1 se presentan los difractogramas de rayos X que corresponden a las aleaciones con composición de 3 y 5 % en peso. La formación de las fases  $\delta'$  ( $Al_3Li$ ) y  $\delta$  (AlLi) es inevitable puesto que la solidificación se lleva a cabo dentro del horno de inducción y una vez solidificado se retira del horno para continuar con el enfriamiento al medio ambiente. En los difractogramas también se observa que la fundición de 5 % en peso Li es más susceptible a la formación de la fase AlLi, la cual difracta para la mayoría de los planos existentes en el rango observado. Cabe mencionar que la contaminación por oxidación no fue registrada, aunque la formación de óxidos pueda presentarse, el Li presenta un número atómico pequeño y eso hace que las técnicas de EDS hagan poco probable su detección. De manera general, se puede decir que las muestras fabricadas estuvieron libres de contaminación conteniendo solamente los elementos trazas de cada elemento de aleación.

### 6.2. Solidificación rápida

Después de la solidificación rápida de las cintas se tiene únicamente la presencia de la fase  $\alpha$  (Al). Este resultado es lógico por la alta velocidad de la rueda ( $2200 \frac{m}{s}$ ), la cual se utiliza como medio de enfriamiento. Por otra parte, en los difractogramas que se obtienen

para cintas de solidificación rápida se observa una orientación preferencial en la dirección [111], la cual difracta para ángulos de  $38.48^\circ$  en  $2\theta$ , estas orientaciones son preferenciales en si para aleaciones de Al altamente deformados. En la fig. 5.4 se observan claramente los ocho picos del aluminio, el pico más importante es el que se presenta a  $38.48^\circ$  en  $2\theta$  que corresponde a la difracción de los planos  $(111)_{Al}$ .

Se fabricaron cintas con composiciones menores a 3 %, con 3 % y 5 % en peso de Li, el efecto de la composición en cintas es muy pequeño, la solidificación rápida permite la extensión de la solubilidad como se vio en los resultados de los parámetros de red, estos prácticamente se mantienen constante.

El efecto de variar la velocidad no presenta un cambio considerable, los cambios son muy pequeños del orden de 0.04 % en la variación de los parámetros.

### 6.3. Precipitación controlada de fases

La razón por la cual se eligió la temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , fue debido a que la cinética a temperaturas menores es lenta. Una cinética alta permite una mayor fracción de precipitados, esto provoca que la disolución de la fase  $\delta'$  sea más rápida y la formación de la fase de equilibrio se de a menores tiempos. Cuando la fase  $\delta'$  inicia la precipitación, esta se da espontáneamente y en gran cantidad.

Según la secuencia descrita en la sección 2.4.1, la precipitación de la fase  $\delta'$  debería ser la única observada para estos tiempos de envejecimiento. Sin embargo, se observa que para algunas muestras se presenta la fase  $\delta$ . La presencia de esta fase hace suponer que existe una heterogeneidad en la composición y en la distribución de defectos, lo que es típico en una nucleación heterogénea.

### 6.4. Refinamiento Rietveld

Durante el refinamiento de estructuras, fue notable apreciar los desplazamientos en los picos difractados para los planos  $(220)_{Al,Al_3Li}$  y  $(311)_{Al,Al_3Li}$ . Para los planos  $(220)_{Al,Al_3Li}$  el corrimiento del pico calculado se desplaza a la izquierda del observado mientras que para los planos  $(311)_{Al,Al_3Li}$ , este desplazamiento se da a la derecha.

El refinamiento Rietveld encuentra una solución intermedia a este conflicto. En la aleación solubilizada se encuentra un desplazamiento mucho menor (como es de esperarse). En general, se puede interpretar a estos desplazamientos como un efecto elástico no isotrópico de los precipitados sobre la matriz. Es decir, los campos elásticos actúan de manera distinta según la orientación de los planos.

#### 6.4.1. Obtención de los parámetros de red

Las variaciones que se presentan para los parámetros de red a distintos tiempos de envejecimiento es marginal, siendo la de homogeneizado de  $4.0494^\circ\text{A}$  el máximo valor y el mínimo de  $4.0464^\circ\text{A}$  para 3 horas de envejecimiento. Como se observa el cambio representa el 0.07 %. Este tipo de cambios es pequeño, pero la técnica es sensible para detectar el punto de máxima dureza como se demostró en la fig. 5.12, la cual corresponde a la situación de máxima deformación elástica producida por el precipitado coherente.

### 6.4.2. Curvas Williamson Hall

Las curvas se hicieron con el fin de evaluar el efecto de los precipitados sobre el estado de microdeformaciones de la matriz. En la fig. , en esta se grafican los resultados para los tiempos 20 min, 60 min, 2 horas y 21 horas.

La información obtenida a través de estas curvas es únicamente cualitativa, y consiste en interpretar el aumento en la pendiente como una medida del estado de microdeformaciones de la matriz, en donde se espera que el aumento de dureza este correlacionado con una pendiente mayor en las curvas Williamson-Hall. Sin embargo, en este estudio, el estado de relajación de la matriz en condiciones de sobre-envejecimiento no se ve claramente reflejado en las pendientes. Una posible explicación a este resultado, podría ser que los anchos involucrados en el proceso de envejecimiento difieran muy poco del ancho instrumental, provocando una convergencia errónea en el programa.

### 6.4.3. Precipitación en cintas solidificadas rápidamente

El efecto de la precipitación en las cintas es poco detectable mediante la difracción de rayos X, esto puede ser debido a un efecto de textura en los precipitados que los hace aparecer en orientaciones poco favorables para su detección en rayos X, no así en microscopía electrónica de transmisión, donde la densidad de precipitados es notable y su identificación por difracción es viable.

### 6.4.4. Microscopía electrónica de transmisión

Debido a que la red de la fase metaestable  $Al_3Li$  ( $4,047^\circ A$ ) y la red del aluminio  $4.049^\circ A$  son prácticamente iguales, lo único que permite diferenciarlas es el conjunto de extinciones del FCC aluminio. Estas extinciones obligan a que las ondas hkl obedezcan la siguiente regla para tener una intensidad diferente de cero:  $h+k = 2n, k+l = 2ny, h+l = 2n$ .

La fase metaestable, tendría entonces posiciones de difracciones en todos aquellos ángulos que correspondan a planos hkl prohibidos para el aluminio (es decir: (100), (101), (210) etc.)

Para el caso de las cintas de solidificación rápida aunque la medida de dureza corrobora la existencia de nuevas fases que provocan el endurecimiento, es en el MET en donde se observan precipitados de la fase  $\delta'$  a tiempos cortos de envejecimiento como 20 minutos. En este estudio la fase  $\delta'$  nuclea en mayor cantidad en una cinta, así mismo, los precipitados pierden su coherencia mas rápidamente, tal es el caso de la cinta de 10 horas, comparada con 10 horas para la muestra procedente de laminación.

# Capítulo 7

## Conclusiones

De acuerdo a los objetivos planteados, las principales contribuciones de este trabajo pueden resumirse de la siguiente manera. Es posible aumentar la dureza de las aleaciones Al-Li en base a los dos procedimientos detallados a continuación:

I) Modificación de la microestructura a partir de enfriamiento rápido.

- La preparación de cintas mediante solidificación rápida por impacto y rotación de una rueda de Cu, produjo cintas homogéneas de  $40 \mu m$  de espesor.
- El tamaño de grano obtenido con este procedimiento puede alcanzar los  $100 \text{ nm}$  a comparación de  $60 \mu m$  para el caso de las condiciones de colada.
- Los resultados de micro-dureza son comparables a los obtenidos en muestras endurecidas por tratamiento térmico después de laminación en caliente y muy superiores a las muestras de fundición.
- A partir de los tratamientos térmicos efectuados sobre las muestras tratadas termomecánicamente y sobre las obtenidas por solidificación rápida se obtuvieron valores de dureza que aumentan hasta en un  $90 \%$  sus valores de referencia de la matriz de aluminio.

II) Modificación por medio de la precipitación de fases intermetálicas en la aleación.

- Para las muestras que siguieron un tratamiento termomecánico, la precipitación sigue la cinética de precipitación  $(\alpha_{ss}) \rightarrow \delta'(Al_3Li) \rightarrow \delta(AlLi)$ . Dicho esquema fue validado por los resultados de microscopía electrónica en transmisión. Existe un corrimiento "desigual" de los picos de difracción en el análisis por Rietveld. Algunos picos a la derecha y otros picos a la izquierda del valor de referencia, lo que hace imposible obtener un juego de parámetros compatibles con todo el espectro. En estas muestras se observa un efecto elástico anisotrópico en la matriz de aluminio debido a la presencia de precipitados  $(Al_3Li)$ .
- En las muestras preparadas por solidificación rápida se obtiene una precipitación de fases con la misma cinética aunque desfasada. La fase metaestable  $(Al_3Li)$  se



presenta a tiempos mayores, esto afecta negativamente la dureza alcanzada por la aleación en un -10 %. El tiempo de máximo endurecimiento es prácticamente el mismo para las muestras tratadas termomecánicamente

- El efecto del Li sobre la red del aluminio se puede medir a partir de un estándar interno de silicio. Este corresponde a la contracción de volumen o de parámetro de red de 0.04 % para la dureza máxima. Esta continúa para tiempos de envejecimiento mayores pero tiende a incrementar cuando el precipitado deja de crecer y pierde coherencia.

# Perspectivas

Fabricar aleaciones Al-Li de grano pequeño y precipitación controlada es altamente prometedor debido a la relación resistencia mecánica y baja densidad. Sin embargo, sería deseable poder elaborar las mismas en procesos que generen muestras con más volumen (diferentes a cintas y láminas). En ese sentido se estudia la posibilidad de estudiar otros procesos de fabricación de muestras tales como el ECAP (Equal Channel Angular Pressing), el cual es particularmente exitoso en muestras de aluminio.

Por otra parte, las cintas con material compuesto elaboradas por el proceso de doble rodillo, es viable debido a una buena distribución de las partículas y donde las propiedades de desgaste se ven favorecidas hasta en un 17 %. El mejor comportamiento en prueba de desgaste se da con partículas de SiC.

# Bibliografía

- [1] J.S. Ekvall, J.E. Rhodes, G.G. Wald. ASTM STP 761 (1982), p. 328.
- [2] R.L Fleischer, Acta Met.1963, 11.p.203.
- [3] F.J Humpreys and M. Hatherly. Recrystallization and related phenomena. Second edition. Oxford Inglaterra, 2004. Elsevier Science Publisher.
- [4] Reza Abbaschian, Lara Abbaschian, Robert E. Reed-Hill Physical Metallurgy Principles, Fourth Edition. Cengage Learning 2009.
- [5] Correlación entre microestructura y propiedades mecánicas en aleaciones Al-Mg-Cu. Novelo Peralta Omar, Tesis de doctorado, Programa de maestría y doctorado en ingeniería, UNAM, FI. 2011.
- [6] C.N.R Rao y K.J.Rao.Phase transformation in solids. Mc Graw Hill Inc. London 1978,pp 83-85.
- [7] Verhoeven John D. 1974 John Wiley and sons.
- [8] A.J. Ardell Metallurgical transactions A, Vol 16 A 1985 pp 2131-2165.
- [9] R.A Young, The Rietveld Method, International union of Crystallography. Oxford University Press, 1993.
- [10] Thompsom, Cox Hastings, Journal of Appl. Crys.20,79(1987).
- [11] H.Jones Rapid Solidification of Metals and Alloys, The Institution of Metallurgists, Chameleon Press 1982 Monograph No 8.
- [12] F.L.Matthews, R.D.Rawlings CRC Woodhead Publishing limited Cambridge England 1999.
- [13] K.Hanada, K.A. Khor, Journal of Material processing Technology 67 (1997) 8-12.
- [14] Roberto J Rioja,Materials Science and Engineering A230 (1996)101-107.
- [15] Tkatch, V. I., A. I. Limanovskii, et al. (2002). "The effect of the melt-spinning processing parameters on the rate of cooling."Materials Science and Engineering: A 323(1-2): 91-96.

- [16] T.S. Srivatsan, T.S. Sudarshan. 1983 Rapid solidification Technology an engineering guide, Technomic Pub.
- [17] V.K. Jain, K.V. Jata, R.J. Rioja, J.T. Morgan, A.K. Hopkins. Journal of materials processing 1998 73. pp 108-118.
- [18] D.B. Williams Proceedings of the first international Aluminum-Lithium conference. The metallurgical society of Aime 1980 p. 89.
- [19] Kuriyama, K. Masaki, N., Acta Cryst., vol. B31, 1975, p 1973.
- [20] J.M. Silcock, J. Ins. Metals, 88, 1959-60, pp 357.
- [21] B. Noble, G.E. Thompson, Met. Sci. J., 5, 1971 pp 114.
- [22] A.G. Khachaturyan, T.F. Lindsey and J.W. Morris, Jr, Metallurgical transactions A. 1988, 19A.249.
- [23] W.A. Soffa, D.E. Loughlin, Acta Metall. 1987, vol 35, 6 1193, 1219.
- [24] C. Sigli, Sanchez, Acta Metall. 34, 1021 (1986).
- [25] D.B. Williams, J.W. Edington, Met. Sci. J., 9, 1975 pp 529.
- [26] J. Lendvai, A. Borbely, H. H.J. Maier Metallkunde. 84 (1993) p 324.
- [27] P. Niskanen, T.H. Sanders, Jr. Corrosion Science Vol. 22 No 4, pp. 283-304, 1982
- [28] A.K. Vasudevan, W.G. Friche Jr. Met Trans. 19A (1988) 73.
- [29] S.C. Jha, T.H. Sanders, M.A. Dayananda. Acta Metall. 1989 Vol 37, p 3019.
- [30] S.F. Baumann, D.B. Williams, Acta Metall. 1987 Vol 35, 2, pp 473-482.
- [31] A.K. Vasudevan and R.D. Doherty, Acta Metall. 1987, vol 35, 6 1193, 1219.
- [32] J. Lendvai Materials Science Forum Vols. 217-222 (1996) pp 43-56.
- [33] R. Poduri, L.Q. Chen, A. Acta Mater., 1996, 10, pp 4252-4259.
- [34] T.H. Sanders Jr, E.A. Starke, Jr. Aluminium Lithium Alloys (Proceedings of the first international Al-Li conference, Stone Mountain, GA, May 19-21, 1980.
- [35] D.B. Williams, J.W. Edington, Acta Met. 1976, vol 24, pp 323.
- [36] G. Cocco, G. Fagherazzi, L. Schiffini, Journal of Appl. Cryst. 88, (1977) pp 357.
- [37] C.S. Schlesier, E. Nembach, Acta metall. mater. Vol. 43, No 11, pp 3983-3990, 1995.
- [38] J.I. Perez Landazabal, M. Lo. No, G. Madarriaga, V. Recarte, J. San Juan, Acta mater, 48 (2000) 1283-1296