

LAS ALEACIONES ALUMINIO - LITIO

Asdrúbal Valencia Giraldo*
Profesor Emérito, Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia.

E-mail: avalencg@gmail.com

1 INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de aluminio y litio son materiales livianos de alto desempeño, que se pueden utilizar en construcciones soldadas, en todas las aplicaciones donde la reducción de peso sea un punto crucial para la selección de los elementos estructurales, como es el caso de la industria aeroespacial¹. Esto porque se sabe que la manera más efectiva de rebajar peso es desarrollar materiales livianos, porque reducirlo con componentes de menor tamaño a veces lleva a baja rigidez y vida en fatiga más corta. Los componentes típicos que se benefician de estas aleaciones incluyen partes estructurales de los fuselajes, pieles de las aeronaves y tanques de oxígeno e hidrógeno líquidos, Figura 1².

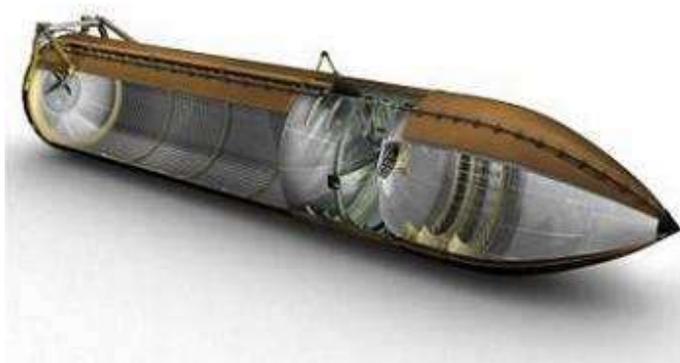


Figura 1. Tanque de un transbordador espacial en Al – Li.

Fuente: <http://www.nasaspaceflight.com/2013/02/sls-new-buckling-standards-drops-super-light-alloy/>

Los productores de aluminio empezaron un gran desarrollo de las aleaciones Al – Li en el decenio de 1970 –cuando la crisis del petróleo– con el objetivo de introducir aleaciones de aluminio más livianas, con alta rigidez, que pudieran fabricarse en los equipos existentes – hornos y demás– y que los componentes se pudieran manejar y ensamblar usando las técnicas estándar.

Las aleaciones de aluminio y litio se escogieron porque, primero, el litio es el metal más liviano (densidad de 0.539 g/cm^3), por tanto al alearlo con aluminio (densidad de 2.7 g/cm^3) se obtiene una aleación con menor peso específico. La segunda razón es que, con excepción del berilio, cuyo uso está asociado con problemas de salud y fabricación, el litio es el único metal que mejora el módulo de elasticidad y rebaja la densidad cuando se alea con aluminio. Wald mostró el efecto en el módulo de Young al añadir litio y otros metales más comunes, Figura 2³. Cada 1% de litio añadido al aluminio aumenta el módulo elástico en aproximadamente 3 GPa y disminuye la densidad en unos 0.08 g/cm^3 , Figura 3. Además los coeficientes de expansión volumétrica decrecen al aumentar las concentraciones de litio a

temperatura ambiente, pero el decrecimiento se hace menos pronunciado al aumentar la temperatura y cambia a un incremento hacia 600°K ⁴. Es por ello que las aleaciones Al – Li logran un módulo específico elevado y alta resistencia específica, lo que permite estructuras más livianas, sobre todo cuando esto se combina con el rediseño⁵.

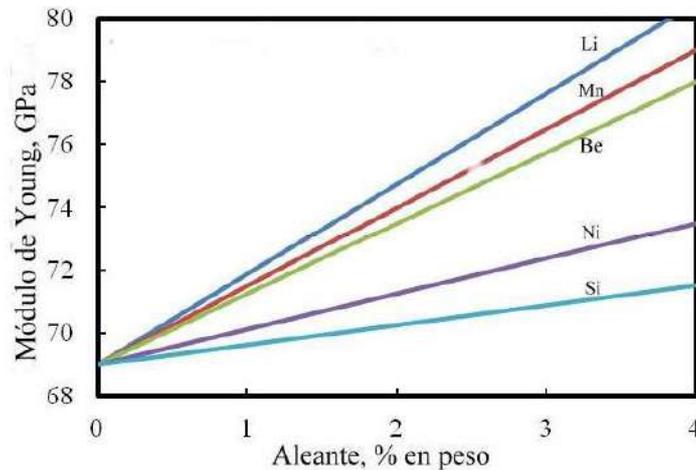


Figura 2. Efecto de los aleantes sobre el módulo de Young del aluminio.

Fuente: Hatch, J.E., *Aluminum: properties and physical metallurgy*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1984, p. 62.

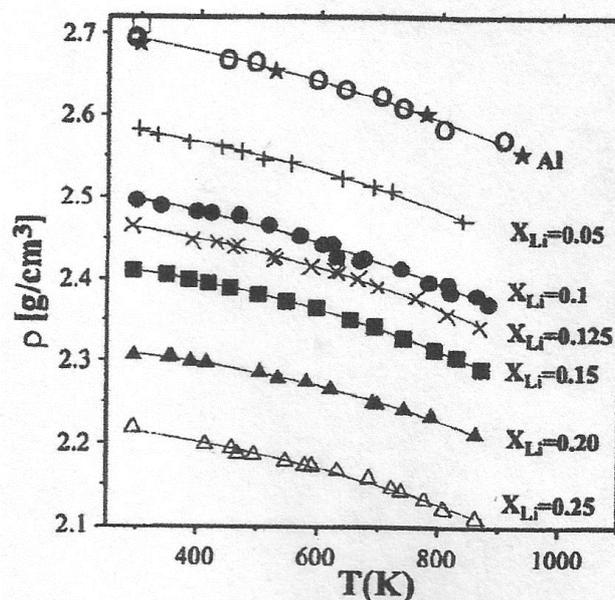


Figura 3. Variación de la densidad con el contenido de Li y la temperatura en las aleaciones Al – Li.

Fuente: Gasior, W., Moser, Z. and Pstrus, J., “Densities of solid Al – Li Alloys”, *J. Phase Equil.*, Vol. 19, No. 3, 1998, p. 234

Como ya se indicó, otra ventaja de estas aleaciones respecto a materiales como los compuestos reforzados con fibras, y las aleaciones de titanio, es que se pueden fabricar con equipo convencional. Su comportamiento es muy similar al de las aleaciones de aluminio tradicionales cuando se someten a operaciones como extrusión, forja, maquinado, conformado y soldadura. Las superficies se pueden anodizar o pintar y se pueden deformar superplásticamente en ciertas condiciones. Además soportan temperaturas moderadas, lo que posibilita otros usos⁶⁻⁸.

2 DESARROLLO DE LAS ALEACIONES Al – Li

Debido a las anotadas ventajas ofrecidas por el litio, ha habido mucha investigación sobre las aleaciones Al – Li, la cual empezó en Estados Unidos y Alemania a principios del decenio de 1920.⁹ En esa época se entregaron varias patentes, pero la mayoría de las aleaciones patentadas contenían alto litio y tuvieron tan pobre desempeño, que nunca se usaron comercialmente. Y no se hicieron mayores desarrollos hasta finales de la década de 1950 cuando la Alcoa Corporation patentó la aleación 2020, que contenía 4.5% Cu, 1.2% Li, 0.5% Mn, 0.2% Cd y el resto aluminio¹⁰.

La aleación 2020 fue usada por la Armada de Estados Unidos en los estabilizadores de las alas de aeronaves, pero no se pudo utilizar en otras aplicaciones. De todas maneras la aleación 2020 y otras patentadas en ese tiempo constituyen la primera generación de las aleaciones Al – Li.

El interés en estos materiales disminuyó por un tiempo, hasta que la crisis del petróleo en 1973, cuando el precio del combustible forzó la búsqueda de materiales livianos para la industria aeronáutica. Entre 1980 y 1987 se tuvieron cuatro conferencias internacionales relacionadas con las aleaciones Al – Li.¹¹ Esta investigación llevó a la segunda generación de aleaciones, que incluía la 2090, la 2091, y la 8090, entre otras. Comparada con la primera, esta segunda generación tenía mejores propiedades mecánicas, que, sin embargo, no alcanzaban a cumplir muchas exigencias como la estabilidad térmica, la resistencia a la corrosión, la anisotropía y la soldabilidad. La más exitosa y utilizada fue la aleación 8090 que se aplicó en muchos elementos estructurales.

Para superar las limitaciones mencionadas, en el decenio de 1990 y después se ha desarrollado una serie de aleaciones Al-Li-Cu con cantidades menores de Mg, Ag y Zr conocidas como Weldalite que exhiben combinaciones deseables de resistencia y tenacidad.¹²⁻¹³ Esto porque, cuando la Lockheed Martin desarrolló la aleación Weldalite 049 –con 6.3%Cu, 1.3%Li, 0.4%, Ag, 0.4%, Mg, 0.14%Zr– se encontró que la adición de pequeñas cantidades de Zr, Ag, Mg y tierras raras a las aleaciones Al – Li – Cu proporcionaba una buena combinación de resistencia y tenacidad¹⁴.

En la tabla 1 se muestran algunas composiciones de las tres generaciones de aleaciones Al – Li.

Tabla 1. Las tres generaciones de aleaciones Al – Li: composiciones y desarrolladores.

	Li	Cu	Mg	Ag	Zr	Sc	Mn	Zn	Fecha aproximada
1a generación									
2020	1.2	4.5					0.5		Alcoa 1958
01420	2.1		5.2		0.11				Soviet 1965
01421	2.1		5.2		0.11	0.17			Soviet 1965
2a generación (Li > 2%)									
2090	2.1	2.7			0.11				Alcoa 1984
2091	2.0	2.0	1.3		0.11				Pechiney 1985
8090	2.4	1.2	0.8		0.11	0.17			EAA 1984
01430	1.7	1.6	2.7		0.11				Soviet 1980s
01440	2.4	1.5	0.8		0.11				Soviet 1980s
01450	2.1	2.9			0.11				Soviet 1980s
01460	2.25	2.9			0.11	0.09			Soviet 1980s
3a generación (Li < 2%)									
2195	1.0	4.0	0.4	0.4	0.11				LM/Reynolds 1992
2196	1.75	2.9	0.5	0.4	0.11		0.35 max	0.35 max	LM/Reynolds 2000
2297	1.4	2.8	0.25 max		0.11		0.3	0.5 max	LM/Reynolds 1997
2397	1.4	2.8	0.25 max		0.11		0.3	0.10	Alcoa 1993
2198	1.0	3.2	0.5	0.4	0.11		0.5 max	0.35 max	Reynolds/McCook 2005
2099	1.8	2.7	0.3		0.09		0.3	0.7	Alcoa 2003
2199	1.6	2.6	0.2		0.09		0.3	0.6	Alcoa 2005
2050	1.0	3.6	0.4	0.4	0.11		0.35	0.25 max	Pechiney 2004
2060	0.75	3.95	0.85	0.25	0.11		0.3	0.4	Alcoa 2011
2055	1.15	3.7	0.4	0.4	0.11		0.3	0.5	Alcoa 2012

Fuente: Seth, “Improvements of Mechanical Properties in Aluminum-Lithium Alloys”, *Ruth & Ted Braun Awards for Writing Excellence*, Sagina Valley State University, University Center, MI, 2013, p. 33.

3 PROCESAMIENTO

Aunque el litio es muy reactivo y tiende a quemarse, es relativamente fácil alearlo con el aluminio, por ejemplo en un horno de inducción de alta frecuencia en crisol de grafito y vaciando en un molde de hierro, ambas operaciones bajo atmósfera de argón. El intervalo de fusión está entre 500° C y 600° C.

Un método común de obtener estas aleaciones es con el vaciado por enfriamiento directo (Direct Chill Casting) o «DC casting», que es un proceso semicontinuo en el cual la aleación fundida se vierte en un molde refrigerado con agua que tiene una base retráctil. La base se va retirando a medida que el metal se solidifica en la periferia y se acaba de enfriar con agua pulverizada, Figura 4.

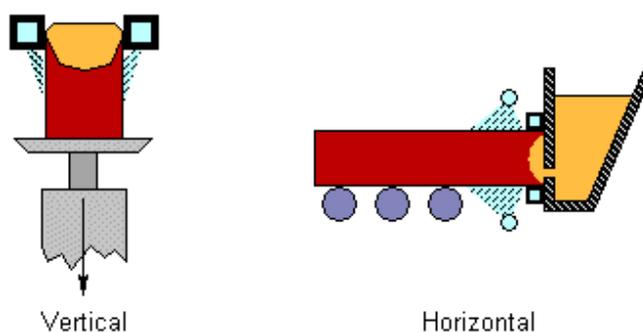


Figura 4. Vaciado por enfriamiento directo (Direct Chill Casting) o «DC casting».
Fuente: <http://www.matter.org.uk/glossary/detail.asp?dbid=120>

Tecnologías como la anterior producen aleaciones hasta con 3% de Li como máximo, pues las adiciones mayores de Li causan la formación de fases intermetálicas frágiles como resultado de la segregación. Esto se ha remediado con aleantes, con tratamientos térmicos y con el uso de otros procesos de fundición y vaciado. Así la solidificación rápida, Figura 5, permite que el contenido de Li se aumente y se refine la estructura, aunque existe el problema de la oxidación. Es por ello que se han desarrollado otras técnicas, incluida la aleación mecánica.

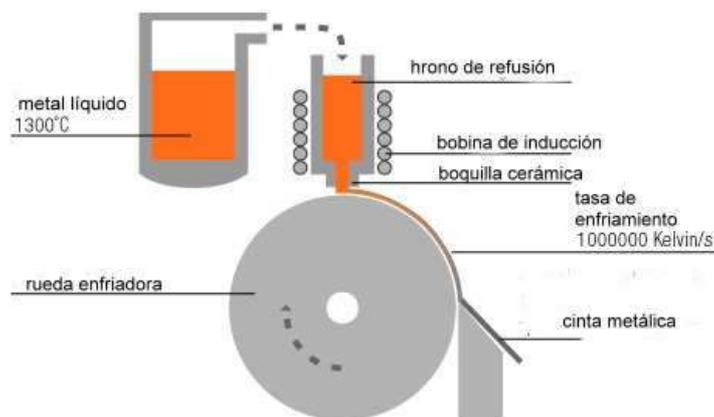


Figura 5. Solidificación rápida.

Fuente: <http://www.vacuumschmelze.com/en/research-innovation/process-technology/rapid-solidification-technology.html>

De otro lado para obtener las propiedades de las aleaciones Al – Li, normalmente las barras de homogenizan bajo atmósfera de argón, o en baño de sales, a unos 560°C , por varias horas y luego se extruyen, o conforman de otra manera, para envejecerlas posteriormente a unos 400°C en baños de aceite.

En general, los tratamientos más usados para estas aleaciones son el T3, el T6 y el T8. El T3 consiste en recocido de solución, trabajo en frío y envejecimiento natural hasta una condición estable. T8 es similar, pero con envejecimiento artificial, es decir, a una temperatura superior a la ambiente. El T6 incluye recocido de solución, y envejecimiento artificial, pero sin trabajo en frío.

En el procesamiento hay que tener en cuenta que en las aleaciones fundidas de Al – Li se presenta el peligro de explosión en presencia de agua. Ciertas variables afectan la posibilidad de explosión, incluyendo el contenido de Li, la masa de agua, la temperatura del metal, el tamaño de la pieza y la velocidad del chorro de metal. Además en los baños de sales pueden ocurrir severas reacciones exotérmicas, e incluso explosiones si ocurre fusión, aunque sea incipiente. También el polvo fino de Al – Li puede ser explosivo en presencia de una fuente ignición y la posibilidad aumenta con la finura¹⁵⁻¹⁶.

4 ESTRUCTURA

En la Figura 6 se presenta el diagrama de fases Al – Li, sin embargo, en el caso de las aleaciones en estudio, interesa es la parte rica en Al, ampliada en la Figura 7.

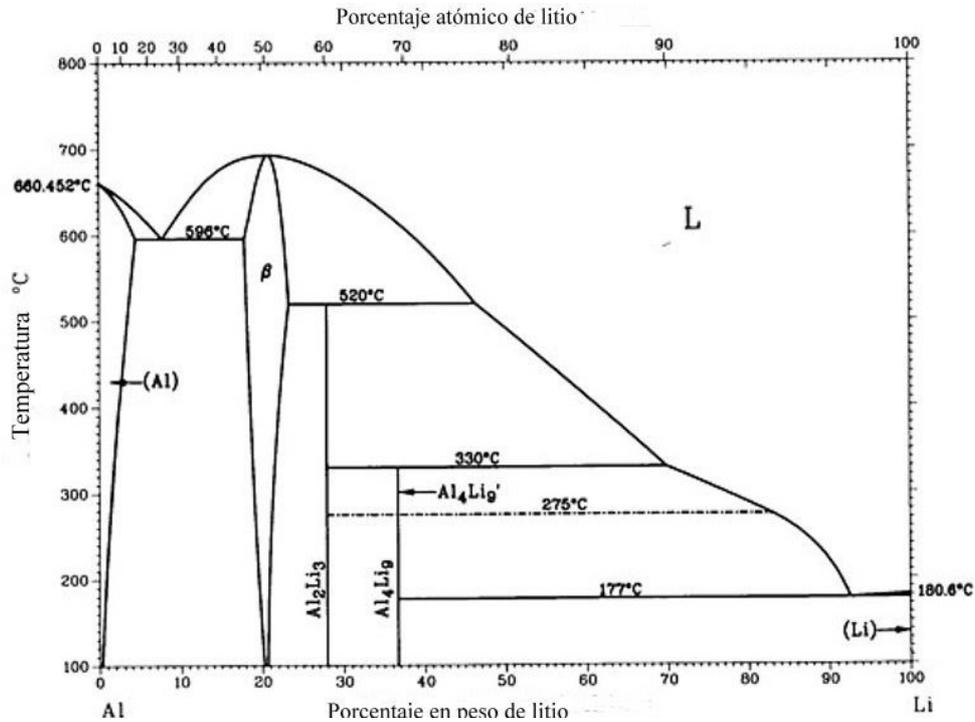


Figura 6. Diagrama de fases binario Al – Li.

Fuente: http://www.factsage.cn/fact/documentation/SGTE/SGTE_list.htm

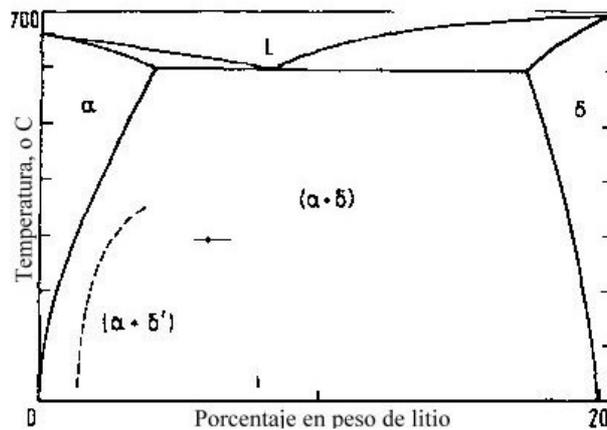


Figura 7. Porción rica en Al del diagrama Al – Li, δ es una fase de no equilibrio.

Fuente: Martin, J. W., “Aluminum - Lithium Alloys”, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 18, 1988, p. 106.

Como se ve en la Figura 6, la parte que interesa del diagrama es un eutéctico entre una solución fcc de Al – Li (α) y la fase (δ) que es bcc. Obsérvese que no es entre α y β , porque cuando la aleación se trata para envejecerla, la fase de equilibrio es la Al – Li (δ), que se nuclea en los límites de grano, mientras que la fase coherente metaestable Al_3Li (δ') se nuclea homogéneamente en los granos de la matriz. El envejecimiento isotérmico hace crecer los precipitados de Al_3Li en un proceso que depende de la raíz cuadrada del tiempo. Junto con el crecimiento de los precipitados de la matriz, ocurre un engrosamiento preferencial de precipitados de Al – Li en los límites de grano

Es decir, cuando se envejece apropiadamente, el litio forma la fase metaestable Al_3Li (δ') con una estructura cristalina coherente¹⁷. Sin embargo, estos precipitados no son estables y se debe tener cuidado porque el sobre envejecimiento forma la fase estable β .¹⁸ Esto también produce zonas libres de precipitados (ZLPs) sobre todo en los límites de grano que, entre otras cosas, reducen la resistencia a la corrosión de la aleación¹⁹.

La estructura cristalina de las fases Al_3Li y Al - Li, aunque es fcc, es muy diferente para las dos. La Al_3Li muestra casi el mismo parámetro de red que el aluminio, excepto que hay átomos de litio en las esquinas de la celda unitaria. La estructura de la Al_3Li es del tipo AuCu_3 , Li_2 , o $\text{Pm}3\text{m}$ y tiene un parámetro de 0.407 nm. La estructura de la Al-Li es la NaTl , B_{32} , o $\text{Fd}3\text{m}$, constituida por litio y aluminio que asumen las estructuras del diamante y tiene un parámetro de red de 0.637nm. El espaciado interatómico para AlLi (0.319 nm) es menor que los del aluminio y el litio puros²⁰.

Los cambios microestructurales se pueden empezar a estudiar en una aleación con 3% Li y bajo contenido de impurezas (Si y Fe), cuyas barras –de 12 mm de diámetro– se someten a un tratamiento de solución a 580° C durante 6 horas, para luego limpiarlas y extruirlas hasta 8 mm a unos 400° C, enfriarlas y después envejecerlas a varias temperaturas.

En estas aleaciones binarias la secuencia de cambios microestructurales es:

Solución sólida sobresaturada $\rightarrow \delta'(\text{Al}_3\text{Li}) \rightarrow \delta(\text{AlLi})$.

La Figura 8 muestra cómo crecen zonas libres de precipitados (ZLPs) de una manera lineal con la raíz del tiempo de envejecimiento a distintas temperaturas²¹.

El crecimiento de las ZLPs ocurre por un mecanismo de remoción de soluto, que es consumido durante el crecimiento de las partículas de δ en equilibrio en los límites de grano. O sea que el crecimiento de las ZLPs es controlado por la difusión y por eso ocurre parabólicamente (lineal con la raíz del tiempo). En las aleaciones Al – Li – Zr no recristalizadas, el ancho de la ZLP depende de la naturaleza de los límites de grano y la distribución de las partículas δ entre varios límites de grano, a pesar de ello el ancho promedio de la ZLP crece parabólicamente con el tiempo y la tasa en las aleaciones con Zr es mayor que la aleación recristalizada con contenido similar de Li. Una mayor concentración de Li también acelera el crecimiento de la ZLP, y esto sugiere una posible variación en el coeficiente de interdifusión como función de la composición de la aleación. Además el ancho de la ZLP exhibe una relación simple con el tamaño promedio de δ' en la matriz²².

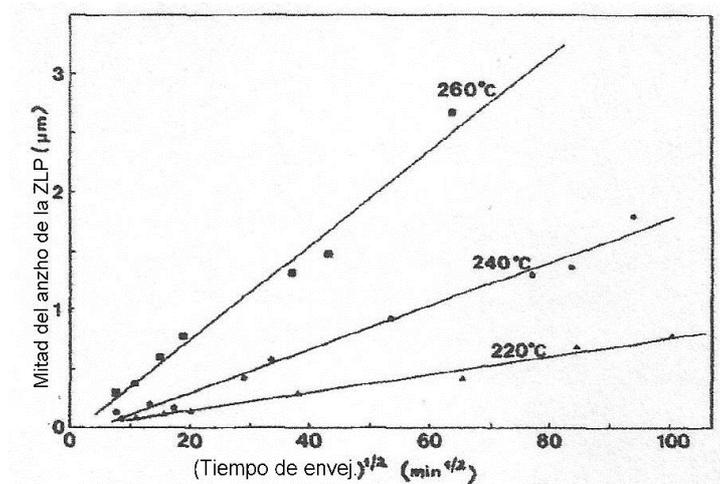


Figura 8. Crecimiento de las (ZLPs) con el tiempo de envejecimiento a varias temperaturas en una aleación con 3% Li.

Fuente: Jensrud, O. and N. Ruym, "The Development of Microstructures in Al-Li Alloys", *Materials Science and Engineering*, Vol. 64, 1984, p. 230.

Como se indicó en la tabla 2, los principales elementos que se añaden a las aleaciones binarias Al – Li son Cu, Mg y Zr.

En las aleaciones Al – Li – Mg la secuencia de precipitación es:

Solución sólida sobresaturada $\rightarrow \delta'(Al_3Li) \rightarrow Al_2MgLi$.

Las principales precipitados endurecedores son de δ' , pero durante las últimas etapas del envejecimiento se precipita la fase cúbica de equilibrio Al_2MgLi en forma de barritas. Las temperaturas elevadas de envejecimiento y altos contenidos de Mg (> 4%) favorecen la formación de Al_2MgLi , que normalmente es una dispersión gruesa y no produce endurecimiento. A niveles bajos de Mg su papel principal es endurecimiento por solución sólida.²³ Así mismo, en la Figura 9 se ve cómo se engrosan los precipitados de δ' , con el mismo tratamiento ya mencionado.

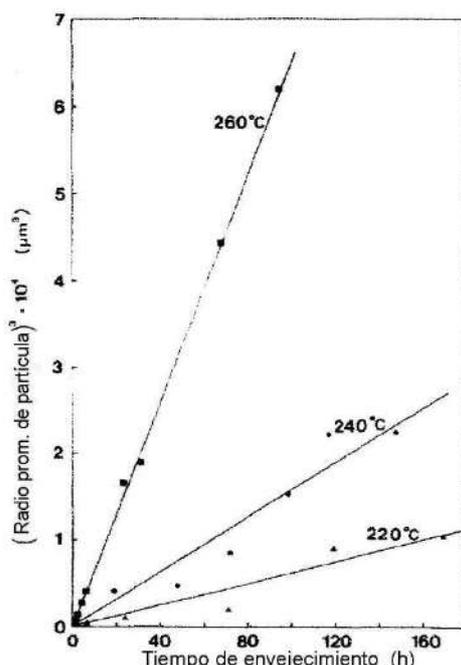


Figura 9. Crecimiento de las partículas de δ' con el tiempo de envejecimiento a tres temperaturas.

Fuente: Jensrud, O. and N. Ruym, "The Development of Microstructures in Al-Li Alloys", *Materials Science and Engineering*, Vol. 64, 1984, p. 231.

También los elementos de transición como Mn, Cr o Zr se añaden a muchas aleaciones comerciales de aluminio conformado para actuar como inhibidores de la recrystalización, especialmente el Zr en las Al - Cu - Li. En las aleaciones convencionales producidas mediante vaciado por enfriamiento directo, estos elementos permanecen en la solución sólida sobresaturada, pero se precipitan como una distribución fina de una fase intermetálica durante la homogenización subsiguiente. Los niveles típicos van de 0.1 a 0.2%; en el caso del Zr, esto da origen a dispersiones de partículas coherentes de Al_3Zr en una forma metaestable cúbica ($L1_2$) que es la fase β' . Así como inhiben la recrystalización, estas partículas también proporcionan sitios heterogéneos de nucleación para la fase δ' . La técnica de solidificación rápida permite una fracción volumétrica de β' mayor que en el caso de los lingotes producidos mediante vaciado por enfriamiento directo; estas partículas de β' influyen sobre el comportamiento en deformación de la aleación pues inhiben el corte de las partículas en la matriz por las dislocaciones. Esto mejora la tenacidad y la resistencia.

Antes de revisar las aleaciones Al - Cu - Li es conveniente recordar que en las aleaciones binarias Al - Cu (1 - 4% Cu) se acepta que la formación de la fase de equilibrio θ (CuAl), durante el envejecimiento isotérmico, puede estar precedida por hasta tres fases metaestables de transición, de acuerdo con la temperatura de envejecimiento. Estas corresponden a la formación de las zonas de Guinier Preston I, las zonas GP II (o fase θ'') y la fase θ' . La fase metaestable θ' es tetragonal ($a = 0.404$ nm, $c = 0.580$ nm) y se forma como placas grandes rectangulares u octogonales paralelas a los planos $\{100\}$ de la matriz

(solución sólida de Al). La fase de equilibrio θ es tetragonal de cuerpo centrado ($a = 0.6066$ nm, $c = 0.4874$ nm) y se ha observado en muchas formas²⁴.

En el caso de las aleaciones Al – Cu – Li las secuencias de precipitación son complejas y dependen de la relación Li/Cu. Esto porque hay dos fases binarias y tres fases ternarias en equilibrio con la solución sólida de aluminio en la parte rica en Al del sistema Al – Cu – Li. En la tabla 3 se enlistan los parámetros de red, la composición y la densidad de esas fases. Los compuestos ternarios tienen intervalos estrechos de homogeneidad.

Las fases T_2 y R se confunden a menudo respecto a su estabilidad y equilibrio con el Al. Se sabe que esas fases son realmente diferentes y estables, aunque la fase T_2 se forma como un compuesto icosaédrico cuasicristalino²⁵ Por su parte la fase R no está en equilibrio con el Al. La fase R se puede considerar la metaestable θ' (Al_2Cu) estabilizada por el reemplazo de átomos de Al por átomos de Li.²⁶

Las reacciones de solidificación en las aleaciones en la parte rica en Al del sistema Al – Cu – Li, se muestran en la Figura 10.

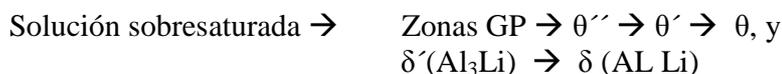
Por lo anterior se entiende que hay un amplio rango de posibles precipitados, incluyendo las fases metaestables, que pueden usarse para mejorar las propiedades mecánicas siempre que se pueda inducir precipitación intragranular en vez de la precipitación en los límites de grano.

Tabla 2. Parámetros de red, la composición y la densidad de fases en el sistema Al – Cu – Li.

Fase	Estructura cristalina Grupo espacial	Parámetro a (nm)	Parámetro c (nm)	Composición %	Temperatura de formación °C	Densidad (g/cm^3)
Al_2Cu (θ)	Tetragonal, $I5/mcm$	0.6063	0.4872	52.5–53.9 Cu	591	4.34
$AlLi$ (δ)	Cúbica, $Fd3m$	0.637	---	17.8–25 Li	717	1.25
$Al_{7.5}Cu_4Li$ (T_B)	Cúbica, $Fm3m$	0.583	---	54.9 Cu 1.5 Li	542 - 550	3.64 – 3.76
Al_2CuLi (T_1)	Hexagonal, $P6mmm$	0.497	0.935	52.8 Cu 5.4 Li	> 635	---
Al_6CuLi_3 (T_2)	Icosaedral	---	---	26.9 Cu 8.8 Li	610 - 620	---
Al_5CuLi_3 (R)	Cúbica, $Im3$	1.3914	---	28.8 Cu 9.6 Li	> 635	---

Fuentes: Mondolfo, L.F., *Aluminum Alloys: Structure and Properties*, Butterworths, London, 1976; Harmelin, M., Legendre, B.: “Aluminium-Copper-Lithium”; *Ternary Alloys. A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams*, Petzow, G. and G. Efenberg (eds.), VCH Verlagsges; Weinheim, 1991, Vol. 4, p. 320; Drits, M. E., Padezhnova, E. M., and Guzey, L. S., “Al – Cu – Li alloys”, *Russian Metallurgy* (English translation of *Izvestiya Akademii Nauk SSSR (Metally)* Vol. 2, 1977, p. 167.

Para relaciones bajas Li/Cu, la secuencia es similar a la de la aleación binaria, junto a la coprecipitación de δ' :



A temperaturas de envejecimiento superiores a 200° C pueden presentarse también la fase T_B .

Los principales efectos de las adiciones de Cu son similares a las del Mg durante las etapas iniciales del envejecimiento, es decir, el cobre fuerza al litio fuera de la solución más rápido durante el envejecimiento. Durante las últimas etapas se precipitan fases como las T_B , T_1 , T_2 y R o las del tipo Al – Cu se coprecipitan mejorando la resistencia²⁷.

Para el caso de las aleaciones Al-Li-Cu-Mg-Zr se puede señalar que el reemplazo de parte del cobre con Mg no sólo es ventajoso desde el punto de vista de la densidad, sino que también ofrece la posibilidad de formar un precipitado adicional de fase S en el sistema Al – Cu – Mg. La precipitación homogénea de elevados volúmenes de esta fase podría mejorar la resistencia y ayudar a homogenizar la distribución coplanar del deslizamiento característica del cizallamiento de fases ordenadas y coherentes (como la δ' en las aleaciones Al- Li).

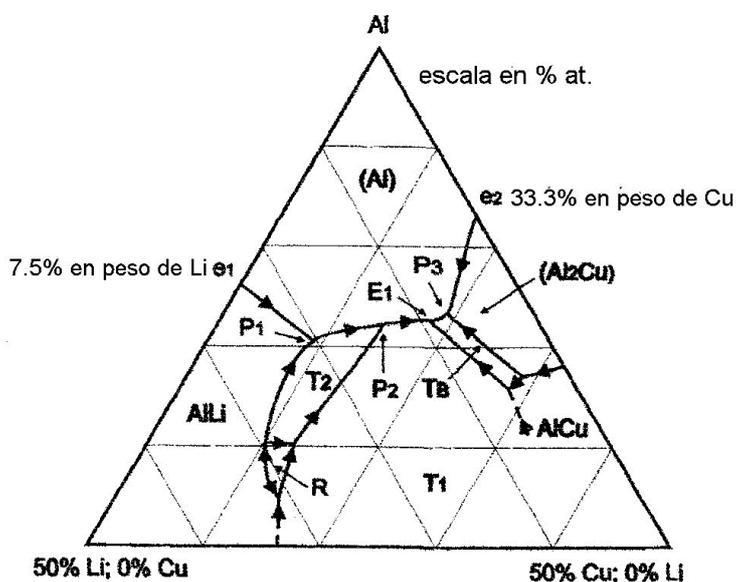


Figura 10. Proyección de la superficie de liquidus en la parte rica en Al del sistema Al – Cu – Li.

Fuente: Harmelin, M., Legendre, B.: “Aluminium-Copper-Lithium”; *Ternary Alloys. A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams*, Petzow, G. and G. Efenberg (eds.), VCH Verlagsges; Weinheim, 1991, Vol. 4, p. 322

La fase S tiene una estructura ortorrómbica de cara centrada ($a = 0.4 \text{ nm}$; $b = 0.023 \text{ nm}$; $c = 0.714 \text{ nm}$) y se precipita como barritas que se engrosan como tiras en los planos (210) y en la dirección de crecimiento $[100]$, figura 11 y 12²⁸.

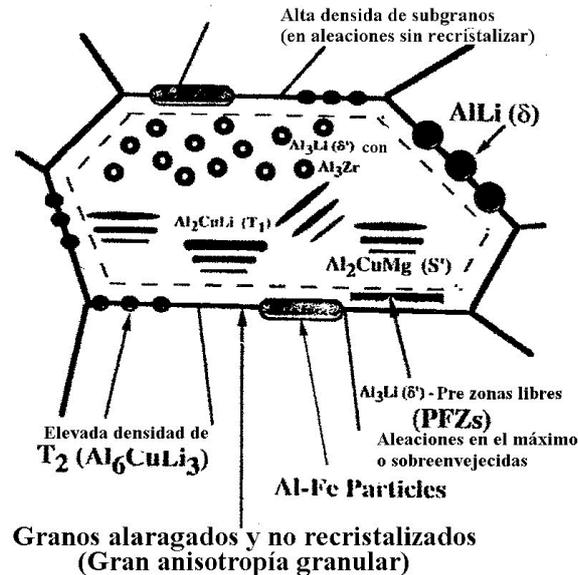


Figura 11. Esquema que muestra las características microestructurales sobresalientes en la aleación 8090.

Fuente: Prasad, N. E., A. A. Gokhale and P. Rao, “Mechanical behaviour of aluminium–lithium alloys”, *Sadhana*, Vol. 28, Parts 1 & 2, 2003, p. 209.

Se ha demostrado que pequeñas cantidades de plata ($\sim 0.1 \%$ at.) pueden modificar los procesos de precipitación en muchas aleaciones de aluminio. La plata no tiene efecto en las aleaciones binarias Al – Cu envejecidas a temperatura elevada, pero se observa un marcado aumento en la respuesta si también está presente una pequeña cantidad de magnesio. Este aumento en la dureza se ha encontrado que está asociado con la formación de un nuevo precipitado, llamado fase Ω ,^{29,30} que es detectable desde las primeras etapas del envejecimiento y surge como placas delgadas y hexagonales, paralelas a los planos $\{111\}$, Figura 12. La fase Ω tiene una composición nominal de Al_2Cu . Aunque se han propuesto varios modelos de estructura³¹⁻³³ la diferencia entre los modelos es pequeña, excepto en el modelo de Kerry y Scott.³² La estructura comúnmente aceptada tiene celda unitaria ortorrómbica con $a = 0.496 \text{ nm}$, $b = 0.856 \text{ nm}$, $c = 0.848 \text{ nm}$. Se puede considerar que es una forma distorsionada de los precipitados $\theta - \text{Al}_2\text{Cu}$ que se encuentran en las aleaciones Al – Cu sobrevejecidas. El modelo original de Al_2Cu es monoclinico³⁰.

En cuanto al efecto de la plata en las aleaciones Al – Mg – Li – Zr, se puede decir que refina el grano en el material recién colado, además acelera el proceso de envejecimiento, es decir promueve la precipitación y crecimiento de las fases δ' así como de las fases de equilibrio durante el proceso de envejecimiento. También aumenta la resistencia mecánica³⁴.

El papel de las adiciones de pequeñas cantidades de Mg y Ag sobre la nucleación de placas Ω sobre los planos $\{111\}$ en las aleaciones Al – Cu – Mg – Ag ha sido estudiado por muchos investigadores³⁵⁻³⁸.

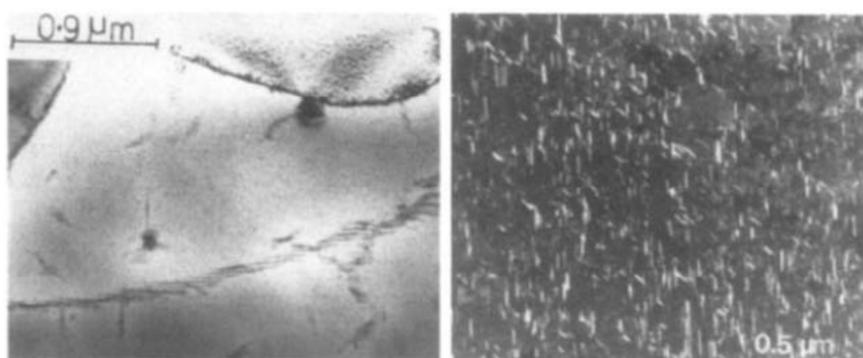


Figura 12. (Izq.). Imagen TEM en campo brillante de una aleación 8090, envejecida 20 hr a 463° K, que muestra la distribución de fase S en los subgranos y dentro de los granos. Distribución de fase S en una aleación 8090 envejecida 20 hr a 463° K. Imagen TEM en campo oscuro del plano (112) de la fase S para la reflexión, dirección del haz [001].

Fuente: Bischler, P. and J. Martin, “The temperature dependence of the high cycle fatigue properties of an Al- Cu – Mg – Li alloy, *Journal de Physique Colloques*, Vol. 48 (C3) 1987, p.C3-761.

En estas aleaciones la fase Ω en forma de placas se precipita sobre los planos $\{111\}$ de la matriz además de la fase θ' sobre los planos $\{001\}$, lo cual mejora la resistencia mecánica y las propiedades de termofluencia. Así mismo las trazas de Ag y Mg, en aleaciones Al – Cu – Li, causan una dispersión uniforme de fase T_1 en forma de placas³⁹⁻⁴¹.

Mediante sonda atómica tridimensional (*three dimensional atom probe, 3DAP*) se estudió el papel de la plata y el magnesio en los procesos de precipitación en aleaciones Al-Cu -Li y se observó que en la etapa de pre-precipitación en una aleación Al - 1.9Cu - 0.3Mg - 0.2Ag se forman apiñamientos de Mg – Ag después de 5 segundos de envejecimiento a 180° C. Los átomos de Cu no están incorporados en estos coagregados en la etapa inicial y la morfología de estos no está bien definida. Luego los átomos de cobre se agregan a estas cuasipartículas, y entonces crecen hasta formar plaquitas sobre los planos $\{111\}$ tras envejecer por 120 segundos. La concentración de Cu es entonces de aproximadamente 30% atómico, que es consistente con la de Ω . Después de envejecer 300 segundos, las plaquitas se hacen visibles en el TEM, pero no muestran la difracción correspondiente a la estructura de Ω . La sonda atómica muestra claramente que todos los átomos de Cu, Mg y Ag están incorporados en estos precipitados, que son completamente coherentes con la matriz, estas plaquitas se definen como zonas GP $\{111\}$. Con más envejecimiento la fase Ω aparece claramente en el TEM y los datos de 3DAP muestran que los átomos de Mg y Ag se han segregado a las intercaras Ω/α . En la fase Ω bien desarrollada se ve una capa monoatómica de segregación de átomos de Ag y Mg en la intercara α/Ω . No hay átomos de Mg incorporados al precipitado, Figura 13.

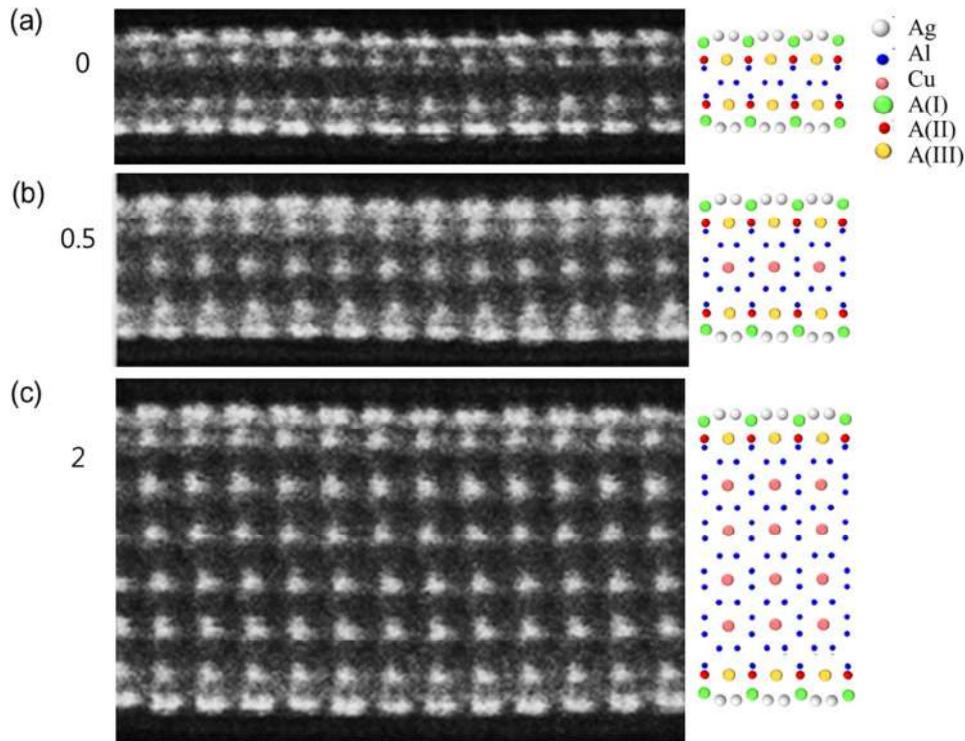


Figura 13. Imágenes tomadas con un detector de ángulo elevado de electrones retrodispersados en campo oscuro anular (HAADF), que muestra los precipitados de diferentes espesores y sus modelos de estructura. El precipitado más delgado no tiene celdas unitarias de fase Ω entre las intercaras observadas. Los modelos estructurales a la derecha muestran que los precipitados retienen su estructura interfacial característica.
Fuente: Kan, S. J. et al., “Determination of interfacial atomic structure, misfits and energetics of X phase in Al–Cu–Mg–Ag alloy”, *Acta. Mat.*, Vol. 81, 2014, p. 503.

Los átomos de Ag y Mg también se segregan a las intercaras T_1/α en una aleación Al - 5.0Li - 2.25Cu - 0.4Mg - 0.1Ag - 0.04Zr. Sin embargo, en este caso, no se detectan coagregados de Ag y Mg en las etapas iniciales. Así que, aunque los efectos de las adiciones de Ag y Mg son similares en esas aleaciones, los mecanismos de nucleación de Ω y T_1 pueden ser diferentes.⁴²

También en pequeñas cantidades se añaden tierras raras a las aleaciones Al – Li, las cuales producen algunos efectos útiles sobre las microestructuras. Esos efectos se pueden resumir así:

- Se suprime la recristalización, por tanto, se disminuye el volumen recristalizado y el tamaño de grano. Por consiguiente la proporción de componentes cristalográficos en la textura cambia, con efectos en el nivel anisotrópico⁴².
- Algunas partículas precipitadas como las δ' , T_1 y S' se hacen más finas o más uniformes.⁴³
- La precipitación de ciertas partículas gruesas de compuestos sobre los límites de grano, sobre todo en las aleaciones ricas en impurezas⁴⁴.

- La tendencia a formar δ' - ZLP a lo largo de los límites de grano de ángulo elevado y los límites de los subgranos se frena en las aleaciones ricas en impurezas. Más aún, el decrecimiento en ZLPs también debe relacionarse con la reducción de los compuestos gruesos que se precipitan a lo largo de los límites de grano debido a la presencia de las tierras raras.

Estos efectos de las tierras raras sobre la microestructura mejoran significativamente la proporción de fractura transgranular como resultado de una deformación unitaria todavía más uniforme dentro de los granos y una unión más fuerte en los límites de grano. Por consiguiente, la ductilidad y la tenacidad a la fractura se mejoran al aumentar la resistencia a la fractura. Es más, se reduce la anisotropía en las propiedades mecánicas debido a la mejora de la uniformidad de las partículas que se precipitan y la distribución apropiada de la textura cristalográfica.

Otro mecanismo de la microaleación con tierras raras es que estos elementos afectan el comportamiento de la difusión de solutos en la red cristalina. Se han reportado los coeficientes de difusión medidos y calculados con pares de difusión y varios contenidos de Ce en la aleación en la aleación 2090, Figura 14⁴⁵.

Cuando la aleación 2090 contiene cierta cantidad de Ce, disminuye el coeficiente de difusión, que también depende de la concentración y distribución de Cu. Esta es una de las razones por que la adición de las tierras raras retarda la recrystalización, refina las partículas precipitadas, reduce los compuestos gruesos sobre los límites de grano y suprime las ZLPs.⁴⁶

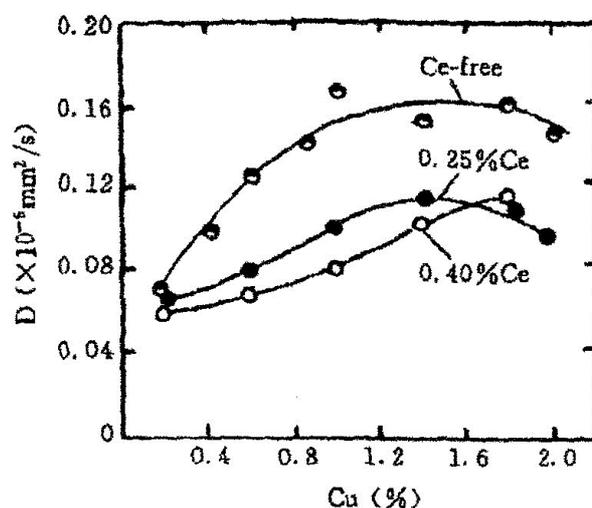


Figura 14. Coeficiente de difusión en función de la distribución de la concentración de Cu, en pares de la aleación 2090 y Al (recocido isotérmico por 30 h a 540° C, con diferentes contenidos de Ce en la aleación 2090).

Fuente: Meng, L. and X. L. Zheng, "Overview of the effects of impurities and rare earth elements in Al-Li alloys", *Materials Science and Engineering*, Vol. A237, 1997, p. 109.

Tras este repaso de las estructuras nano y micro es conveniente mirar un poco la macroestructura de estas aleaciones, cuyas características principales son la textura y la anisotropía cristalina, lo cual repercute negativamente sobre las propiedades mecánicas porque los materiales altamente anisotrópicos son impredecibles y eso limita su uso. Como se sabe, la anisotropía es la variación de las propiedades mecánicas dependiendo de cómo se oriente el material. En los materiales laminados, la dirección de orientación está en relación con la dirección de laminación. Lo mismo sucede con los extruidos^{47,48}.

La referencia más común a la anisotropía está asociada con una baja resistencia a la cedencia a 45° del eje de laminación en los productos planos.⁴⁹ Realmente la mínima resistencia a la cedencia ocurre a 60° de la dirección de laminación. Es la llamada *Anisotropía en el Plano* (AEP).

La segunda referencia más común a la anisotropía está asociada con una variación de la resistencia a través del espesor en los productos planos.⁵⁰ En este caso la resistencia a la tracción longitudinal (RTL) en la mitad del espesor es mayor que otra posición y es mínima cerca de la superficie esta es la *Anisotropía a través del Espesor* (ATE)⁵¹.

Además de las anteriores, los productos extruidos exhiben un alta resistencia a la cedencia longitudinal (RCL) y una diferencia pequeña entre la resistencia última y la resistencia a la cedencia, esto prevalece en los perfiles que tienen flujo asimétrico, por eso se le llama *Anisotropía de Flujo Axisimétrico* (AFA)⁵².

Además de la anisotropía en las propiedades a la tracción se ha reportado anisotropía en las propiedades elásticas. La magnitud de esta *Anisotropía Elástica* (AE) no es tan grande como las mencionadas antes^{53,54}.

Como se ha anotado, los precipitados de T₁ (Al₂CuLi) son la principal causa del endurecimiento de las aleaciones Al-Li-Cu. Este precipitado, que tiene estructura hexagonal, y ocurre en placas delgadas sobre los planos {111} que, precisamente, son los planos de deslizamiento de las aleaciones fcc. Un estudio en TEM mostró que hay una distribución no homogénea de T₁ entre los cuatro planos habituales {111} tras estirar y envejecer una aleación 2090.⁵⁵ Esto sugiere que la mayor densidad de precipitados de T₁ se produce sobre planos específicos que experimentan una mayor actividad de deslizamiento. Es por ello que se ha reducido la anisotropía mecánica con deformación en direcciones distintas a la de laminación o extrusión^{56,57}.

Es decir, que la anisotropía en las aleaciones Al - Li se puede atribuir al menos a dos factores: (i) la fuerte textura en la dirección de procesamiento y (ii) la nucleación heterogénea de los precipitados T₁.⁵⁸

Se debe precisar que la textura es la distribución de las orientaciones cristalográficas en una muestra policristalina. Una muestra donde esas orientaciones sean completamente aleatorias se dice que no tiene una textura definida. Si las orientaciones cristalográficas no son aleatorias, sino que tienen alguna orientación preferida, entonces la muestra tiene una textura débil, moderada o fuerte. El grado depende del porcentaje de cristales que tienen la orientación preferida.

Hay varias texturas que se encuentran comúnmente en los materiales procesados, denominadas según su descubridor, y son las siguientes:

- Componente cúbica: (001)[100]
- Componente de Brass: (110)[-112]
- Componente de Copper: (112)[11-1]
- Componente S: (123)[63-4]

Las texturas en las aleaciones Al – Li laminadas en frío consisten en los tres principales componentes de la textura de laminación en metales fcc: las orientaciones {112} (111) C, {123} (634) S, y {011} (211) B. La cantidad volumétrica de cada uno de esos componentes y orientación exacta depende de tres parámetros estructurales: textura inicial, forma del grano y grado de envejecimiento. Así que la variación de esos parámetros ayuda a controlar la textura final del laminado dentro de los límites de las texturas estables alcanzadas. Componentes menores de la textura y la dispersión sistemática se deben los mecanismos de deformación no homogénea, Figura 15⁵⁹⁻⁶¹.

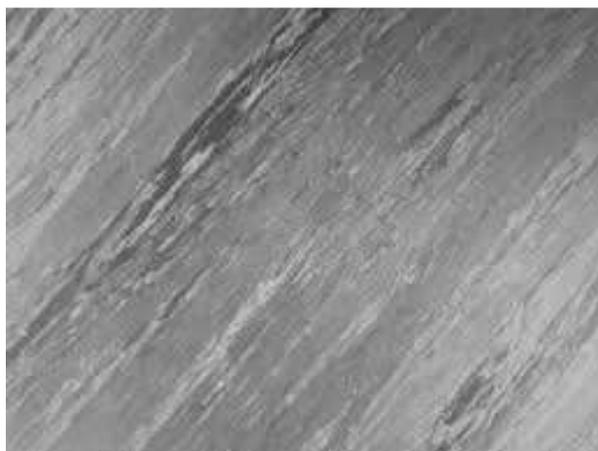


Figura 15. Textura en una aleación Al –Li sometida a deformación severa.

Fuente: Adamczyk-Cieślak, B., J. Mizera, K. J. Kurzydłowski, "Texture Development in a Model Al-Li Alloy Subjected to Severe Plastic Deformation", *Solid State Phenomena*, Vol. 114, 2006 p. 337.

Sin embargo, estudios posteriores han mostrado que la textura morfológica es decir, el tamaño de grano, tiene poco efecto sobre la anisotropía de placas de Al – Li; que la textura cristalográfica tiene efectos sobre la anisotropía pero, obviamente, más efecto sobre la estructura de la distribución de los elementos y los precipitados. Las adiciones de Zr pueden rebajar los valores de la AEP, pero en las aleaciones con Mn lo puede elevar debido a la preservación de la textura cristalográfica del laminado en caliente; además el Mn puede acelerar la recrystalización y reducir el valor de AEP, de modo que la adición de este elemento sirve para controlar la anisotropía en las aleaciones Al – Li⁶².

En las aleaciones ternarias Al – Cu – Li la textura, tras laminar en caliente, consiste en un conjunto completo de fibras α y β con una máxima intensidad en la dirección Brass. La intensidad de la componente Brass aumenta monotónicamente y luego decrece al aumentar la relación Li/Cu y alcanza el máximo para $(\text{Li/Cu}) \approx 6.5$. El pico de la componente Brass coincide con la prevalencia de precipitados de T_1 en la microestructura.

Debido de la presencia de Zr en todas las aleaciones ternarias Al-Li-Cu, ellas exhiben componentes débiles de textura de recristalización sea en la forma de cúbica rotada (relaciones (Li/Cu) altas y bajas) o componentes cúbica + rotada ((Li/Cu) intermedias).

El desarrollo de texturas de deformación en caliente se puede atribuir a la relajación de la constricción de la deformación mediante la modificación de los patrones de deslizamiento, por los precipitados de T_1 en los planos $\{111\}$ de la matriz y la generación de bandas de deslizamiento.

La máxima anisotropía en la resistencia a la cedencia en las aleaciones Al – Cu – Li coincide con la máxima intensidad de la componente de Brass. El cambio en la anisotropía con el cambio de composición de la aleación se debe a (1) la textura en las aleaciones con mayor (Li/Cu) y (2) textura y precipitados direccionales en las aleaciones con menor (Li/Cu)⁶³.

Como se ve, hay una íntima relación entre la composición, la textura y la anisotropía, por ejemplo en las aleaciones Al – Li refinadas con circonio, el intenso deslizamiento coplanar, asociado con la precipitación de δ' , ocurre sin impedimento a través de los límites de grano, como resultado de la fuerte textura que existe en el producto laminar; entre otras cosas, esto produce fractura transgranular. En las aleaciones Al – Li – Cu, la precipitación de T no es efectiva para romper la deformación unitaria localizada, pero en las aleaciones cuaternarias Al – Cu – Li – Mg, se puede inducir la modificación del deslizamiento por la precipitación de la fase S, Figura 16⁶⁴.

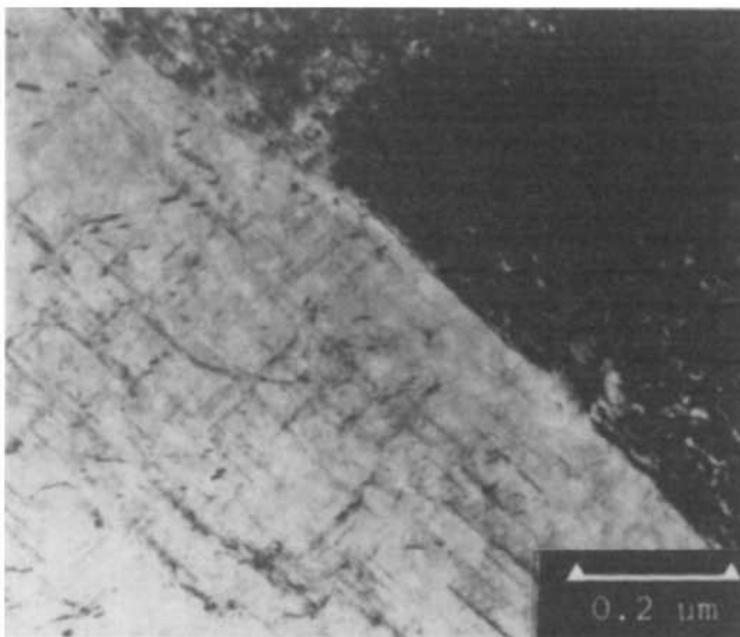


Figura 16. Precipitación de la fase S y deformación homogénea de la aleación Al - 2.3Li - 1.22Cu - 0.5. Mg - 0.12Zr que se ha deformado y doblemente envejecido durante 1.5 h a 170° C y 24 h a 190° C. Orientación $\langle 111 \rangle_{Al}$.

Fuente: Gregson, P. J. and H. M. Plower “Microstructural Control of Toughness in Al -Li alloys”, *Acta Metall.*, Vol. 33, No. 3, 1985 p. 527.

5 PROPIEDADES

Se ha señalado que la principal ventaja de las aleaciones Al - Li es su densidad y por tanto la resistencia específica. Pero se ha visto que ello no fue suficiente inicialmente para comercializar estos materiales -y todavía no lo es-, razón por la cual es fundamental echar un vistazo a las principales propiedades como son las mecánicas (resistencia, fatiga y tenacidad), las térmicas (estabilidad), las químicas (respuesta a la corrosión) y la fabricabilidad, sobre todo la soldabilidad.

5.1 Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas son fundamentales en estos materiales, incluyendo la resistencia a la cedencia, resistencia a tracción, tenacidad de fractura, termofluencia y resistencia a la fatiga. Se sabe que la resistencia depende de múltiples factores, como se verá más adelante. En cuanto a la ductilidad, el alargamiento típico en condición de alta resistencia, sin recrystalizar, en la dirección longitudinal es de 3 a 7%, pero eso está influido por la textura, es decir por la dirección de ensayo, en todo caso esa baja ductilidad afecta la formabilidad. En la Figura 17 se ven curvas típicas carga - deformación para aleaciones basadas en Al - Li. La cedencia en forma de dientes de sierra, y el deslizamiento coplanar asociado con ella, se ve que están presentes en las aleaciones que no se envejecen lo suficiente. La falla generalmente ocurre en la máxima tensión, excepto cuando la ductilidad es elevada, véase Figura 17b⁶⁵.

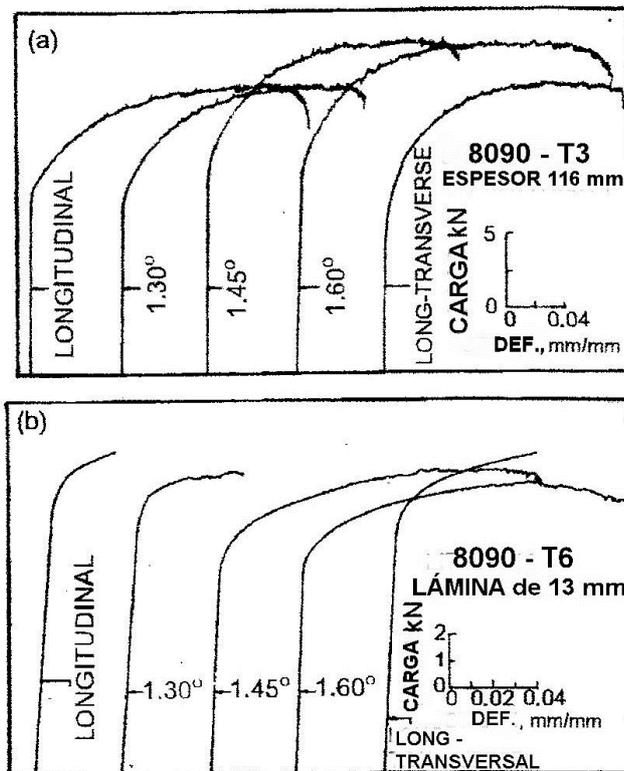


Figura 17. Gráficos carga – deformación de aleaciones 8090 (a) Sin envejecer (T3) y envejecimiento máximo (T – 6). Exceptuando las direcciones L y LT de la aleación envejecida al máximo, en las otras condiciones la aleación exhibe cedencia en sierra y deslizamiento coplanar.

Fuente: Eswara, et al., “Strength differential in Al–Li alloy 8090”, *Mater. Sci. Eng.*, Vol. A150, 1992, p. 221.

En la Tabla 3 se dan las propiedades de las aleaciones mostradas en la Figura 17. Dichas propiedades dependen de (a) el tipo de producto semielaborado y (b) la dirección del ensayo respecto a la dirección de deformación mecánica. Los productos extruidos generalmente muestran la máxima resistencia (en la dirección longitudinal, L). La diferencia en las propiedades en tracción está relacionada con la extensión del fibrado mecánico de los granos (mayores extrusiones) y el grado de recristalización, aparte de la naturaleza e intensidad de la textura cristalográfica. El fibrado mecánico aumenta la resistencia en la dirección de la fibra, aunque las propiedades en las otras direcciones son menores. La recristalización rebaja todas las propiedades mecánicas debido a la pérdida de subestructura.

La cedencia en forma de sierra, conocida también como inestabilidad plástica o efecto de Portevin-Le-Chatelier, fue objeto de estudio por parte de Ovri, en la aleación 2198, en su tesis doctoral en la Universidad Técnica de Hamburgo en 2015, esto porque este fenómeno es perjudicial porque implica pérdida de ductilidad y la formación de estriaciones

superficiales, lo cual tiene implicaciones en la fabricación de láminas, que son las más usuales en industria aeroespacial.

Tabla 3. Propiedades de tracción, aleación 8090.

Propiedad	Sin envejecimiento suficiente T3, placa	Máximo envejecimiento T8E51, placa
Cedencia del 0.2%, MPa	410	490
Resistencia última, MPa	474	567
Alargamiento uniforme, %	6.3	5.4
Alargamiento total hasta fractura, %	6.3	5.4
Exponente de endurecimiento por deformación, n	0.072	0.053

Fuente: Prasad, N. E., A. A. Gokhale and P. Rao, “Mechanical behaviour of aluminium–lithium alloys”, *Sadhana*, Vol. 28, Parts 1 & 2, 2003, p. 209.

La aleación 2198 (0.8 – 1.1Li, 2.9 – 3.5Cu, 0.25 - 0.8Mg, 0.1 – 0.5Ag, 0.04 - 0.18Zr), se estudió envejecida naturalmente, envejecida al máximo y sobre-envejecida. La inestabilidad plástica sólo se presentó en el último caso. Se estableció que la concentración de Li, en la matriz de la aleación donde se observó la cedencia en sierra, era menor que en la envejecida naturalmente. Así que el modelo más aceptado para esto, que es el envejecimiento dinámico por deformación de las dislocaciones móviles atrapadas temporalmente por los átomos de Li, no explica suficientemente la inestabilidad plástica en este caso. Los resultados también mostraron que el cizallamiento de los precipitados en eventos singulares no lleva a la inestabilidad plástica. Así que se propuso que los mecanismos controlados por difusión, que incluyen la operación de un mecanismo de pseudo bloqueo que acompaña al endurecimiento por orden a bajas tasas de deformación, inician la sensibilidad negativa de la tasa de deformación, lo que lleva a la inestabilidad plástica de esta aleación en este estado. El endurecimiento por orden es el mecanismo de endurecimiento asociado con los precipitados de $\delta'(Al_3Li)$. Este mecanismo es aplicable a otras aleaciones Al – Li⁶⁶.

A su vez, el estudio de tres aleaciones Al – Cu – Li, Tabla 4, envejecidas a 160° C mostró los resultados en las propiedades mecánicas de la Figura 17. El envejecimiento se aceleró con la adición de In y Be a la aleación Al – Cu – Li, y presentaron dos picos en la dureza y la resistencia a la tracción alrededor de 120 y 480 horas para las aleaciones B y C, mientras que sólo hay un pico a 480 h para la aleación A. La dureza y la resistencia de las aleaciones B y C fueron mejoradas la adición combinada de In y Be a la aleación Al - Cu – Li (aleación A). Esta mejora se puede explicar por la precipitación acelerada de las fases θ' y T_1 y el endurecimiento por solución debido al In y el Be en la matriz. El primer pico en la dureza y la resistencia apareció en las aleaciones B y C debido a la precipitación de δ' , θ' y T_1 . Pero el segundo pico ocurrió debido a la precipitación adicional de fase T_1 . Esto es así porque la fase δ' en las Aleaciones B y C Puede redisolverse más fácilmente en la matriz y ayuda a reprecipitar la fase T_1 . La precipitación de T_1 puede depender del exceso en el contenido de Li de la matriz apoyado por la disolución de la fase δ' . Por tanto, la dureza y la resistencia a la tracción de las aleaciones B y C aumentan de nuevo debido al aumento de

la fase T_1 aunque la fase δ' se madure durante el envejecimiento por largo tiempo. En la Figura 18, la región curva hacia arriba en la dureza y la resistencia de la aleación C fue menor que la de la aleación B, probablemente debido a la baja densidad y el engrosamiento de δ' y θ' a pesar de la elevada densidad de la fase T_1 .

Tabla 4. Aleaciones A - Cu - Li (In, Be).

Elementos	Cu	Li	In	Be	Zr
Aleación A	2.50	1.84	--	--	0.14
Aleación B	2.53	1.85	0.182	--	0.14
Aleación C	2.52	1.85	0.188	0.0035	0.14

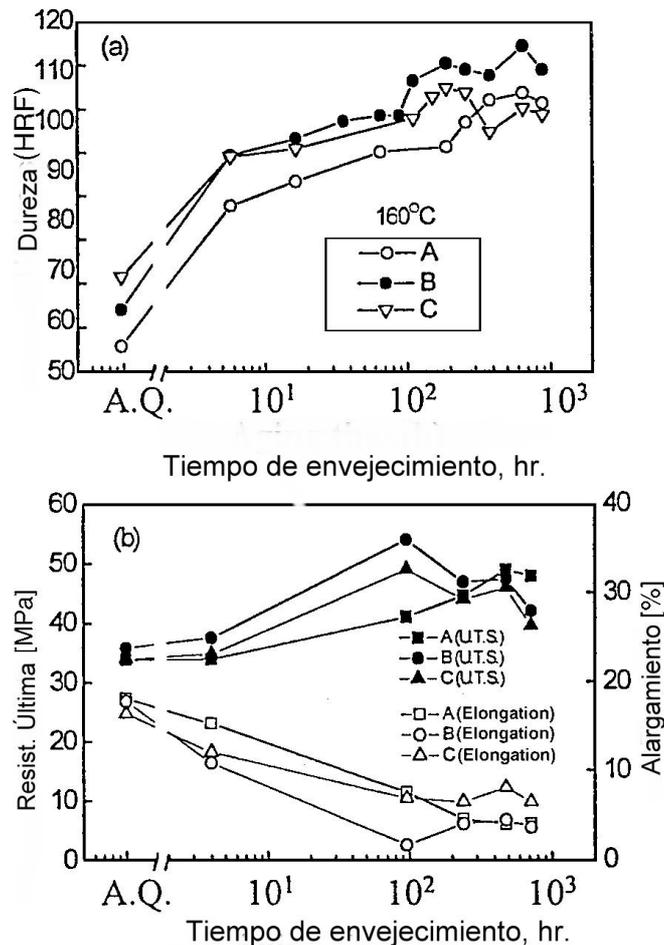


Figura 18. (a). Variación de la dureza, (b) resistencia a la tracción y alargamiento con el tiempo de envejecimiento de las aleaciones A, B y C a 160° C.

Fuente: Woo, K. D. and S W. Kim, "The mechanical properties and precipitation behavior of an Al-Cu-Li-(In,Be) alloy", *J. Mat. Sc.*, Vol. 37, p. 2002, p. 411.

En resumen, si en las propiedades mecánicas básicas intervienen tantos factores, se entiende la dificultad para optimizarlas y mucho más otras propiedades complicadas, como la respuesta a la fractura.

La tenacidad de fractura de las aleaciones Al – Li ha sido objeto de preocupación desde la primera aleación comercial, la 2020, que presentaba tenacidad de fractura en tensión plana más pobre de todas las aleaciones de aluminio desarrolladas para la industria aeroespacial. Las aleaciones comerciales modernas, como 2090, 2091, 8090 y 8091, cuando se ensayan, envejecidas artificialmente, en orientación L – T se fracturan con una combinación de cizallamiento intergranular y delaminación intergranular. La menor ductilidad y tenacidad a la fractura se observa en la dirección del espesor, caso en el cual los límites de grano paralelos al plano de laminación son normales al eje de carga. En esta orientación la falla es completamente intergranular, lo que refleja la debilidad inherente de los límites de grano en las aleaciones Al – Li. La comprensión de estos problemas requiere todavía mucha investigación, pero se han hecho significativos avances y se han identificado los siguientes mecanismos, que controlan el proceso de fractura en estos materiales:

- 1- Deslizamiento planar, que resulta de la naturaleza cizallable de la fase ordenada δ' . El deslizamiento planar lleva a la localización de la deformación en bandas de deslizamiento intensas.^{67, 68} La falla ocurre por fractura en bandas de deslizamiento o por fractura en los límites de grano en las intersecciones de estos con las bandas de deslizamiento debido a la concentración de tensiones causada por el apilamiento de dislocaciones.
- 2- La localización de la deformación en las ZLPs relativamente blandas que se forman a lo largo de los límites de grano en el envejecimiento artificial.⁶⁹ Esas localizaciones de la deformación llevan a una falla dúctil prematura a lo largo de las ZLPs.
- 3- El contenido de hidrógeno en las aleaciones Al – Li normalmente es mayor que en las aleaciones convencionales de Al. Se ha sugerido que este mayor contenido puede causar problemas de fragilización, aunque esto no se ha demostrado plenamente⁷⁰.
- 4- Debido a la misma naturaleza de la estructura no recristalizada de la mayoría aleaciones Al - Li en su forma final las impurezas que en la solidificación de pueden segregarse tienden a permanecer concentradas cerca o sobre los límites de grano y nunca se redistribuyen durante el proceso de recristalización.
- 5- La fragilización de los límites de grano, causada por la precipitación de las fases de equilibrio como δ y T_2 sobre los límites y sublímites durante el temple o en el envejecimiento subsiguiente^{71, 72}.
- 6- La estructura no recristalizada de la mayoría aleaciones Al - Li se texturiza fuertemente en los productos delgados. Los resultantes límites de grano de ángulo pequeño permiten la propagación de grietas que se extiende sin mucho impedimento a través de esos límites.
- 7- La fragilización de los límites de grano, causada por la segregación de elementos alcalinos como sodio y potasio⁷³ y tal vez el mismo litio. Una manifestación adicional de esto es la aparición de grietas de clivaje sobre los planos $\{100\}$ y $\{110\}$ durante la deformación lenta –algo inusual en las otras aleaciones de Al–⁷⁴.
- 8- Cierta combinación de impurezas de los elementos alcalinos puede formar compuestos de muy bajo punto de fusión en el aluminio. Se ha sugerido que la

concentración de esos elementos en las aleaciones Al – Li puede ser suficiente para formar esos constituyentes y fragilizar el material a temperatura ambiente^{75,76}.

Además hay otros factores que gobiernan la tenacidad a la fractura de las aleaciones comerciales:

1. La composición química detallada de la aleación (contenido de litio y otros elementos). En particular las fracciones volumétricas relativas y tipos de precipitados (por ejemplo δ o T_1) en los cuales está atado el litio en la aleación tratada térmicamente, tienen fuerte influencia sobre la tenacidad a la fractura. Si los otros factores son iguales, las aleaciones con mayor contenido de litio.
2. Tratamiento térmico. El envejecimiento natural, el envejecimiento incompleto y el envejecimiento a baja temperatura dan la mejor mezcla de resistencia y tenacidad en las aleaciones Al – Li. El sobre-envejecimiento, en general, tiende a degradar considerablemente la tenacidad a la fractura.
3. Los tratamientos termomecánicos. La tenacidad a la fractura de las aleaciones de Al – Li a la deformación a temperatura ambiente después del tratamiento de solución y el enfriamiento, pero antes del envejecimiento artificial. La deformación progresiva hasta del 7% a menudo mejora la tenacidad a la fractura y la resistencia.

Es decir, que la tenacidad a la fractura en tensión plana K_{IC} se mejora entendiendo, resolviendo o evitando uno o varios de los factores mencionados, lo cual, evidentemente, requiere investigación y ensayos⁷⁷.

A su vez, la resistencia a la fatiga está controlada, esencialmente, por la nucleación de las grietas y su propagación y las dos están relacionadas con el deslizamiento de las dislocaciones. Cualquier técnica que pueda fortalecer las propiedades de fatiga de la aleación debe ser capaz de promover una microestructura lo más fina y homogénea posible, de modo que el deslizamiento pueda ser homogéneo y uniforme en toda la aleación.

Por ejemplo en la aleación 2099 (2.4 Cu - 3.0, 1.6 - 2.0 Li, 0.4 - 1.0 Zn, 0.10 - 0.50 Mg, 0.10 - 0.50 Mn, 0.05 - 0.12 Zr) de alta resistencia, el mayor fortalecimiento de las propiedades en fatiga surge de la distribución homogénea de precipitados finos, que se atribuye a un tratamiento de solución bien controlado, así como a la adición de Mn y Zr. Al mismo tiempo, varios otros métodos comunes también contribuyen a mejorar la resistencia a la fatiga.

Como la etapa de iniciación comprende cerca del 80% de la vida total de fatiga de un componente, decrecer el número de sitios potenciales para la iniciación debe ser un método efectivo para mejorar las propiedades de fatiga de una aleación. Por ello en la aleación 2099 los elementos de impureza Si y Fe, se restringen a niveles muy bajos de 0.05 y 0.07% máximos, lo que restringe las partículas que contienen estos elementos, como $Al_{12}(Fe, Mn)_3Si$, Al_7Cu_2Fe , Mg_2Si que se sabe que sitios preferidos para la iniciación de las grietas de fatiga en las aleaciones de aluminio. Es por ello que esta aleación tiene una resistencia a la fatiga que es 95% de su resistencia a la cedencia.

Durante el proceso de propagación de una grieta corta, características microestructurales, como los límites de grano y las precipitaciones, pueden bloquearla y disminuir su velocidad de crecimiento. Por consiguiente, optimizar la microestructura de la aleación puede mejorar la resistencia al crecimiento de grietas de fatiga⁷⁸.

Crecimiento no cristalográfico. No todas las microgrietas se convierten en grietas grandes, la Figura 19 muestra dos grietas grandes que se iniciaron en partículas gruesas sin propagarse más en la matriz. Eso se debe a los mayores ángulos de torsión de los posibles planos de deflexión de las grietas en una intercara partícula/matriz dada. Esto hace todavía más difícil la iniciación y propagación de grietas en estas aleaciones.

Aquellas grietas que crecen en la matriz al superar la barrera de la intercara matriz/partícula, siempre lo hacen de una manera no cristalográfica inicialmente, es decir en la primera etapa de crecimiento este es más o menos perpendicular al eje de carga, figura 19.

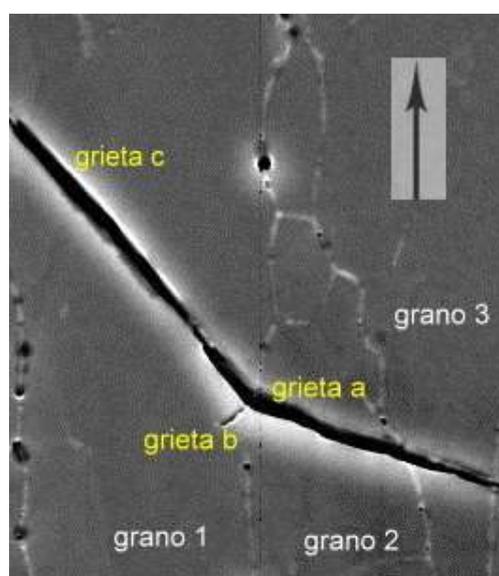


Figura 19. Deflexión de la grieta en los límites de grano en una aleación 8090.

Fuente: Zhai, T., A. J. Wilkinson and J. W. Martin, "A Crystallographic Mechanism for Fatigue Crack Propagation Through Grain boundaries", *Acta Mater.* Vol. 48, 2000, p. 4917.

Crecimiento cristalográfico: Después del crecimiento anterior sigue la región cristalográfica, que es el resultado del fuerte deslizamiento planar común en estas aleaciones de alta resistencia fortalecidas por precipitados coherentes y precipitados cizallables como Al_3Li and Cu_2Al , etc.

Ramificación de la grieta y rugosidad inducida por el cierre de aquella. Lo discutido en los párrafos previos sobre la disminución de la velocidad de crecimiento de la grieta no explica el efecto del crecimiento cristalográfico sobre el comportamiento en fatiga. La combinación de crecimiento cristalográfico y no cristalográfico, acompañados de la ramificación de la grieta da como resultado unas superficies de fractura extremadamente rugosas y facetadas, lo que significa mayor resistencia al crecimiento de la grieta de fatiga.

La deflexión por los planos locales y la ramificación pueden reducir la intensidad de las tensiones en la punta de la grieta y promover el cierre de la grieta inducido por la rugosidad.⁷⁹ En efecto, el endurecimiento por partículas, el fortalecimiento por la orientación de las texturas, la estructura de subgranos, todas han sido identificadas como fuentes de la deflexión de la grieta y ramificación⁸⁰.

Por otro lado, aunque las regiones recristalizadas tienen más resistencia a al crecimiento de la grieta, generalmente tienen orientaciones blandas, es decir, un efecto debilitador. Por tanto, se debe balancear la cantidad de área recristalizada en términos de porcentaje en volumen. Esto se puede hacer controlando la cantidad de Zr adicionado⁸¹.

Estas características de una aleación de alta resistencia como la 8090 sometida a fatiga de alto ciclaje es un buen ejemplo de la complejidad del asunto. Por ello a continuación se considerará el efecto del envejecimiento sobre la fatiga de bajo ciclaje en esta misma aleación.

En ensayos de fatiga de bajo ciclaje se encuentra que en condiciones de sub envejecido (T3) y envejecida al máximo (T8E51) la aleación 8090 muestra un comportamiento similar frente a la tensión cíclica, que varía con la amplitud de la deformación aplicada. Le endurecimiento cíclico en las primeras etapas es seguido por una estabilidad cíclica a menores amplitudes de la deformación y ablandamiento cíclico a mayores amplitudes. La aleación sub envejecida tiene menor resistencia, lo cual se atribuye a los efectos combinados de un menor grado de regiones no recristalizadas, la estructura del grano, menor contenido de precipitados de S' y un tamaño más fino de los precipitados δ' . La aleación en los dos estados exhibe ecuaciones distintas atribuibles a los cambios en la morfología de la fractura, pues la aleación en estado T 3 sub envejecida muestra más fractura transgranular con estriaciones de fatiga a amplitudes de deformación mayores. Al aumentar la amplitud de la deformación, el modo de fractura cambia a una de cuasi clivaje con facetas y con microcavidades⁸².

Para la misma aleación 8090, en la Figura 20, se ve la cinética del crecimiento de la grieta en estado T841 en el aire, a temperatura ambiente, en la que se confirma también la presencia unas superficies de fractura extremadamente rugosas y facetada^{83,84}.

Sin embargo hay efectos similares cuando una aleación de alta resistencia como la 2A97 (2.8% Cu, 0.35% Mg, 0.4% Mn, 0.5% Zn, 1.8% Li, 0.1% Zr) se somete a fatiga de bajo ciclaje. Esto porque se observa que las fases secundarias y las inclusiones son la fuente principal de los sitios de nucleación en las probetas lisas de 2A97. Las grietas se inician principalmente en el interior de las partículas grandes de $Al_7Cu_2(Fe, Mn)$, los óxidos de aluminio o los defectos en la vecindad del borde agudo de la probeta. La propagación inicial de la grieta de fatiga es influida conjuntamente por los precipitados, los límites de grano y subgrano y sus interacciones con las dislocaciones o bandas persistentes de desliazamiento. Cuando la desorientación entre dos granos es cercana a las orientaciones del plano favorable de deslizamiento dentro de esos dos granos, el límite de grano de ángulo elevado actúa como un obstáculo a las dislocaciones y lleva a la bifurcación y la deflexión. En tanto que los límites de grano de ángulo pequeño detienen débilmente las dislocaciones que o atraviesan, de modo que el crecimiento de la grieta no es deflectado⁸⁵.

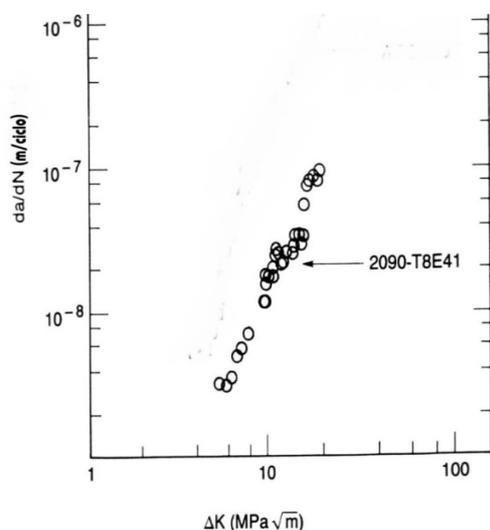


Figura 20. Cinética del crecimiento de la grieta en estado T841 en el aire, a temperatura ambiente, para la aleación 8090.

Fuente: Yoder, G. R. et al., “Unusual Fracture Mode in the Fatigue of an Al – Li alloy”, *Intl. Conf. Fract.* 7, Houston, 1989, p. 919.

En resumen, las aleaciones Al – Li tienen propiedades mecánicas buenas, regulares y malas, debido a la complejidad de las causas que las generan, causas que se deben seguir investigando para optimizar las propiedades y eso requiere todavía mucha investigación

5.2 Respuesta a la corrosión

Después de las propiedades mecánicas, el segundo factor crítico, en el desarrollo de aleaciones para aplicaciones aeroespaciales, es la corrosión. La primera generación de aleaciones Al – Li era muy susceptible a corrosión por exfoliación.⁸⁶ Pero esto fue mejorado en la segunda generación. La corrosión por exfoliación generalmente ocurre a lo largo de los límites de grano y ocasiona la formación de hojas –o láminas apiladas– y el picado en la superficie del material como se muestra en la Figura 21⁸⁷.

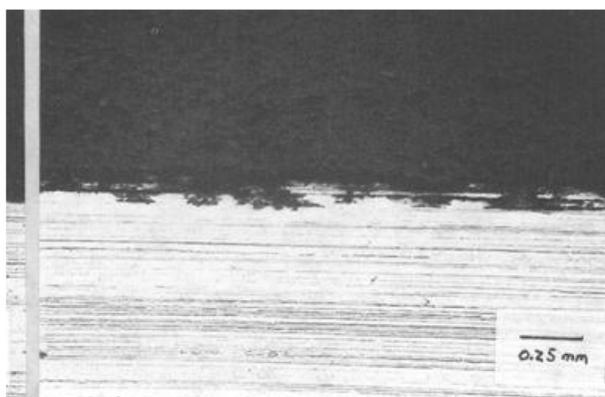


Figura 21. Vista lateral de la corrosión por exfoliación.

Fuente: Thompson, J. J., "Exfoliation Corrosion Testing of Aluminum-Lithium Alloys," *ASTM International*, 1992, p.70.

La resistencia a la corrosión de estas aleaciones depende de su composición, las heterogeneidades del metal y las condiciones del medio de exposición. En este caso la corrosión resulta esencialmente de los procesos microgalvánicos entre las diferentes fases intermetálicas y la matriz de la aleación⁸⁸.

Así en la serie inicial 2xxx de aleaciones los precipitados predominantes son las fases θ' y S. La θ' es catódica respecto a la matriz y ocasiona corrosión en la intercara precipitado/matriz. La fase S es particularmente sensible a la corrosión por picadura.⁸⁹ Por ello estas aleaciones se corroen fácilmente en medios acuosos que contengan el ion cloruro, que favorece la corrosión por picado y reduce la vida en fatiga, debido a la concentración de tensiones en las picaduras^{90, 91}.

En realidad los principales tipos de corrosión que atacan a estas aleaciones son la corrosión por exfoliación, el picado, la corrosión bajo tensión (CBT) y el ataque intergranular. Los materiales se ensayan en el laboratorio –aunque los ensayos acelerados no son los más indicados– y por exposición a los ambientes reales, generalmente en las mismas aeronaves y portaviones. Como resultado de estos estudios se puede afirmar, más precisamente, que los factores principales que se deben considerar en la corrosión de estas aleaciones son:

- Las fases, ya sean precipitadas en la matriz o en los límites de grano
- Los microaleantes (generalmente menos de 0.5% en peso)
- La estructura granular (granos recristalizados, parcialmente o no recristalizados)
- El tratamiento térmico y mecánico.

Así para las aleaciones Al-Cu-Li-(Mg) el efecto de los precipitados se puede resumir así:

Aleación	Composición	Fases	Resistencia a la CBT
8090	1.2 Cu –2.5 Li –.8 Mg	δ' , δ , (S')	pobre
2091	2.2 Cu –2.0 Li –1.5 Mg	δ' , δ , S'	pobre
2090	2.7 Cu-2.2 Li	δ' , δ , T ₁	regular
2097/2297	Cu>2.4%, Li <1.8%	T ₁	excelente
2195, 2098	Cu>2.4%, Li <1.8%	T ₁	excelente
2099, 2199	Cu>2.4%, Li <1.8%	T ₁	excelente

Como se ve, para mejorar la resistencia a la CBT, las aleaciones modernas prácticamente no contienen la fase δ' .

Por su parte el efecto de los microaleantes en las aleaciones Al – Cu – Li – (Mg), se puede resumir como sigue:

La adición de una pequeña cantidad de Ag o Zn mejora la resistencia a la CBT de varias aleaciones sin alterar las fases, por ejemplo, la aleación 8090 tiene pobre resistencia a la CBT, mientras que la adición de 0.4%Zn hace que se obtenga una buena resistencia. Por consiguiente las aleaciones modernas con base en Al – Cu - Li contienen microaleantes, por ejemplo:

Aleaciones	Microalentes	Resistencia a la CBT
2098, 2196, 2050	0.4% Ag & 0.4% Mg	Excelente
2099, 2199	0.4% Zn & 0.4% Mg	Excelente

En cuanto al efecto de la estructura granular (granos recristalizados, parcialmente o no recristalizados) se puede decir, en general, que la no recristalizada proporciona mejor resistencia a la CBT. Además las aleaciones Al – Cu -Li que contienen dispersoides de Zr (Al_3Zr) son mucho más resistentes a la recristalización que las otras, por consiguiente las aleaciones modernas, basadas en Al-Cu-Li, pueden aprovechar la estructura granular no recristalizada para maximizar la resistencia a la CBT.

En cuanto al efecto del El tratamiento térmico y mecánico de estas aleaciones, la experiencia permite afirmar que las que se envejecen al máximo alcanza la mejor resistencia a la CBT. Sin embargo, en algunas aplicaciones, se prefiere el sub envejecimiento para lograr un mejor equilibrio entre la resistencia y la tenacidad. Esto requiere una buena resistencia a la CBT en un amplio espectro de tratamientos térmicos. Por ejemplo la aleación 2195 se trata de manera que quede libre de δ' , se fortalece con T_1 , se microalea con 0.4% Ag y 0.4% Mg y se deja la estructura sin recristalizar para lograr una excelente resistencia a la CBT.⁹²

En conclusión, se puede decir que las modernas aleaciones Al – Li tienen mejor respuesta al corrosión que las aleaciones convencionales de Al⁹³⁻⁹⁵.

5.3 Estabilidad térmica

La estabilidad térmica es la habilidad del material para mantener sus propiedades mecánicas cuando se envejece, lo que es muy importante en las aplicaciones aeroespaciales, donde hay regulaciones muy estrictas al respecto debido a las fluctuaciones de temperatura que encuentran los materiales. Todas las aleaciones de aluminio tienen alguna inestabilidad térmica, pero las aleaciones Al – Li son más propensas a ella.⁹⁶ Se sabe que el litio es más o menos soluble en el Al, pero esa solución sólida que se forma generalmente está sobresaturada y se descompone fácilmente en una segunda fase (δ') cuando se endurece por deformación o por envejecimiento⁹⁷.

Para mejorar la estabilidad se ha disminuido la cantidad de litio, para reducir la sobresaturación de litio en la solución sólida. Sin embargo, esto aumenta la densidad y decrece la resistencia específica y el módulo de elasticidad. El otro método es el tratamiento térmico para aliviar la sobresaturación durante la fabricación, para ello lo mejor es dejar enfriar lentamente durante la manufactura en vez de temprar. Esto mejora la estabilidad térmica, pero el aumento de la segunda fase disminuye la ductilidad y la tenacidad a la fractura, lo que en muchos casos es un problema.

De otro lado, estas aleaciones se usan en aplicaciones a baja temperatura, esto porque, desde 1986, se estableció que las aleaciones de Al – Li, como la 2090 y la 8090 tienen excelentes combinaciones de resistencia y tenacidad a la fractura a temperaturas criogénicas hasta de 4° K propiedades. Po ejemplo la aleación 2090 en estado T8E41

exhibe un 45% de aumento en la resistencia, 12% en el módulo y 90% en K_{Ic} cuando se enfría desde temperatura ambiente hasta 4° K, en dirección longitudinal, aunque en la transversal disminuye un poco. Estos son efectos que no se han explicado plenamente todavía⁹⁸.

5.4 Soldabilidad

La soldabilidad de estas aleaciones es también un factor muy importante para su aplicación en la industria. Se han ensayado muchos métodos para soldarlas, incluyendo arco de tungsteno bajo gas (GTAW), arco de metal bajo gas (GMAW), arco de plasma de polaridad variable (VPPA), haz de electrones (EB) y haz de láser (LB). Ninguno de esos métodos es perfecto y en todos aparece algún grado de debilitamiento de la unión soldada y en la zona afectada por el calor (ZAC)⁹⁹.

Primero que todo se debe anotar que el calor produce poros en la ZAC, además las uniones soldadas tienen alta susceptibilidad al agrietamiento en caliente, y las temperaturas elevadas alteran el tratamiento térmico de la unión y la ZAC. La porosidad es cosa seria, porque el Li es un metal muy reactivo y la superficie (hasta una profundidad de unos 2 mm) puede contener una gran cantidad de compuestos de litio, incluyendo el carbonato de litio, el hidróxido de litio, y el hidruro de litio. Esos compuestos con el calor forman gases y si no pueden escapar de la zona fundida, forman poros dentro del material. El fondo de la soldadura es muy propenso a esto porque los gases son menos móviles en esa área.

Como todos esos compuestos, excepto el carbonato de litio, contienen hidrógeno, la cantidad de ellos se puede estimar midiendo el contenido de hidrógeno. Así se ha encontrado que la superficie de las aleaciones Al – Li contiene hasta cinco veces más hidrógeno que el centro del material. En la figura 22(a) se observa la vista lateral de la microestructura y se ven los compuestos cerca de la superficie, en la Figura 22 b como aumenta el contenido de hidrógeno de una manera drástica cerca a la superficie.

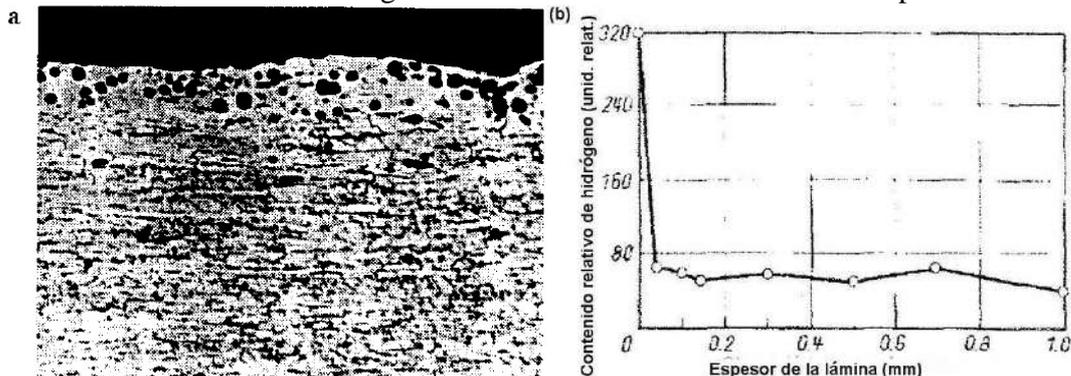


Figura 22. (a) Vista lateral de la microestructura de una aleación Al – Li 1420; (b) contenido relativo de hidrógeno según la profundidad de la lámina.

Fuente: Ilyushenko, R. V., “Weldability of Commercial Aluminum-lithium Alloys,” *Aluminum*, Vol. 69, 1993, p. 364.

Lo observado en la Figura 22 corresponde a una aleación de la primera generación, en las aleaciones de tercera generación muchos de estos problemas se han superado por la

disminución del Li, el aumento del Cu, la presencia de Mg, el uso de microaleantes y la optimización de los procesos y de los materiales de aporte. Por ejemplo, en la Figura 23 se ve la soldadura de una aleación 2198 realizada por la técnica de mezclado por fricción, FSW (Friction Stir Welding)¹⁰⁰ y se afirma que en este caso las propiedades mecánicas son mucho mejores y la eficiencia de la soldadura es de alrededor de 90%¹⁰¹.



Figura 23. Soldadura FSW en una aleación Al-Cu-Li 2198.

Fuente: Calogero, V. et al., “A Weldability Study of a Al – Cu – Li 2198 Alloy”, *Metallurgist*, Vol. 57, Nos. 11–12, March, 2014 (Russian Original Nos. 11–12, November–December, 2013)

6 CONCLUSIÓN

Como se ha mostrado, y en razón de sus muchas potencialidades, hace casi 100 años que se están estudiando y desarrollando las aleaciones Al – Li, aunque apenas en las últimas décadas se han logrado los suficientes avances como para utilizarlas plenamente. Todo esto debido a la complejidad de estos materiales, como se espera haberlo demostrado plenamente a lo largo de este resumen. Es por ello que la investigación continúa, porque es mucho lo que se debe entender todavía para corregir, evitar o superar las limitaciones de las aleaciones con base en Al – Li.

Sin embargo, los frutos de lo aprendido ya se ven, como el hecho de que la Compañía de Aluminio de Estados Unidos, ALCOA, haya inaugurado una planta para producir aleaciones de aluminio-litio en Lafayette, Indiana, en octubre de 2014. Esto porque tiene compromisos con la industria aeronáutica, incluyendo aplicaciones para los aviones comerciales a reacción como el Airbus A380 y A350 y Boeing 787 y los de negocios como el Gulfstream G650. Esta fábrica está diseñada para producir 20000 toneladas anuales de aleaciones Al – Li, pues de acuerdo con Alcoa tiene contratos por muchos millones de dólares.¹⁰² De modo que la realidad es promisoria, aunque es mucho más lo que se puede lograr de estas aleaciones con los futuros desarrollos, fruto de la investigación constante.

7 REFERENCIAS

1. Holt, R.T., et al., “Lightweight materials for aircraft applications”, *Materials Characterization*, V. Vol. 35, No. 1, 1995, p. 41.

2. Missori, S. and a. Sili, "Mechanical and Microstructural Properties of 8090 Al – Li Welded Joints", *Metallurgical Science and Technology*, Vol. 20, No. 2, 2002, p. 22.
3. Wald, G. G., NASA Contractor, Rep. No. 165676. Lockheed-Calif. Co., Burbank, Calif., 1981.
4. Gasior, W., Moser, Z. and Pstrus, J., "Densities of solid Al – Li Alloys", *J. Phase Equil.*, Vol. 19, No. 3, 1998, p. 234.
5. Peel, C. J., Evans, B., Grimes, R., Miller, W. S., "The application of improved Al-Li alloys in aerospace structures", *9th Eur. Rotorcraft Forum*, Stresa, Italy, 13 – 15 Sept. 1983.
6. Doyle, W. M., "Development of Strong Aluminium Alloys", *J. R. Aeronaut. Soc.*, Vol. 64, 1960, p. 535.
7. Langenbeck, S. L., "Turning aluminum into a wonder metal", *Mater. Des.*, Vol. 3, 1982, p. 615.
8. Martin, J. W., "Aluminum - Lithium Alloys", *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 18, 1988, p. 101.
9. Balmuth, E., and Schmidt, R., "A Perspective on the Development of Aluminum-Lithium Alloys," *Aluminum Lithium Alloys; Proceedings of the First Aluminum-Lithium Conference*, 1981, p. 69.
10. Zakharov, V. V., "Aluminum Alloys: Some Problems of the Use of Aluminum-lithium Alloys," *Metal Science and Heat Treatment*, Vol. 20, 2003, p. 49.
11. Martin, J. W., "Aluminum-Lithium Alloys," *Annual Review Material Science*, Vol.18, 1998, p 101.
12. Langan, T.J. and L.S. Kramer, L. S., "Aluminum-Lithium Alloys", *Proceedings of the Fifth Int. Al-Li Conf.*, T.H. Sanders and E.A.Starke, (eds.), MCE Publications Ltd., Birmingham, U.K., 1989, p. 1397.
13. Schlatter, Seth, "Improvements of Mechanical Properties in Aluminum-Lithium Alloys", *Ruth & Ted Braun Awards for Writing Excellence*, Sagina Valley State University, University Center, MI, 2013, p. 33.
14. Kumar, K.S. and F.H. Heubaum, "The Effect of Li Content on the Natural Aging Response of Al-Cu- Li-Mg-Ag-Zr Alloys," *Acta Metall. Mater.*, Vol. 45, 1997, p. 2317.
15. Singh, Vijaya and Amol A. Gokhale, "Melting and Casting of Aluminum–Lithium Alloys", *Aluminum-lithium alloys: processing, properties, and applications*, N. Eswara Prasad, Amol Gokhale and R. J. H Wanhill (eds.) Elsevier Science, Boston, 2014, p. 167.
16. Reddy, G. Jagan R.J.H. Wanhill, Amol A. Gokhale, "Mechanical Working of Aluminum–Lithium Alloys", *Aluminum-lithium alloys: processing, properties, and applications*, N. Eswara Prasad, Amol Gokhale and R. J. H Wanhill (eds.) Elsevier Science, Boston, 2014, p. 187.
17. Starke, E., T. Sanders Jr, and I.G. Palmer, "New Approaches to Alloy Development in the Al–Li System" *Journal of Metals*, Vol. 33, Aug. 1981, p. 24.
18. Mahalingam, K., B. Gu, G. Liedl, and T. Sanders Jr, "Coarsening of $[\delta'](Al_3Li)$ Precipitates in Binary Al–Li Alloys", *Acta Metallurgica*, Vol. 35, Feb. 1987, p. 483.
19. Jha, S., T. Sanders Jr, and M. Dayanada, "Grain Boundary Precipitate Free Zones in Al–Li Alloys", *Acta Metallurgica*, Vol. 35, 1987, p. 473.
20. Kishio and J. Brittain, "Defect structure of $[\beta]-LiAl$ ", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 40, 1979, p. 933.

21. Jensrud, O. and N. Ruym, "The Development of Microstructures in Al-Li Alloys", *Materials Science and Engineering*, Vol. 64, 1984, p. 229.
22. Jha, S. C., T. H. Sanders Jr. and M. A. Dayananda, "Grain Boundary Precipitate Free Zones in Al – Li Alloys", *Acta Metall.*, Vol. 35, No. 2, 1987, p. 473. Thompson, G. E. and, Noble, B., "Precipitation Characteristics of aluminum – lithium alloys containing magnesium", *J. Inst. Met.*, Vol. 101, 1973, p. 111.
23. Laird, C. and H. I. Aaronson, "Mechanisms of formation of θ and dissolution of θ' precipitates in an Al-4% Cu alloy", *Acta Metall.*, Vol. 14, 1966, p. 171.
24. Harmelin, M., Legendre, B.: "Aluminium-Copper-Lithium"; *Ternary Alloys. A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams*, Petzow, G. and G. Efenberg (eds.), VCH Verlagsges; Weinheim, 1991, Vol. 4, p. 320.
25. Mondolfo, L.F., *Aluminum Alloys: Structure and Properties*, Butterworths, London, 1976.
26. Fan, Y Q, Chen Z G, Zheng Z Q, Li Y F, "Effects of multi-stage ageing treatments on microstructure and mechanical properties of Al-Cu-Li-Mg-Mn- Zr alloys. *Trans Nonferrous Met Soc China*, Vol 15, 2005, p. 590.
27. Bischler, P. and J. Martin, "The temperature dependence of the high cycle fatigue properties of an Al- Cu – Mg – Li alloy, *Journal de Physique Colloques*, Vol. 48 (C3) 1987, p.C3-761.
28. Auld, J. H. J. T. Vietz, and I. J. Polmear, " Ω phase precipitation induced by addition of silver to an Al-Cu-Mg alloy, *Nature*, Vol. 209, 1966, p. 703. R. J. Chester and I. J. Pohnear, "Precipitation in Al-Cu-Mg-Ag alloys", *The Metallurgy of Light Alloys*,. Inst. of Metallurgists, London, 1983, p. 75.
29. Auld, J. H., "Structure of metastable precipitate in some Al-Cu-Mg-Ag alloys", *Mat. Sci. Techn*, Vol. 2, No. 8, 1986, p. 784.
30. Knowles, K. M. and W. M. Stobbs, "The structure of {111} age-hardening precipitates in Al-Cu-Mg-Ag alloys", *Acta Cryst.*, Vol. B44, 1988, p. 207.
31. Kerry, S and V. D. Scott, "Structure and orientation relationship of precipitates formed in Al-Cu-Mg-Ag alloys", *Metal Science*, Vol. 18, No. 6 01 June 1984, p. 289.
32. Garg, A. and J.M. Howe, "Convergent-beam electron diffraction analysis of the Ω phase in an Al-4.0 Cu-0.5 Mg-0.5 Ag alloy", *Acta Met. Mater.*, Vol. 39, No. 8, August 1991, p. 1939.
33. Zhang, S. et al., "Mechanical Properties and Microstructures of Al – Mg – Li – Zr Alloys Containing Silver", *Trans. N. F. Soc.*, Vol. 4, No. 4, 1994, p. 78
34. Howe, J. M., "Analytical transmission electron microscopy analysis of Ag and Mg segregation to {111} θ precipitate plates in an Al-Cu-Mg-Ag alloy", *Phil. Mag. Lett.*, Vol. 70, 1994, p.111
35. Hono, K., Sakurai, T., and Pomear I. J., "Pre-precipitate clustering in an Al-Cu-Mg-Ag alloy", *Scripta Metall. Mater.*, Vol. 30, 1994, p. 695. Hono, K. et al., "Atom probe study of the precipitation process in Al Cu Mg Ag alloys", *Acta Metall. Mater.*, Vol. 41, 1993, p. 829
36. Murayama, M. and K. Hono, "Three dimensional atom probe analysis of pre-precipitate clustering in an Al-Cu-Mg-Ag alloy", *Scripta Mater.*, Vol. 38, 1998, p.1315;
37. Reich, L., M. Murayama, and K. Hono, "Evolution of Ω phase in an Al-Cu-Mg-Ag alloy - a three dimensional atom probe study", *Acta Mater.*, Vol.46, 1998, p. 6053.

38. Boukos, N., E. Flouda, and C. Papastaikoudis, "The effect of Ag additions on the microstructure of aluminium-lithium alloys", *J. Mater. Sci.*, Vol. 33, 1998, p. 4015.
39. Murayama, M. and K. Hono, "Role of Ag and Mg on Precipitation of T₁ Phase in an Al-Cu-Li-Mg-Ag Alloy", *Scripta Mater.*, Vol. 44, 2001, p. 701.
40. Kan, S. J. et al., "Determination of interfacial atomic structure, misfits and energetics of X phase in Al-Cu-Mg-Ag alloy", *Acta. Mat.*, Vol. 81, 2014, p. 503.
41. Xiao, D. H. et al., "Effect of Rare Earth Ce Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of an Al - Cu - Mg - Ag Alloy", *J. of Alloys and Comp.*, Vol. 352, 2003, p. 84.
42. Hono, K., M. Murayama and L. Reich, "Clustering and Segregation of Mg and Ag Atoms during the Precipitation Processes in Al(-Li)-Cu-Mg-Ag Alloys", *Acta Mater.*, Vol. 46, 1998, p. 6053.
43. Kolobnev, N.I. et al., "Al - Li Alloys Based on the Al-Mg-Li-Zr-Sc System", *Aluminum Alloys. Their Physical and Mechanical Properties*, (ICAA4) Vol. II, T.H. Sanders, Jr. and E.A. Starke, Jr (eds.), Atlanta, 1994, p. 305
44. Xiao, D. h. et al., "Effect of Rare Earth Yb Addition on Mechanical Properties of Al - 5.3Cu - 0.8Mg - 0.6Ag Alloy", *Mat. Sci Techn.*, Vol. 23, No. 10, 2007, p. 1156.
45. Meng, L., X. L. Xeng, L. Tian, "Effect of cerium on Al - Cu - Li Alloys", *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 96, 1995, p. 191.
46. Meng, L. and X. L. Zheng, "Overview of the effects of impurities and rare earth elements in Al-Li alloys", *Materials Science and Engineering*, Vol. A237, 1997, p. 109.
47. Thompson, J. J., "Exfoliation Corrosion Testing of Aluminum-Lithium Alloys," *ASTM International*, 1992, p. 70.
48. Hales, S. J. and R.A. Hafley, "Texture and anisotropy in Al-Li alloy 2195 plate and near-net-shape extrusions", *Mat. Sci. Eng.*, Vol. A257, 1998, p. 153.
49. Bull, M. J. D. J. Lloyd, "Textures Developed in a Al - Cu - Li - Mg alloy", *Proceedings of Al - Li III Conference*, The Institute of Metals, London, 1985, p. 402.
50. Peters, M., J. Eschweiler, and K. Welpmann, "Strength profile in Al -Li plate material", *Script. Met.*, Vol. 20, 1986, p. 259.
51. Vasudevan, A. K. et al. "On Through Thickness Crystallographic Texture Gradient in an Al Cu - Li - Zr alloy", *Met. Trans A.*, Vol 19A, 1988, p. 731.
52. Denzer, D. K. et al., "Texture Properties of 2090, 8090 and 7050 Extruded Products", *Proceedings of Al - Li IV Conference*, DGM Informationsgesellschaft, mbH, Berlin, 1992, p. 903.
53. Rooney, W. D. et al., "Elastic Anisotropy in Al - Li Alloys", *Proceedings Al - Li V Conference*, Materials and Component Engineering Publications Ltd., Birmingham 1989, p. 799.
54. Jata, K. V., A. K. Hopkins and R. J. Rioja, "The Anisotropy and Texture of Al -Li alloys", *Materials Science Forum*, Vols. 217-222, 1996, p. 647.
55. Kim, N. J., Lee, E. W., "Effect of T₁ precipitate on the anisotropy of Al-Li alloy 2090", *Acta Metall. Mater.*, Vol. 41, 1993, p. 941.
56. Es-Said, O .S., Lee, E. W., "The effect of stretch orientation (and rolling mode) on the tensile behavior of 2095 aluminum lithium alloy" *Light Weight Alloys for Aerospace Applications III. TMS*, Lee, E.W., Jata, N.V., Frazier, W.E. (Eds.), Las Vegas 1995.

57. Lee, E.W., et al., The effect of off-axis thermomechanical processing on the mechanical behavior of textured 2095 Al–Li alloy”, *J. Mater. Sci. Eng.*, Vol. A265, 1999, p. 100.
58. Garmestania, H., et al., “Modeling the evolution of anisotropy in Al–Li alloys: application to Al–Li 2090-T8E41”, *International Journal of Plasticity*, Vol. 18, 2002, p. 1373.
59. Kocks, U. F., Tomé, C. N., Wenk, H. R., Beaudoin, A. J. and Mecking, H., *Texture and Anisotropy – Preferred Orientations in Polycrystals and Their Effect on Materials Properties*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
60. Hirsch, J., O. Engler, K. Lücke, M. Peters, K. Welpmann, “The Rolling Texture Development in an 8090 Al – Li Alloy”, *Journal de Physique Colloques*, Vol. 48 (C3), 1987, p.C3-605.
61. Adamczyk-Cieślak, B., J. Mizera, K. J. Kurzydłowski, "Texture Development in a Model Al-Li Alloy Subjected to Severe Plastic Deformation", *Solid State Phenomena*, Vol. 114, 2006 p. 337.
62. Yang, S. J. et al., “Influence of Alloying Elements on Mechanical Properties of Al – Li Plates”, *Trans. Non Ferrous Met. Soc. China*, Vol. 14, No. 2, 2004, p. 321.
63. Vasudévan, A. K., M.A. Przystupa and W.G. Fricke Jr., “Effect of composition on crystallographic texture in hot-rolled Al-Li-Cu alloys”, *Mat. Sci. Engi.*, Vol. A208, 1996, p. 172.
64. Gregson, P. J. and H. M. Plower “Microstructural Control of Toughness in Al –Li alloys”, *Acta Metall.*, Vol. 33, No. 3, 1985 p. 527.
65. Prasad, N. E., A. A. Gokhale and P. Rao, “Mechanical behaviour of aluminium–lithium alloys”, *Sadhana*, Vol. 28, Parts 1 & 2, 2003, p. 209.
66. Ovri, Henry, *Micromechanisms governing plastic instability in Al–Li based alloys*, Doktor–Ingenieur (Dr.–Ing) genehmigte Dissertation, Technischen Universität Hamburg, Hamburg, 2015, p. 106.
67. Starke, E. A. T. H. Sanders and I. G. Palmer, “New Approaches to Alloy Development in the Al-Li System”, *J. Metals*, Vol. 33, 1981, p. 924.
68. Sanders, T. A. and E. A. Starke, “The effect of slip distribution on the monotonic and cyclic ductility of Al-Li binary alloy”, *Acta Metal.*, Vol. 30, 1982, p. 927.
69. Gysler, A., R. Crooks and E. A. Starke, “Microstructure of two 2090 alloys”, *Aluminium – Lithium Alloys*, T. H. Sanders and E. A. Starke (eds.). TMS – AIME, Warrendale, 1981, p. 263.
70. Hill, D. P. and D. N. Williams, “The effect of hydrogen on the ductility, toughness and yield strength of an Al –Mg -Li alloy II, *Aluminium – Lithium Alloys II*, T. H. Sanders and E. A. Starke (eds.). TMS – AIME, Warrendale, 1984, p. 201.
71. Suresh, S. et al., “Microscopic and macroscopic aspects of fracture in lithium-containing aluminum alloys”, *Acta Metal.*, Vol. 35, 1987, p. 25
72. Vasudevan, A. K. and R. D. Doherty, “Grain boundary ductile fracture in precipitation hardened aluminum alloys”, *Acta Metal.*, Vol. 35, 1987, p. 1193.
73. Wert, J. A. and J. B. Lumsden, “Intergranular fracture in an Al-Li – Cu- Mg - Zr alloy”, *Scripta Metal*, Vol. 19, 1985, p. 205.
74. Fager, D. N., M. V. Hyatt and H. T. Diep, “Cleavage Fracture in High Strength Aluminum Alloys”, *Scripta Metal*, Vol. 20, 1983, p. 1189.

75. Webster, D., "The Embrittlement of Al-Li Alloys by Low Melting Point Impurities", *Metal Progress*, Vol. 125, 1984, p. 33.
76. Webster, D., "The effect of low melting point impurities on the properties of aluminum-lithium alloys", *Metal Trans*, Vol. 18A, 1987, p. 2181.
77. Quist, W. E. and G. H. Narayanan, "Aluminum – Lithium Alloys", *Aluminum Alloys- Contemporary Research and Applications*, Vasudevan A. K. and R. H. Doherty (eds.), Treatise on Materials Science and Engineering, Vol. 31, Academic Press, London, p. 223.
78. Proudhon, Henry, *Identification des mecanismes de fissuration dans una alliage d'aluminium sollicité en fretting et en fatigue*, Thèse Doctorale, Ecole National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon, 2005, p. 116.
79. Venkateswara, T. Rao, R. J., Bucci, and R. O. Ritchie, "On the Micromechanisms of Fatigue-Crack Propagation" *Fourth International Conference on Fatigue and Fatigue Thresholds*, Honolulu, HI, 1989, p. 3.
80. Venkateswara, T., Rao and R. O. Ritchie, "Mechanisms of Fracture and Fatigue Crack propagation in Al – Li Alloys", *Int. Materials Reviews*, Vol.37, 1992, p.153.
81. Li, Jinxia, *The Effect of Microstructure and Textue on High Cycle Fatigue Properties of Al Alloys*, Doctoral Dissertations. University of Kentucky, Lexington, 2007, p. 109.
82. Nikolaos D. Alexopoulos, N. D. et al, "Fatigue behavior of the aeronautical Al–Li (2198) aluminum alloy under constant amplitude loading", *Intl. J. Fatigue*, Vol. 56, 2013, p. 95.
83. Yoder, G. R. et al., "Unusual Fracture Mode in the Fatigue of an Al – Li alloy", *Intl. Conf. Fract.* 7, Houston, 1989, p. 919.
84. Haddleton, F. S. Murphy, T. Griffin, "Fatigue and Corrosion Fatigue of 8090 Al-Li-Cu-Mg Alloy", *Journal de Physique Colloques*, Vol. 48 (C3), 1987, p.C3-809.
85. Zhong, Jing et al. "Fatigue crack initiation and early propagation behavior of 2A97 Al–Li alloy", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Vol. 24, 2014, p. 308.
86. Gupta, R. K., Nayan, N., Nagasireesha, G., and Sharma, S. C., "Development and Characterization of Al-Li alloys," *Materials Science and Engineering*, Vol. A 420, 2006, p. 228.
87. Thompson, J. J., "Exfoliation Corrosion Testing of Aluminum-Lithium Alloys," *ASTM International*, 1992, p.70.
88. Nisancioglu, K. "Corrosion of aluminium alloys", *Proceedings of 3rd International Conference on Aluminium Alloys*, Trondheim, Norway, 1992, Vol. 3, p. 239.
89. Grilli, R. et al., "Localised Corrosion of a 2219 Aluminum Alloy Exposed to a 3.5 a Solution", *Corrosion Science*, Vol. 52, 2010, p. 2855.
90. Hollingsworth, E. H., H. Y. Hunsicker and P. A. Schweitzer, "Aluminium alloys", *Corrosion and Corrosion Protection Handbook*, Philip A. Schweitzer (ed.) ,1983, p.135.
91. Hollingsworth, E. H. and H. Y. Hunsicker , "Corrosion of aluminum and aluminum alloys", *Corrosion*, ASM Handbook, American Society of Materials International, Vol. 13, Materials Park, Ohio, USA, 1987, p. 583.
92. Cho, A., "Corrosion Resistance of Al alloys for Aerospace Applications", *Intrinsically Corrosion Resistant Alloy Workshop*, Alcan Rolled Products, Ravenswood, W V, 2008.
93. Gamboni, O. C. et. Al, "Effect of Salt-water Fog on Fatigue Crack Nucleation of Al and Al-Li Alloys", *Materials Research*, Vol. 17, No. 1, 2014, p. 250.

94. Jinfeng, Li et al., "Review on Research on Corrosion Behavior of Al - Li Alloys", *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, Vol 23, No. 4, 2003, p. 316.
95. Moreto, J. A. et al., "Corrosion Behavior of Al – Li Alloys Used as Aircraft Materials", *Corros. Prot. Mater.*, Vol. 31, Nos. 3 - 4, 2012, p. 60.
96. Zakharov, V. V., "Aluminum Alloys: Some Problems of the Use of Aluminum-lithium Alloys," *Metal Science and Heat Treatment*, Vol. 20, 2003, p. 49.
97. Zakharov, V. V., "Nonferrous Metals and Alloys: Thermal Stability of Al-Li Alloys," *Metal Science and Heat Treatment*, Vol. 41, 1999, p. 39.
98. Noble, B., S. J. Harris, S. Katsikis, K. Dinsdale, "Low Temperature Thermal Stability of Quaternary Al-Li-Cu-Mg Alloys", *Materials Science Forum*, Vols. 519-521, 2006, p. 209.
99. Ilyushenko, R. V., "Weldability of Commercial Aluminum-lithium Alloys," *Aluminum*, Vol. 69, 1993, p. 364.
100. Vilaca, P. and W. Thomas, "Friction stir weldig technology", *Structural Connections for Lightweight Metallic Structures*, P. Moreira, L. da Silva, and P. de Castro (eds.), Advanced Structured Materials Ser., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2012, Vol. 8, p. 85.
101. Calogero, V. et al., "A Weldability Study of a Al – Cu – Li 2198 Alloy", *Metallurgist*, Vol. 57, Nos. 11–12, March, 2014 (Russian Original Nos. 11–12, November–December, 2013).
102. Oravec, J. D. , "Alcoa opens Indiana plant to make light-weight alloys for aircraft", *Triblive*, Oct. 2, 2014; <http://triblive.com/business/headlines/6899428-74/alcoa-aluminum-lithium>