

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1974

01.74.20

CNEA-IN 10/152

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

SECUENCIA DE PRECIPITACION EN EL SISTEMA TERNARIO $MgLiAl$

ANA E. ALAMO

ABRAHAM D. BANCHIK

VI Jornadas Metalúrgicas
I Jornadas Latinoamericanas
Sociedad Argentina de Metales

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina
1974

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

SECUENCIA DE PRECIPITACION EN EL SISTEMA TERNARIO MgLiAl

ANA E. ALAMO

ABRAHAM D. BANCHIK

VI Jornadas Metalúrgicas
I Jornadas Latinoamericanas
Sociedad Argentina de Metales

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina
1974

SECUENCIA DE PRECIPITACIÓN EN EL SISTEMA TERNARIO MgLiAl.

A. E. Alamo, A. D. Banchik

(Departamento de Metalurgia- Comisión Nacional de Energía Atómica)

Resumen: Se ha determinado con difracción de rayos X en monocristales de la aleación Mg-32%at.Li-1%at.Al, la influencia de diversos tratamientos térmicos en la precipitación de las fases estables y metaestables.

Probetas enfriadas lentamente (1,5°C/h) revelan la presencia de las fases de equilibrio β , α , AlLi, y una fase metaestable denominada Θ .

En muestras templadas y evolucionadas varios días a temperatura ambiente se observa la presencia de la matriz β (b.c.c.) y de la fase metaestable Θ , con un parámetro de red diferente al obtenido en cristales enfriados lentamente; además se detectan trazas de fase α (hcp) que se refuerzan durante el transcurso del envejecimiento. Aún en dos años a esta temperatura no se manifiesta la presencia de la fase AlLi.

Se comprobó la precipitación del AlLi en 1,5 hs. a 200°C, por transformación parcial de la fase metaestable Θ , la cual se mantiene presente después de 7 días a 200°C. A 250°C se disuelve la fase AlLi, incrementándose la fracción precipitada de Θ .

Aumentando la temperatura de templado la fase α alcanza su máximo desarrollo en menores tiempos de envejecimiento, mientras que la transformación parcial de Θ en AlLi no experimenta variaciones.

Se propone un modelo cristalográfico para la transformación de fase Θ en AlLi.

1.- INTRODUCCION

El estudio sistemático de los metales y sus aleaciones ha permitido desarrollar materiales de alto límite de fluencia y baja densidad. Tal es el caso de aleaciones térmicamente tratadas del tipo Mg-Li-X, donde X pueden ser metales como Al, Cu, Cd, Ag y Zn presentes con concentraciones atómicas inferiores al 10%at., y agregados a la fase cúbica centrada en el cuerpo (bcc) del sistema binario Mg-Li (concentración atómica del Li mayor del 30%). (1)(2)(3)(4)

Un detallado estudio de las propiedades mecánicas en función de diversos tratamientos térmicos ha sido llevado a cabo por McDonald (5) (6)(7), en aleaciones de Mg-Li-Al, con distintas concentraciones de Li y Al. Este autor ha establecido que aleaciones envejecidas con contenido de Al mayor que el 0,5%at. y de Li inferiores a 35%at. presentan la mejor combinación entre resistencia mecánica y ductilidad. Valores típicos para estos materiales fluctúan entre 20-22 Kg/mm² para el límite de fluencia ($\sigma_{0,2\%}$), 2-3% de elongación en el punto de fluencia, y una relación $\sigma_{0,2\%}$ / densidad del orden de $15 \frac{\text{Kg/mm}^2}{\text{gr/cm}^3}$. McDonald ha propuesto (5,6) que el fenómeno de endurecimiento por envejecimiento se origina por la precipitación de una fase metaestable, denominada Θ , cuyo efecto sería similar al que produce en las aleaciones de Al-Cu, ricas en Al, la evolución de las fases metaestables de dicho sistema. De esta manera, el incremento de las propiedades mecánicas se explicaría por un fenómeno de endurecimiento por precipitación. Sin embargo, no ha comprobado la presencia de la fase Θ al producirse las variaciones de propiedades mecánicas observadas.

En el presente trabajo se analiza la secuencia de precipitación de la aleación Mg-32%at.Li-1%at.Al, y la variación de los valores de dureza Brinell con los tratamientos térmicos, a fin de correlacionar los cambios estructurales con la forma de las curvas de dureza en función del tiempo de envejecimiento.

2.- DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA TERNARIO Mg-Li-Al.

El diagrama de equilibrio de este sistema ternario (13) (14), muestra en el rango de interés para el presente estudio la existencia de una única fase a temperaturas superiores a 280°C. Esta fase denominada β es una solución sólida ternaria con estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc), de parámetro de red igual a: $a = (3,5185 \pm 0,0004) \text{ \AA}$. (9).

Al disminuir la temperatura a 200°C, el diagrama de equilibrio muestra un campo de dos fases formado por la fase β y la fase α . Esta última es una solución sólida ternaria de alto contenido de Mg y estructura cristalina hexagonal compacta (hcp). Mediciones realizadas en probetas templadas y posteriormente envejecidas a 250°C permitieron determinar con precisión sus constantes reticulares, habiéndose obtenido $a = (3,1908 \pm 0,0004) \text{ \AA}$, $c = (5,1284 \pm 0,0004) \text{ \AA}$, y $c/a = (1,607 \pm 0,002)$. (9) Por otra parte, esta fase precipita en la matriz β con una relación de orientaciones descriptas por la siguiente expresión (10) :

$$\begin{aligned} (110)_{\beta} & // (0001)_{\alpha} \\ \langle 111 \rangle_{\beta} & \text{ entre } 0^{\circ} \text{ y } 10^{\circ} \text{ de } \langle 2\bar{1}10 \rangle_{\alpha} \end{aligned}$$

Para concentraciones de Al mayores que el 1,5% at. el diagrama muestra un campo de tres fases $\alpha + \beta + \text{AlLi}$. Esta última, es una fase estequiométrica ordenada, de estructura cúbica centrada en las caras (fcc) del tipo del NaCl, con un parámetro de red $a = 6,36 \text{ \AA}$ (11), que crece en la matriz β con la siguiente relación de orientaciones (12) :

$$\begin{aligned} (100)_{\beta} & // (100)_{\text{AlLi}} \\ \langle 100 \rangle_{\beta} & // \langle 100 \rangle_{\text{AlLi}} \end{aligned}$$

No existen determinaciones de la isoterma correspondiente a temperatura ambiente. Sin embargo, la extrapolación hasta esta temperatura del compartamiento del límite de los campos $\alpha + \beta / \alpha + \beta + \text{AlLi}$, parece indicar que la solubilidad del Al en α y β sería bastante menor que el 1%at. Es decir que para la aleación considerada, el 1%at. de Al que contiene podría producir la precipitación de la fase AlLi.

Fase metaestable Θ : Ha sido observada por varios autores (1)(4)(12)(13) la precipitación de una fase Θ , metaestable, ternaria, para concentraciones de Al mayores que 4%at., la cual se supone responsable del endurecimiento por precipitación que experimenta la aleación. Esta tiene una estructura cúbica compleja, similar a la de la fase de equilibrio AlLi, de parámetro 6,72Å y se le asignó una composición tentativa $\text{Mg Li}_2\text{Al}$.(1)(13). El análisis de las reflexiones de diagramas de cristal único muestran que los planos $(100)_\beta$ son paralelos a los $(100)_\Theta$, lo mismo que las direcciones cúbicas.(12)(4).

3.- TECNICAS EXPERIMENTALES

La secuencia de precipitación se ha seguido con técnicas de difracción de rayos X en monocristales de la aleación Mg -32%at.Li-1% at.Al.

Esta aleación fue preparada y suministrada por J. McDonald en forma de chapas de 2mm. de espesor.

Los monocristales fueron obtenidos por crecimiento de grano en chapas reducidas un 70% por laminación en frío, y posteriormente recocidas a 400°C en atmósfera de argón ultra puro durante 10 días. Probetas monocristalinas de 3 x 1 x 0,5 mm se prepararon a partir de granos crecidos con una orientación y tamaño convenientes. A fin de evitar la deformación plástica durante el corte, las muestras se obtuvieron mediante pulido químico en una solución diluida de ácido nítrico en agua.

Los tratamientos térmicos de homogenización a temperaturas superio-

res a 300°C se realizaron en tubos de vidrio Pyrex sellados bajo atmósfera de argón ultrapuro, a una presión de 700 mm Hg medida a temperatura ambiente. Los tratamientos térmicos de envejecimiento a temperaturas menores de 250°C se realizaron en baños de aceite de siliconas. La temperatura se controló con una termocupla de cromel-aluminio de 0,5mm de diámetro sumergida en el baño de siliconas y conectada a un registrador Renca calibrado. El control de temperatura del horno se llevó a cabo mediante otra termocupla, de características similares a las descritas anteriormente, ubicada en las espiras del horno y conectada a un controlador proporcional. Se alcanzó una estabilización de temperatura de $\pm 2^\circ\text{C}$.

Los templados desde altas temperaturas se efectuaron en una mezcla refrigerante de agua y cloruro de sodio a -22°C .

Los diagramas de difracción de rayos X se obtuvieron en una cámara para cristal único, que opera bajo vacío, con radiación monocromática de Cu (K α), y con un tiempo de exposición de 20 hs.

Las mediciones de dureza se efectuaron en un durómetro Brinell, utilizando una carga de 10 Kg y una bolilla de 1mm. Cada valor mostrado en los gráficos corresponde al promedio de 4 a 6 improntas realizadas; se muestra también la dispersión encontrada entre las diferentes lecturas.

4.- EXPERIENCIAS REALIZADAS

4.1.- Enfriamiento lento: Probetas monocristalinas fueron homogeneizadas a 375°C durante 24 hs. y enfriadas con una velocidad promedio de 1,5°C/h hasta 140°C y a partir de esa temperatura se disminuyó a 0,15°C/h.

Los diagramas de cristal único evidencian la presencia de cuatro fases: $\beta + \alpha + \theta + \text{AlLi}$. Es decir que en la matriz β aparecen tres fases precipitadas α , θ y AlLi observándose las relaciones de orien-

tación citadas en el punto 2.- (Fotografía N° 1).

Estimaciones del parámetro de red a_0 , realizadas con las líneas (331), (422) y (440), que corresponden a las de mayor ángulo observables con este método indican un valor de $a_0 = 6,74 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$.

4.2.- Envejecimiento a temperatura ambiente: se siguió la evolución a temperatura ambiente de monocristales homogeneizados durante 24 hs. a 375°C y posteriormente templados. Los diagramas de cristal único, obtenidos inmediatamente después del templado (después de 20 hs. de exposición) muestran la presencia de la fase β . Se observan también manchas de difracción bastante ensanchadas, pertenecientes a la fase Θ , las dos primeras reflexiones de la fase α , muy débiles, y además ciertos dominios difusos. (Fotografía N° 2).

Durante el transcurso del envejecimiento las reflexiones de fase Θ detectadas después del templado aumentan levemente su intensidad y sobretodo su nitidez. Esta fase crece con la relación de orientación ya indicada.

Se hicieron estimaciones del parámetro de red a_0 para distintos tiempos de envejecimiento. Los valores calculados indican que después de 1 día a temperatura ambiente $a_0 = 6,87 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$ y disminuye continuamente hasta llegar al valor de $6,77 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$ luego de 265 días a esa temperatura. En la tabla I se comparan el conjunto de espaciados reticulares medidos para muestras envejecidas 1 día y 265 días a temperatura ambiente y enfriadas lentamente.

T A B L A I

Reflexiones	111	220	311	331	422	333	440
1 d.a T.A.	3,947	2,401	2,068	1,576	1,403		1,215
265 d.a T. A.	3,897	2,377		1,553	1,387	1,286	1,197
Enfriamiento lento	3,877	2,367	2,022	1,539	1,382	1,283	1,191

Respecto a la precipitación de la fase α , podemos decir que las dos

primeras reflexiones muy débiles $(10\bar{1}0)$ $(10\bar{1}1)$ observadas en el diagrama después del templado refuerzan paulatinamente su intensidad durante el transcurso del envejecimiento, al mismo tiempo que aparecen nuevas reflexiones, alcanzando su máximo desarrollo en 50 días, período a partir del cual no se detectan cambios adicionales. Esta fase estable precipita en la matriz β , manteniendo una única relación de orientaciones, originada por doce formas cristalográficamente equivalentes de precipitación (10) . Estas pueden obtenerse por permutación de los índices de Miller de la relación encontrada:

$$\begin{array}{ccc} (110)_\beta & // & (0001)_\alpha \\ \langle 111 \rangle_\beta & // & \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_\alpha \end{array}$$

que es la relación de Burgers determinada para las transformaciones bcc $\rightarrow$ hcp en aleaciones en base a Zr y Ti.

El máximo tiempo de envejecimiento a esta temperatura es de dos años. Aún en este período no ha sido detectada la fase de equilibrio AlLi. El diagrama de difracción típico de las últimas etapas del envejecimiento se muestra en la placa nº 3.

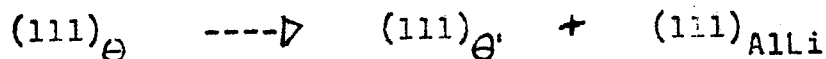
Los dominios difusos presentes en los diagramas de difracción tienen su origen en un ordenamiento de corto alcance de la matriz β (15). Estos no han experimentado ninguna variación, ni en su intensidad, ni en su forma, ni en su ubicación en el espacio recíproco, durante el envejecimiento considerado.

4.3.- Envejecimiento a 205°C: Monocristales homogeneizados y templados desde 375°C, fueron sometidos a un tratamiento isotérmico a 205°C, durante diferentes lapsos de tiempo.

Al transcurrir 2 minutos de envejecimiento precipita en la matriz β , la fase α , alcanzando su máximo desarrollo. No se observan cambios posteriores en la misma. Exhibe una relación de orientaciones similar a la descripta para las muestras enfriadas lentamente.

A los 2 minutos de tratamiento también está presente la fase Θ .

Las manchas de difracción correspondiente a esta fase son muy anchas y difusas. Mantienen el mismo aspecto en las primeras etapas del envejecimiento hasta que los 100 minutos a 205°C las reflexiones $(111)_{\Theta}$ se desdoblan, dando lugar a la aparición de $(111)_{AlLi}$ y reduciendo al mismo tiempo su intensidad. Es decir que:



donde Θ' identifica a la misma fase Θ , pero que ahora posee una mayor cristalinidad dado la mayor nitidez de sus reflexiones, respecto a las primeras etapas del envejecimiento. En la placa n° 4 se muestra el diagrama de difracción correspondiente a 700 minutos a 205°C.

Después de 10.000 minutos a 205°C la fase Θ se mantiene con las mismas características.

En esta evolución isotérmica no se han detectado cambios en el parámetro a_{Θ} ; estimaciones hechas con la reflexión $(422)_{\Theta}$ indican un valor $a_{\Theta} = 6,77 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$, similar al encontrado para las muestras envejecidas 265 días a temperatura ambiente.

La fase AlLi formada a los 100 minutos de envejecimiento, exhibe las mismas características que en las probetas enfriadas lentamente.

Después de 10.000 minutos a 205°C, máximo período de envejecimiento, permanecen las cuatro fases detectadas: β , α , Θ y AlLi.

Posteriormente se sometió a estas probetas a un ulterior tratamiento térmico a 250°C durante 20 hs. A esta temperatura se observó la disolución total de la fase AlLi, simultáneamente con el refuerzo de todas las reflexiones de la fase Θ , tomando ésta las características de las muestras evolucionadas 265 días a temperatura ambiente, tanto en lo que a cantidad e intensidad de reflexiones presentes se refiere, como al parámetro de red a_{Θ} .

4.4.- Probetas templadas desde 425°C y 485°C: En monocristales templados desde estas temperaturas y evolucionados a temperatura ambiente,

- 9 -

se observan al igual que en las muestras templadas desde 375°C, tres fases: β , α y Θ .

La fase α alcanza su máximo desarrollo en un tiempo mucho más breve de sólo 1 día a temperatura ambiente tanto para templados desde 425°C, como desde 485°C. Mantiene la misma relación de orientaciones con la matriz β , que la citada en 4.2.-

El comportamiento de la fase Θ a temperatura ambiente es similar al encontrado para muestras templadas desde 375°C.

Estas probetas fueron recocidas posteriormente 1.000 minutos a 200°C y 15 hs. a 250°C.

La fase α presenta un crecimiento adicional a 200°C, temperatura en la cual pierde totalmente la relación orientaciones con la matriz.

El proceso de transformación parcial de $\Theta \rightarrow \Theta' + \text{AlLi}$ a 200°C y la posterior disolución del AlLi a 250°C, ocurre con las mismas características que en el caso de muestras templadas desde 375°C.

4.5.- Obtención de curvas de dureza.

4.5.a.- Evolución a temperatura ambiente: Chapas de la aleación de 2mm de espesor fueron homogeneizadas y templadas desde 375°C y se siguió la evolución a temperatura ambiente. Los valores obtenidos pueden observarse en el gráfico nº 1.

En él se ve claramente la existencia de un tiempo de incubación de aproximadamente 0,5 hs. El aumento posterior no se produce en forma regular, ya que se observan cambios apreciables en la pendiente de la curva. Alcanza su máximo endurecimiento alrededor de las 30 hs., y se nota una disminución de los valores de dureza a partir de las 120 hs.

Es decir que la dureza de las muestras recién templadas que es igual a 53 HB se incrementa en un 66% en un período de sólo 30 hs. Comportamientos similares han sido detectados por otros autores. En el gráfico nº 1, se muestran las curvas típicas determinadas para el sistema MgLiAl (McDonald, 1969) y para la aleación MgLiZn (Clark et al., 1957).

4.5.b.- Evolución a 200°C: Muestras homogeneizadas y templadas desde 375°C, fueron evolucionadas 8 hs. a temperatura ambiente, exhibiendo las variaciones de dureza indicadas en el gráfico N°1. A partir de ese momento fueron recocidas durante 5 minutos a 200°C. La dureza obtenida después de este tratamiento corresponde exactamente a los valores iniciales medidos en las muestras templadas desde 375°C. Las variaciones posteriores son similares a las que ocurren en probetas envejecidas a temperatura ambiente, como puede verse en el gráfico n° 2.

Recocidos más prolongados a 200°C, 10 minutos y 2 hs. reproducen el valor inicial de la curva de temperatura ambiente y exhiben también un comportamiento similar. Como pueda apreciarse en el gráfico n° 2, sin embargo, los valores obtenidos indicarían que a medida que el tiempo a 200°C aumenta, los valores máximos de dureza encontrados son cada vez menores.

De todas maneras estas curvas muestran la existencia de una reversión del proceso que origina el endurecimiento en el material.

Es conveniente comparar los valores de dureza anteriormente señalados, con el obtenido en una muestra enfriada lentamente y mantenida dos años a temperatura ambiente. Para este tratamiento, el material tiene una dureza de 56 HB (con una dispersión del orden del 3%), valor que es muy próximo al medido en probetas recién templadas.

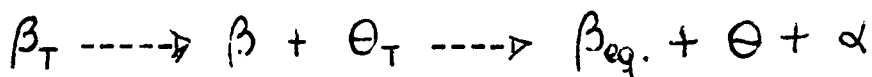
5.- DISCUSION

5.1.- Secuencia de precipitación

Como se observa en los diagramas de difracción correspondientes a enfriamientos muy lentos, se confirma que la fase AlLi es una fase estable a temperatura ambiente para la composición de la presente aleación. Además es evidente que la fase metaestable Θ es

un constituyente de considerable persistencia, dado su presencia aún en enfriamientos a muy bajas velocidades.

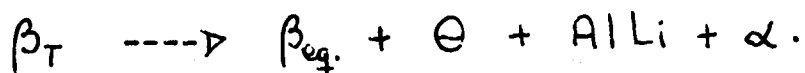
En probetas templadas y posteriormente envejecidas las reacciones de precipitación que ocurren durante la evolución isotérmica a temperatura ambiente y a 205°C, pueden sintetizarse de la siguiente forma. En la evolución a temperatura ambiente:



donde T significa estado recién templado y eq. estado de equilibrio.

El segundo término de la ecuación corresponde a las primeras etapas del envejecimiento y el tercero a períodos superiores a 50 días. Θ_T y Θ difieren sólo en sus constantes reticulares, $a_{\Theta_T} = 6,87 \text{ \AA}$ y $a_{\Theta} = 6,77 \text{ \AA}$. Esta variación en el parámetro de red implicaría una modificación en la composición de Θ originada por el reemplazo de átomos de Mg por átomos de Al y/o Li, elementos éstos de menor radio atómico.

Para la evolución a 205°C:



después de 100 minutos a esa temperatura. El parámetro de red de Θ es igual a 6,77 Å, el cual no varía sensiblemente durante el transcurso del envejecimiento y coincide con el obtenido en períodos prolongados de evolución a temperatura ambiente, siendo además ligeramente superior al calculado para muestras enfriadas lentamente ($a_{\Theta} = 6,74 \text{ \AA}$).

El aumento de la temperatura de templado no modifica el comportamiento de las fases Θ y AlLi, que son fases típicas del sistema ternario. Sin embargo, en la fase α produce una aceleración en la cinética de precipitación a temperatura ambiente, que reduce el tiempo de máximo desarrollo a sólo 1 día. Además provoca la pérdida de la relación de orientaciones con la matriz β , en posteriores envejecimientos a 200°C.

5.2.- Transformación parcial $\Theta \rightarrow \Theta + \text{AlLi}$

La fase Θ se transforma en AlLi a 205°C como se indicó en 4.3.- Previo al análisis de la transformación es necesario señalar algunos aspectos de las estructuras cristalinas de Θ y AlLi.

Tal como se citó en el párrafo 3.- se asignó a la fase Θ la composición tentativa MgLi_2Al . (1)(15). Sin embargo, determinaciones de su estructura cristalina, actualmente en desarrollo por los autores, indican que esta fase es una superestructura de la matriz β , que de acuerdo a la tabla I experimenta una variación continua de su parámetro de red a temperatura ambiente. Esto implicaría un cambio de composición debido a la diferencia de radios atómicos de los elementos constituyentes, y por esta razón se propone que esta fase ordenada tiene una composición no estequiométrica, que dependerá del tratamiento térmico realizado.

Justamente Richards y Cahn (16) han predicho teóricamente la existencia de superestructuras no estequiométricas de soluciones sólidas binarias cúbicas centradas en el cuerpo. Dado que con técnicas de difracción de rayos X, no es posible distinguir ordenamientos entre elementos de número atómico próximo, como es el caso del Mg y el Al, para el presente análisis la fase Θ puede considerarse como una fase pseudobinaria. En el gráfico nº 3 se representa el modelo de estructura de Richards y Cahn adaptado para este caso. Con el símbolo M distinguimos los sitios en los cuales se distribuyen tanto el Mg como el Al. Como puede verse esta estructura se caracteriza por tener un ordenamiento perfecto en ciertos sitios de la red, mientras que otros pueden estar ocupados por todos los elementos de la aleación en proporciones que dependen de la concentración de los mismos.

El gráfico nº 3 permite también describir la estructura de la fase AlLi, ya que ésta está construida sobre la misma red geométrica de sitios atómicos, pero en este caso sólo dos tipos de átomos intervienen Al y Li, con una composición estequiométrica 50-50% atómico.

El hecho de que el AlLi sólo se forme a altas temperaturas probablemente tiene su origen en la gran acumulación de Al (50%) que es necesaria para formar esta fase, dado que en promedio en toda la aleación sólo existe un 1%at.

El tiempo de precipitación del AlLi depende de la temperatura a la cual se haga la evolución isotérmica, lo cual implica que su crecimiento es un proceso térmicamente activado, operando posiblemente un mecanismo de difusión atómica. Sin embargo, no es posible comparar los tiempos de precipitación observados con los que se preverían a partir de un mecanismo de crecimiento por difusión, pues no se conocen coeficientes de difusión para la presente aleación.

Diversas evidencias experimentales sugieren que la fase AlLi se forma por un reordenamiento atómico en la misma fase Θ .

Al detallar las experiencias realizadas a 200°C, señalamos que la formación de la fase AlLi se producía a expensas de la fase Θ , ya que una sensible disminución en la intensidad de las reflexiones de Θ se produce simultáneamente con la aparición de las manchas de difracción del AlLi. Este proceso se revierte a 250°C al disolverse el AlLi y aumentar la intensidad de las manchas de difracción de Θ . Estas variaciones de intensidad indican que una fracción del total de fase Θ se transforma en AlLi. Además se ha observado a esa temperatura que las reflexiones $(111)_{\Theta}$ se desdoblan en $(111)_{\Theta} + (111)_{\text{AlLi}}$ al aparecer el AlLi. Estos elementos sumados a la gran similitud estructural de ambas fases permiten proponer un modelo de transformación en el cual en ciertas zonas de fase Θ se tiende a reforzar la concentración de Al y Li, dando lugar a la formación de la fase AlLi por reordenamiento atómico que mantiene la red cristalina original.

Como se observa en el gráfico nº 3 el reordenamiento en la fase Θ se produciría sin alterar las posiciones ocupadas exclusivamente por Li. Por otra parte, en las correspondientes a M/Li se incrementaría el contenido de Li al 100%, y en las designadas por M se reemplaza-

ría los átomos de Mg por los de Al aumentando su concentración atómica al 100% en dichas posiciones. La estructura resultante de este reordenamiento es justamente la fase AlLi como lo muestra el gráfico con nº 3. Es importante aclarar que las variaciones de composición que implica este modelo de transformación pueden ocurrir en la fase Θ , pues como ya se señaló, ésta es una fase ordenada no estequiométrica.

En resumen, la observación de la fase Θ a temperatura ambiente en lugar de la fase de equilibrio AlLi y su posterior transformación a 200°C significa que el sistema evoluciona hacia su fase de equilibrio a través de una fase metaestable de menor composición de Al y de estructura cristalina similar.

5.3.- Curvas de dureza

En muestras templadas y evolucionadas a temperatura ambiente se produce un importantísimo incremento (66%) en los valores de dureza, después de un tiempo de incubación de 0,5 hs., alcanzando su máximo valor alrededor de las 30 hs. También se ha observado la reversión de la curva de dureza luego de varios minutos a 200°C y su posterior incremento a temperatura ambiente en igualdad de tiempos de envejecimiento.

Por las características de la curva de dureza obtenida se puede afirmar que el presente es un caso típico de endurecimiento por precipitación, en donde la fase responsable del mismo alcanzaría prácticamente su total desarrollo en un período próximo a las 30 hs. a temperatura ambiente.

A fin de correlacionar las variaciones de dureza detectadas con los fenómenos estructurales que las originan se hace necesario seguir la evolución de las curvas con técnicas de difracción de rayos X. El método de difracción en monocristales utilizado en el presente trabajo exige tiempos de exposición del orden de las 20 hs., por lo cual, el

diagrama correspondiente al estado recién templado implica una permanencia a temperatura ambiente del orden de un día, período en el cual la curva de dureza prácticamente alcanzó su valor máximo.

Aún así, es posible descartar la fase α como responsable del endurecimiento, ya que si bien ésta exhibe un importante crecimiento a temperatura ambiente, el período en el cual logra su total desarrollo es dos órdenes de magnitud mayor al tiempo correspondiente al máximo de dureza. Por otra parte, ésta es una fase típica del sistema binario Mg-Li en el que no se han detectado incrementos en las propiedades mecánicas.

Es conveniente recalcar que la no observación de la fase AlLi en evoluciones a temperatura ambiente permite desechar también la posibilidad de que el fenómeno de endurecimiento sea originado por esta fase a dicha temperatura.

En el sistema ternario MgLiZn se han detectado variaciones de dureza similares a las obtenidas en el presente trabajo, como puede apreciarse en el gráfico nº 1. Sin embargo, para el caso del MgLiZn el tiempo de incubación es del orden de las 10 hs. a temperatura ambiente, lo que ha permitido comprobar que el endurecimiento observado está directamente ligado a la formación de una fase metaestable de las mismas características que la fase θ detectada en la presente aleación. En nuestros diagramas de rayos X, se detecta luego de 1 día a temperatura ambiente la presencia de la fase β y de la fase θ . Las reflexiones de esta última sólo sufren un leve incremento de intensidades y de nitidez durante la evolución a temperatura ambiente.

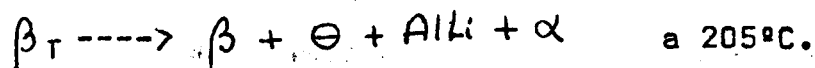
Basándonos en este hecho y en los resultados para el sistema MgLiZn proponemos que el eventual crecimiento a temperatura ambiente de la fase metaestable θ podría ser el responsable del incremento en los valores de dureza medidos.

6.- CONCLUSIONES

La fase de equilibrio AlLi precipita durante enfriamientos lentos, para concentraciones de Al del 1%at.

La fase Θ es un constituyente de gran persistencia; las variaciones en el parámetro de red detectados indican posibles modificaciones en su composición.

La secuencia de precipitación en la aleación Mg-32%at.Li-1%at.Al puede resumirse como:



La transformación parcial $\Theta \text{ ---> } \Theta + \text{AlLi}$ consistiría exclusivamente en un reordenamiento atómico de ciertas zonas de fase Θ .

El proceso de endurecimiento a temperatura ambiente no puede estar originado por la formación de la fase α , ni por la fase AlLi.

Se ha comprobado la presencia de la fase Θ , en el momento en que la curva de dureza alcanza su máximo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente trabajo agradecen al Dr. J. McDonald por haber suministrado las aleaciones empleadas y al Dr. Alberto Bonfiglioli por haber sugerido el tema del mismo.

REFERENCIAS

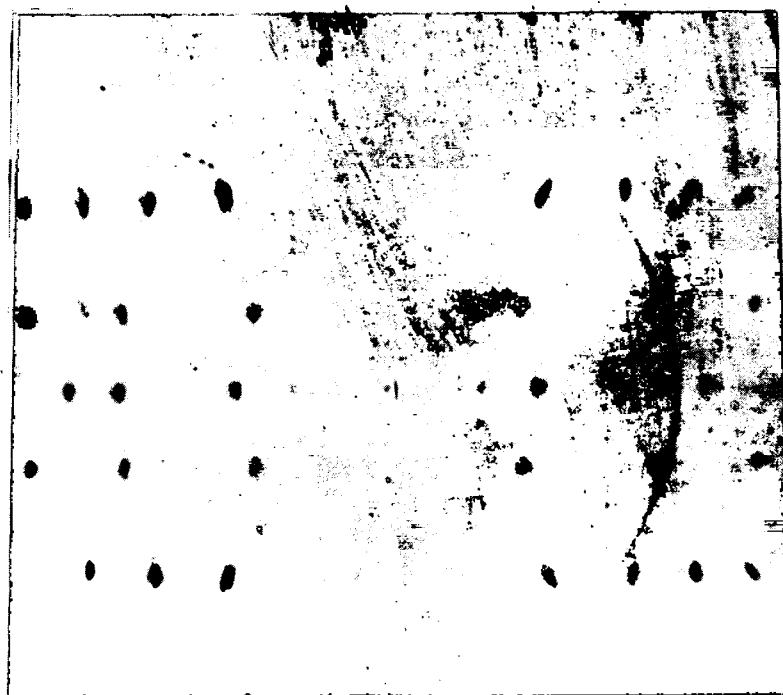
- (1) Jackson, Frost, Loonam, Eastwood, Lorig; Trans. AIME, 185, p. 149, 1949.
- (2) Frost, Kura, Eastwood; Trans. AIME, 188, p. 1277, 1950.
- (3) W. Jones, G. Hogg; J. of the Inst. Metals, 85, p. 255, 1956-57.
- (4) R. Busk, D. Leman, J. Casey; Trans. AIME, 188, p. 945, 1950.
- (5) J. McDonald; Trans. ASM, 61, n° 3, p. 505, 1968.
- (6) J. McDonald; J. of the Inst. Metals, 97, p. 353, 1969.
- (7) J. McDonald; J. of the Inst. Metals, 99, p. 24, 1971.
- (8) A. D. Banchik; Tesis Doctoral presentada a la Facultad de Ciencias Exactas, Univ. Nac. de la Plata, 1972, Cap. III.
- (9) J. Babino; Trabajo de Seminario presentado a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, U.N.B.A., 1974.
- (10) A. Alamo, A. Banchik; "Relación de orientación entre la solución sólida β (bcc) y los precipitados α (hcp) en el sistema ternario MgLiAl". Comunicación presentada en la 60a. Reunión de la Asociación Física Argentina, Tucumán, Mayo 1974.
- (11) Komovsky, Maximow; Z. Krist., 92, p. 282, 1935.
- (12) J. Clark, L. Sturkey; J. Inst. Metals, 86, p. 272, 1957-58.
- (13) D. Levinson, D. J. McPherson; Trans. ASM, 48, p. 689, 1956.
- (14) J. A. Rowland, C. E. Armantrout, D. F. Walsh; Trans. AIME,

p. 355, 1955.

- (15) A. Alamo, A. Banchik; "Efectos difusos en diagramas de monocristales de la aleación Mg-32%at.Li-1%at.Al". Comunicación presentada en la 60a, Reunión de la Asociación Física Argentina, Tucumán, Mayo 1974.
- (16) M. J. Richards, J. W. Cahn; Acta Met., 19, p. 1263, 1971.



Fotografia nº 1



Fotografia nº 2



Fotografia nº 3



Fotografia nº 4

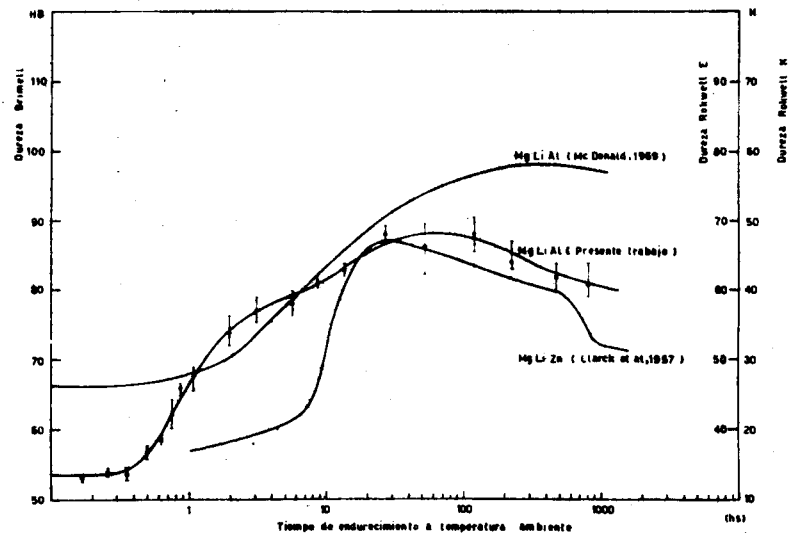


Gráfico nº 1

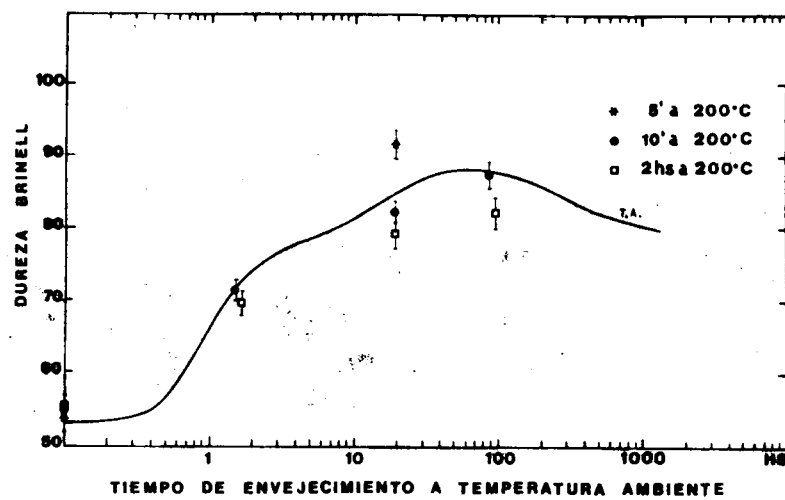


Gráfico nº 2

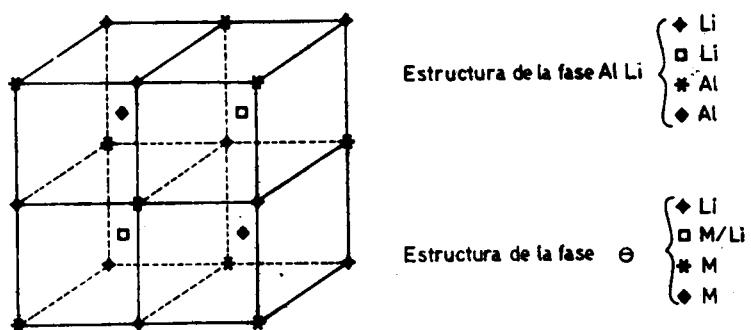


Gráfico nº 3

DESCRIPCION DE FIGURAS

Fotografía nº 1: Diagrama oscilatorio de difracción de rayos X de un monocristal de Mg-32%at.Li-1%at.Al, enfriado a muy baja velocidad desde 375°C. $\langle 110 \rangle_{\beta}$ paralela al eje de oscilación. Presencia de las fases β , α , Θ y AlLi.

Fotografía nº 2: Diagrama oscilatorio de un monocristal recién templado desde 375°C. $\langle 110 \rangle_{\beta}$ paralela al eje de oscilación. Presencia de la fase β y fase Θ . Trazas de fase α .

Fotografía nº 3: Diagrama oscilatorio de un monocristal templado desde 375°C y evolucionado un año a temperatura ambiente. $\langle 110 \rangle_{\beta}$ paralela al eje de oscilación. Presencia de fases β , Θ y α con su máximo desarrollo a esa temperatura.

Fotografía nº 4: Diagrama de difracción de una muestra templada y evolucionada 700 hs. a 205°C. Presencia de las fases β , α , Θ y AlLi. La flecha señala el desdoblamiento de las reflexiones $(111)_{\Theta}$ en $(111)_{\Theta} + (111)_{\text{AlLi}}$.

Gráfico nº 1: Curva de dureza Brinell en función del tiempo de una muestra templada desde 375°C y evolucionada a temperatura ambiente. Cada punto corresponde al promedio entre cuatro y seis improntas.

Gráfico nº 2: Evolución a temperatura ambiente de los valores de dureza Brinell de muestras templadas desde 375°C y recocidas posteriormente diferentes intervalos de tiempo a 205°C. En línea llena se ha reproducido la curva correspondiente al gráfico nº 1.

Gráfico nº 3: Esquema de la estructura cristalina de la fase AlLi y de la fase Θ .