



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

**Modelado matemático del endurecimiento por
precipitación en aleaciones prototipo de aluminio
modificadas con Mg, Mn, Cu y Zn.**

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Maestra en Metalurgia e Ingeniería de Materiales

Presenta:

Ing. Andrea Jaqueline Castañeda Estrada

Asesor:

Dr. Mitsuo Osvaldo Ramos Azpeitia

Co-asesora:

Dra. Ana Claudia González Castillo



San Luis Potosí, S. L. P.

Septiembre de 2026



UASLP
Universidad Autónoma
de San Luis Potosí



**FACULTAD DE
INGENIERÍA**

18 de junio de 2026

**ING. ANDREA JAQUELINE CASTAÑEDA ESTRADA
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por el **Dr. Mitsuo Osvaldo Ramos Azpeitia** y la **Dra. Ana Claudia González Castillo**, Asesor y Coasesora de la Tesis que desarrollará Usted, con el objeto de obtener el Grado de **Maestra en Metalurgia e Ingeniería de Materiales**. Me es grato comunicarle que en la sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 18 de junio del presente, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

"Modelado matemático del endurecimiento por precipitación en aleaciones prototipo de aluminio modificadas con Mg, Mn, Cu y Zn"

Introducción

1. Fenómenos de endurecimiento por precipitación en aleaciones de aluminio fundidas.
2. Modelos matemáticos para el endurecimiento por precipitación en aleaciones de aluminio fundidas.
3. Metodología experimental para la evaluación del proceso de precipitación en aleaciones prototipo de aluminio modificadas con Mg, Mn, Cu y Zn y su modelado matemático.
4. Resultados y discusión de la evaluación del endurecimiento por precipitación en aleaciones de aluminio modificadas con Mg, Mn, Cu y Zn y su modelado matemático.

Conclusiones.

Referencias.

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"

A T E N T A M E N T E

DR. EMILIO JORGE GONZÁLEZ GALVÁN

DIRECTOR



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCIÓN

www.uaslp.mx

Ccp. Archivo

-bvlg

Av. Manuel Nava 8
Zona Universitaria • CP 78290
San Luis Potosí, S.L.P.
tel. (444) 826 2330 al39
fax (444) 826 2336



UASLP
Universidad Autónoma
de San Luis Potosí



FACULTAD DE
INGENIERÍA



CENTRO DE
**INVESTIGACIÓN
Y ESTUDIOS
DE POSGRADO**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
Área de Investigación y Estudios de Posgrado

DECLARACIÓN

El presente trabajo que lleva por título:

“Modelado matemático del endurecimiento por precipitación en aleaciones prototipo de aluminio modificadas con Mg, Mn, Cu y Zn”

se realizó en el periodo Octubre 2025 a Septiembre 2026 bajo la dirección del Dr. Mitsuo Osvaldo Ramos Azpeitia y Dra. Ana Claudia González Castillo

Originalidad

Por este medio aseguro que he realizado el trabajo reportado, y la escritura de este documento de tesis para fines académicos sin ayuda indebida de terceros y sin utilizar otros medios más que los indicados.

Las referencias e información tomadas directa o indirectamente de otras fuentes se han definido en el texto como tales y se ha dado el debido crédito a las mismas.

El autor exime a la UASLP de las opiniones vertidas en este trabajo escrito y asume la responsabilidad total del mismo.

Este trabajo no ha sido sometido como tesis o trabajo terminal a ninguna otra institución nacional o internacional en forma parcial o total, exceptuando el caso cuando existe un convenio específico de doble titulación celebrado entre ambas instituciones.

Se autoriza a la UASLP para que divulgue este documento para fines académicos.

El autor del trabajo escrito, Andrea Jaqueline Castañeda Estrada



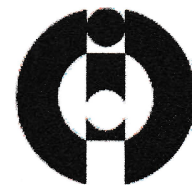
Universidad Autónoma
de San Luis Potosí

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ SISTEMA DE BIBLIOTECAS

DIRECCIÓN DE BIBLIOTECA VIRTUAL

Zona Universitarias s/n C.P. 78290 Tel. 834 25 42 Fax 826-23-06

San Luis Potosí, S.L.P. México



El que suscribe Andrea Jaqueline Castañeda Estrada, con domicilio en Cantera #313 Colonia San Alberto C.P. 78147 Tel. 486 1112608 Ciudad San Luis Potosí y en mi carácter de autor y titular de la tesis que lleva como nombre: "Modelado Matematico del endurecimiento por precipitación en aleaciones prototipo de aluminio modificadas con Mn, Mg, Cu y Zn", en lo sucesivo "LA OBRA" y por ende, cedo y autorizo a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, para que lleve a cabo la divulgación, publicación, reproducción, así como la digitalización de la obra, en formato electrónico y sin fines de lucro.

La Universidad Autónoma de San Luis Potosí, se compromete a respetar en todo momento mi autoría y a otorgarme el crédito correspondiente.

San Luis Potosí, S.L.P., a 11 de Septiembre de 2026.

Atentamente,

Andrea Jaqueline Castañeda Estrada

TESIS VERSION FINAL_merged (1) (1).pdf

 Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:625380969

Fecha de entrega

16 sep 2026, 1:35 p.m. GMT-6

Fecha de descarga

16 sep 2026, 1:40 p.m. GMT-6

Nombre del archivo

TESIS VERSION FINAL_merged (1) (1).pdf

Tamaño del archivo

8.8 MB

125 páginas

32.053 palabras

182.479 caracteres

2% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe

- Bibliografía
- Texto citado
- Texto mencionado
- Coincidencias menores (menos de 15 palabras)

Fuentes principales

- 2%  Fuentes de Internet
- 0%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alertas de integridad para revisión

-  **Caracteres reemplazados**
50 caracteres sospechosos en N.º de páginas
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.
-  **Texto oculto**
733 caracteres sospechosos en N.º de páginas
El texto es alterado para mezclarse con el fondo blanco del documento.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

Fuentes principales

2%	 Fuentes de Internet
0%	 Publicaciones
0%	 Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Fuentes principales

Las fuentes con el mayor número de coincidencias dentro de la entrega. Las fuentes superpuestas no se mostrarán.

1	Internet	ciep.ing.uaslp.mx	<1%
2	Internet	documents.mx	<1%
3	Internet	www.slideshare.net	<1%
4	Internet	repositorio.unsaac.edu.pe	<1%
5	Internet	www.techscience.com	<1%
6	Internet	media.suub.uni-bremen.de	<1%
7	Internet	ri.ues.edu.sv	<1%
8	Internet	www.coursehero.com	<1%
9	Internet	ilitia.cua.uam.mx:8080	<1%
10	Internet	www.science.gov	<1%
11	Internet	www.campustudionline.com	<1%

12 Internet

silو.tips

<1%

13 Internet

www.politesi.polimi.it

<1%

14 Internet

prod-ms-be.lib.mcmaster.ca

<1%

DEDICATORIAS

Primeramente, *a Dios*, por haber guiado mis pasos, sostener mi esperanza y concederme la oportunidad de culminar esta etapa. Agradezco profundamente que, incluso cuando no comprendía el rumbo, el tiempo y las circunstancias, cada cosa llegó en su momento, si hoy este sueño se hace realidad, es porque así lo quisiste. *Toda la gloria y el agradecimiento son para ti.*

A mi mamá Irma, por enseñarme que la fortaleza no siempre hace ruido; a veces simplemente permanece, sostiene y sigue adelante. Por ser para mí ejemplo de resiliencia, valentía y de la fuerza que puede habitar en una mujer.

A mi hermano Pablo, por ser uno de mis primeros ejemplos y, sin saberlo, abrir muchos de los caminos que he aprendido a recorrer. Por enseñarme que crecer también significa aprender a tender la mano y procurar siempre el bienestar de quienes amamos.

A mi hermana Yesenia, por ser hermana, amiga y cómplice; por compartir conmigo la vida, las risas, las discusiones y tantos momentos que sólo nosotras entendemos y por enseñarme que siempre vale la pena perseguir aquello que nos apasiona.

A la memoria de mis abuelos, Paula y Alfonso, por ser parte de mis raíces y de la historia que llevo conmigo. Por el amor que permanece y por ese vínculo con el pasado que, aun con el paso del tiempo, sigue formando parte de quien soy.

A mi familia, por ser parte de esas raíces que me conectan con una historia mucho más grande que la propia. A quienes comparten conmigo recuerdos, apellidos, historias y afectos; porque conocer de dónde venimos también es una manera de reconocernos.

A la memoria de mis perritos Peque y Chicharito, quienes dejaron huellas que el tiempo no ha podido borrar. Por el amor incondicional y la alegría que me regalaron, y por recordarme que algunos seres pueden acompañarnos por un tiempo y, aun así, permanecer para siempre.

A mis perritos Max y Puppy, y a mi gatito Henry, por llenar mis días de compañía, alegría y un poco de caos. Por recordarme, en medio de las preocupaciones y las largas jornadas, que siempre hay una razón para detenerme, sonreír y volver a casa.

A mis amigas Ahtzyri, Saron, Denisse y Erika, por haber compartido conmigo mucho más que el camino de la metalurgia. Por la disciplina, la constancia, las risas, la complicidad y tantas experiencias que hicieron de este recorrido algo más que una formación profesional. Gracias por crecer conmigo y por enseñarme, cada una a su manera, que siempre hay algo que aprender de quienes caminan a nuestro lado.

A Saúl, porque sin proponértelo te convertiste en uno de los grandes maestros de esta etapa de mi vida. Contigo aprendí sobre el amor, sobre el miedo, sobre el valor de salir de mi zona de confort y sobre la fuerza que puede tener un vínculo para transformarnos. Gracias por los momentos compartidos y por todo aquello que, despertó en mí el deseo de crecer, cuestionarme y conocerme un poco más.

A el Dr. Mitsuo, quien fue mi asesor, pero también un amigo durante esta etapa. Gracias por abrirme las puertas cuando más lo necesitaba, por creer y hacerme sentir que había un lugar para mí. Por cada consejo, cada conversación y cada experiencia compartida; por impulsarme a seguir adelante y por recordarme que el camino también puede estar lleno de encuentros que nos transforman. Me llevo mucho más que lo aprendido en el ámbito académico; me llevo también la certeza de que algunas personas llegan a nuestra vida para acompañarnos, enseñarnos y dejarnos algo de sí.

A todas las personas que han formado parte mi camino. A quienes permanecieron y a quienes sólo estuvieron de paso; a quienes me tendieron una mano, compartieron una enseñanza, una palabra de aliento o incluso una lección nacida de la dificultad. Siempre he creído que podemos aprender algo de cada persona que encontramos. Gracias por haber formado parte de mi historia y por dejar, consciente o inconscientemente, algo de ustedes en la persona que soy hoy.

A todas aquellas historias, experiencias y expresiones de arte que despertaron mi imaginación, alimentaron mis sueños y enriquecieron mi manera de comprender y apreciar el mundo. A todo aquello que, silenciosamente, contribuyó a formar mi identidad y a recordarme la belleza de aprender, imaginar y seguir soñando.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor, el Dr. Mitsuo Osvaldo Ramos Azpeitia, y a mi coasesora, la Dra. Ana Claudia González Castillo, por su orientación, acompañamiento y disposición a lo largo del desarrollo de este trabajo. Agradezco especialmente sus observaciones y sugerencias, las cuales contribuyeron a enriquecer esta investigación y a fortalecer mi formación académica.

A mis sinodales, el Dr. Salvador Antonio Palomares Sánchez, el Dr. Raúl Ignacio Hernández Molinar y el Dr. José de Jesús Cruz Rivera, por el tiempo y la dedicación que brindaron a la revisión de este trabajo. Sus comentarios, cuestionamientos y aportaciones representaron una valiosa oportunidad para reflexionar sobre mi investigación, mejorar distintos aspectos de ella y, sobre todo, continuar aprendiendo. Me llevo de cada una de sus revisiones conocimientos y experiencias que trascienden este trabajo y que serán parte importante de mi formación personal y profesional.

A mis compañeros de maestría, Lucino, Pintor, Chava, Gerardo y Cuauhtémoc, por compartir conmigo esta etapa, por las experiencias, las conversaciones, las risas y, sobre todo, por su apoyo y compañía. Gracias por hacer más llevaderos los días difíciles y aún mejores los buenos momentos. Me quedo con el cariño, los buenos recuerdos y las amistades que surgieron durante este camino.

Al Centro de Capacitación en Ingeniería de Materiales (CCIM), por brindarme las instalaciones y los recursos necesarios para desarrollar gran parte del trabajo experimental de esta investigación y por formar parte importante de mi formación durante esta etapa.

Agradezco especialmente al Ing. José Hugo Gómez Zamarripa, por su apoyo y disposición durante la realización de los ensayos de tensión, así como por la compañía y los buenos momentos compartidos durante esta etapa. A Diego Ramírez Almaguer, becario de licenciatura del CCIM, por su apoyo y colaboración en el maquinado de las probetas de tensión utilizadas en este trabajo, así como por su disposición para contribuir al desarrollo de la parte experimental. A los profesores Rogaciano, Sergio Villanueva y Nora, por su apoyo, sus palabras de ánimo y por acompañarme en distintas etapas de mi formación académica.

A Eliuth, Elsy, Aracely, Migue y Alexis, por compartir conmigo esta etapa, con sus ocurrencias, conversaciones y compañía también hicieron más agradables los días en el CCIM. Agradezco a Olivia sus palabras de ánimo y la alegría con la que acompañó la conclusión de este camino.

A todos ustedes, gracias por hacer del CCIM mucho más que el lugar donde desarrollé mi tesis. Me llevo grandes aprendizajes, buenos recuerdos y el cariño de las personas con las que tuve la oportunidad de coincidir.

Al Instituto de Metalurgia, por brindarme durante mi primer año de maestría un espacio para mi formación académica y por contribuir, a través de sus instalaciones y recursos, al desarrollo y culminación de esta investigación.

Al personal administrativo del Instituto de Metalurgia, en especial a María Juana Catalina Guadalupe Moya Certuche (Jenny) y Nalleli Madai Martínez Sánchez (Nalle), por su amabilidad, orientación y acompañamiento a lo largo de mi formación. Gracias por estar siempre pendientes de mi proceso, por sus palabras de ánimo y, especialmente, por el cariño y apoyo que me brindaron en los momentos más difíciles de esta etapa. Me llevo con especial gratitud el haber contado con ustedes durante este camino.

Al Dr. José Luis Hernández Rivera, por facilitarme el acceso al software Thermo-Calc y por su apoyo en el análisis mediante MEB-EDS de las muestras de este trabajo. A la Mtra. Rosa Lina Tovar Tovar, por su apoyo en la caracterización mediante difracción de rayos X. A los profesores y al personal del Instituto de Metalurgia, gracias por contribuir, de distintas maneras, a mi formación y por hacer de este espacio una parte importante de mi experiencia durante la maestría.

Al Sistema Nacional de Investigadoras e Investigadores y a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI), por el apoyo otorgado mediante la beca de posgrado, con CVU 2046461, que hizo posible mi dedicación al desarrollo de esta investigación y contribuyó a mi formación durante la maestría.

A la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, a la Facultad de Ingeniería y al Centro de Investigación y Estudios de Posgrado (CIEP), por contribuir a mi formación académica y profesional al brindarme el acompañamiento institucional necesario para concluir esta etapa.

RESUMEN

El endurecimiento por precipitación constituye un mecanismo de fortalecimiento ampliamente utilizado en aleaciones de aluminio; sin embargo, la determinación de las condiciones adecuadas de envejecimiento artificial requiere la realización de numerosos ensayos experimentales. En este trabajo se evaluó el proceso de endurecimiento por precipitación en dos aleaciones prototipo de aluminio fundidas, P4 y P5, modificadas con Mg, Mn, Cu y Zn, con el propósito de determinar la aplicabilidad del modelo matemático de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) para estimar la evolución de la dureza durante el envejecimiento artificial. Mediante simulación termodinámica con Thermo-Calc se analizaron las fases de equilibrio y su distribución en función de la temperatura, estableciendo las condiciones de tratamiento térmico. Posteriormente, las aleaciones fueron sometidas a solubilización, temple y envejecimiento artificial a 150 °C, 165 °C, 180 °C y 195 °C durante distintos tiempos.

La respuesta de las aleaciones se evaluó mediante ensayos de dureza y tensión, complementados con caracterización microestructural mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión de energía (MEB-EDS) y difracción de rayos X (DRX). Los resultados de dureza mostraron un incremento de la dureza hasta alcanzar un máximo, seguido de una disminución asociada con el sobre-envejecimiento, observándose una mayor respuesta al envejecimiento en la aleación P5. Para la aplicación del modelo JMAK, las curvas experimentales de dureza fueron ajustadas mediante regresión cuadrática y posteriormente se obtuvieron los parámetros necesarios para estimar la dureza máxima y el tiempo requerido para alcanzarla.

La comparación entre los valores de dureza experimental y los estimados mediante el modelo mostró una relación lineal positiva y estadísticamente significativa en las condiciones estudiadas, aunque el grado de correspondencia dependió de la temperatura y de la composición química, con una respuesta más estable para P5. La caracterización mediante MEB-EDS y DRX permitió complementar la interpretación de los cambios observados en la dureza y corroborar la presencia de fases e intermetálicos previamente previstos mediante Thermo-Calc. En conjunto, los resultados indican que el modelo JMAK presenta una aplicabilidad adecuada para representar la evolución del endurecimiento, estimar la dureza máxima y el tiempo de envejecimiento asociado en las aleaciones prototipo estudiadas.

ABSTRACT

Precipitation hardening is a strengthening mechanism widely used in aluminum alloys; however, determining suitable artificial aging conditions generally requires numerous experimental trials. In this study, precipitation hardening was evaluated in two cast aluminum prototype alloys, P4 and P5, modified with Mg, Mn, Cu, and Zn, with the aim of assessing the applicability of the Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) mathematical model for estimate hardness evolution during artificial aging. Thermodynamic simulations using Thermo-Calc were performed to analyze the equilibrium phases and their distribution as a function of temperature, providing a basis for establishing the heat-treatment conditions. The alloys were subsequently subjected to solution heat treatment, water quenching, and artificial aging at 150, 165, 180, and 195 °C for different aging times.

The response of the alloys was evaluated through microhardness and tensile tests, complemented by microstructural characterization using optical microscopy, scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), and X-ray diffraction (XRD). The microhardness results showed an increase in hardness up to a maximum value, followed by a decrease associated with overaging, with P5 exhibiting a greater response to artificial aging. To apply the JMAK model, the experimental hardness curves were fitted using quadratic regression, after which the parameters required to estimate the maximum hardness and the corresponding aging time were obtained.

Comparison between the experimental and JMAK-predicted hardness values showed a positive and statistically significant linear relationship under the conditions studied. However, the degree of agreement depended on aging temperature and alloy composition, with P5 exhibiting a more stable response. SEM-EDS and XRD characterization provided complementary information for interpreting the changes in hardness and supported the identification of phases and intermetallic compounds previously predicted by Thermo-Calc. Overall, the results indicate that the JMAK model is applicable for representing hardness evolution and estimating the maximum hardness and corresponding aging time in the prototype alloys studied.

ÍNDICE

DEDICATORIAS	i
AGRADECIMIENTOS.....	iii
RESUMEN	v
ABSTRACT.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
Capítulo 1	ix
Capítulo 3	ix
Capítulo 4	ix
ÍNDICE DE TABLAS	xiii
INTRODUCCIÓN	1
JUSTIFICACIÓN	2
HIPÓTESIS	2
OBJETIVO.....	2
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
CAPÍTULO 1 FENÓMENOS DE ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN EN ALEACIONES DE ALUMINIO FUNDIDAS	4
1.1 Introducción.....	4
1.2 Generalidades de los fenómenos de precipitación en aleaciones de aluminio fundidas.....	4
1.3 Fundamentos termodinámicos del proceso de precipitación.	9
1.3.1 Solución sólida sobresaturada y estado metaestable.	9
1.3.2 Estabilidad, coherencia y formación de fases metaestables.	11
1.4 Simulación termodinámica mediante Thermo – Calc.....	13
1.5 Cinética del proceso de precipitación en aleaciones de aluminio.	14
1.5.1 Nucleación de precipitados.....	14
1.5.2 Crecimiento de precipitados.....	15
1.5.3 Engrosamiento o maduración de Ostwald.	16
1.5.4 Implicaciones cinéticas en el endurecimiento por precipitación y su modelado.	16
1.6 Características microestructurales de aleaciones de aluminio endurecidas por precipitación.....	17
CAPÍTULO 2 MODELOS MATEMÁTICOS PARA EL ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN EN ALEACIONES DE ALUMINIO FUNDIDAS.....	19
2.1 Introducción.....	19

2.2 Aspectos generales de los modelos matemáticos para los procesos de precipitación en aleaciones de aluminio fundidas.	19
2.3 Modelo de Shercliff-Ashby.	20
2.4 Modelo de Kampmann-Wagner (KWN).....	22
2.5 Modelo de Johnson-Melh-Avrami-Kolmogorov (JMAK).....	23
CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PARA LA EVALUACIÓN DEL PROCESO DE PRECIPITACIÓN EN ALEACIONES PROTOTIPO DE ALUMINIO MODIFICADAS CON Mg, Mn, Cu Y Zn Y SU MODELADO MATEMÁTICO.	
3.1 Introducción.	26
3.2 Simulación de diagramas pseudobinarios usando Thermo-Calc.....	28
3.3 Condiciones de envejecimiento.	28
3.4 Preparación y maquinado de probetas.	29
3.5 Realización de tratamientos térmicos a distintos tiempos y temperaturas.....	30
3.6 Realización de ensayos de tensión y dureza posterior al tratamiento térmico de envejecido.	30
3.7 Protocolo de muestreo e identificación de las muestras.	31
3.8 Aplicación y validación de modelo matemático JMAK.....	32
3.9 Evaluación del grado de correlación entre los valores experimentales y los obtenidos por el modelo.	39
3.10 Preparación metalográfica y caracterización microestructural.	40
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA EVALUACIÓN DEL ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN EN ALEACIONES DE ALUMINIO MODIFICADAS CON Mg, Mn, Cu Y Zn Y SU MODELADO MATEMÁTICO.	
4.1 Introducción.	42
4.2 Simulación termodinámica con Thermo-Calc.....	42
4.3 Evaluación mecánica.....	52
4.4 Modelado matemático.	61
4.5 Evaluación del grado de correlación entre los valores de dureza experimentales y los estimados mediante el modelado matemático.....	75
4.6 Caracterización microestructural.	81
CONCLUSIONES.....	100
REFERENCIAS.....	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1.1 Esquema del proceso de endurecimiento por precipitación [7].....	5
Figura 1.2 Posiciones sucesivas de una dislocación al rodear partículas que obstruyen su movimiento. La configuración crítica es la de mayor curvatura, mostrada en (b) [7].....	5
Figura 1.3 Etapas del proceso de endurecimiento por precipitación.....	6
Figura 1.4 Evolución de la dureza y la resistencia mecánica en función del tiempo de envejecimiento.	8
Figura 1.5 Esquema conceptual de la secuencia de precipitación en aleaciones de aluminio endurecibles térmicamente.	12

Capítulo 3

Figura 3.1 Diagrama de proceso metodológico.	27
Figura 3.2 Probeta de tensión y muestra para dureza.	29
Figura 3.3 Secuencia metodológica para la implementación del modelo JMAK utilizando datos experimentales de dureza.....	38

Capítulo 4

Figura 4.1 Diagramas de fases pseudobinarios Al-Zn para la aleación a) P4 con 2.02%Zn y b) P5 4.98%Zn.	43
Figura 4.2 Diagramas de distribución de a) Cu y b) Mg dentro las fases presentes para la aleación P4.	45
Figura 4.3 Diagramas de distribución de a) Cu y b) Mg dentro las fases presentes para la aleación P5.	46
Figura 4.4 Diagramas de distribución de a) Mn y b) Zn dentro las fases presentes para la aleación P4.....	47
Figura 4.5. Diagramas de distribución de a) Mn y b) Zn dentro las fases presentes para la aleación P5.	48
Figura 4.6. Diagrama de propiedades correspondiente a la aleación P4 en función de la temperatura y el % de cantidad de fases.	50
Figura 4.7. Diagrama de propiedades correspondiente a la aleación P5 en función de la temperatura y el % de cantidad de fases.	50

Figura 4.8. Curva de valores promedio de dureza Vickers evaluadas por semana para la aleación a) P4 y b) P5.....	53
Figura 4.9. Curvas de valores obtenidos experimentalmente de micro dureza para la aleación P4 en función del tiempo y la temperatura del proceso de envejecido artificial.....	55
Figura 4.10. Curvas de valores obtenidos experimentalmente de micro dureza para la aleación P5 en función del tiempo y la temperatura del proceso de envejecido artificial.....	55
Figura 4.11. Curvas de valores obtenidos experimentalmente para el esfuerzo máximo en el ensayo de tensión para la aleación P4 en función del tiempo y la temperatura del proceso de envejecido artificial.	57
Figura 4.12. Curvas de valores obtenidos experimentalmente para el esfuerzo máximo en el ensayo de tensión para la aleación P5 en función del tiempo y la temperatura del proceso de envejecido artificial.	57
Figura 4.13. Curvas de valores obtenidos mediante ajuste de función polinomial de micro dureza para la aleación P4 en función del tiempo y la temperatura del proceso de envejecido artificial.....	60
Figura 4.14. Curvas de valores obtenidos mediante ajuste de función polinomial de micro dureza para la aleación P5 en función del tiempo y la temperatura del proceso de envejecido artificial.....	60
Figura 4.15. Gráfico de $\log(\ln(1/(1-H_e)))$ vs $\ln(t)$ que muestra la adecuación de la ecuación JMAK al grado de transformación para la aleación P4.	62
Figura 4.16. Gráfico de $\log(\ln(1/(1-H_e)))$ vs $\ln(t)$ que muestra la adecuación de la ecuación JMAK al grado de transformación para la aleación P5.	62
Figura 4.17. Gráfico de $\ln(t_c)$ vs $1000/RT$ y el grado de ajuste R^2 para la aleación P4.....	64
Figura 4.18. Gráfico de $\ln(t_c)$ vs $1000/RT$ y el grado de ajuste R^2 para la aleación P5.....	65
Figura 4.19. Gráfico de n vs $1000/T$ y el grado de ajuste R^2 para la aleación P4.	65
Figura 4.20. Gráfico de n vs $1000/T$ y el grado de ajuste R^2 para la aleación P5.	66
Figura 4.21. Gráfico de $\ln(H_s-H_i)$ vs $1000/T$ y el grado de ajuste R^2 para la aleación P4.....	67
Figura 4.22. Gráfico de $\ln(H_s-H_i)$ vs $1000/T$ y el grado de ajuste R^2 para la aleación P5.....	67

Figura 4.23. Gráfico de $\ln(T)$ vs $\ln(t_{\max})$ y el grado de ajuste R^2 para la aleación P4.	68
Figura 4.24. Gráfico de $\ln(T)$ vs $\ln(t_{\max})$ y el grado de ajuste R^2 para la aleación P5.	69
Figura 4.25. Comparación entre la dureza experimental y la dureza estimada por el modelo JMAK para la aleación P4 durante el envejecimiento artificial a 150 °C.	71
Figura 4.26. Comparación entre la dureza experimental y la dureza estimada por el modelo JMAK para la aleación P4 durante el envejecimiento artificial a 165 °C.	71
Figura 4.27. Comparación entre la dureza experimental y la dureza estimada por el modelo JMAK para la aleación P4 durante el envejecimiento artificial a 180 °C.	72
Figura 4.28. Comparación entre la dureza experimental y la dureza estimada por el modelo JMAK para la aleación P4 durante el envejecimiento artificial a 195 °C.	72
Figura 4.29. Comparación entre la dureza experimental y la dureza estimada por el modelo JMAK para la aleación P5 durante el envejecimiento artificial a 150 °C.	73
Figura 4.30. Comparación entre la dureza experimental y la dureza estimada por el modelo JMAK para la aleación P5 durante el envejecimiento artificial a 165 °C.	73
Figura 4.31. Comparación entre la dureza experimental y la dureza estimada por el modelo JMAK para la aleación P5 durante el envejecimiento artificial a 180 °C.	74
Figura 4.32. Comparación entre la dureza experimental y la dureza estimada por el modelo JMAK para la aleación P5 durante el envejecimiento artificial a 195 °C.	74
Figura 4.33 Gráficas de línea ajustada entre los valores de dureza experimental y los estimados por el modelo a 165 °C para aleación a) P4 y b) P5.....	76
Figura 4.34 Correlación de Pearson entre los valores de dureza experimental y estimados para la a) aleación P4 y b) aleación P5.	77
Figura 4.35 Correlación de Pearson entre los valores de dureza experimental y estimados para la aleación a) P4 y b) P5.....	79

Figura 4.36. Micrografías obtenidas mediante MO a 1000x de las aleaciones a) P4 en condición de temple, b) P4 en condición de solubilización prolongada durante 165 h, c) P5 en condición de temple d) P5 en condición de solubilización prolongada durante 165 h.	82
Figura 4.37. Micrografías obtenidas mediante MO a 1000x de las aleaciones P4 y P5 a 150 °C, correspondientes a las condiciones de mínima y máxima dureza para cada aleación: a) P4 a 4.0 h, b) P4 a 48.0 h, c) P5 a 2.0 h y d) P5 a 5.0 h.	82
Figura 4.38. Micrografías obtenidas mediante MO a 1000x de las aleaciones P4 y P5 a 165 °C, correspondientes a las condiciones de mínima y máxima dureza para cada aleación: a) P4 a 0.5 h, b) P4 a 1.0 h, c) P5 a 0.33 h y d) P5 a 0.66 h.	83
Figura 4.39. Micrografías obtenidas mediante MO a 1000x de las aleaciones P4 y P5 a 180 °C, correspondientes a las condiciones de mínima y máxima dureza para cada aleación: a) P4 a 0.33 h, b) P4 a 2.75 h, c) P5 a 0.58 h y d) P5 a 3.5 h.	84
Figura 4.40. Micrografías obtenidas mediante MO a 1000x de las aleaciones P4 y P5 a 195 °C, correspondientes a las condiciones de máxima y mínima dureza para cada aleación: a) P4 a 0.16 h, b) P4 a 1.5 h, c) P5 a 1.0 h y d) P5 a 0.41 h.	85
Figura 4.41. Micrografías obtenidas mediante MEB a 500x de la aleación P4 a) a 165°C durante 1.0 h y b) a 180°C durante 2.75 h, en la condición de máxima dureza.	86
Figura 4.42. Micrografías obtenidas mediante MEB con el análisis químico puntual seleccionado mediante EDS en la aleación P4: a) a 165°C durante 1.0 h, b) a 180°C durante 2.75 h.	87
Figura 4.43. Micrografías obtenidas mediante MEB a 500x de la aleación P5 a) a 165 °C durante 1.5 h y b) a 180°C durante 3.5 h en condición de máxima dureza.	88
Figura 4.44. Micrografías obtenidas mediante MEB con análisis químico puntual seleccionado mediante EDS en la aleación P5: a) a 165 °C durante 1.5 h, b) a 180°C durante 3.5 h.	89
Figura 4.45. Micrografías obtenidas mediante electrones MEB a 500x de la aleación P4 a) a 165°C durante 0.5 h y b) a 180°C durante 0.33 h, en la condición de mínima dureza.	91
Figura 4.46. Micrografías obtenidas mediante MEB con análisis químico puntual seleccionado mediante EDS en la aleación P4: a) a 165 °C durante 0.5 h, b) a 180 °C durante 0.33 h.	91
Figura 4.47. Micrografías obtenidas mediante MEB a 500x de la aleación P5 a) a 165 °C durante 0.33 h y b) a 180 °C durante 0.58 h en condición de mínima dureza.	93

Figura 4.48. Micrografías obtenidas mediante MEB con análisis químico puntual seleccionado mediante EDS en la aleación P5 a) 165 °C durante 0.33 h, b) a 180 °C durante 0.58 h.	93
Figura 4.49 Patrón de difracción obtenido mediante Maud para la aleación P4 en condición de temple.	96
Figura 4.50 Patrón de difracción obtenido mediante Maud para la aleación P5 en condición de temple.	96
Figura 4.51 Patrón de difracción obtenido mediante Maud para la aleación P4 en condición de solubilización prolongada durante 165h.	97
Figura 4.52 Patrón de difracción obtenido mediante Maud para la aleación P5 en condición de solubilización prolongada durante 165h.	98
Figura 4.53 Patrón de difracción obtenido mediante Maud para la aleación P4 en condición de 180 °C máxima dureza a 2.75 h.	99
Figura 4.54 Patrón de difracción obtenido mediante Maud para la aleación P5 en condición de 180 °C máxima dureza a 3.5 h.	99

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Condiciones de envejecimiento artificial para ambas aleaciones a distintas temperaturas y tiempos.	29
Tabla 4.1 Ecuaciones de las pendientes y sus coeficientes de correlación para las gráficas de las Figs. 4.15 y 4.16.	63
Tabla 4.2 Análisis de varianza de la regresión lineal entre los valores de dureza experimental y estimados para la aleación P4 a 165 °C	76
Tabla 4.3 Análisis de varianza de la regresión lineal entre los valores de dureza experimental y estimados para la aleación P5 a 165 °C.	76
Tabla 4.4 Coeficientes de correlación de Pearson e intervalos de confianza al 95 % entre los valores de dureza experimental y estimados para la aleación P4.	78
Tabla 4.5 Coeficientes de correlación de Pearson e intervalos de confianza al 95 % entre los valores de dureza experimental y estimados para la aleación P5.	78

Tabla 4.6 Coeficientes de correlación de Spearman e intervalos de confianza al 95 % entre los valores de dureza experimental y estimados para la aleación P4.	79
Tabla 4.7 Coeficientes de correlación de Spearman e intervalos de confianza al 95 % entre los valores de dureza experimental y estimados para la aleación P5.	80
Tabla 4.8. Composición química semicuantitativa de algunas zonas de la aleación P4 obtenida mediante EDS en la condición de 165 °C durante 1.0 h.	87
Tabla 4.9. Composición química semicuantitativa de algunas zonas de la aleación P4 obtenida mediante EDS en la condición de 180 °C durante 2.75 h.	87
Tabla 4.10. Composición química semicuantitativa de algunas zonas de la aleación P5 obtenida mediante EDS en la condición de 165 °C durante 1.5 h.	89
Tabla 4.11. Composición química semicuantitativa de algunas zonas de la aleación P5 obtenida mediante EDS en la condición de 180 °C durante 3.5 h.	89
Tabla 4.12. Composición química semicuantitativa de algunas zonas de la aleación P4 obtenida mediante EDS en la condición de 165 °C durante 0.5 h.	91
Tabla 4.13. Composición química semicuantitativa de algunas zonas de la aleación P4 obtenida mediante EDS en la condición de 180 °C durante 0.33 h.	92
Tabla 4.14. Composición química semicuantitativa de algunas zonas de la aleación P5 obtenida mediante EDS en la condición de 165 °C durante 0.333 h.	94
Tabla 4.15. Composición química semicuantitativa de algunas zonas de la aleación P5 obtenida mediante EDS en la condición de 180 °C durante 0.58 h.	94

INTRODUCCIÓN

El endurecimiento por precipitación es uno de los mecanismos más eficientes para incrementar la resistencia y dureza mecánica de las aleaciones de aluminio fundidas. Este mecanismo se basa en la descomposición controlada de una solución sólida sobresaturada (SSSS), obtenida mediante un tratamiento térmico integrado por etapas de solubilización, temple y envejecimiento artificial [1,2]. La eficacia del proceso de endurecimiento depende de la naturaleza de los precipitados formados, su coherencia con la matriz, su tamaño, morfología y distribución [2,3].

Las aleaciones fundidas de aluminio endurecidas por precipitación son útiles para aplicaciones en sectores como el automotriz y el aeroespacial, donde se requiere una combinación de baja densidad, alta resistencia mecánica y buena resistencia a la corrosión [4,5]. El presente trabajo representa la continuación de un trabajo previo, en el cual se realizó el diseño de aleaciones de aluminio fundidas partiendo de un material reciclado. La optimización de la composición se realizó utilizando simulación termodinámica para estudiar el efecto de la adición de los elementos aleantes Mn, Mg, Cu y Zn sobre la estabilidad de fases en el sistema, con el objetivo de desarrollar composiciones que endurecieran por precipitación después de la aplicación de los tratamientos térmicos [1]. Se propusieron dos prototipos de aleaciones, que fueron fundidas y vaciadas en forma de placas. Las composiciones obtenidas fueron:

Prototipo P4: Al - 2 % Si, 2 % Zn, 1.4 % Cu, 1.4 % Mn, 1.3 % Mg, 0.3 % Fe

Prototipo P5: Al - 2 % Si, 5 % Zn, 1.6 % Cu, 1.4 % Mn, 1.3 % Mg, 0.3 % Fe

La presente investigación se enfoca en estudiar el proceso de precipitación en los prototipos desarrollados mediante la realización de tratamientos térmicos de solubilización, temple y envejecido artificial. Esta última etapa se realizó a diferentes temperaturas y tiempos para la obtención de datos que permitan evaluar el grado de endurecimiento de los prototipos. Posteriormente los datos obtenidos fueron utilizados en el modelo matemático de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov para la estimación de la magnitud del endurecimiento de estas aleaciones [6]. Finalmente se realizó una caracterización microestructural para establecer una relación entre la composición química, la microestructura resultante del tratamiento térmico de envejecido artificial y las propiedades mecánicas finales de dureza de las aleaciones prototipo de aluminio estudiadas.

JUSTIFICACIÓN

El endurecimiento por precipitación permite mejorar las propiedades mecánicas de las aleaciones de aluminio controlando los parámetros de tiempo y temperatura del envejecimiento artificial. Sin embargo, la evaluación del efecto de estas variables requiere numerosos ensayos experimentales. En este contexto, el estudio del comportamiento de la dureza durante el envejecimiento artificial de aleaciones prototipo, obtenidas a partir de una aleación de aluminio de desecho automotriz modificada con Mg, Mn, Cu y Zn, en conjunto con la aplicación del modelo matemático de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), permitirá relacionar las condiciones de envejecimiento artificial en una aplicación real con la respuesta de endurecimiento durante dicha etapa. Los resultados permitirán entender mejor el comportamiento de estas aleaciones y su potencial para su posible aprovechamiento en aplicaciones industriales.

HIPÓTESIS

Las aleaciones prototipo de aluminio fundidas, modificadas con Mg, Mn, Cu y Zn, presentarán un incremento de dureza asociado con el endurecimiento por precipitación durante el envejecimiento artificial, cuya magnitud dependerá de las condiciones de tiempo y temperatura empleadas en dicha etapa; este comportamiento podrá ser estimado mediante el modelo matemático de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK).

OBJETIVO

Evaluar el comportamiento del endurecimiento por precipitación en dos aleaciones prototipo de aluminio fundidas, modificadas con Mg, Mn, Cu y Zn, mediante tratamientos de envejecimiento artificial con diferentes condiciones de tiempo y temperatura, y relacionar la respuesta experimental de dureza con el modelo matemático de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) para estimar el incremento de dureza asociado con la etapa de endurecimiento.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinar las temperaturas para los tratamientos térmicos de solubilización y envejecido artificial de las aleaciones prototipo de aluminio modificadas con Mg, Mn, Cu y Zn, mediante el uso de diagramas de fase obtenidos con el software Thermo-Calc.
2. Realizar tratamientos térmicos de precipitación en aleaciones prototipo de aluminio modificadas con Mg, Mn, Cu y Zn; utilizando diferentes condiciones de tiempo (entre 0.16 - 48 horas) y temperatura (150 °C, 165 °C, 180 °C y 195 °C) para la etapa de envejecimiento artificial.
3. Evaluar la resistencia máxima y la dureza en probetas de aleaciones prototipo de aluminio modificadas con Mg, Mn, Cu y Zn sometidas a diferentes condiciones de envejecimiento artificial.
4. Determinar las constantes de la ecuación del modelo Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) que sirva para estimar las curvas de endurecimiento de aleaciones prototipo de aluminio modificadas con Mg, Mn, Cu y Zn sometidas a diferentes condiciones de envejecimiento artificial.
5. Realizar una caracterización microestructural mediante microscopia óptica para cada aleación prototipo de aluminio modificada con Mg, Mn, Cu y Zn sometidas a diferentes condiciones de envejecimiento artificial.

CAPÍTULO 1

FENÓMENOS DE ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN EN ALEACIONES DE ALUMINIO FUNDIDAS.

1.1 Introducción.

El endurecimiento por precipitación, también conocido como endurecimiento por envejecimiento, es un mecanismo eficiente para incrementar la resistencia mecánica y dureza de aleaciones metálicas no ferrosas, particularmente aleaciones de aluminio fundidas [2]. En este capítulo se presentan los fundamentos del fenómeno de endurecimiento por precipitación en aleaciones fundidas incluyendo aspectos termodinámicos y cinéticos, así como las características microestructurales de las aleaciones de aluminio fundidas que presentan dicho fenómeno.

1.2 Generalidades de los fenómenos de precipitación en aleaciones de aluminio fundidas.

El fenómeno de precipitación se basa en la descomposición controlada de una solución sólida sobresaturada (SSSS), a partir de la cual se forman partículas de segunda fase finamente dispersas dentro de la matriz sólida [1]. Estas partículas actúan como obstáculos al movimiento de dislocaciones, forzándolas a atravesar o rodear las partículas precipitadas, provocando así que el material se endurezca, como se esquematiza en la *Fig. 1.1* [7]. Si las partículas son demasiado resistentes para que la dislocación las atraviese, la fuerza τb empuja la dislocación entre ellas, curvándola con un radio cada vez menor en contra de su línea de tensión. El radio de esta curvatura alcanza su valor mínimo cuando llega a la mitad de la separación entre partículas, L ; a partir de ese punto, puede expandirse bajo un esfuerzo de tensión menor. La configuración crítica corresponde a una geometría semicircular de la dislocación entre las partículas, donde la fuerza total $\tau b L$ sobre un segmento de longitud L se equilibra con la fuerza $2T$ debida a la tensión lineal que actúa a ambos lados de la región de deformación (*Fig. 1.2*) [7].

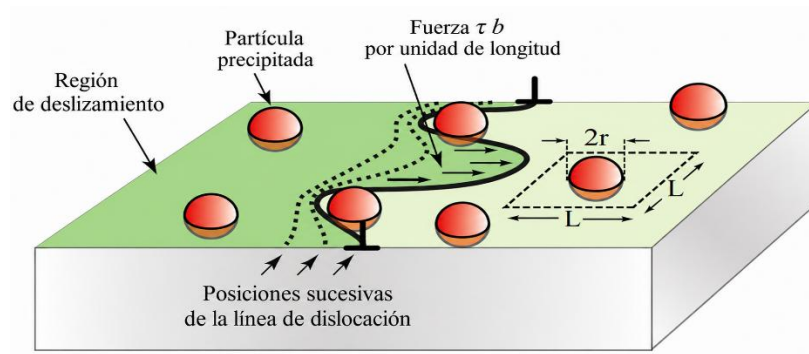


Figura 1.1 Esquema del proceso de endurecimiento por precipitación [7].

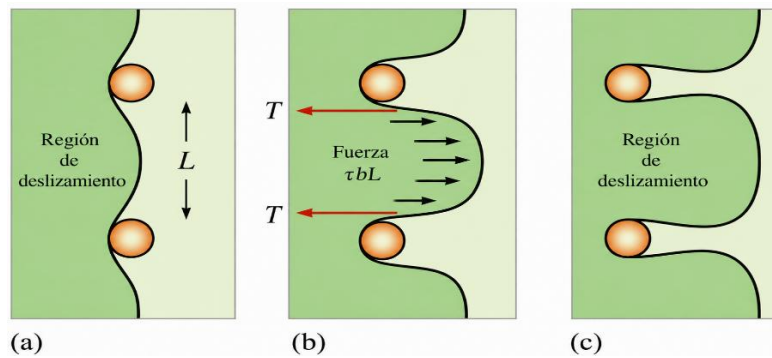


Figura 1.2 Posiciones sucesivas de una dislocación al rodear partículas que obstruyen su movimiento. La configuración crítica es la de mayor curvatura, mostrada en (b) [7].

La descomposición de una fase sólida en una o más fases, puede describirse como un proceso que ocurre en tres etapas. En la primera se forman los núcleos de la nueva fase (precipitados), después ocurre el crecimiento de estos precipitados y, finalmente, el engrosamiento de estos sin un cambio significativo en su fracción volumétrica [6]. Estas etapas se describen comúnmente como transformaciones de fase en estado sólido y constituyen la base para la comprensión del fenómeno de endurecimiento por precipitación en aleaciones de aluminio.

Para lograr el endurecimiento por precipitación en aleaciones de aluminio se aplica un tratamiento térmico específico que consta de tres etapas: solubilización, temple y envejecimiento, esquematizadas en la Fig. 1.3. En esta figura se puede observar que, durante la etapa de solubilización, la aleación se mantiene a una temperatura elevada (cercana al límite de solubilidad de los elementos de aleación en la matriz de aluminio) típicamente en el intervalo de 470 °C a 550 °C, con el objetivo de disolver los compuestos intermetálicos de alta concentración y obtener una solución sólida (SS) homogénea [1]. Este tratamiento permite eliminar, en gran medida, las heterogeneidades químicas generadas durante el proceso de solidificación, las cuales son particularmente relevantes en aleaciones fundidas [1].

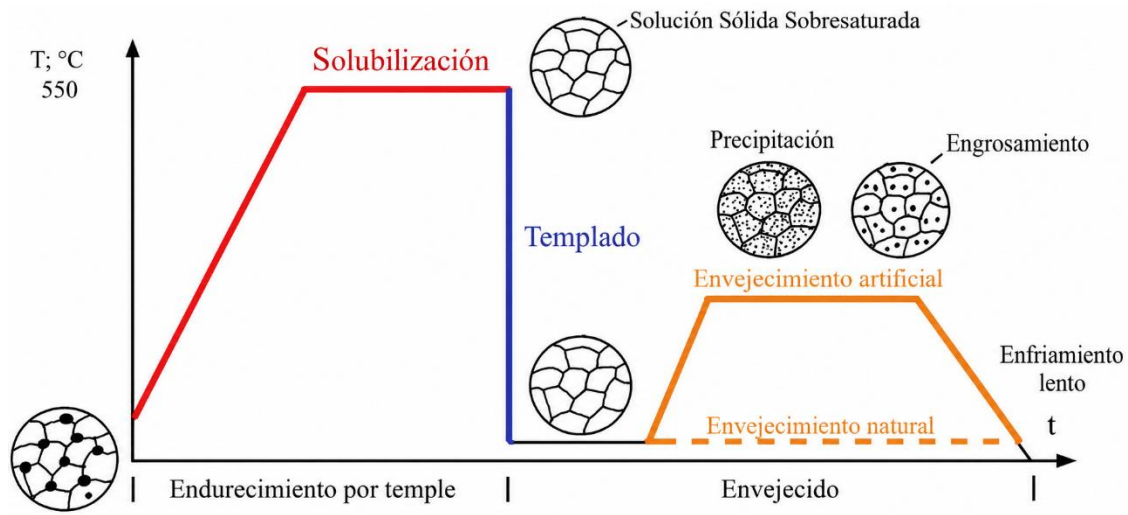


Figura 1.3 Etapas del proceso de endurecimiento por precipitación.

Posteriormente la aleación es sometida a un enfriamiento rápido conocido como temple, generalmente realizado en agua. El propósito de esta etapa es retener la solución sólida de alta temperatura en un estado sobresaturado a temperaturas donde, bajo condiciones de equilibrio, la solubilidad del soluto sería considerablemente menor; esto es lo que se conoce como solución sólida sobresaturada (SSSS). La presencia y retención de esta SSSS es la parte esencial del tratamiento, ya que permitirá que la precipitación pueda ocurrir durante la etapa posterior de envejecimiento [2].

La etapa final del tratamiento térmico corresponde al envejecimiento, el cual se realiza a temperaturas inferiores a la línea de solvus, puede ocurrir a temperatura ambiente (envejecimiento natural) o a temperaturas elevadas controladas (envejecimiento artificial), comúnmente en un intervalo de 150 °C a 250 °C. Durante esta etapa, la SSSS se descompone de manera progresiva, dando lugar a la formación de precipitados que refuerzan la matriz. El tamaño, la densidad y la distribución espacial de los precipitados determinan en gran medida las propiedades mecánicas finales de la aleación [2].

En la práctica industrial, el endurecimiento por precipitación se aplica comúnmente mediante tratamientos térmicos estandarizados, entre los que destacan los tratamientos T4 y T6. En el tratamiento T4, la aleación es solubilizada, templada y posteriormente envejecida a temperatura ambiente, mientras que en el tratamiento T6 el envejecimiento es de tipo artificial y se realiza a una temperatura elevada (generalmente de 120 °C a 200°C) durante un tiempo controlado [2]. Diversos

estudios han demostrado que estos tratamientos conducen a mejoras significativas en propiedades mecánicas como la resistencia a la fluencia, la resistencia a la fatiga y la dureza, siempre que se logre una distribución adecuada de los precipitados en la matriz [1, 2].

En el caso de las aleaciones de aluminio fundidas, el control del endurecimiento por precipitación adquiere una relevancia particular debido a la presencia de microsegregaciones y heterogeneidades químicas generadas durante la solidificación. Estas características pueden influir en la respuesta al tratamiento térmico y en la uniformidad de la microestructura endurecida. Por ello, el tratamiento de solubilización y el diseño adecuado del ciclo de envejecimiento resultan críticos para maximizar el potencial de endurecimiento y garantizar que las aleaciones mantengan la estabilidad de las propiedades mecánicas durante su vida útil en servicio [1, 4].

Desde el punto de vista mecánico, el endurecimiento por precipitación en las aleaciones de aluminio se explica por la interacción entre las dislocaciones y las partículas precipitadas. Dependiendo de su tamaño, coherencia y distribución, los precipitados pueden ser cortados por las dislocaciones o rodeados por estas mediante mecanismos de arqueo, incrementando así el esfuerzo necesario para que ocurra la deformación plástica. En este sentido, el endurecimiento por precipitación se distingue por su alta eficiencia, ya que permite obtener incrementos significativos de resistencia sin comprometer de manera severa la ductilidad del material [4, 5].

En la *Fig. 1.4* se muestra de manera esquemática la evolución de las propiedades mecánicas de dureza y resistencia para aleaciones de aluminio a lo largo del proceso de envejecimiento. Se puede observar que las mejores propiedades mecánicas se obtienen cuando se presenta el pico de envejecimiento, que es donde ocurre la óptima dispersión de las partículas. Posteriormente, las propiedades mecánicas comienzan a disminuir debido al sobre-envejecimiento de la aleación. Este fenómeno ocurre cuando el material permanece expuesto durante un tiempo prolongado a una determinada temperatura, lo que favorece el engrosamiento de los precipitados y reduce la efectividad del endurecimiento.

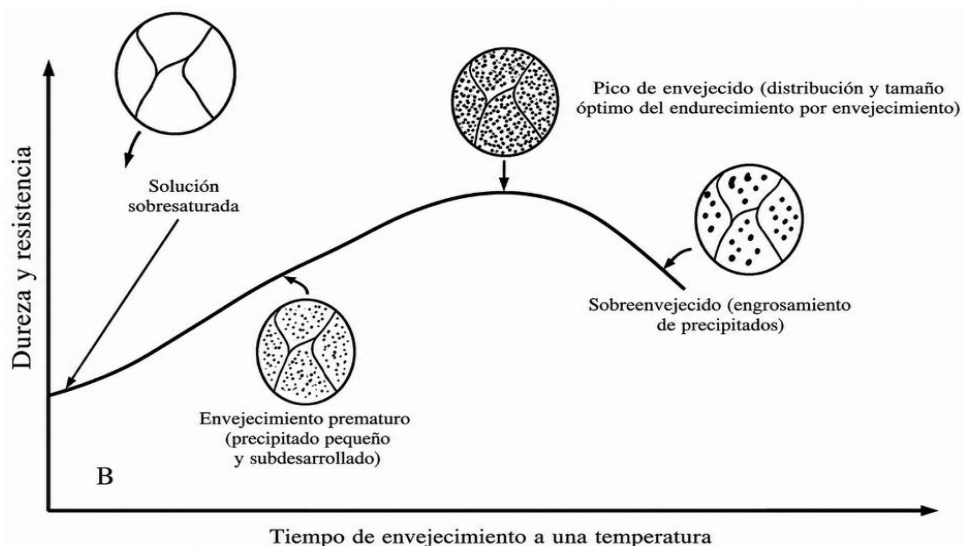


Figura 1.4 Evolución de la dureza y la resistencia mecánica en función del tiempo de envejecimiento.

No todas las aleaciones de aluminio responden favorablemente a este tratamiento térmico. Para que una aleación sea susceptible al endurecimiento por precipitación, deben cumplirse ciertos requisitos fundamentales: la presencia de una solubilidad parcial de los elementos de aleación en la matriz de aluminio, una solubilidad máxima elevada a altas temperaturas y una disminución apreciable de la solubilidad al reducir la temperatura [2,6]. Las aleaciones que cumplen estas condiciones se clasifican como aleaciones tratables térmicamente y abarcan, entre otras, las series 2xxx, 6xxx y 7xxx de acuerdo con la nomenclatura industrial establecida [6].

Diversos estudios han demostrado que la adición de elementos aleantes como Zn, Mg y Cu en aleaciones de aluminio puede incrementar significativamente las propiedades mecánicas mediante el endurecimiento por precipitación. En particular, en aleaciones del sistema Al-Zn-Mg-Cu (serie 7xxx), se han reportado incrementos en el límite elástico que pueden superar el 200 % - 300 % con respecto al estado solubilizado, alcanzando valores superiores a 400 MPa - 600 MPa en condiciones de envejecimiento óptimo [8]. De manera similar, la dureza puede incrementarse por encima del doble en comparación con el estado templado, dependiendo de la fracción volumétrica y distribución de los precipitados formados [6].

El efecto de cada elemento aleante no es independiente, sino que está fuertemente acoplado. El Zn y Mg favorecen la formación de precipitados tipo η ($MgZn_2$), responsables del principal endurecimiento; mientras que el Cu contribuye a la estabilidad térmica de los precipitados y modifica la secuencia de precipitación,

favoreciendo la formación de fases metaestables más resistentes. Por su parte, elementos como el Mn pueden influir indirectamente mediante la formación de dispersoides, los cuales son partículas finas y térmicamente estables que se forman durante tratamientos térmicos de homogeneización y cuya función principal es inhibir la recrystalización, controlar el crecimiento de grano y mejorar la estabilidad microestructural de la aleación. Estos dispersoides, que suelen corresponder a partículas ricas en Al-Mn o Al-Mn-Fe-Si, también pueden afectar la distribución de soluto y la cinética de precipitación [9].

En conjunto, los efectos anteriores permiten diseñar aleaciones con respuestas mecánicas altamente optimizadas mediante el control del tratamiento térmico [6]. La naturaleza, tamaño, distribución y estabilidad de los precipitados determinan en gran medida la respuesta mecánica del material, por lo que su control mediante la composición química y los tratamientos térmicos resulta fundamental para optimizar el desempeño de la aleación. En este contexto, la comprensión de los fenómenos termodinámicos, cinéticos y microestructurales asociados a la precipitación constituye la base para el análisis de los mecanismos de endurecimiento.

1.3 Fundamentos termodinámicos del proceso de precipitación.

El proceso de endurecimiento por precipitación en aleaciones de aluminio depende de la estabilidad de las fases presentes y de la fuerza impulsora para la formación de precipitados. Desde un punto de vista termodinámico, la precipitación representa la descomposición espontánea de una SSSS hacia un estado de menor energía libre que es más estable, mediante la formación de una o más fases secundarias enriquecidas en soluto y más estables desde el punto de vista termodinámico [4,5].

La comprensión de este comportamiento requiere analizar la naturaleza de la SSSS, así como la contribución de la energía libre volumétrica (ΔG_v), la energía interfacial y la energía de deformación elástica asociadas a la formación de precipitados. Asimismo, resulta necesario considerar el papel que desempeña la coherencia entre los precipitados y la matriz de aluminio, ya que esta influye tanto en la estabilidad de las fases formadas como en la evolución de las secuencias de precipitación [3].

1.3.1 Solución sólida sobresaturada y estado metaestable.

La condición inicial para que ocurra la precipitación es la obtención de una solución sólida sobresaturada (SSSS). Este estado se logra mediante un tratamiento de

solubilización, en el cual la aleación se calienta a una temperatura próxima al límite máximo de solubilidad de los elementos de aleación, generalmente en el intervalo de 470 °C a 550 °C, que es lo suficientemente elevado para disolver completamente las fases secundarias ricas en soluto dentro de la matriz de aluminio [2,4]. Posteriormente, el material se somete a un enfriamiento rápido o temple con el fin de retener a los átomos de soluto en solución sólida a temperaturas donde, en condiciones de equilibrio, su solubilidad sería limitada.

La SSSS representa un estado termodinámicamente inestable, ya que contiene una concentración de soluto mayor a la permitida por el equilibrio a la temperatura ambiente o de envejecimiento [2]. Esta condición implica que el sistema posee una energía libre mayor que la correspondiente a un estado en equilibrio, lo que genera una fuerza motriz para la precipitación, la cual se manifiesta durante el envejecimiento mediante la redistribución de los átomos de soluto y la formación progresiva de precipitados [1].

El grado de sobresaturación alcanzado tras el temple influye en la magnitud de la fuerza motriz para la precipitación y en la evolución posterior de los precipitados. Una mayor sobresaturación implica una mayor diferencia de energía libre entre el estado inicial y el estado precipitado, lo que favorece la formación de nuevas fases durante el envejecimiento [1].

La formación de un nuevo precipitado implica también la creación de una interfaz entre la matriz y la fase precipitada, lo cual incrementa la energía del sistema debido a la energía interfacial asociada [3]. Como resultado, la nucleación de un precipitado está controlada por la competencia entre la reducción de energía libre volumétrica y el aumento de energía superficial. Finalmente, para que un núcleo sea estable y pueda crecer, debe superar una barrera energética crítica que está asociada a un tamaño mínimo, conocido como radio crítico de nucleación [9].

Este balance energético explica por qué, en las primeras etapas del envejecimiento, suelen formarse precipitados de tamaño pequeño y alta coherencia con la matriz. Las fases coherentes presentan una menor energía interfacial, lo que reduce la barrera energética para la nucleación y favorece su formación frente a fases estables pero incoherentes [9]. En consecuencia, el sistema evoluciona inicialmente a través de una serie de fases metaestables antes de alcanzar el equilibrio termodinámico.

1.3.2 Estabilidad, coherencia y formación de fases metaestables.

La transformación de la SSSS no ocurre de manera directa hacia la fase de equilibrio, sino que suele involucrar la aparición de estados intermedios metaestables que se forman preferentemente debido a que presentan menores barreras energéticas para su nucleación y crecimiento. La coherencia entre el precipitado y la matriz contribuye a reducir la energía interfacial, facilitando la nucleación. Sin embargo, introduce una energía de deformación elástica adicional asociada a la distorsión de la red cristalina que influyen tanto en la energía del sistema como en la interacción con las dislocaciones [10]. El equilibrio entre estos factores determina la estabilidad relativa de los distintos tipos de precipitados, los cuales pueden clasificarse desde el punto de vista cristalográfico en coherentes, semicoherentes e incoherentes en función de su relación estructural con la matriz de aluminio.

Los precipitados coherentes presentan una correspondencia cristalográfica continua con la matriz, lo que implica que los planos atómicos son continuos a través de la interfase. Esta condición genera campos de deformación elástica debido a la diferencia de los parámetros de red, los cuales al interactuar con las dislocaciones contribuyen significativamente al endurecimiento [10,11]. En el caso de los precipitados semicoherentes, la coherencia se mantiene parcialmente mediante la introducción de dislocaciones de desajuste en la interfase, lo que reduce la energía elástica acumulada. Finalmente, los precipitados incoherentes no presentan correspondencia cristalográfica con la matriz, por lo que la interfaz es completamente discontinua. Aunque estos precipitados son más estables termodinámicamente, su contribución al endurecimiento es menor en comparación con los coherentes, ya que interactúan con las dislocaciones principalmente mediante mecanismos de rodeo (Orowan), en lugar de ser cortados [3,9].

La aparición de fases metaestables durante la precipitación es una característica distintiva de las aleaciones de aluminio endurecibles por precipitación. Estas fases, como las zonas de Guinier-Preston (de alta coherencia) o los precipitados semicoherentes e incoherentes son favorecidas debido a su baja energía interfacial y a su buena compatibilidad cristalográfica con la matriz [3]. Conforme avanza el envejecimiento y aumenta la temperatura o el tiempo de tratamiento, los precipitados tienden a crecer y a perder coherencia con la matriz, dando lugar a fases más estables termodinámicamente pero menos efectivas para el endurecimiento. La transición de precipitados coherentes a incoherentes durante el envejecimiento está relacionada con el pico de endurecimiento y con la disminución de las

propiedades mecánicas durante el sobre-envejecimiento debido a la menor interacción entre las dislocaciones y los precipitados. Esta etapa de sobre-envejecimiento se caracteriza por el engrosamiento de los precipitados (*coarsening*) y el incremento del espaciamiento entre estos debido a fenómenos difusivos. Como resultado se observa la reducción progresiva de la dureza y la resistencia mecánica respecto a los valores máximos alcanzados durante el pico de envejecimiento [1,4].

En aleaciones de aluminio multicomponente, la presencia simultánea de los elementos de aleación modifica la estabilidad relativa de las fases y las transformaciones termodinámicamente posibles dentro del sistema. Las interacciones soluto-soluto, la competencia entre distintas fases y la formación de complejas secuencias de precipitación como las que se muestra en la Fig. 1.5, donde se presentan las secuencias de precipitación observadas para distintas aleaciones de aluminio, hacen que el análisis termodinámico sea esencial para comprender el comportamiento del material y para establecer su modelado matemático.

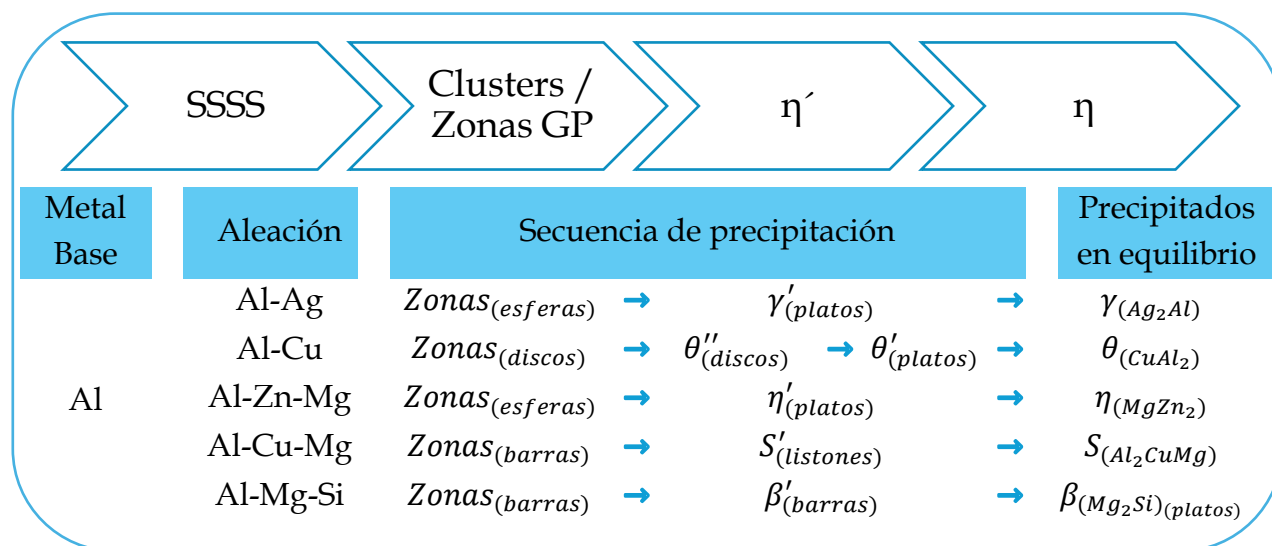


Figura 1.5 Esquema conceptual de la secuencia de precipitación en aleaciones de aluminio endurecibles térmicamente.

1.4 Simulación termodinámica mediante Thermo – Calc.

La simulación termodinámica computacional se ha convertido en una herramienta fundamental para el diseño y desarrollo de materiales, ya que permite estimar el comportamiento de sistemas multicomponente sin la necesidad de realizar un número excesivo de experimentos. En el caso de las aleaciones de aluminio endurecibles por precipitación, estas herramientas permiten evaluar la estabilidad de fases, determinar temperaturas características del sistema y analizar la influencia de la composición química sobre la evolución microestructural durante los tratamientos térmicos [2].

Uno de los programas más utilizados para este propósito es Thermo-Calc, que es un software especializado en cálculos termodinámicos que emplea la metodología CALPHAD (*Calculation of Phase Diagrams*). Este enfoque combina modelos termodinámicos con bases de datos experimentales para describir matemáticamente la energía libre de Gibbs de las fases presentes en un sistema y, mediante procesamiento de minimización de energía, determinar las condiciones de equilibrio termodinámico [12].

La metodología CALPHAD se basa en la representación matemática de las propiedades termodinámicas de cada fase como funciones de la temperatura, presión y composición química. A partir de estos modelos, es posible calcular diagramas de fases, composiciones de equilibrio, fracciones de fase y otras propiedades termodinámicas relevantes para el estudio de materiales complejos [13].

Thermo-Calc integra diversos módulos especializados que permiten abordar diferentes fenómenos metalúrgicos mediante simulación computacional. Cada uno de estos módulos utiliza información termodinámica proveniente de bases de datos CALPHAD y modelos físicos específicos para resolver problemas asociados al equilibrio de fases, difusión, solidificación y precipitación [14]. Una de las principales ventajas de Thermo-Calc es que permite extrapolar información obtenida en sistemas binarios y ternarios hacia sistemas multicomponente, como las aleaciones de aluminio modificadas con Zn, Cu, Mg y Mn empleadas en el presente trabajo para analizar el efecto de modificaciones composicionales sobre la estabilidad de fases y los intervalos de transformación [15].

En aleaciones endurecibles por precipitación, la simulación termodinámica proporciona información relacionada con la estabilidad de fases, los límites de solubilidad y las transformaciones de equilibrio que pueden ocurrir durante los tratamientos térmicos. Esta información resulta particularmente útil para identificar las fases potencialmente presentes en la aleación y para interpretar posteriormente los fenómenos de precipitación observados experimentalmente [16].

1.5 Cinética del proceso de precipitación en aleaciones de aluminio.

El endurecimiento por precipitación no solo está determinado por consideraciones termodinámicas, sino también por la cinética del proceso, la cual gobierna la velocidad a la que ocurren los distintos eventos microestructurales durante el envejecimiento. La cinética de precipitación describe la evolución temporal de la nucleación, el crecimiento y el engrosamiento de los precipitados, etapas que determinan la distribución, tamaño y densidad de las fases secundarias formadas en la matriz de aluminio. El control de estos fenómenos es fundamental para alcanzar una microestructura óptima que maximice el endurecimiento [17].

Desde el punto de vista cinético, la precipitación en aleaciones de aluminio es un proceso controlado principalmente por la difusión de átomos de soluto en la matriz y por la disponibilidad de sitios favorables para la nucleación [3,11]. La temperatura de envejecimiento, el grado de sobresaturación y la presencia de defectos cristalinos influyen de manera significativa en la velocidad de cada una de las etapas del proceso de precipitación. Dada la complejidad de los mecanismos involucrados en el endurecimiento por precipitación, el análisis cinético resulta indispensable para el desarrollo de modelos matemáticos orientados a representar y estimar el comportamiento mecánico de este fenómeno.

1.5.1 Nucleación de precipitados.

La nucleación corresponde a la etapa inicial del proceso de precipitación y consiste en la formación de pequeños agregados estables de átomos de soluto dentro de la matriz de aluminio. Para que un núcleo sea estable y pueda crecer, debe alcanzar un tamaño crítico que le permita superar la barrera energética asociada a la formación de la interfase matriz-precipitado. Desde el punto de vista cinético, la nucleación está gobernada por la probabilidad de que los átomos de soluto se agrupen de manera favorable y por la tasa de difusión atómica [2].

En las aleaciones de aluminio, la nucleación puede ocurrir de manera homogénea o heterogénea. La nucleación homogénea tiene lugar dentro del volumen de la matriz y requiere una sobresaturación elevada, debido a la alta barrera energética asociada a la creación de una nueva interfase [3,9]. En contraste, la nucleación heterogénea ocurre en sitios preferenciales como dislocaciones, límites de grano, interfaces de fases preexistentes o regiones con alta densidad de defectos cristalinos. Estos sitios reducen la energía requerida para la formación del núcleo, incrementando de manera significativa la tasa de nucleación.

En aleaciones de aluminio fundidas, la nucleación heterogénea adquiere especial importancia debido a la presencia de segregaciones químicas y heterogeneidades microestructurales generadas durante la solidificación. Estas regiones pueden actuar como sitios preferenciales para la nucleación de precipitados durante el envejecimiento, dando lugar a una distribución no uniforme de las fases endurecedoras. La densidad de núcleos formados durante esta etapa influye directamente en el espaciamiento entre los precipitados y, por lo tanto, en la resistencia mecánica alcanzada [1].

1.5.2 Crecimiento de precipitados.

Una vez que los núcleos superan el tamaño crítico, el proceso de precipitación continúa mediante el crecimiento de los precipitados que aumentan su tamaño a expensas de la matriz circundante, reduciendo progresivamente la sobresaturación del sistema. Esta etapa está controlada principalmente por la difusión de átomos de soluto desde la matriz hacia el precipitado, impulsada por gradientes de concentración. La velocidad de crecimiento depende de factores como la temperatura de envejecimiento, el coeficiente de difusión de los solutos y la composición química de la aleación [9].

En esta etapa los precipitados coherentes generan campos de deformación elástica que pueden influir tanto en la cinética de crecimiento como en la interacción con dislocaciones. En muchos sistemas de aluminio, los precipitados metaestables coherentes o semicoherentes dominan el endurecimiento durante esta fase del envejecimiento [18]. El control del crecimiento es esencial para alcanzar el pico de endurecimiento ya que un crecimiento excesivo conduce a la pérdida de coherencia y a la disminución de la efectividad de los precipitados como obstáculos al movimiento de dislocaciones [19]. Por ello para optimizar las propiedades mecánicas del material es crítica la selección adecuada de la temperatura y el tiempo de envejecimiento.

1.5.3 Engrosamiento o maduración de Ostwald.

En etapas avanzadas del envejecimiento, cuando la sobresaturación del sistema se ha reducido significativamente, el proceso de precipitación entra en una fase conocida como engrosamiento o maduración de Ostwald. Durante esta etapa, los precipitados de menor tamaño tienden a disolverse, mientras que los de mayor tamaño continúan creciendo. Este fenómeno ocurre debido a diferencias en la energía química asociada a la curvatura de los precipitados, lo que favorece la estabilidad de partículas de mayor tamaño.

El engrosamiento conduce a una reducción en la densidad de precipitados y a un aumento en el espaciamiento entre ellos, lo cual se traduce en una disminución de la resistencia mecánica del material [20]. Este comportamiento explica la pérdida de dureza y resistencia observada durante el sobre-envejecimiento de las aleaciones de aluminio.

Desde un punto de vista cinético, el engrosamiento es un proceso controlado por difusión y ha sido descrito mediante teorías clásicas, como la teoría de Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) [19], que relaciona el crecimiento de los precipitados con el tiempo de envejecimiento. Aunque la teoría LSW proporciona una descripción idealizada del engrosamiento, en sistemas reales de aleaciones multicomponente pueden presentarse desviaciones debido a interacciones complejas entre solutos, coherencia parcial de los precipitados y a los campos de deformación elástica generados por las diferencias de parámetro de red entre la matriz y las fases precipitadas. Estas consideraciones hacen necesario el uso de modelos más avanzados para describir la evolución microestructural durante esta etapa.

1.5.4 Implicaciones cinéticas en el endurecimiento por precipitación y su modelado.

La evolución cinética de la precipitación tiene implicaciones directas en el endurecimiento de las aleaciones de aluminio. La resistencia mecánica alcanzada en un determinado estado de envejecimiento depende del equilibrio entre la densidad de precipitados, su tamaño, su coherencia con la matriz y su distribución espacial. Por ello, el control de la cinética del proceso resulta fundamental para el diseño de tratamientos térmicos y para la optimización de las propiedades mecánicas [11].

Desde el punto de vista del modelado matemático, la descripción de la nucleación, el crecimiento y el engrosamiento constituye la base para el desarrollo de modelos

cinéticos capaces de estimar la evolución del endurecimiento por precipitación. En particular, el modelo de Johson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) ha sido ampliamente utilizado para analizar transformaciones de fases en función del tiempo y la temperatura, permitiendo relacionar la fracción transformada con los mecanismos cinéticos que gobiernan la precipitación. La aplicación de este modelo proporciona información sobre parámetros asociados a la nucleación y crecimiento de precipitados, contribuyendo a la comprensión de la evolución microestructural y de los cambios en las propiedades mecánicas observados durante el envejecimiento [11,20].

1.6 Características microestructurales de aleaciones de aluminio endurecidas por precipitación.

La microestructura de las aleaciones de aluminio endurecibles por precipitación está formada por una matriz de aluminio (α -Al) que contiene distintos tipos de partículas distribuidas a diferentes escalas de tamaño. Entre ellas se encuentran los precipitados nanométricos responsables del endurecimiento por precipitación y las partículas intermetálicas de mayor tamaño, formadas durante el proceso de solidificación. La presencia de las fases intermetálicas dependen tanto de la composición química como de las condiciones del tratamiento térmico aplicado [2,21].

Los precipitados responsables del endurecimiento suelen presentar dimensiones del orden de algunos nanómetros y, debido a su reducido tamaño, generalmente no pueden observarse mediante microscopia óptica (MO) convencional ni microscopia electrónica de barrido (MEB). Su caracterización suele realizarse mediante microscopia electrónica de transmisión (MET), ya que esta técnica permite evaluar su tamaño, morfología, distribución y grado de coherencia con la matriz de aluminio [19].

Por otra parte, las partículas intermetálicas de mayor tamaño si pueden observarse mediante MEB y son comunes en aleaciones de aluminio fundidas. Estas partículas suelen encontrarse distribuidas en regiones interdendríticas y presentan diversas morfologías, como partículas poligonales, alargadas o ramificadas, conocidas comúnmente como “escritura china”, asociadas principalmente a compuestos ricos

en Fe, Mn y Si. Aunque estas partículas no participan directamente en el mecanismo de endurecimiento por precipitación, influye en la respuesta mecánica, la resistencia al daño y la estabilidad microestructural del material [22].

Otra característica importante de estas aleaciones es la coexistencia de partículas con diferentes tamaños y funciones dentro de la misma microestructura. Mientras los precipitados nanométricos controlan el endurecimiento mediante su interacción con las dislocaciones, las partículas intermetálicas y los dispersoides contribuyen al control de la recristalización, la estabilidad térmica y el refinamiento microestructural. Debido a esta complejidad, la caracterización microestructural suele realizarse mediante técnicas complementarias como microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia por dispersión de energía (EDS) y difracción de rayos X (DRX), las cuales permiten identificar las fases presentes y relacionar su evolución con el comportamiento mecánico de la aleación [2,23].

CAPÍTULO 2

MODELOS MATEMÁTICOS PARA EL ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN EN ALEACIONES DE ALUMINIO FUNDIDAS

2.1 Introducción.

Debido a que en las aleaciones de aluminio multicomponente pueden coexistir diferentes mecanismos de endurecimiento, es necesario utilizar un enfoque integral para el modelado matemático de su proceso de endurecimiento [1]. El uso de modelos como el de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov, Shercliff-Ashby y Kampmann-Wagner permiten establecer, además de la evolución de la fracción transformada o de la microestructura, una relación cuantitativa entre las variables del tratamiento térmico y la respuesta mecánica observada experimentalmente. En el presente capítulo se describen las bases teóricas de los principales modelos matemáticos que existen para aleaciones de aluminio fundidas. Se hace énfasis en el modelo Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), el cual ha mostrado ser fácil de utilizar en procesos de tratamiento térmico a nivel industrial.

2.2 Aspectos generales de los modelos matemáticos para los procesos de precipitación en aleaciones de aluminio fundidas.

En las aleaciones de aluminio endurecibles por precipitación, el desarrollo de modelos matemáticos ha cobrado gran importancia debido a la fuerte dependencia de las propiedades mecánicas con la morfología, distribución y tamaño de los precipitados formados durante el envejecimiento. La posibilidad de estimar estas variables mediante modelos matemáticos permite optimizar los tratamientos térmicos y reducir el número de experimentos para desarrollar aleaciones con mejores propiedades mecánicas [1]. Las técnicas de modelado matemático son ampliamente utilizadas para describir los cambios en el valor del esfuerzo de cedencia o en la dureza debido al endurecimiento.

Un modelo global para el endurecimiento por precipitación puede definirse como una relación matemática basada en principios físicos y termodinámicos entre las variables del proceso (composición de la aleación, temperatura y tiempo del tratamiento térmico) y las propiedades resultantes en el material (resistencia o dureza) [6]. Generalmente la aplicación de los modelos que existen en la literatura es sencilla, sin embargo, primero debe de hacerse la calibración de cada modelo a partir de datos experimentales, lo cual implica tiempo y ciertas complejidades técnicas [1]. Diversos enfoques han sido propuestos para modelar la precipitación en aleaciones de aluminio. En términos generales, estos modelos pueden clasificarse en tres categorías principales:

1. **Modelos de proceso**, que integran la evolución microestructural con la resistencia mecánica del material, como el modelo propuesto por Shercliff y Ashby [24].
2. **Modelos numéricos de microestructura**, que describen simultáneamente nucleación, crecimiento y engrosamiento de precipitados considerando la distribución de tamaño de partículas, como el modelo de Kampmann-Wagner [25].
3. **Modelos cinéticos analíticos**, que describen la fracción transformada mediante expresiones matemáticas simplificadas, como el modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) [6].

El estudio de la cinética de precipitación está asociada a los procesos de nucleación y crecimiento que predominan en las aleaciones de aluminio sobresaturadas [26]. La cinética de las transformaciones de fase isotérmicas a través de la nucleación y el crecimiento ha sido descrita a menudo por el modelo de JMAK, el cual postula que la nucleación se produce de forma aleatoria y que el crecimiento es homogéneo [6].

2.3 Modelo de Shercliff-Ashby.

Este modelo busca establecer una relación cuantitativa entre la evolución microestructural y la respuesta mecánica del material después de un tratamiento térmico de envejecimiento artificial a distintos tiempos y temperatura. Para ello, integra diferentes fenómenos físicos, principios termodinámicos, cinética y mecánica del movimiento de dislocaciones dentro de una formulación matemática que permiten estimar el comportamiento del material [24].

Este modelo se desarrolla a partir de una serie de componentes, más conocidos como submodelos físicos que describen la evolución de la concentración de soluto en la matriz, la formación y crecimiento de precipitados, el fenómeno de maduración de Ostwald y los mecanismos de endurecimiento asociados a la interacción entre precipitados y dislocaciones. La combinación de estos submodelos permite estimar la evolución de la resistencia mecánica durante el envejecimiento isotérmico de aleaciones endurecibles por precipitación [24,1]. De manera general, la resistencia mecánica de la aleación puede expresarse como la suma de las contribuciones asociadas a los diferentes mecanismos de endurecimiento:

$$\sigma_y = \sigma_i + \Delta\sigma_{ss} + \Delta\sigma_{ppt} \quad (2.1)$$

Donde σ_y es el límite elástico de la aleación, σ_i representa la resistencia intrínseca de la matriz, $\Delta\sigma_{ss}$ corresponde a la contribución del endurecimiento por solución sólida y $\Delta\sigma_{ppt}$ representa la contribución del endurecimiento por precipitación. Para calcular estas contribuciones, el modelo emplea diferentes expresiones matemáticas que describen la evolución de variables microestructurales durante el envejecimiento. Entre los principales submodelos considerados se encuentran:

- a) El crecimiento de la fracción volumétrica del precipitado y la disminución de la concentración del soluto con el tiempo durante las etapas iniciales de la precipitación.
- b) La dependencia de la fracción volumétrica en equilibrio del precipitado con respecto a la temperatura de envejecimiento.
- c) El engrosamiento del precipitado por crecimiento competitivo y maduración de Ostwald.
- d) La contribución de la solución sólida a la resistencia.
- e) La contribución de los precipitados cizallables a la resistencia.
- f) La contribución de los precipitados no cizallables a la resistencia.

Después de la aplicación de tratamientos térmicos de solubilización y temple, la aleación presenta una solución sólida sobresaturada. Durante el envejecimiento, la concentración promedio de soluto en la matriz $\bar{c}(t)$, disminuye exponencialmente conforme ocurre la precipitación [3,24]. La cinética inicial de precipitación propuesta en el modelo sigue la variación temporal de la concentración y se expresa como:

$$\bar{c}(t) = c_e + (c_i - c_e) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (2.2)$$

Donde:

C_i es la concentración inicial de soluto.

C_e es la concentración de equilibrio a la temperatura de envejecimiento.

τ_1 es una constante de tiempo dependiente de la temperatura.

2.4 Modelo de Kampmann-Wagner (KWN).

Este modelo numérico describe un enfoque avanzado para describir la cinética de precipitación y el endurecimiento resultante en aleaciones de aluminio. A diferencia de otros modelos, este modelo permite describir la distribución del tamaño de partícula (*Particle Size Distribution, PSD*) en el tiempo, tratando simultáneamente los procesos de nucleación, crecimiento y engrosamiento. El modelo se divide en dos módulos integrados: un modelo de microestructura (cinética de precipitación) y un modelo de resistencia mecánica [25,1].

Este modelo fue desarrollado originalmente por Kampmann y Wagner para estudiar transformaciones de fase controladas por difusión y posteriormente se aplicó con éxito a diversas aleaciones de aluminio de las series 2xxx, 6xxx y 7xxx [1]. Su principal ventaja radica en que considera la distribución completa de tamaños de partículas en lugar de emplear un único radio promedio, lo que permite una representación más realista de la evolución microestructural.

El enfoque KWN divide la población de precipitados en múltiples clases de tamaño y calcula, para cada intervalo de tiempo, la formación de nuevos precipitados, el crecimiento o disolución de las partículas existentes y los fenómenos de engrosamiento [25]. De esta manera, la distribución de tamaños evoluciona continuamente conforme avanza el tratamiento térmico, y la velocidad de crecimiento de una partícula esférica puede expresarse mediante:

$$v = \frac{dr}{dt} = \frac{\bar{C} - C_i}{C_p - C_i} \frac{D}{r} \quad (2.3)$$

Donde r es el radio de la partícula, D es el coeficiente de difusión del soluto en la matriz, $\bar{C}$ representa la concentración promedio de soluto en la matriz, C_i es la concentración en la interfaz partícula - matriz y C_p corresponde a la concentración controlado por difusión de los precipitados durante el envejecimiento. La

formulación del modelo se basa en tres mecanismos fundamentales de la precipitación:

- **Nucleación:** asociada a la formación de nuevos precipitados a partir de una solución sólida sobresaturada.
- **Crecimiento:** asociado al transporte difusivo de soluto desde la matriz hacia las partículas ya formadas.
- **Engrosamiento o coarsening:** proceso mediante el cual los precipitados de menor tamaño se disuelven y los de mayor tamaño continúan creciendo para reducir la energía libre total del sistema.

Además de estimar la evolución microestructural, el modelo puede complementarse con modelos de endurecimiento para estimar algunas propiedades mecánicas como el límite elástico o la dureza. Para ello, considera las contribuciones del endurecimiento por solución sólida y del endurecimiento por precipitación, relacionando la distribución de tamaños de partículas con la interacción entre precipitados y dislocaciones [26].

Debido a su capacidad para describir simultáneamente la nucleación, crecimiento y engrosamiento de precipitados, el modelo KWN constituye una de las bases teóricas empleadas en herramientas computacionales modernas como TC-PRISMA de Thermo-Calc, que se utiliza para simular la evolución microestructural durante tratamientos térmicos de envejecimiento [27].

2.5 Modelo de Johnson-Melh-Avrami-Kolmogorov (JMAK).

Este modelo es ampliamente utilizado para describir la cinética de transformaciones de fase controladas por procesos de nucleación y crecimiento, incluyendo la precipitación en aleaciones de aluminio endurecibles por envejecimiento. El desarrollo de este modelo asume que la nucleación ocurre de manera aleatoria en el volumen del material y que el crecimiento de las partículas es isotrópico y controlado por difusión [6]. El modelo asume que la transformación ocurre mediante la formación de núcleos distribuidos aleatoriamente dentro de una matriz y que estos crecen a una velocidad determinada hasta consumir progresivamente la fase original. En su forma general, la ecuación JMAK se expresa como:

$$X = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2.4)$$

Donde X representa la fracción transformada, k es la constante cinética dependiente de la temperatura, n es el exponente de Avrami y t es el tiempo, el cual está relacionado con el mecanismo de nucleación y crecimiento de los precipitados.

La ecuación JMAK estima una evolución de la transformación sigmoideal, caracterizada por una etapa inicial lenta asociada a la nucleación, una etapa intermedia de crecimiento acelerado y una etapa final donde la velocidad de transformación disminuye conforme se reduce la cantidad de material disponible para transformarse. Esta forma característica ha permitido que el modelo sea ampliamente utilizado para describir fenómenos metalúrgicos como recristalización, precipitación y transformaciones sólido-sólido [28].

Uno de los parámetros más importantes del modelo es el exponente de Avrami n , ya que proporciona información sobre los mecanismos que controlan la transformación. Su valor depende tanto de la velocidad de nucleación, como de la dimensionalidad del crecimiento de las partículas transformadas [6]. De manera general, valores bajos de n suelen asociarse a procesos controlados por difusión o nucleación limitada, mientras que valores elevados pueden indicar nucleación continua y crecimiento tridimensional de las partículas. Debido a ello, el parámetro n es frecuentemente utilizado para analizar la cinética de precipitación y comparar distintos sistemas de aleación [6,28].

Aunque el modelo JMAK fue desarrollado originalmente para describir la formación de una única fase a partir de otra fase matriz, diversos estudios han demostrado que también puede utilizarse para describir la precipitación en aleaciones de aluminio endurecibles por envejecimiento [6]. En estos materiales, la precipitación suele involucrar la formación simultánea o superpuesta de diferentes precipitados metaestables, lo que inicialmente parecería contradecir las hipótesis del modelo. Sin embargo, se ha demostrado que la fracción volumétrica total de precipitados sigue adecuadamente el comportamiento estimado por la ecuación JMAK aun cuando coexistan diferentes tipos de precipitados.

Lo anterior se debe a que las distintas fases precipitan a partir de los mismos elementos de aleación y compiten por el consumo del soluto disponible en la matriz. Como consecuencia, la evolución global de la precipitación puede describirse mediante una única ecuación cinética equivalente [28]. Esta característica permite que el modelo JMAK se utilice exitosamente para describir la cinética de endurecimiento por precipitación en sistemas Al-Mg-Si, Al-Mg-Si-Cu y otras

aleaciones de aluminio tratables térmicamente [29]. En sistemas reales, como las aleaciones de aluminio multicomponente, la determinación directa de la fracción transformada resulta compleja debido a la coexistencia de múltiples fases metaestables. Por ello, es común emplear propiedades macroscópicas como la dureza para aproximar el progreso de la transformación [6].

Dado que en la presente investigación no se cuantifico directamente la fracción volumétrica de precipitados, se asumió que el incremento de dureza es proporcional al avance del proceso de precipitación. Bajo esta consideración, se definió una fracción transformada equivalente (H_e) a partir de los valores experimentales de dureza.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PARA LA EVALUACIÓN DEL PROCESO DE PRECIPITACIÓN EN ALEACIONES PROTOTIPO DE ALUMINIO MODIFICADAS CON Mg, Mn, Cu Y Zn Y SU MODELADO MATEMÁTICO.

3.1 Introducción.

En el presente trabajo se estudiarán dos aleaciones prototipo de aluminio a las cuales se hará referencia como aleaciones P4 y P5. Las aleaciones fueron desarrolladas en un trabajo anterior donde se planteó realizar la modificación de la composición química mediante simulación termodinámica de una aleación de aluminio de desecho de la industria automotriz [30]. En dicho trabajo se determinó el efecto de la adición de diferentes cantidades de elementos aleantes (Mn, Mg, Cu y Zn) en la formación termodinámica de fases, con el propósito de proponer composiciones prototipo que pudieran presentar una mejora en la respuesta mecánica debido a un proceso de endurecimiento por precipitación.

Como resultado del proceso de simulación termodinámica, se propusieron dos prototipos de aleaciones que fueron fundidas en laboratorio y vaciadas en forma de placas, las composiciones obtenidas fueron las siguientes:

Prototipo P4: Al - 2 % Si, 2 % Zn, 1.4 % Cu, 1.4 % Mn, 1.3 % Mg, 0.3 % Fe

Prototipo P5: Al - 2 % Si, 5 % Zn, 1.6 % Cu, 1.4 % Mn, 1.3 % Mg, 0.3 % Fe

Posteriormente, en un estudio complementario [31], se investigó la influencia de los parámetros de envejecimiento artificial sobre el endurecimiento por precipitación de las aleaciones P4 y P5. Los resultados obtenidos permitieron seleccionar el tratamiento térmico T6 como la condición de procesamiento más adecuada, además de definir los parámetros de solubilización y las condiciones de ataque químico utilizadas para la caracterización microestructural. Los resultados de dichos estudios constituyeron la base experimental para la selección de las condiciones de

procesamiento empleadas en el presente trabajo de investigación. Con base en estos antecedentes, el presente trabajo se enfocó en la evaluación del proceso de precipitación apoyándose en herramientas como la simulación termodinámica, así como en técnicas de caracterización microestructural, con el fin de poder aplicar el modelo JMAK para estimar la dureza de las aleaciones envejecidas artificialmente. La metodología experimental del presente trabajo se muestra en la *Fig 3.1*.

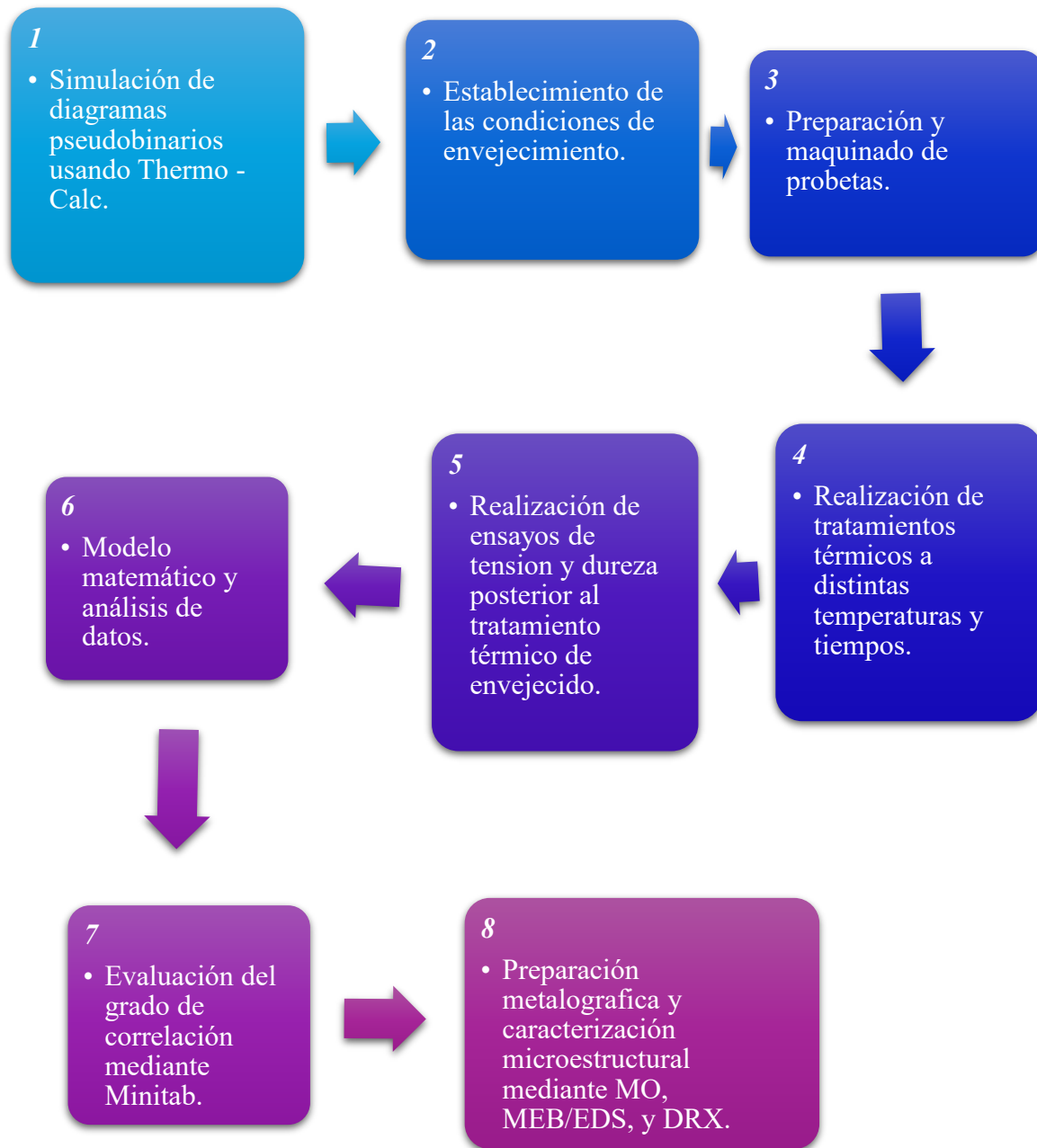


Figura 3.1 Diagrama de proceso metodológico.

3.2 Simulación de diagramas pseudobinarios usando Thermo-Calc.

Con el propósito de analizar la estabilidad de fases en función de la temperatura y la composición química y poder determinar temperaturas adecuadas para los tratamientos térmicos de las aleaciones de aluminio bajo estudio, se llevaron a cabo simulaciones termodinámicas empleando la base de datos para sistemas multicomponente base aluminio TCAL5: Al-Alloys v5.0 del software Thermo-Calc.

Las simulaciones se realizaron considerando la composición química de las aleaciones y se enfocaron en la obtención de diagramas de fases, diagramas de distribución de elementos y diagramas de propiedades para los principales elementos de aleación en la aleación de aluminio. Estos diagramas permitieron identificar los intervalos de temperatura en los cuales se espera la completa disolución de las fases secundarias, lo cual fue necesario para definición correcta de las condiciones de solubilización. De igual manera, se evaluó la estabilidad de las fases precipitables a temperaturas inferiores a la línea de solvus, con el fin de establecer rangos adecuados de temperatura para el tratamiento de envejecimiento.

3.3 Condiciones de envejecimiento.

Con el objetivo de evaluar de manera sistemática el efecto de los parámetros de tratamiento térmico sobre la evolución microestructural y el endurecimiento por precipitación de las aleaciones de aluminio, se establecieron las condiciones de envejecido utilizando los resultados obtenidos de las simulaciones termodinámicas y lo reportado en la literatura. La propuesta final de dichas condiciones se puede observar en la [Tabla 3.1](#). Las variables principales fueron la temperatura y el tiempo de envejecimiento artificial, mientras que la condición inicial del material y el medio de temple se mantuvieron constantes. Las condiciones de solubilización y temple fueron seleccionadas de tal manera que garantizaran la obtención de una solución sólida sobresaturada previa al envejecimiento.

La selección de temperatura y tiempo se realizó dentro de los intervalos definidos por el análisis termodinámico y por los valores reportados en la literatura con respecto a aleaciones de composición química similar, con el fin de evitar la formación de fases no deseadas y asegurar la reproducibilidad de los resultados. Esta estrategia permitió reducir el número de experimentos necesarios y maximizar la información obtenida sobre la cinética de precipitación y el comportamiento mecánico del material.

Tabla 3.1 Condiciones de envejecimiento artificial para ambas aleaciones a distintas temperaturas y tiempos.

Temperatura °C	Tiempos evaluados (h) para la aleación P4							
150	2.0	4.0	8.0	15.0	24.0	30.0	40.0	48.0
165	0.5	1.0	3.0	3.75	4.5	5.75	7.0	9.0
180	0.33	0.75	1.33	1.66	2.0	2.75	4.0	5.5
195	0.166	0.33	0.58	0.75	1.0	1.25	1.5	3.0

Temperatura °C	Tiempos evaluados (h) para la aleación P5							
150	1.0	2.0	5.0	10.0	16.0	20.0	25.0	40
165	0.33	0.66	1.5	2.25	3.0	4.0	5.0	6.0
180	0.58	1.0	1.5	1.75	2.0	1.75	3.5	5.0
195	0.33	0.41	0.5	0.58	0.66	0.75	1.0	1.25

3.4 Preparación y maquinado de probetas.

Las probetas planas para los ensayos de tensión fueron maquinadas a partir del material de colada, utilizando un equipo de fresado marca Titanium TM-3S. Las dimensiones de las probetas se establecieron según el estándar de la norma ASTM E8/E8M [32], teniendo 10 mm de ancho en la sección reducida, 3.5 mm de espesor y 40 mm de longitud calibrada. Además, se cortaron muestras cuadradas de 1 cm de largo x 1 cm de ancho x 0.5 cm de espesor, para los ensayos de dureza, dichas muestras y probetas se muestran en la *Fig. 3.2*. Antes de cada ensayo las probetas fueron cuidadosamente desbastadas con una lija # 1000 de SiC, para evitar concentradores de esfuerzo durante los ensayos y para asegurar superficies planas y paralelas para el ensayo de dureza.



Figura 3.2 Probeta de tensión y muestra para dureza.

3.5 Realización de tratamientos térmicos a distintos tiempos y temperaturas.

Los tratamientos térmicos (TT), aplicados tanto a las probetas de tensión como a las muestras cuadradas, consistieron en las etapas de solubilización, temple y envejecimiento artificial. Como condiciones iniciales, se consideraron dos estados de tratamiento: la solubilización a 540 °C durante 1 h 30 min, seguido de temple en agua, y una condición de solubilización prolongada durante 165 h, utilizada como referencia para favorecer la completa disolución de las fases secundarias.

Siguiendo un esquema típico de endurecimiento por precipitación en aleaciones de aluminio. La solubilización se llevó a cabo a una temperatura de 540 °C por un tiempo de 1h 30 min, en una mufla marca Thermo Scientific FB1415M. El temple se realizó en 4.25 L de agua a temperatura ambiente para las probetas de tensión, mientras que para las muestras cuadradas se utilizó 1 L de agua a temperatura ambiente. El envejecido artificial se realizó en una mufla marca Satellite MFG. CO J-100. Las temperaturas aplicadas en ambas aleaciones fueron de 150 °C, 165 °C, 180 °C y 195 °C, manteniendo 8 tiempos de envejecimiento para cada temperatura (ver [Tabla 3.1](#)). La realización de los tratamientos se realizó de manera simultánea tanto en las probetas de tensión como en las muestras para dureza con el fin de obtener los datos de tensión y dureza en las mismas condiciones.

3.6 Realización de ensayos de tensión y dureza posterior al tratamiento térmico de envejecido.

La respuesta mecánica de las aleaciones P4 y P5 con distintas condiciones de tratamiento térmico se evaluó mediante ensayos de dureza Vickers siguiendo la norma ISO 6507 y ASTM E384 [33] y utilizando un microdurómetro marca Mitutoyo MVK-HO. Para cada condición de TT se obtuvieron dos muestras, realizándose 10 mediciones de huella por muestra y reportándose el promedio de estas.

Los ensayos de tensión se realizaron también por duplicado en una máquina universal Shimadzu AG-KN 100 con capacidad de 10 toneladas. Para estos ensayos, las probetas fueron colocadas verticalmente, sujetadas con los cabezales y ensayadas con una velocidad de cabezal de 5 mm/s. Los datos obtenidos de los ensayos de tensión se procesaron mediante el software de Trapezium para determinar los valores de esfuerzo de cedencia y esfuerzo máximo en MPa. Los resultados

obtenidos en cada ensayo permitieron construir curvas de endurecimiento en función del tiempo de envejecimiento para cada una de las temperaturas estudiadas.

3.7 Protocolo de muestreo e identificación de las muestras.

Para garantizar la trazabilidad de las muestras durante las diferentes etapas experimentales, se estableció un esquema de identificación y muestreo de acuerdo con las condiciones de tratamiento térmico consideradas en la investigación. Para cada aleación prototipo se dispuso de 32 muestras, correspondientes a las combinaciones de las cuatro temperaturas y los ocho tiempos de envejecimiento establecidos en la matriz experimental.

Las muestras fueron identificadas mediante un código alfanumérico que permitió asociar cada espécimen con la aleación, la temperatura y el tiempo de envejecimiento. Las temperaturas se identificaron mediante las letras A, B, C y D, mientras que los tiempos de envejecimiento se representaron mediante los números del 1 al 8. Por ejemplo, los códigos P4TB5 y P5TD8 corresponden a muestras de las aleaciones P4 y P5, respectivamente, sometidas a las condiciones de temperatura y tiempo indicadas por el código correspondiente.

Para cada condición experimental se obtuvieron muestras independientes destinadas a la evaluación de las propiedades mecánicas y a la caracterización microestructural. En el caso de la dureza Vickers, se realizaron diez mediciones por muestra, distribuidas sobre la superficie preparada para obtener un valor representativo de cada condición experimental.

Las condiciones seleccionadas para la caracterización mediante microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión de energía (MEB-EDS) y difracción de rayos X (DRX) se determinaron a partir del comportamiento observado en las curvas de envejecimiento. Se consideraron principalmente las condiciones de 165 °C y 180 °C, debido a que presentaron una respuesta favorable de endurecimiento y una menor disminución de la dureza durante el envejecimiento prolongado. La condición de 180 °C también fue considerada debido a que había sido estudiada previamente en trabajos realizados en el mismo contexto de investigación, proporcionando una referencia experimental adicional. La selección de las muestras para los diferentes ensayos permitió mantener la correspondencia

entre la condición de tratamiento térmico, la identificación de la muestra y la técnica de caracterización empleada.

3.8 Aplicación y validación de modelo matemático JMAK.

Debido a que algunas de las curvas de envejecimiento obtenidas experimentalmente presentaron fluctuaciones locales y comportamientos atípicos respecto a la tendencia esperada para un proceso de endurecimiento por precipitación, fue necesario realizar un ajuste matemático previo de los datos antes de la aplicación del modelo cinético de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK).

Con el propósito de seleccionar el procedimiento de ajuste más adecuado, se evaluaron diferentes funciones matemáticas. Se probaron los métodos de mínimos cuadrados para modelos polinomiales de segundo y tercer orden, así como funciones de tipo exponencial [34]. La selección del modelo de ajuste de curvas se realizó con base en su capacidad para representar la tendencia general de las curvas experimentales, la estabilidad del ajuste y la facilidad para su implementación durante la calibración del modelo matemático.

Después de evaluar las diferentes alternativas, se empleó un ajuste de curvas mediante el método de mínimos cuadrados utilizando una regresión cuadrática. Este procedimiento permitió obtener una representación matemática continua de la tendencia general de los valores experimentales de dureza en función del tiempo de envejecimiento, necesaria para realizar los cálculos asociados con la aplicación del modelo JMAK. El ajuste polinomial se empleó como una herramienta matemática de los datos y no como una representación física del mecanismo de precipitación. Se reconoce que este ajuste puede modificar localmente la pendiente respecto a los valores experimentales originales, esta posible incertidumbre con la validez de los valores se consideró en la interpretación de los resultados del modelado, por lo que la comparación de los valores de dureza estimados mediante JMAK se realizó posteriormente con los valores experimentales originales, minimizando la influencia de dispersiones experimentales sin alterar la tendencia general del fenómeno estudiado.

La regresión cuadrática se expresó mediante una ecuación polinómica de segundo orden:

$$Y_{modelo} = a_0 + a_1x + a_2x^2 \quad (3.1)$$

donde a_0 , a_1 y a_2 corresponden a los coeficientes obtenidos mediante el ajuste estadístico y x representa el tiempo de envejecimiento. Los coeficientes fueron determinados mediante el criterio de mínimos cuadrados, el cual busca minimizar la suma de los errores cuadrados entre los valores experimentales y los valores calculados por la función ajustada [34].

A partir de la ecuación anterior, se obtiene el sistema de ecuaciones correspondiente al criterio de mínimos cuadrados:

$$s_r = \sum (y_i - a_0 - a_1x_i - a_2x_i^2)^2 \quad (3.2)$$

La solución del sistema de ecuaciones permite determinar los coeficientes a_0 , a_1 y a_2 , de la ecuación polinómica de segundo orden, como se muestra a continuación:

$$na_0 + \left(\sum x_i\right)a_1 + \left(\sum x_i^2\right)a_2 = \sum y_i \quad (3.3)$$

$$\left(\sum x_i\right)a_0 + \left(\sum x_i^2\right)a_1 + \left(\sum x_i^3\right)a_2 = \sum x_iy_i \quad (3.4)$$

$$\left(\sum x_i^2\right)a_0 + \left(\sum x_i^3\right)a_1 + \left(\sum x_i^4\right)a_2 = \sum x_i^2y_i \quad (3.5)$$

Donde n representa el número de datos que tenemos. Una vez obtenidos los valores se evalúan en la ecuación (3.3).

Las ecuaciones obtenidas permitieron generar curvas suavizadas que describen de manera más adecuada la evolución del endurecimiento durante el envejecimiento artificial, facilitando posteriormente el cálculo de la fracción transformada y la determinación de los parámetros cinéticos requeridos para la aplicación del modelo JMAK.

Para evaluar el ajuste de la función cuadrática a los datos experimentales, se calculó la suma total de cuadrados (S_t), mediante la siguiente expresión:

$$S_t = \sum (y_i - y_m)^2 \quad (3.6)$$

donde y_i corresponde al valor experimental, y_m representa la media de los valores experimentales y n es el número de datos.

Se calcula el error del modelo S_r de la siguiente manera:

$$S_r = \sum (y_i - y_{i,modelo})^2 \quad (3.7)$$

Como primer criterio de evaluación del modelo es necesario que el valor obtenido de S_r sea menor al valor de S_t . Posteriormente se calculan la desviación estándar con la siguiente ecuación:

$$S_y = \sqrt{\frac{S_t}{n-1}} \quad (3.8)$$

Para el cálculo de la desviación estándar en la cuadrática se emplea la siguiente ecuación:

$$S_{xy} = \sqrt{\frac{S_r}{n-m}} \quad (3.9)$$

Donde m es número de parámetros que tiene el modelo matemático. Posteriormente se calcula r^2 con la siguiente ecuación:

$$r^2 = \frac{S_t - S_r}{S_t} \quad (3.10)$$

Es importante señalar que el ajuste realizado tuvo como finalidad representar la tendencia global de los datos experimentales y no modificar los resultados obtenidos experimentalmente.

Con el propósito de describir el proceso de endurecimiento por precipitación para las aleaciones P4 y P5, se implementó el modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov, ampliamente utilizado para representar procesos cinéticos asociados a transformaciones de fases. Debido a que en este trabajo no se determinó experimentalmente la fracción transformada de precipitados, se empleó una aproximación basada en la evolución de la dureza durante el envejecimiento, siguiendo la metodología propuesta por Eivani y Karimi Theri [6].

La aplicación del modelo JMAK requirió el procesamiento sistemático de los datos experimentales obtenidos durante los tratamientos de envejecimiento artificial, con el fin de determinar los parámetros cinéticos que describen la evolución del endurecimiento por precipitación.

El modelo JMAK describe originalmente la evolución temporal de una fracción transformada X , determinada mediante expresiones matemáticas simplificadas, considerando procesos de nucleación aleatoria y crecimiento controlado por difusión. Este modelo ha sido ampliamente utilizado para representar la cinética de transformaciones isotérmicas y permite, mediante su linealización, obtener parámetros cinéticos asociados al mecanismo de precipitación [6]. Su expresión general está dada mediante la ecuación 2.4.

Dado que en la presente investigación no se cuantifico directamente la fracción volumétrica de precipitados, se asumió que el incremento de dureza es proporcional al avance del proceso de precipitación. Bajo esta consideración, se definió una fracción del grado de endurecimiento (H_e) a partir de los valores experimentales de dureza:

$$H_e = \frac{H_t - H_i}{H_s - H_i} \quad (3.11)$$

Donde H_t es la dureza medida a un tiempo t determinado, H_i es la dureza inicial después del temple y H_s es la dureza máxima alcanzada durante el envejecido. Esta expresión determina valores de dureza entre 0 y 1, de manera análoga al comportamiento de una fracción transformada, lo que permite correlacionar directamente los datos experimentales con la cinética de precipitación, por lo tanto, la ecuación JMAK puede reescribirse como:

$$H_e = 1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{t_c}\right)^n\right) \quad (3.12)$$

Una vez calculados los valores de H_e para cada condición experimental, la ecuación anterior fue linealizada para determinar los parámetros cinéticos del modelo. La forma lineal que toma la ecuación (3.12) y la cual fue empleada en este trabajo es:

$$\log\left[\ln\left(\frac{1}{1-H_e}\right)\right] = n\log(t) - n\log(t_c) \quad (3.13)$$

Para cada temperatura de envejecimiento se construyó una gráfica de: $\log \left[\ln \left(\frac{1}{1-H_e} \right) \right]$ vs $\log(t)$. Obteniéndose una recta cuya pendiente corresponde al exponente de Avrami n , y a partir de la ordenada al origen se calculó el parámetro t_c para cada temperatura evaluada.

Los valores de n y t_c obtenidos constituyen los parámetros cinéticos particulares de cada condición de envejecimiento. Una vez obtenidos los valores de n y t_c para cada temperatura de envejecimiento, se determinaron las relaciones matemáticas que describen la dependencia de dichos parámetros con la temperatura.

Para ello se construyó una gráfica de $\ln(t_c)$ vs $\frac{1000}{RT}$, cuyo ajuste lineal permitió obtener la energía de activación aparente (Q) y la ecuación utilizada para estimar t_c en función de la temperatura.

Posteriormente, los valores del exponente de Avrami obtenidos para cada temperatura fueron empleados para construir la gráfica de: n vs $\frac{1000}{T}$. Obteniéndose una ecuación general para describir la variación de este parámetro con la temperatura de envejecimiento.

De manera similar, se construyeron las gráficas de $\ln(H_s - H_i)$ vs $\frac{1000}{T}$ y $\ln(t_{max})$ vs $\ln(T)$, con el fin de obtener expresiones matemáticas para la dureza máxima (H_s) y el tiempo necesario para alcanzarla (t_{max}). Las ecuaciones obtenidas permitieron calcular los parámetros del modelo para cualquier temperatura dentro del intervalo experimental evaluado y se realizan los siguientes cálculos.

Del grafico de $\ln(H_s - H_i)$ vs $\frac{1000}{T}$, el ajuste lineal obtenido permitió expresar dicha relación mediante la ecuación:

$$\ln(H_s - H_i) = A \left(\frac{1000}{T} \right) + B \quad (3.14)$$

Donde A corresponde a la pendiente, B a la ordenada al origen y T es la temperatura expresada en Kelvin. Aplicando la función exponencial a ambos lados de la ecuación se obtuvo:

$$H_s = H_i + e^B * e^{A \left(\frac{1000}{T} \right)} \quad (3.15)$$

Y se sustituyen los valores correspondientes de cada aleación en esta ecuación. Para determinar la dependencia del tiempo necesario para alcanzar la dureza máxima (t_{max}) con la temperatura de envejecimiento, se empleó la siguiente relación:

$$t_{max} = \left(\frac{T_0}{T}\right)^n \quad (3.16)$$

Donde T_0 y n son constantes características del material, mediante la linealización de esta expresión se obtuvo:

$$\ln(T) = -\frac{1}{n}\ln(t_{max}) + \ln(T_0) \quad (3.17)$$

A partir del ajuste lineal de $\ln(T)$ en función de $\ln(t_{max})$, la pendiente permitió calcular el valor de n , mientras que la ordenada al origen se empleó para determinar T_0 . Finalmente, estos parámetros fueron sustituidos en la ecuación (3.16) para obtener la expresión utilizada en la estimación de t_{max} con los valores obtenidos para cada aleación.

Finalmente, los parámetros calculados fueron sustituidos en la ecuación donde se obtiene la dureza estimada mediante:

$$H_t = H_i + H_s * H_e \quad (3.18)$$

Donde H_t es la dureza medida a un tiempo t determinado. Los valores calculados fueron comparados con los datos experimentales de dureza con el objetivo de evaluar la capacidad estimativa del modelo para describir el endurecimiento por precipitación en las aleaciones estudiadas.

Para proporcionar una visión global del procedimiento seguido, la [Fig. 3.3](#) resume el flujo metodológico empleado durante la implementación del modelo matemático, integrando las etapas principales desde el tratamiento de los datos experimentales hasta la obtención de la expresión final utilizada para la simulación de las curvas de dureza.

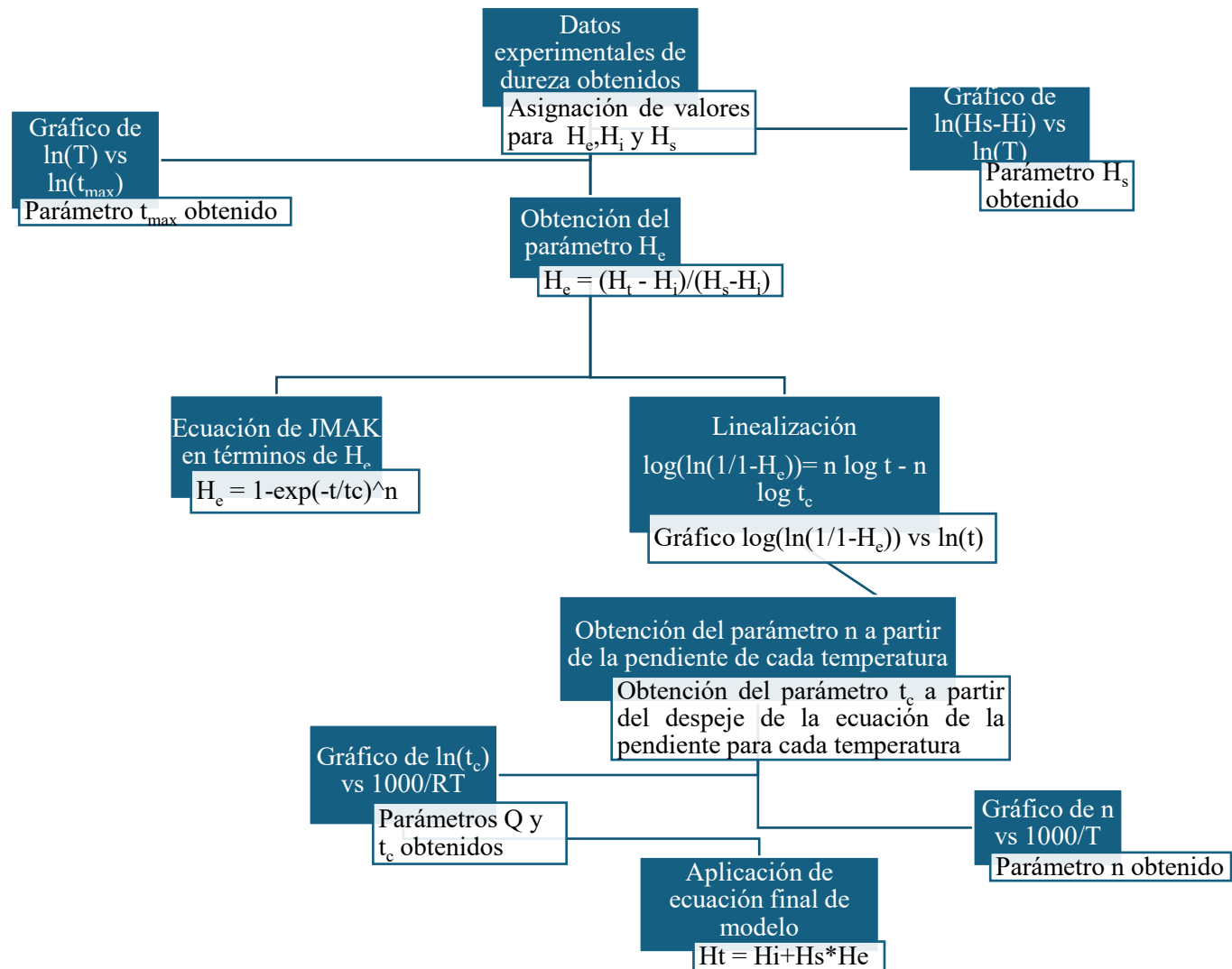


Figura 3.3 Secuencia metodológica para la implementación del modelo JMAK utilizando datos experimentales de dureza.

3.9 Evaluación del grado de correlación entre los valores experimentales y los obtenidos por el modelo.

Con el propósito de evaluar estadísticamente la correspondencia entre los valores de dureza obtenidos experimentalmente y los valores obtenidos mediante el modelo matemático, se realizó un análisis de correlación utilizando el software estadístico Minitab. Para este análisis se consideraron de manera pareada los valores de dureza experimental y los valores de dureza calculados por el modelo para cada aleación y temperatura de envejecimiento evaluada. La correlación permitió cuantificar la intensidad y dirección de la asociación entre ambas variables, como una medida estadística complementaria para la evaluación de la respuesta del modelo [35].

Se calcularon los coeficientes de correlación de Pearson y Spearman. El coeficiente de correlación de Pearson permite cuantificar la intensidad y dirección de la relación lineal entre dos variables cuantitativas continuas, con valores comprendidos entre -1 y $+1$. Valores positivos indican que ambas variables tienden a incrementarse conjuntamente, mientras que valores negativos indican una relación inversa [36].

De manera complementaria, se determinó el coeficiente de correlación por rangos de Spearman, con el propósito de evaluar la existencia de una relación monótonica entre los valores experimentales y estimados. Este coeficiente se obtiene a partir de los rangos asignados a las observaciones de ambas variables, en lugar de utilizar directamente sus valores originales, y permite identificar relaciones en las que ambas variables tienden a cambiar en la misma dirección, aunque la relación no sea estrictamente lineal [37].

El empleo conjunto de los coeficientes de Pearson y Spearman permitió analizar la correspondencia entre las durezas experimentales y estimadas desde dos perspectivas: la asociación lineal mediante (r) y la asociación monótonica mediante (ρ). Ambos coeficientes toman valores entre -1 y $+1$, donde los valores cercanos a $+1$ indican una asociación positiva fuerte, mientras que valores cercanos a 0 indican una asociación débil o inexistente [36,37].

Para cada combinación de aleación y temperatura de envejecimiento se generaron gráficas de dispersión de los valores de dureza experimental en función de los valores estimados por el modelo. En cada análisis se determinó el coeficiente de correlación correspondiente y su intervalo de confianza bilateral del 95 %, con el propósito de estimar la incertidumbre asociada al coeficiente calculado [38].

El análisis estadístico se realizó de manera independiente para las aleaciones P4 y P5 y para cada una de las temperaturas de envejecimiento estudiadas. Los coeficientes obtenidos se utilizaron como un criterio estadístico complementario para evaluar la correspondencia entre las durezas experimentales y las estimadas por el modelo JMAK.

3.10 Preparación metalográfica y caracterización microestructural.

La preparación metalográfica consistió en desbaste y pulido utilizando lijas de tamaños de grano de 320 μm , 400 μm , 600 μm , 1000 μm , 1200 μm , y 2000 μm para el desbaste, mientras que para el pulido se utilizaron paños cargados de pastas de diamante de 1 μm y 3 μm . Después de la preparación metalográfica, las muestras fueron atacadas con el reactivo Keller, que es el adecuado para aleaciones de aluminio y es una solución compuesta de 2 ml de HF (ácido fluorhídrico), 3 ml de HCL (ácido clorhídrico) concentrado, 5 ml HNO_3 (ácido nítrico) concentrado y 190 ml de H_2O . El ataque se realizó durante 13 segundos para las muestras de la aleación P4 y 7 segundos para las de la aleación P5. La caracterización microestructural de las aleaciones se realizó en un microscopio óptico (MO) marca ZEISS AXIO Vert. A1, equipado con el software ZEN 2012 donde se procesan las imágenes tomadas por la cámara AxioCam ERc 5s que se encuentra instalada en el equipo.

Con el fin de complementar la caracterización microestructural obtenida mediante microscopía óptica, se seleccionaron muestras representativas correspondientes a las condiciones de máxima y mínima dureza a 165 °C y 180 °C para su análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de dispersión de energía (EDS) en un equipo marca Jeol 6610LV.

Para la identificación de las fases presentes en las aleaciones prototipo estudiadas, se realizaron análisis mediante difracción de rayos X (DRX) en muestras seleccionadas. Esta técnica permitió obtener información relacionada con la estructura cristalina y las fases presentes después de los tratamientos térmicos aplicados. Los análisis se llevaron a cabo utilizando un difractómetro de rayos X marca Rigaku D-Max 2200 equipado con radiación $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=15406 \text{ \AA}$), realizando barridos en un intervalo de 20° a 90° en un ángulo de 2θ , con una velocidad de barrido de 2°/min, con voltaje 40 kV, corriente 36 mA y tiempo de barrido total de 35 minutos por muestra. Los patrones de difracción fueron analizados mediante un proceso de indexación e identificación de fases mediante los programas Match y

Maud los cuales permitieron comparar los datos experimentales con bases de datos cristalográficas reportadas en la literatura con el fin de identificar las fases presentes. Posteriormente, los resultados obtenidos se contrastaron con las predicciones termodinámicas obtenidas mediante Thermo-Calc y los análisis microestructurales realizados mediante microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de energía (EDS).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA EVALUACIÓN DEL ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN EN ALEACIONES DE ALUMINIO MODIFICADAS CON Mg, Mn, Cu Y Zn Y SU MODELADO MATEMATICO.

4.1 Introducción.

En este capítulo se presenta inicialmente los resultados de la simulación termodinámica realizada para apoyar la interpretación del comportamiento mecánico observado en las aleaciones prototipo fundidas de aluminio modificadas con Mg, Mn, Cu y Zn. Posteriormente se presentan los resultados de la evaluación del proceso de endurecimiento por precipitación y la aplicación del modelo matemático Johson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) para estimar el grado de endurecimiento en ambas aleaciones. Después, con el fin de correlacionar el comportamiento mecánico con los cambios microestructurales, se presentan los resultados de la caracterización mediante microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de dispersión de energía (MEB/EDS) y difracción de rayos X (DRX).

4.2 Simulación termodinámica con Thermo-Calc.

La *Fig. 4.1* presenta los diagramas pseudobinarios de fases en equilibrio calculados mediante el software de Thermo-Calc para las dos aleaciones prototipo P4 y P5 respectivamente, en función del contenido de Zn. Para la construcción de estos diagramas se consideró la composición química multicomponente de cada aleación, manteniendo constantes los contenidos de los elementos aleantes como el Si, Cu, Mn y Mg, variando únicamente el contenido de Zn dentro del intervalo establecido. La representación pseudobinaria permite evaluar el efecto de la variación del contenido de Zn sobre cada sistema multicomponente mediante una representación bidimensional de composición y temperatura. Se observa que ambas aleaciones se encuentran en estado líquido por encima de 640°C. En ambas aleaciones la solidificación inicia con la matriz rica en Al, acompañada por la formación de la fase

Q(AlCuMgSi) y del intermetálico $\text{Al}_{15}\text{Si}_2$, los cuales permanecen estables en un amplio intervalo de temperaturas. Por debajo de 80°C el diagrama estima en la aleación P4, la aparición de las fases Al_2Cu , $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ y $\text{V}(\text{AlSiZn})_5$; mientras que para la aleación P5, estas mismas fases aparecen a 140°C . Si se considera que el tratamiento de solubilización se realiza a 540°C , el diagrama estima que solo habrá la matriz de Al junto con la fase Q y $\text{Al}_{15}\text{Si}_2$.

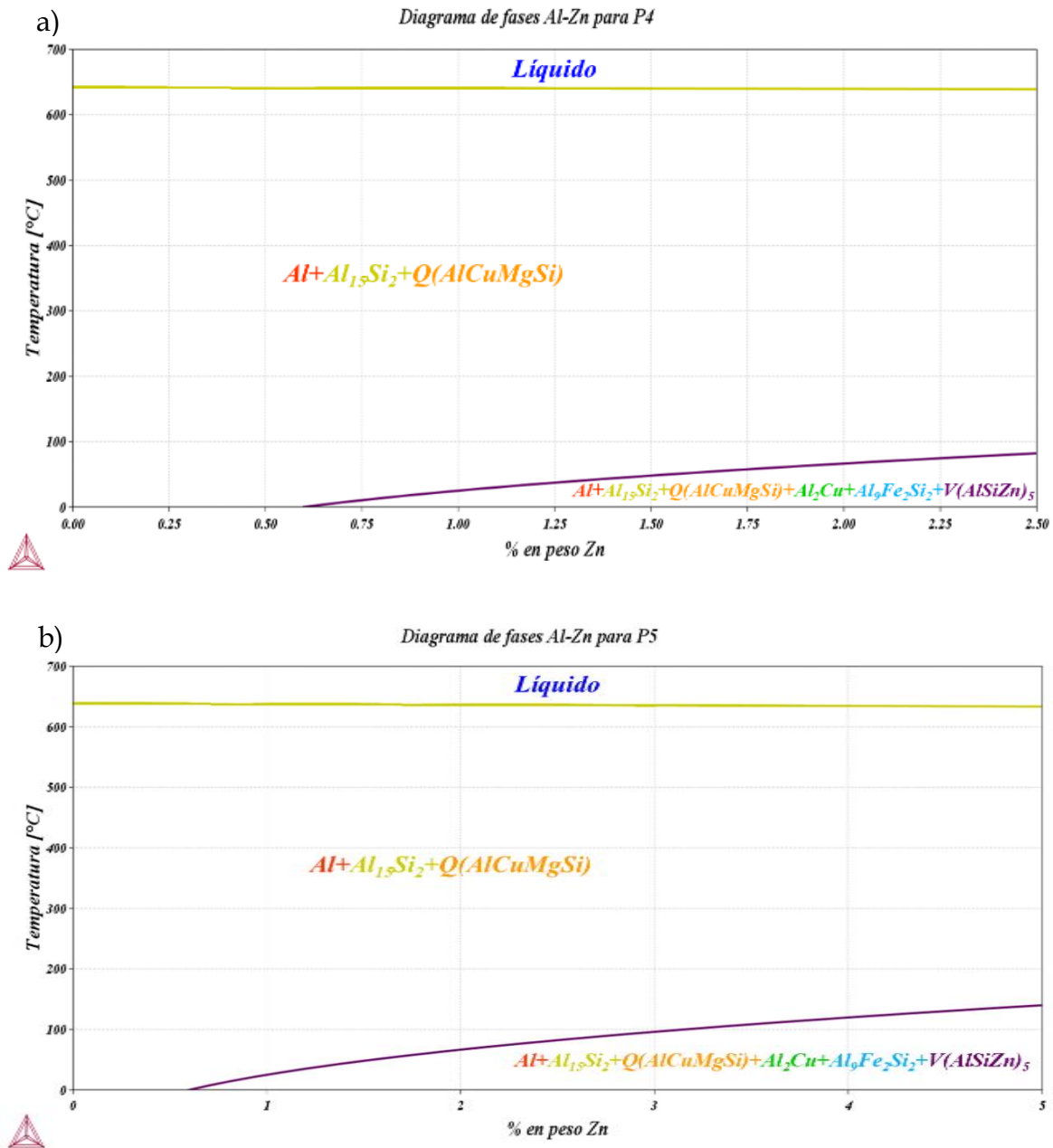


Figura 4.1 Diagramas de fases pseudobinarios Al-Zn para la aleación a) P4 con 2.02% Zn y b) P5 4.98% Zn.

La comparación entre ambos diagramas muestra que el incremento del contenido de Zn no modifica las fases de equilibrio, pero si incrementa el límite de estabilidad entre ambas regiones multifásicas. Debido al mayor contenido nominal de Zn de aleación P5, la cantidad de este elemento disponible en solución sólida, después del tratamiento de solubilización, es mayor que en la aleación P4. Esto es importante desde el punto de vista del endurecimiento por precipitación, ya que una mayor concentración de Zn en solución sólida favorece la sobresaturación obtenida después del tratamiento de solubilización, por lo tanto, esto hace que aumente el potencial para la nucleación de precipitados ricos en Zn durante el envejecimiento artificial [39]. Esta condición podría favorecer una mayor magnitud de endurecimiento en esta aleación con respecto a la aleación P4.

Para comprender el comportamiento termodinámico de los elementos de aleación durante la solidificación, se analizaron los diagramas de distribución de elementos obtenidos mediante Thermo-Calc (*Figs. 4.2, 4.3, 4.4 y 4.5*). Estos diagramas permiten identificar la afinidad de cada elemento por las diferentes fases presentes y evaluar su permanencia en solución sólida o su participación en la formación de compuestos intermetálicos.

Las *Figs. 4.2 y 4.3* muestra la distribución de Cu y Mg entre las fases de equilibrio para ambas aleaciones. En ambos casos se observa que estos elementos presentan una mayor afinidad por la fase Q (AlCuMgSi), permaneciendo asociados a ella en un amplio intervalo de temperaturas. Conforme la temperatura aumenta, parte del Cu y Mg se redistribuyen hacia la matriz de Al, incrementando progresivamente su concentración en solución sólida hasta alcanzar valores máximos a temperaturas cercanas a la de solubilización (540°C). Este comportamiento indica que ambos elementos pueden incorporarse a la matriz durante el tratamiento de solubilización, generando una solución sólida sobresaturada que constituye la condición inicial necesaria para el posterior endurecimiento por precipitación.

En la aleación P5 se observa una ligera modificación en la distribución del Cu y Mg respecto a la aleación P4, atribuida al incremento en el contenido de Zn. Sin embargo, la tendencia general permanece similar, manteniéndose la fase Q como la fase principal de acumulación de ambos elementos dentro del intervalo de temperaturas correspondiente al estado sólido. Estos resultados sugieren que la diferencia en la respuesta mecánica entre ambas aleaciones no depende únicamente del Cu y Mg, sino principalmente del mayor contenido de Zn disponible para participar en el proceso de precipitación.

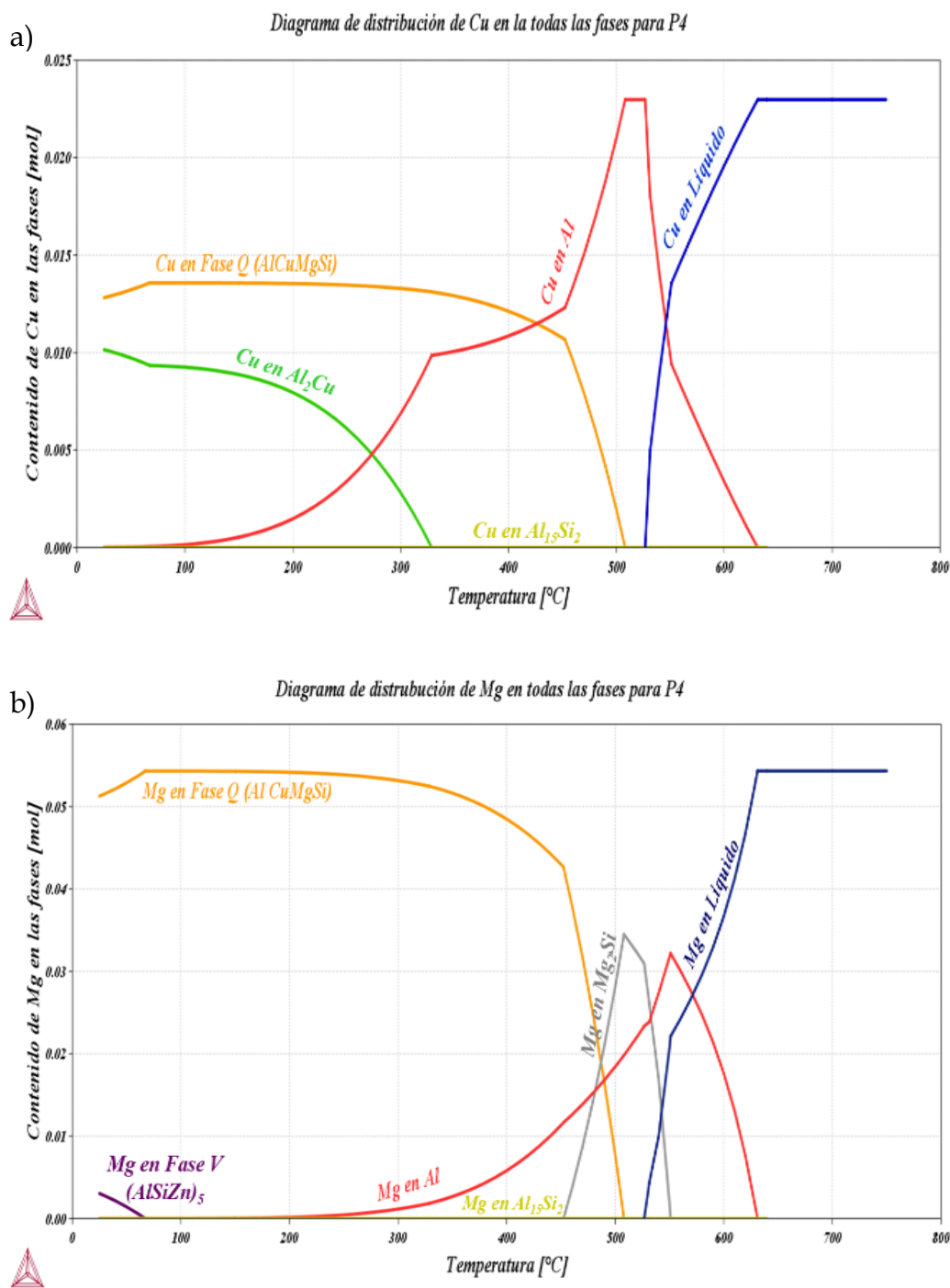


Figura 4.2 Diagramas de distribución de a) Cu y b) Mg dentro las fases presentes para la aleación P4.

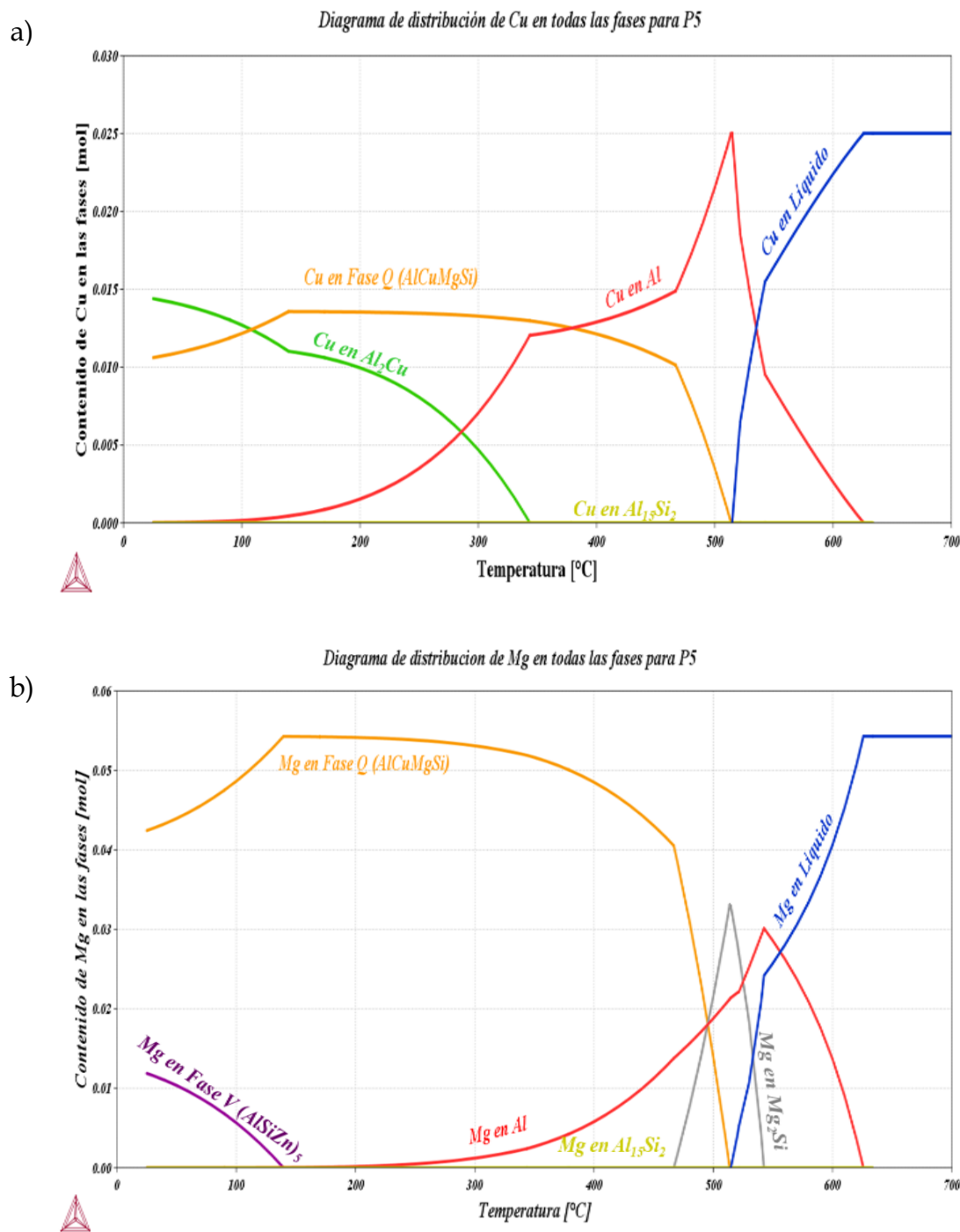


Figura 4.3 Diagramas de distribución de a) Cu y b) Mg dentro las fases presentes para la aleación P5.

En las Figs. 4.4 y 4.5 se presenta la distribución del Mn y Zn para ambas aleaciones. Se observa que el Mn permanece prácticamente en su totalidad asociado a la fase $Al_{15}Si_2$ durante casi todo el intervalo de temperaturas analizado, mostrando una

escasa incorporación a la matriz de Al. Este comportamiento confirma la baja solubilidad del Mn en el aluminio y su tendencia a formar compuestos intermetálicos estables durante la solidificación.

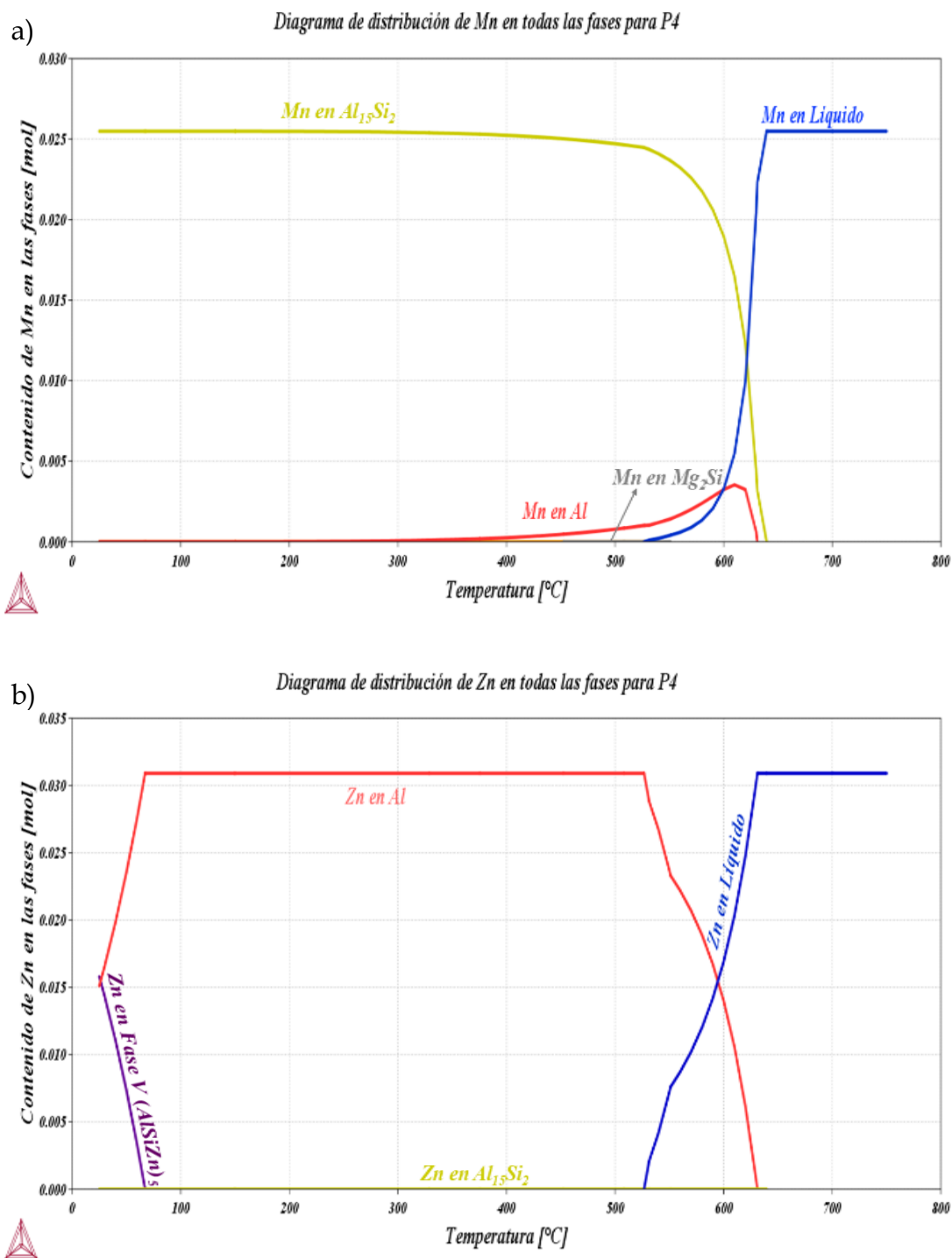


Figura 4.4 Diagramas de distribución de a) Mn y b) Zn dentro las fases presentes para la aleación P4

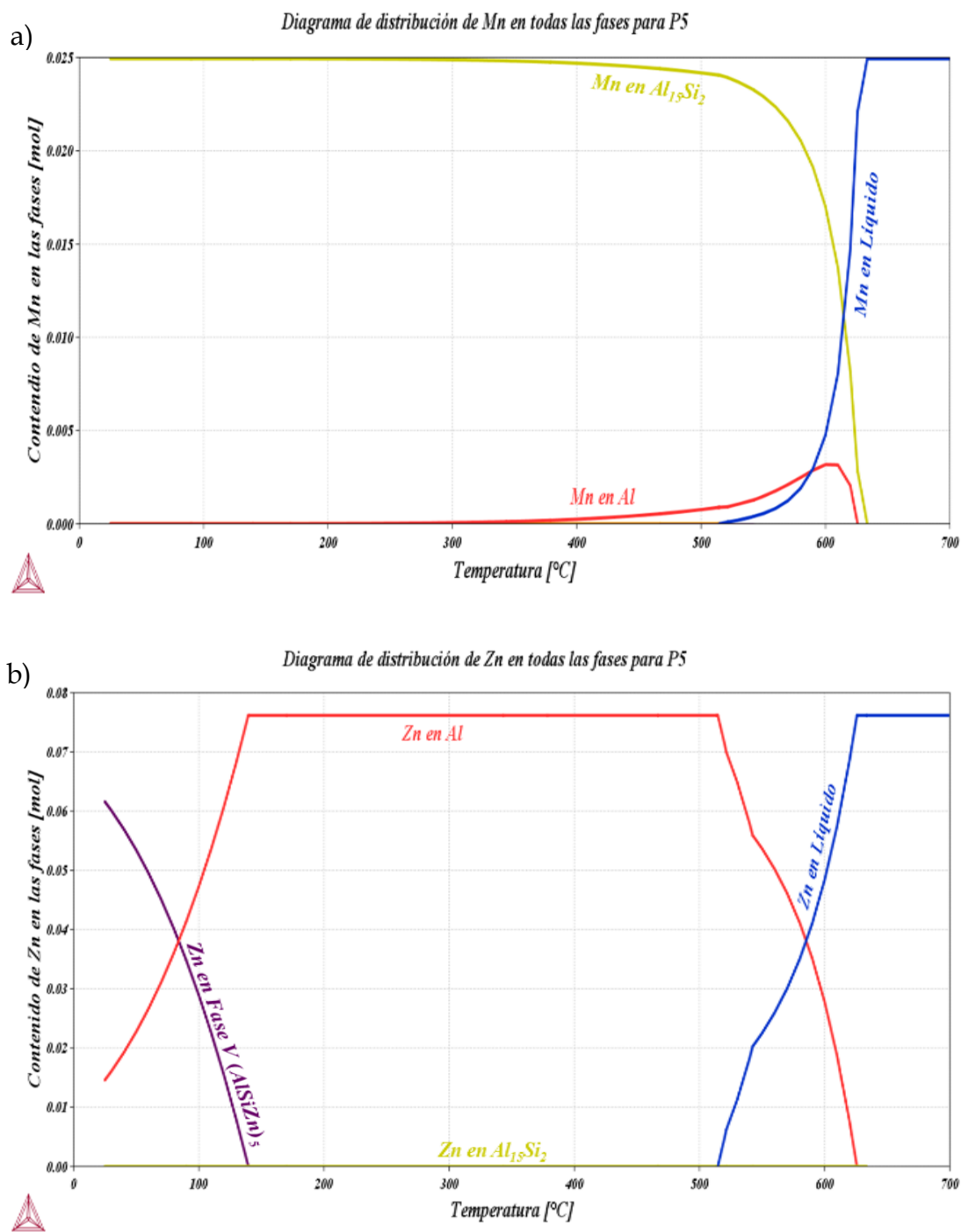


Figura 4.5. Diagramas de distribución de a) Mn y b) Zn dentro las fases presentes para la aleación P5.

La principal diferencia entre ambas aleaciones se observa en la distribución del Zn, mostrada en la Fig. 4.4 b) y Fig. 4.5 b). En ambos casos, el Zn permanece mayoritariamente disuelto en la matriz de Al, dentro del intervalo de temperaturas

correspondiente al tratamiento de solubilización, mientras que únicamente a bajas temperaturas se asocia parcialmente con la fase $V(AlSiZn)_5$.

En la aleación P5 se observó un mayor grado de sobresaturación alcanzado después de la solubilización, lo cual puede favorecer la nucleación y crecimiento de precipitados ricos en Zn durante el envejecimiento artificial. En consecuencia, se espera que la aleación P5 presente una mayor respuesta al endurecimiento por precipitación.

Para evaluar la evolución de las fases presentes en función de la temperatura, se obtuvieron los diagramas de propiedades mediante Thermo-Calc para ambas aleaciones. En este tipo de diagramas se observa la fracción en equilibrio de las fases estimadas durante el calentamiento, permitiendo identificar su estabilidad térmica, las temperaturas aproximadas de disolución y la permanencia de los principales constituyentes antes del inicio de la fusión.

En las *Figs. 4.6 y 4.7*, presentan los diagramas de propiedades calculados para las aleaciones P4 y P5 respectivamente. En ambas composiciones, la matriz de aluminio es la fase predominante en el estado sólido, representando más del 80 % de la fracción en equilibrio. Al aumentar la temperatura hacia la región de solubilización, la fracción de las fases intermetálicas disminuye progresivamente, mientras que la de la matriz aumenta ligeramente hasta el inicio de la región de líquido.

Entre las fases secundarias se observa que la fase $Q(AlMgSi)$ presenta una fracción cercana al 4 % para ambas aleaciones y permanece estable desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 525 °C. A partir de esta temperatura su fracción disminuye rápidamente y desaparece antes de alcanzar la temperatura de líquido. Este comportamiento indica que la fase Q presenta una estabilidad intermedia y que puede experimentar una redisolución parcial durante el tratamiento de solubilización realizado a 540 °C, favoreciendo la adición de Cu y Mg a la matriz de aluminio.

Por otra parte, la fase $Al_{15}Si_2$ constituye el intermetálico de mayor estabilidad térmica en ambas aleaciones, manteniendo prácticamente constante su fracción hasta temperaturas próximas al inicio de la fusión. Este comportamiento confirma la elevada estabilidad termodinámica de las fases ricas en Fe, Mn y Si, las cuales presentan una baja tendencia a redisolverse durante la solubilización y, por tanto, permanecen como partículas intermetálicas después del tratamiento térmico.

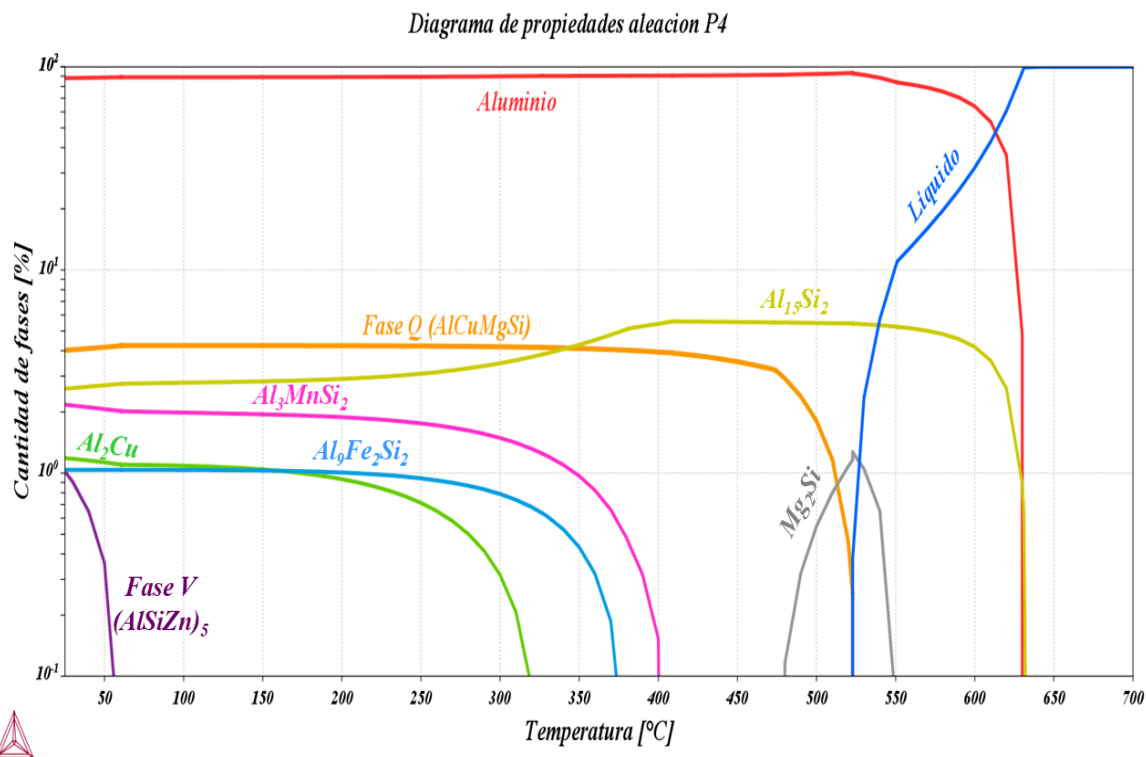


Figura 4.6. Diagrama de propiedades correspondiente a la aleación P4 en función de la temperatura y el % de cantidad de fases.

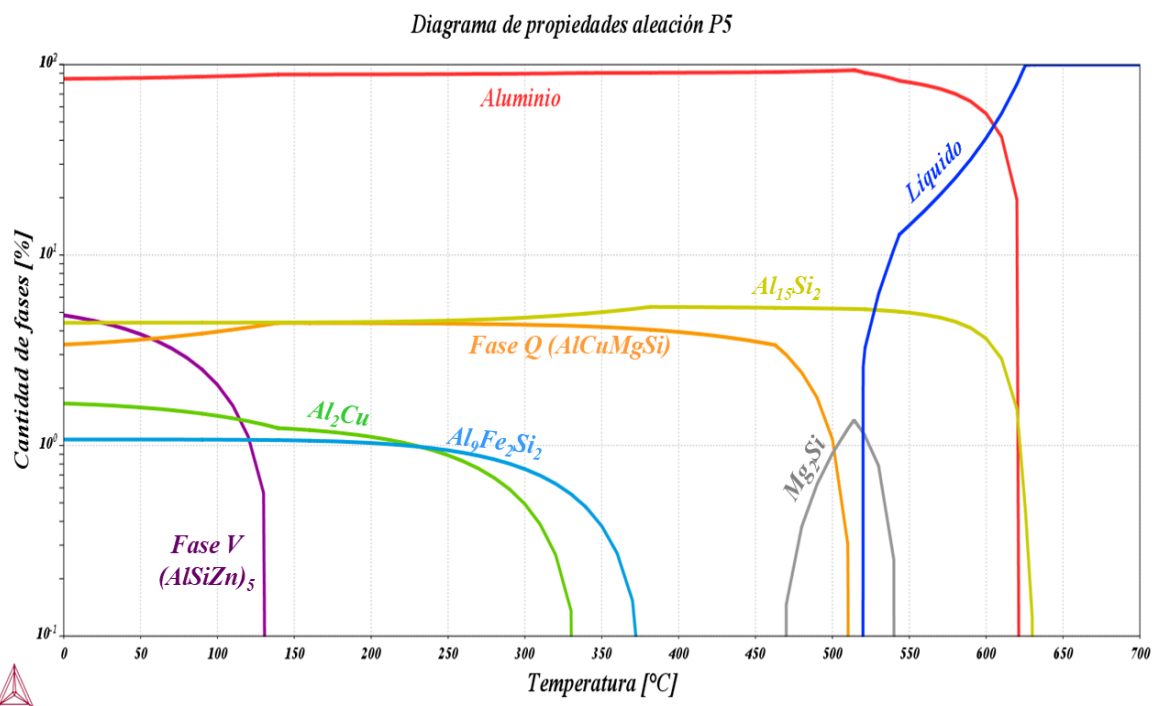


Figura 4.7. Diagrama de propiedades correspondiente a la aleación P5 en función de la temperatura y el % de cantidad de fases.

En ambas aleaciones también se observa la formación transitoria de la fase Mg_2Si a temperaturas cercanas a 500 °C. Sin embargo, la estabilidad de esta fase es limitada y tiende a desaparecer al aproximarse a la temperatura de solubilización, favoreciendo la redistribución del Mg hacia la matriz de aluminio.

Una diferencia relevante entre ambas aleaciones es la cantidad de la fase $V(AlSiZn)_5$, para la aleación P5 esta fase presenta una mayor fracción en equilibrio que la fracción observada en la aleación P4, lo cual es una consecuencia directa del incremento del contenido nominal de Zn. No obstante, dicha fase desaparece a temperaturas relativamente bajas, indicando que el Zn disponible puede incorporarse dentro de la matriz durante el calentamiento hacia la temperatura de solubilización.

El comportamiento observado concuerda con la mayor cantidad de Zn en solución sólida analizada en los diagramas de distribución de elementos y esto explica el mayor potencial de endurecimiento esperado para la aleación P5 durante el envejecimiento artificial. Para ambas aleaciones se observa una secuencia de fases muy similar, manteniéndose la matriz de aluminio como la fase predominante y observándose la presencia de los compuestos intermetálicos $Q(AlCuMgSi)$, $Al_{15}Si_2$, Al_2Cu , $Al_9Fe_2Si_2$, Mg_2Si y $V(AlSiZn)_5$.

La simulación termodinámica predice una diferencia en la estabilización de las fases ricas en Mn. Por ejemplo, para la aleación P4 se observa la presencia de la fase Al_3MnSi_2 con una fracción aproximada al 2 %, la cual desaparece conforme la temperatura aumenta hasta aproximadamente 400 °C. En contraste esta fase no se presenta en la aleación P5, donde el Mn permanece principalmente asociado a la fase $Al_{15}Si_2$ durante todo el intervalo de temperaturas analizado, lo que indica que el incremento en el contenido de Zn no modifica significativamente las fases de equilibrio que contienen Mn en el intervalo de temperaturas analizado. Sin embargo, el incremento en el contenido de Zn modifica la distribución relativa de las fases presentes y la cantidad de Zn disponible en solución sólida, lo que puede modificar la distribución del Mn entre las fases intermetálicas presentes en cada aleación. Esto repercute posteriormente sobre el proceso de precipitación y la respuesta al envejecimiento artificial.

Los diagramas de propiedades muestran que la temperatura de solubilización seleccionada de 540 °C se localiza dentro de una región donde la matriz de aluminio es una fase estable, mientras que varias de las fases secundarias experimentan una

disminución importante de su fracción en equilibrio. Esto tienden a favorecer la redisolución de elementos como Cu, Mg y Zn hacia la matriz, generando una solución sólida sobresaturada que constituye el punto de partida para el tratamiento térmico de envejecimiento artificial.

4.3 Evaluación mecánica.

Con el propósito de evaluar la respuesta mecánica al endurecimiento por precipitación de las aleaciones prototipo P4 y P5, se obtuvieron inicialmente los valores de dureza en probetas sometidas a un envejecimiento natural después del tratamiento de solubilización, con el fin de establecer el estado inicial del material y cuantificar el incremento de dureza asociado solo a la precipitación a temperatura ambiente. Posteriormente, se determinaron los valores de dureza Vickers y esfuerzo máximo de tensión en probetas sometidas a distintas condiciones de tiempo y temperatura durante el envejecimiento artificial. Los valores obtenidos permitieron analizar el grado de endurecimiento por precipitación en función del tiempo y la temperatura de envejecimiento artificial.

La [Fig. 4.8](#) presenta la variación de la dureza Vickers de las aleaciones P4 y P5 en función del tiempo transcurrido después del temple (condición de envejecimiento natural). Los resultados observados muestran un incremento progresivo de la dureza en ambas aleaciones, evidenciando la ocurrencia del endurecimiento por envejecimiento natural.

La aleación P4 [Fig. 4.8 a\)](#), presentó un aumento de dureza desde 84 HV, en condición de temple, hasta aproximadamente 125 HV después de 70 días, lo que representa un incremento cercano al 49 % en la dureza de la aleación. Por su parte, la aleación P5 incrementó su dureza de 87 HV hasta valores de aproximadamente 134 HV, correspondientes a un aumento cercano al 54%. Para ambas aleaciones se observó una etapa inicial de rápido endurecimiento hasta aproximadamente 28 días, después, los valores de dureza tienden a estabilizarse. Este tipo de relaciones se han reportado en otras aleaciones con contenidos de 4 % de Zn, donde se observó un incremento de 80 HV a 120 HV después de 70 días de envejecimiento natural.

La aleación P5 [Fig. 4.8 b\)](#), exhibió valores de dureza superiores a la P4 durante casi todo el periodo evaluado, alcanzando una mayor dureza. Este comportamiento sugiere que su mayor contenido de Zn favoreció la formación de agrupamientos de

soluto y precipitados nanométricos durante el envejecimiento natural, incrementando la resistencia al movimiento de dislocaciones y la dureza del material [3].

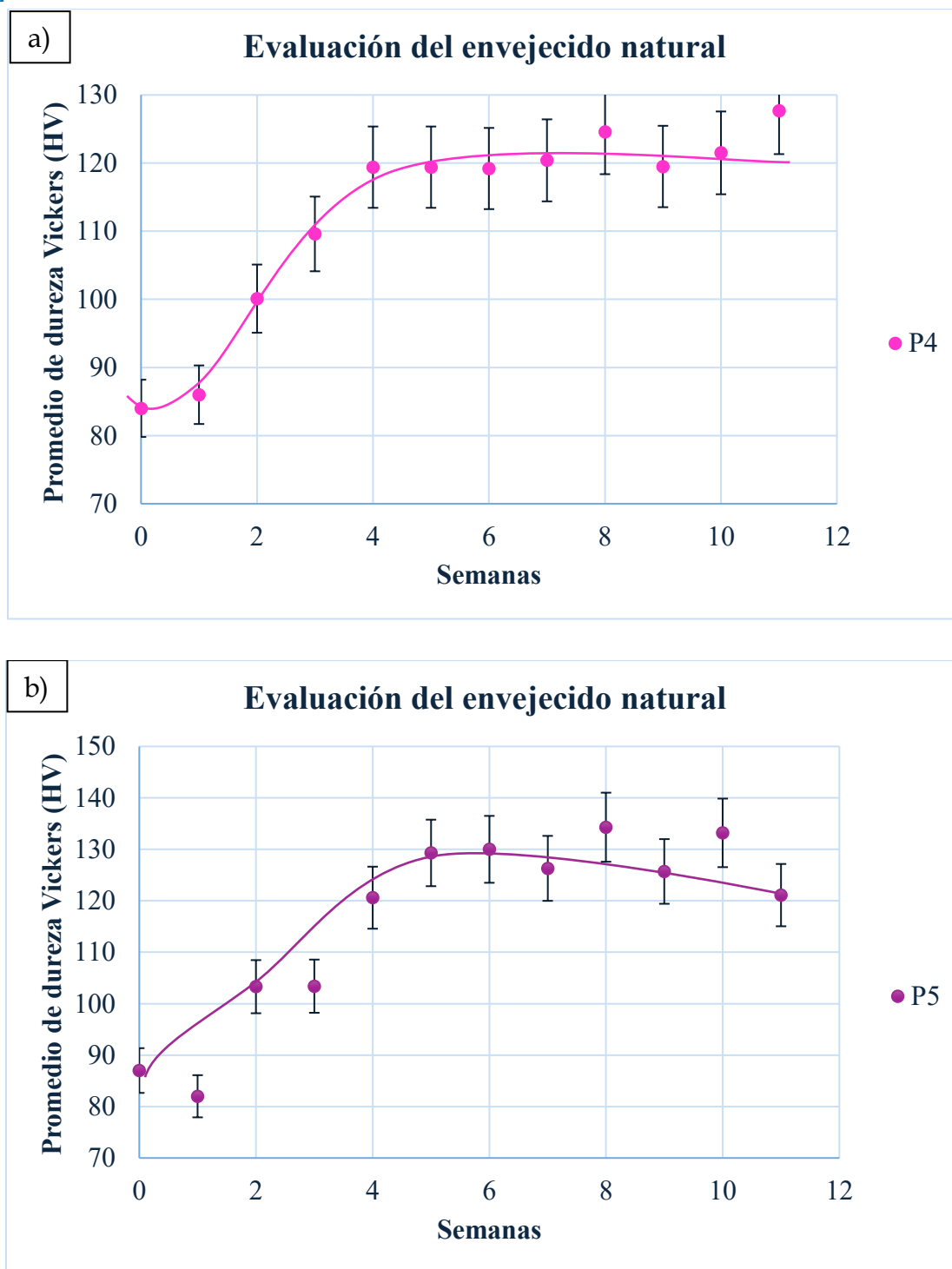


Figura 4.8. Curva de valores promedio de dureza Vickers evaluadas por semana para la aleación a) P4 y b) P5.

Los resultados obtenidos indican que ambas aleaciones P4 y P5 poseen una marcada susceptibilidad al envejecimiento natural, por lo que el tiempo transcurrido entre el temple y los tratamientos posteriores constituye una variable relevante que debe considerarse durante la interpretación de los resultados de envejecimiento artificial.

Las [Figs. 4.9 y 4.10](#) presentan las curvas experimentales de dureza obtenidas para las aleaciones P4 y P5 respectivamente después de los tratamientos de envejecido artificial a diferentes temperaturas. En ellas se observa el comportamiento característico del endurecimiento por precipitación, en el cual la dureza aumenta de forma progresiva durante las primeras etapas del envejecimiento hasta alcanzar un valor máximo, seguido de una disminución gradual asociada al sobre-envejecimiento del material. Este comportamiento es consecuencia de la evolución de los precipitados endurecedores presentes en la matriz de aluminio, cuya nucleación, crecimiento y engrosamiento modifican la resistencia al movimiento de dislocaciones, influyendo directamente en la respuesta mecánica de la aleación [\[6\]](#).

Particularmente en la aleación P4 ([ver Fig. 4.9](#)), el tratamiento a 195 °C produjo la cinética de endurecimiento más rápida; sin embargo, el incremento acelerado de la difusión favoreció también la aparición temprana del sobre-envejecimiento, limitando el mantenimiento de la dureza máxima durante tiempos prolongados. Este comportamiento concuerda con la teoría del endurecimiento por precipitación, donde temperaturas elevadas aceleran tanto la formación como el crecimiento de los precipitados [\[20\]](#).

Las curvas correspondientes a la aleación P5 mostradas en la [Fig. 4.10](#) presentan la misma tendencia general observada en la aleación P4; sin embargo, se distingue una respuesta de endurecimiento más rápida y una mayor dureza alcanzada durante las primeras etapas del envejecimiento. Para las temperaturas de 165 °C, 180 °C y 195 °C, el incremento de la dureza ocurre prácticamente desde la primera hora de tratamiento, alcanzándose valores superiores a 150 HV en tiempos menores que en la aleación P4.

La reducción del tiempo requerido para alcanzar la dureza máxima indica una aceleración de la cinética de precipitación, atribuida al mayor contenido de Zn presente en la aleación P5. De acuerdo con la simulación termodinámica presentada anteriormente, esta aleación posee una mayor cantidad de Zn disponible en solución sólida después de la solubilización, condición que favorece la nucleación de precipitados endurecedores durante el envejecimiento artificial [\[17\]](#).

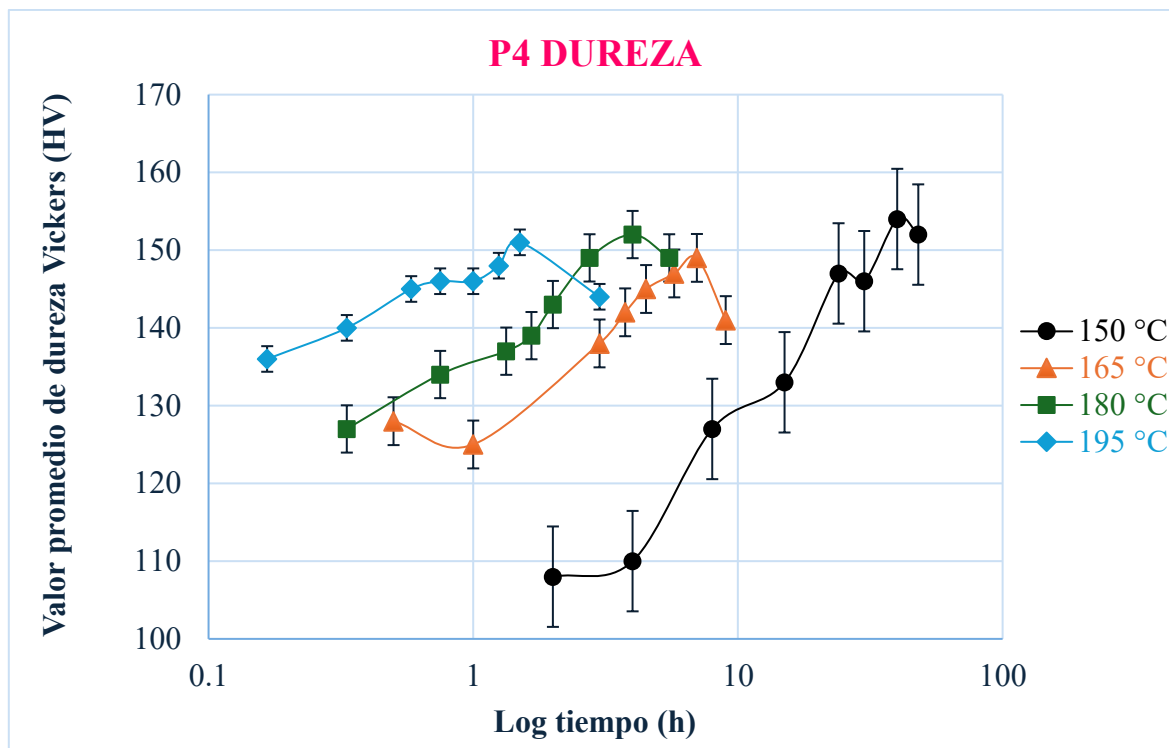


Figura 4.9. Curvas de valores obtenidos experimentalmente de micro dureza para la aleación P4 en función del tiempo y la temperatura del proceso de envejecido artificial.

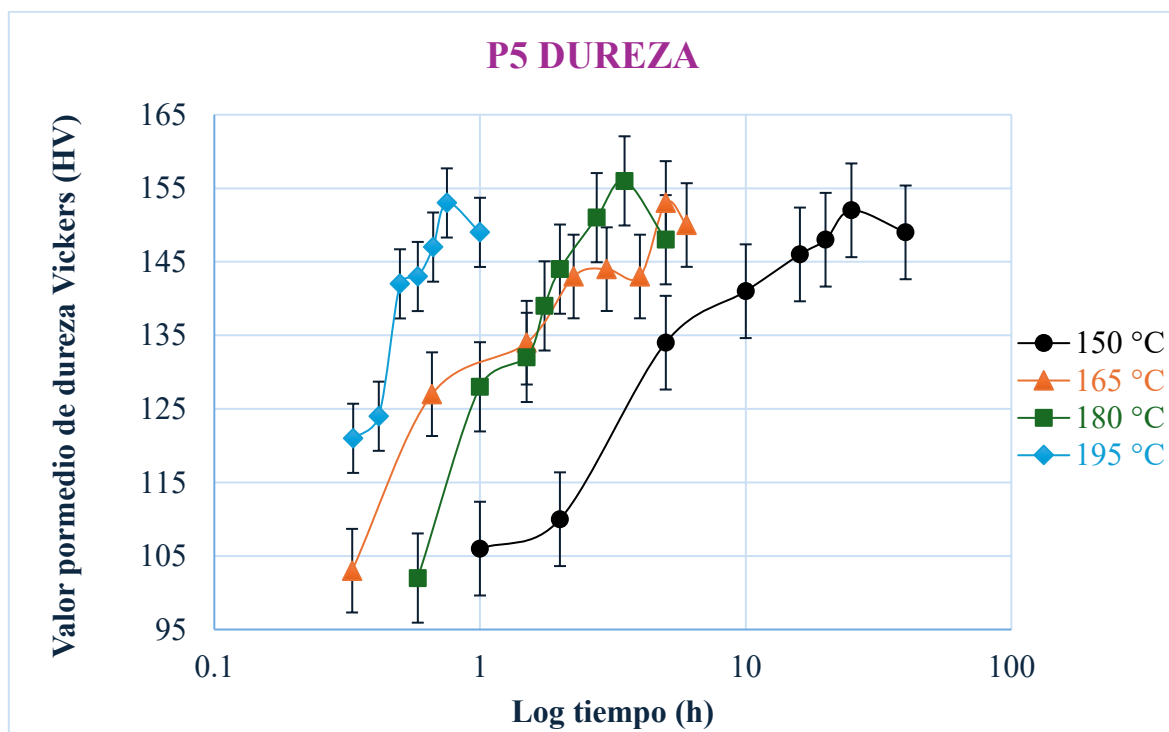


Figura 4.10. Curvas de valores obtenidos experimentalmente de micro dureza para la aleación P5 en función del tiempo y la temperatura del proceso de envejecido artificial.

La comparación entre ambas aleaciones muestra que el incremento del contenido de Zn no modifica el mecanismo general de endurecimiento, pero acelera la cinética de precipitación. En consecuencia, la aleación P5 alcanza durezas similares a la P4 en tiempos de envejecimiento significativamente menores, especialmente en las temperaturas de 180 °C y 195 °C.

Si comparamos las curvas a 150 °C es claro que el tiempo en el que aparece el pico de máximo endurecimiento disminuye de 40 h a 25 h cuando el contenido de Zn se incrementa de 2 % a 5 %. Esto es congruente con otro estudio donde se reportó el pico de máximo endurecimiento a 4 h en una aleación con un contenido de 8 % de Zn envejecida también a baja temperatura [40]. Por lo tanto, los resultados del presente trabajo confirman que el aumento del contenido de Zn en este tipo de aleaciones favorece la cinética de precipitación sin alterar el mecanismo general del endurecimiento.

Se observó que algunas curvas experimentales presentan fluctuaciones locales alrededor de la tendencia general de endurecimiento. Estas variaciones son comunes en mediciones de dureza debido a la heterogeneidad microestructural característica de los materiales endurecidos por precipitación [41].

Con el propósito de complementar la evaluación mecánica de las aleaciones prototipo, se realizaron ensayos de tensión para las diferentes condiciones de envejecido artificial. El esfuerzo máximo obtenido para cada condición permitió analizar la influencia del tratamiento térmico sobre la resistencia mecánica y comparar su comportamiento con la evolución observada en la dureza. En las *Figs. 4.11 y 4.12* se presenta los valores del esfuerzo máximo en función del tiempo de envejecimiento para las aleaciones P4 y P5, respectivamente.

En ambas aleaciones se observa una tendencia general al incremento del esfuerzo máximo durante las primeras etapas del envejecimiento, seguida por una disminución para tiempos prolongados, comportamiento que coincide con la evolución observada en las curvas de dureza y confirma el efecto del endurecimiento por precipitación sobre la resistencia mecánica del material. Para la aleación P4 se observaron valores máximos de 160 MPa a 225 MPa, mientras que para P5 el intervalo fue de 185 MPa a 215 MPa. Lo anterior representó un incremento en la resistencia de las aleaciones de entre el 70 % y el 135 % para P4 y de entre el 70% y el 95 % para P5, comparados con los valores de las aleaciones en estado de colada.

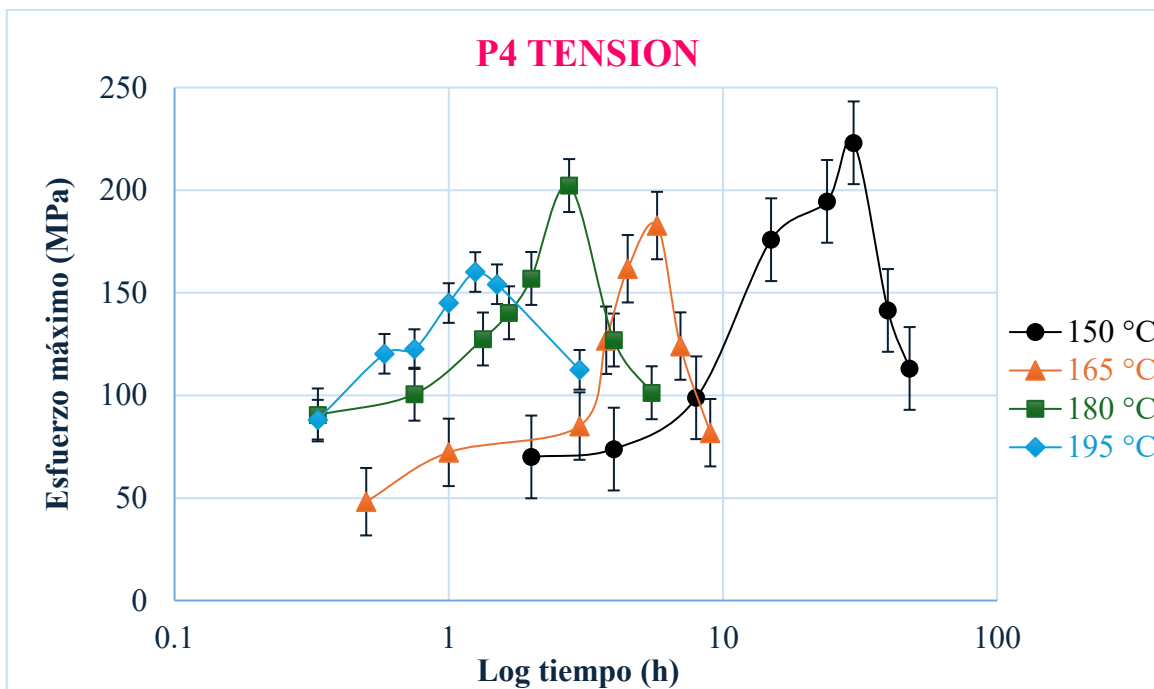


Figura 4.11. Curvas de valores obtenidos experimentalmente para el esfuerzo máximo en el ensayo de tensión para la aleación P4 en función del tiempo y la temperatura del proceso de envejecido artificial.

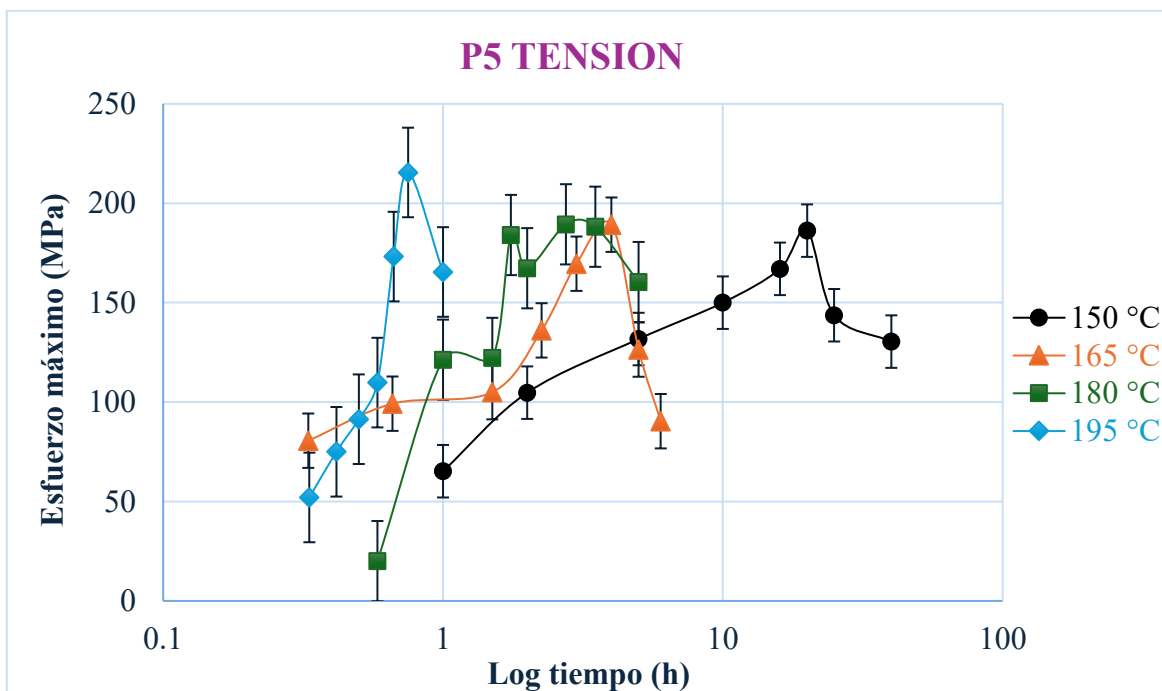


Figura 4.12. Curvas de valores obtenidos experimentalmente para el esfuerzo máximo en el ensayo de tensión para la aleación P5 en función del tiempo y la temperatura del proceso de envejecido artificial.

Se observó que a diferencia a de la aleación P4, en la aleación P5 el incremento del esfuerzo máximo ocurre en tiempos menores para las temperaturas más elevadas de envejecimiento, indicando una respuesta cinética más rápida. Aunque existe dispersión entre algunos valores experimentales, la tendencia general confirma que el aumento del contenido de Zn favorece una respuesta mecánica más acelerada, en concordancia con las curvas de dureza obtenidas previamente.

Lo anterior coincide con lo reportado en otros estudios donde se ha concluido que la cinética del envejecimiento está controlada por la difusión de los átomos del soluto, la cual varía considerablemente con la temperatura de envejecimiento. Cuanto mayor sea la temperatura de envejecimiento, más fácil será la migración de los átomos del soluto y menor el tiempo de envejecimiento para alcanzar el valor máximo [42].

A diferencia de las curvas de dureza, los resultados de tensión presentan una mayor dispersión experimental. Este comportamiento es esperado debido a que el ensayo de tensión evalúa la respuesta global del material y puede verse influenciado por factores como pequeñas variaciones microestructurales, defectos de fundición, porosidad o heterogeneidades presentes en las probetas, además de las variaciones inherentes al propio ensayo [43,44]. Sin embargo, se puede observar que, para ambas aleaciones, la evolución del esfuerzo máximo presenta una correspondencia general con las curvas de dureza. En ambas propiedades mecánicas se observa un incremento durante las primeras etapas del envejecimiento, asociado con la formación y evolución de precipitados endurecedores, seguido de una disminución atribuida al sobre-envejecimiento. Esta concordancia indica que ambas propiedades reflejan los cambios microestructurales asociados con el proceso de endurecimiento por precipitación.

Con el propósito de contextualizar los valores obtenidos para las aleaciones prototipo, los resultados se compararon con propiedades mecánicas reportadas para aleaciones de aluminio de uso industrial. Para la aleación AA6061 se han reportado valores de dureza de aproximadamente 52 HV después del tratamiento de solubilización, que aumentaron hasta 105 HV después del envejecimiento a 200 °C, lo que representa un incremento aproximado del 102 % [45]. Para la aleación AA7075 se han reportado valores de dureza de aproximadamente 88 HV después del temple, que aumentaron hasta 180 HV después de 24 h de envejecimiento a 120 °C, equivalente a un incremento aproximado del 105 % [46]. Asimismo, para esta aleación se ha reportado un incremento de la resistencia máxima a la tensión de 429

MPa después del tratamiento de solución hasta 580 MPa después del envejecimiento, correspondiente a un incremento aproximado del 35 % [47].

En comparación con estos valores de referencia, las aleaciones P4 y P5 alcanzaron incrementos de dureza y resistencia mecánica que muestran que su respuesta al envejecimiento por precipitación se encuentra dentro de un intervalo comparable con el reportado para algunas aleaciones de aluminio de uso industrial. Estos resultados evidencian el potencial de las aleaciones prototipo estudiadas para alcanzar niveles de propiedades mecánicas competitivos con los de algunas aleaciones comerciales.

Aunque las curvas experimentales de dureza permiten identificar claramente la evolución del endurecimiento por precipitación, algunas de ellas presentan fluctuaciones locales asociadas a la dispersión experimental inherente al ensayo. Estas variaciones dificultan la determinación directa de los parámetros cinéticos requeridos por el modelo JMAK, particularmente la fracción transformada, el exponente de Avrami y el tiempo de máximo endurecimiento.

Con el propósito de obtener funciones continuas que representaran mejor la tendencia física del proceso de endurecimiento y que a su vez permitiera aplicar el modelo cinético JMAK, fue necesario realizar un ajuste matemático previo de las curvas experimentales de dureza obtenidas para ambas aleaciones. En las *Figs. 4.13* y *4.14*, se presenta las curvas después de un ajuste mediante regresión polinomial por mínimos cuadrados, el cual reproduce satisfactoriamente la evolución general de las curvas experimentales, eliminando las fluctuaciones locales sin modificar la tendencia característica del endurecimiento por precipitación.

En la *Fig. 4.13* se observa que el ajuste reproduce adecuadamente la evolución del endurecimiento por precipitación en la aleación P4 para las cuatro temperaturas de envejecimiento evaluadas. Las curvas conservan el incremento inicial de la dureza, el desarrollo de un máximo asociado al estado de envejecimiento pico y la tendencia hacia el sobre-envejecimiento para tiempos mayores. Asimismo, el ajuste elimina las pequeñas oscilaciones presentes en los datos experimentales sin modificar el comportamiento global del material.

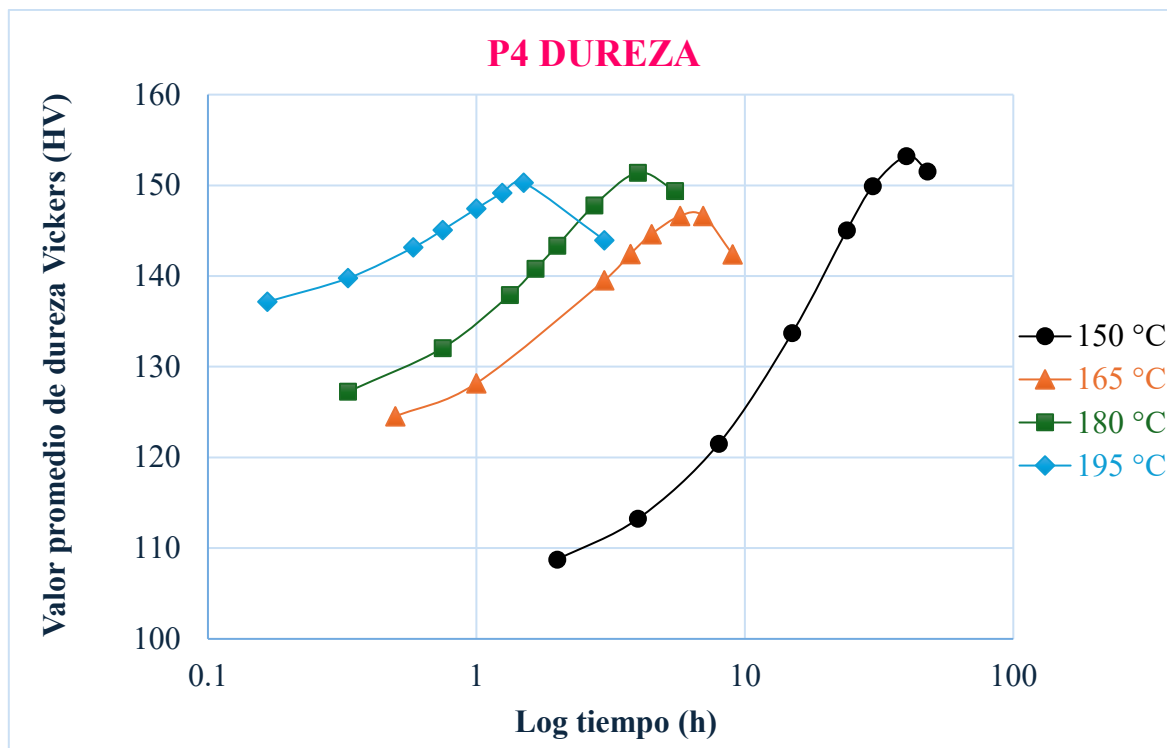


Figura 4.13. Curvas de valores obtenidos mediante ajuste de función polinomial de micro dureza para la aleación P4 en función del tiempo y la temperatura del proceso de envejecido artificial.

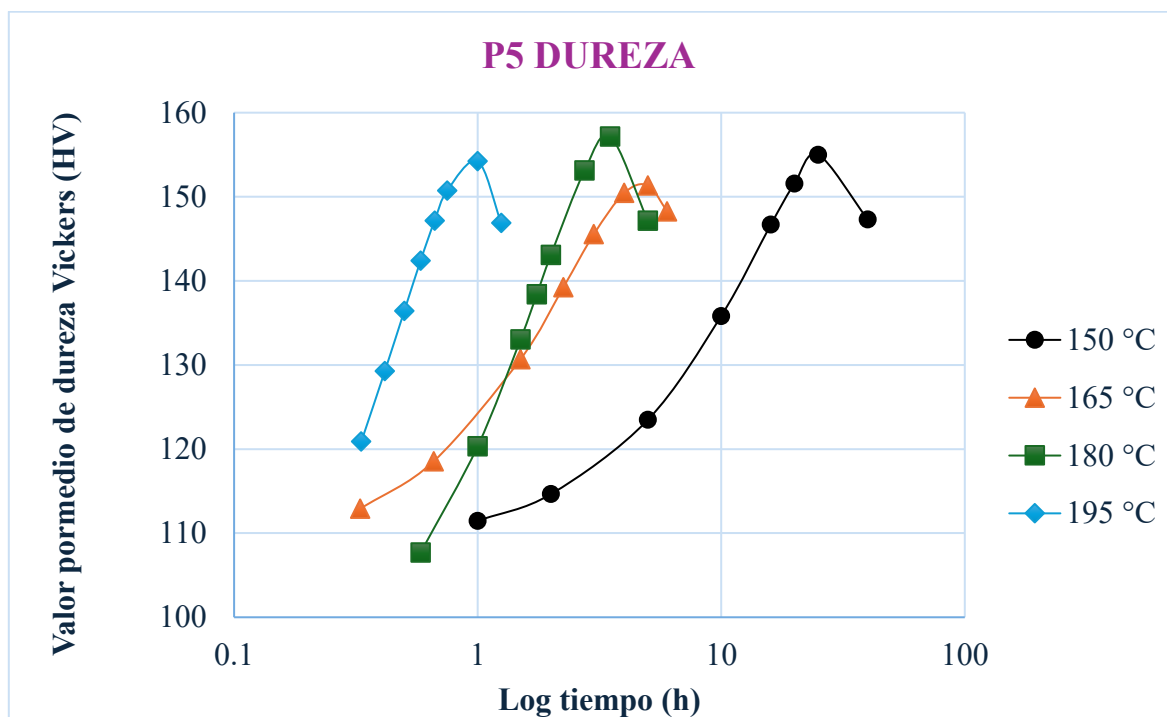


Figura 4.14. Curvas de valores obtenidos mediante ajuste de función polinomial de micro dureza para la aleación P5 en función del tiempo y la temperatura del proceso de envejecido artificial.

4.4 Modelado matemático.

Con el propósito de estimar el grado de endurecimiento por precipitación de las aleaciones P4 y P5, se aplicó el modelo Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) a las curvas de dureza obtenidas mediante el ajuste polinomial, siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 3. Previamente, la adecuación de las curvas experimentales mediante la regresión cuadrática se evaluó a partir de los parámetros S_t , S_r , S_y , S_{xy} y r^2 de acuerdo con las ecuaciones 3.6 – 3.10. En todos los casos, se cumplió el criterio $S_r < S_t$, mientras que los valores de r^2 se encontraron entre 93.82 % y 98.97 %, lo que indica una adecuada representación de la tendencia experimental mediante el ajuste polinomial. A partir de estas curvas ajustadas se obtuvieron los valores de dureza empleados posteriormente en la aplicación del modelo JMAK.

Las *Figs. 4.15* y *4.16* muestran la representación lineal del modelo JMAK para las aleaciones P4 y P5, respectivamente, obtenida a partir de los valores de la fracción calculados con las curvas de dureza ajustadas. La linealidad observada en las distintas temperaturas indica que el modelo describe adecuadamente la evolución del endurecimiento por precipitación dentro del intervalo experimental evaluado. En la *Tabla 4.1* se presentan las ecuaciones de las pendientes y sus coeficientes de correlación obtenidas a partir de las gráficas de las *Figs. 4.15* y *4.16*.

En la aleación P4 (*Fig. 4.15*) se observa una adecuada relación lineal para las cuatro temperaturas de envejecimiento, obteniéndose coeficientes de determinación (R^2) superiores a 0.89. Estos resultados indican que la transformación puede describirse satisfactoriamente mediante el modelo JMAK dentro del intervalo analizado. La pendiente de cada recta corresponde al exponente de Avrami (n), cuyo valor varía con la temperatura, lo que sugiere modificaciones en la cinética del proceso de precipitación conforme aumenta la temperatura de envejecimiento [11].

Para la aleación P5 (*Fig. 4.16*) también se obtuvo una buena linealidad, observándose coeficientes de determinación superiores a 0.92 y alcanzando valores cercanos a la unidad para las temperaturas de 180 °C y 195 °C. Estos resultados indican que el modelo JMAK describe de forma más consistente la evolución cinética del endurecimiento en esta aleación, lo que puede atribuirse a una evolución más homogénea del proceso de precipitación favorecida por el mayor contenido de Zn.

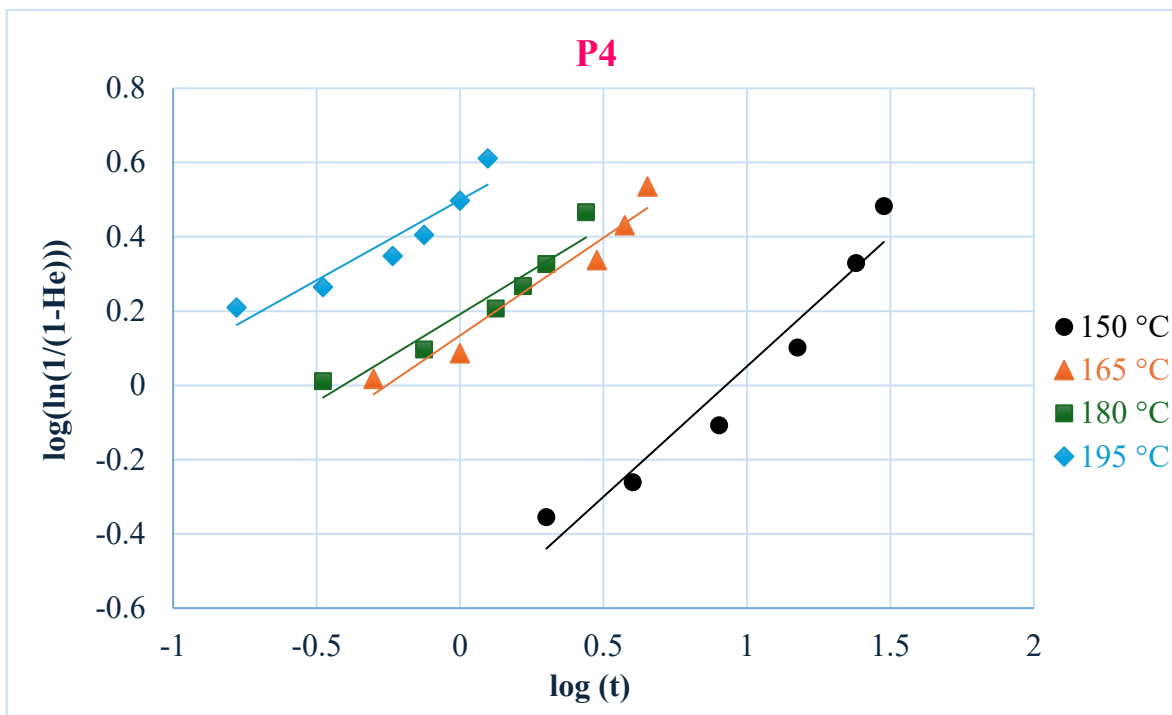


Figura 4.15. Gráfico de $\log(\ln(1/(1-H_e)))$ vs $\ln(t)$ que muestra la adecuación de la ecuación JMAK al grado de transformación para la aleación P4.

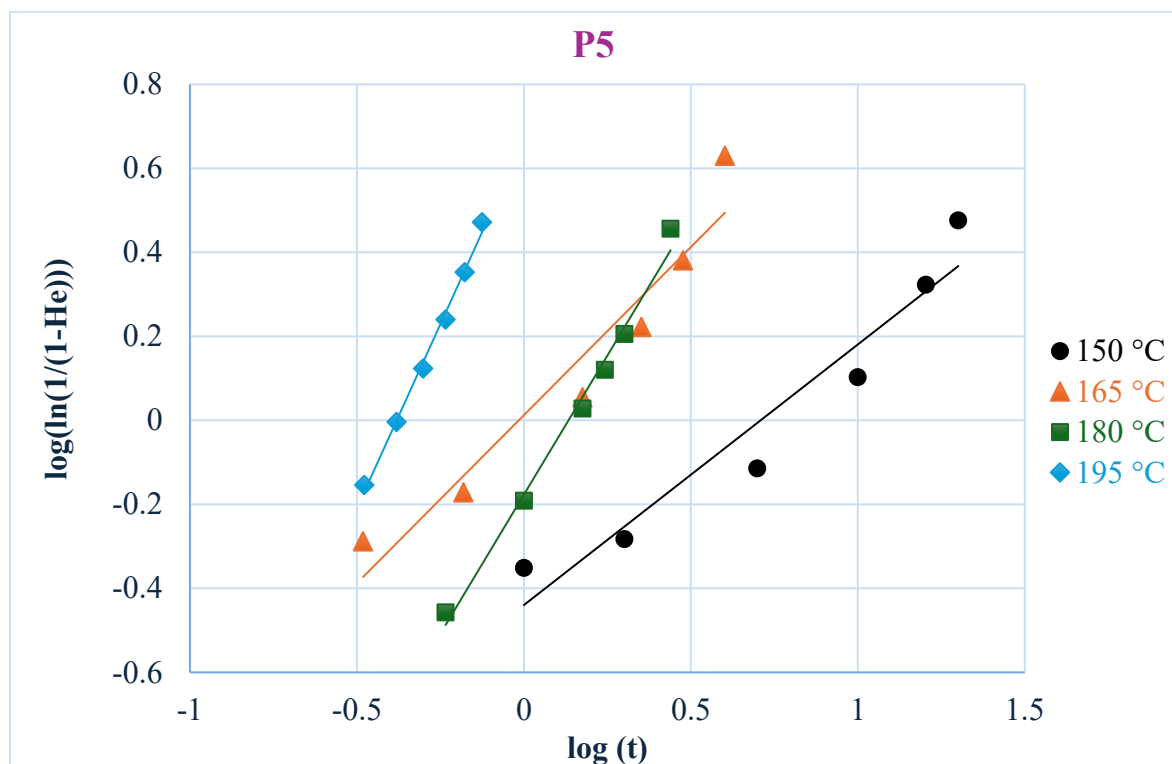


Figura 4.16. Gráfico de $\log(\ln(1/(1-H_e)))$ vs $\ln(t)$ que muestra la adecuación de la ecuación JMAK al grado de transformación para la aleación P5.

Tabla 4.1 Ecuaciones de las pendientes y sus coeficientes de correlación para las gráficas de las Figs. 4.15 y 4.16.

Aleación	Temperatura	Ecuación de la pendiente	R ²
P4	150 °C	$y = 0.7021x - 0.651$	0.9433
	165 °C	$y = 0.5261x + 0.1343$	0.9512
	180 °C	$y = 0.4705x + 0.1916$	0.9196
	195 °C	$y = 0.4319x + 0.4989$	0.8926
Aleación	Temperatura	Ecuación de la pendiente	R ²
P5	150 °C	$y = 0.6203x - 0.4397$	0.9303
	165 °C	$y = 0.8001x + 0.0123$	0.9289
	180 °C	$y = 1.3239x - 0.1769$	0.9894
	195 °C	$y = 1.7513x + 0.6668$	0.995

A partir de las líneas de tendencia graficadas en las Figs. 4.15 y 4.16 del ajuste lineal se obtiene una ecuación del tipo:

$$y = mx + b \quad (4.1)$$

Donde, la pendiente (m) corresponde al exponente de Avrami (n). Despejando x de la ecuación (4.1) se obtiene $x = b/n$ y aplicando el antilogaritmo a el resultado de este despeje, se obtiene el valor de t_c , que es una constante dependiente del tiempo. De esta manera, se obtuvieron las ecuaciones particulares para las aleaciones P4 y P5 respectivamente:

$$t_c = \exp\left(\frac{162330}{RT} - 44.401\right) \quad (4.2) \quad t_c = \exp\left(\frac{79152}{RT} - 21.143\right) \quad (4.3)$$

La constante característica de transformación (t_c), calculada a partir de los ajustes lineales obtenidos disminuyó conforme aumentó la temperatura de envejecimiento en ambas aleaciones, indicando una aceleración de los procesos de precipitación.

Las Figs. 4.17 y 4.18 presentan la relación entre $\ln(t_c)$ vs $1000/RT$, cuya pendiente permite determinar la energía de activación aparente (Q) asociada al proceso de endurecimiento por precipitación. En ambas aleaciones se observó un comportamiento aproximadamente lineal, consistente con la dependencia tipo Arrhenius propuesta por el modelo cinético JMAK. Los valores de la energía de

activación para el proceso de precipitación en las aleaciones P4 y P5 fueron de 162.33 kJ/mol y 79.15 kJ/mol respectivamente. Los coeficientes de determinación obtenidos ($R^2 = 0.927$ para P4 y $R^2 = 0.797$ para P5), indican una adecuada representación de la variación del tiempo característico con la temperatura. Los valores obtenidos son similares a los reportados en otras aleaciones de aluminio. Por ejemplo, en una aleación con la siguiente composición: Al - 1.4 %Si - 0.9 % Mg - 0.9 % Cu, se reportó un valor de 58.8 kJ/mol asociado a la energía para la difusión de vacancias de Mg [6]. Mientras que en aleaciones de la serie 6061 (Al - 0.5 % Si - 1 % Mg - 0.2 % Cu), se encontraron valores 70.2 kJ/mol y para aleaciones fundidas A356 y A357 con altos contenidos de Si, se reportaron energías de activación de 130 y 137 kJ/mol respectivamente [6].

La mayor energía de activación de la aleación P4 indica que el proceso de precipitación presenta una cinética más lenta que requiere de mayor tiempo para alcanzar el máximo endurecimiento. Este comportamiento coincide con las curvas experimentales de dureza (Figs. 4.7 y 4.8), donde se observa que el endurecimiento en P4 se desarrolla en intervalos de tiempos amplios. En contraste, la aleación P5 presenta una energía de activación menor, lo que favorece una precipitación más rápida y, por tanto, un incremento acelerado de las propiedades mecánicas, reflejado en curvas de endurecimiento más estrechas y en tiempos menores para alcanzar la máxima dureza.

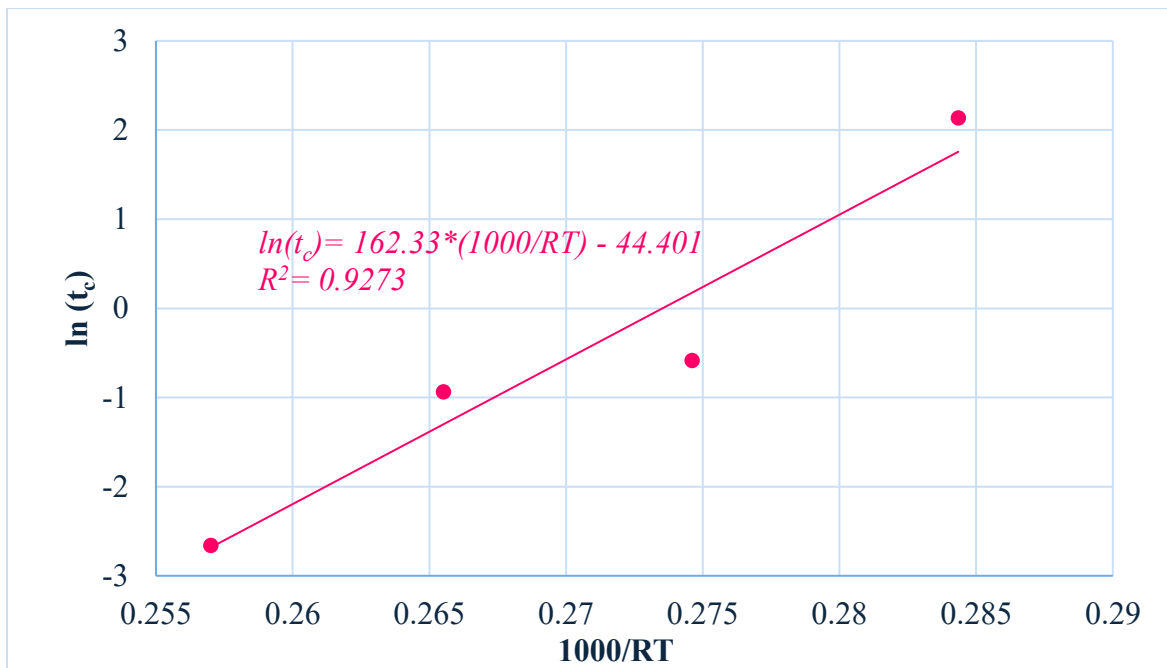


Figura 4.17. Gráfico de $\ln(t_c)$ vs $1000/RT$ y el grado de ajuste R^2 para la aleación P4.

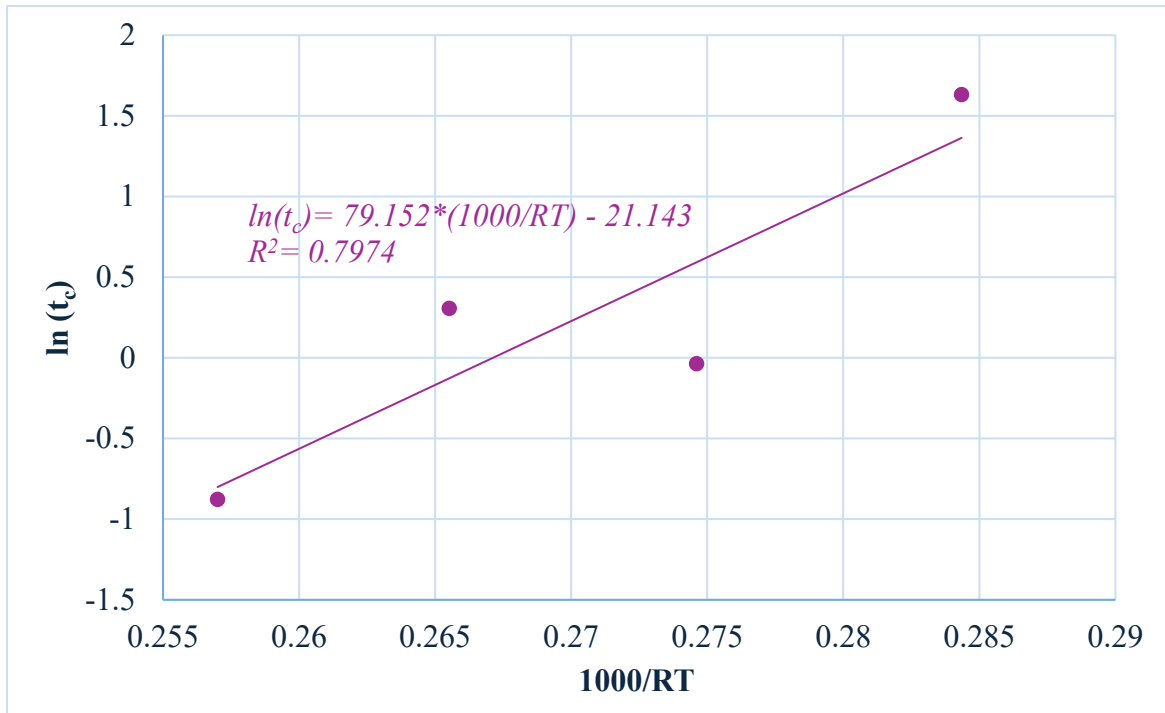


Figura 4.18. Gráfico de $\ln(t_c)$ vs $1000/RT$ y el grado de ajuste R^2 para la aleación P5.

A partir de la pendiente de cada recta de las gráficas pasadas se determinaron los valores del exponente n de Avrami, cuya dependencia con la temperatura se puede determinar graficando el valor de n vs. $1000/T$, como se muestra en las Figs. 4.19 y 4.20.

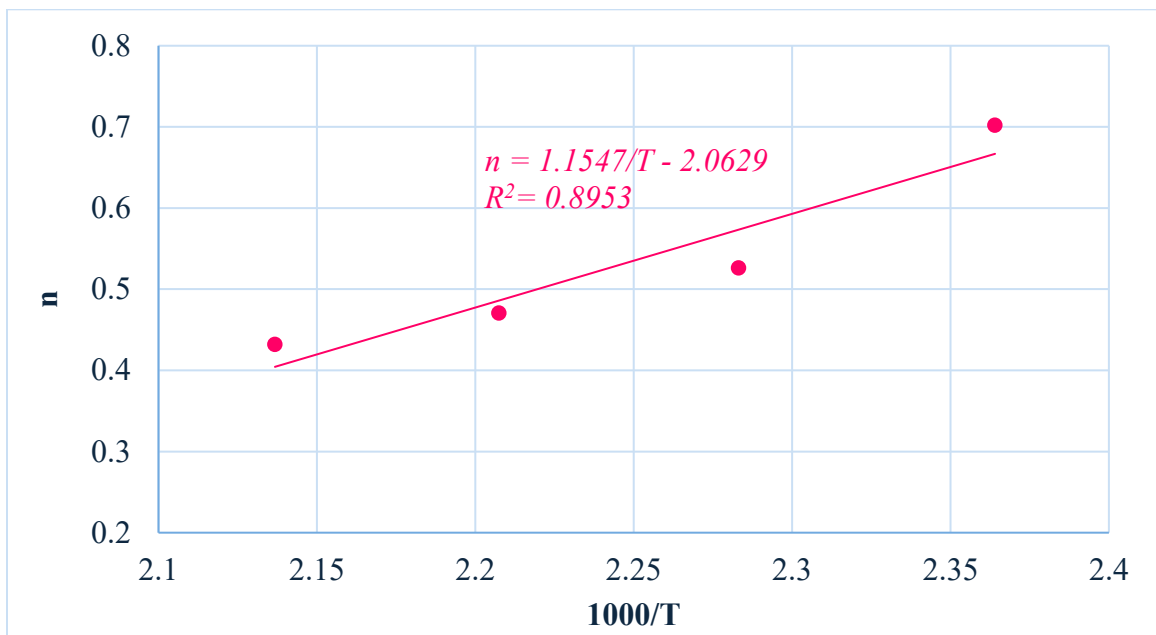


Figura 4.19. Gráfico de n vs $1000/T$ y el grado de ajuste R^2 para la aleación P4.

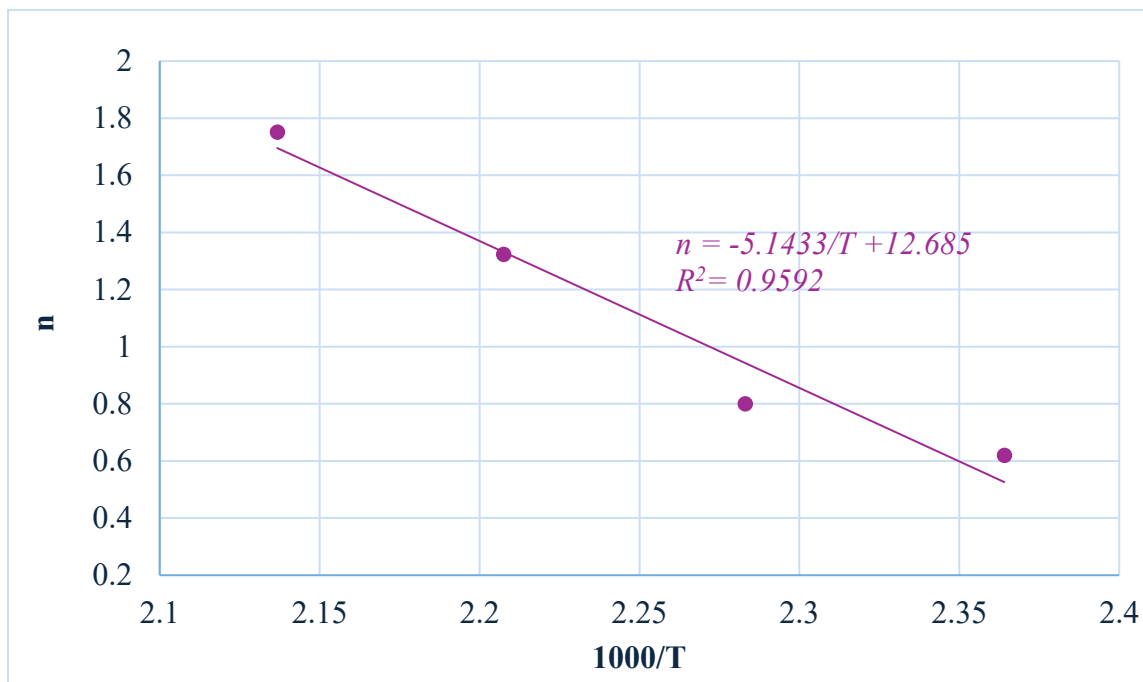


Figura 4.20. Gráfico de n vs $1000/T$ y el grado de ajuste R^2 para la aleación P5.

La pendiente obtenida de estas últimas gráficas describe adecuadamente la relación entre el exponente de Avrami (n) y la temperatura (T) mediante la siguiente ecuación:

$$n = A + \frac{B}{T} \quad (4.4)$$

Los valores del exponente de Avrami (n), obtenidos a partir de las pendientes mostradas en las Figs. 4.21 y 4.22, se ubicaron entre 0.43 y 0.70 para la aleación P4 y entre 0.62 y 1.75 para la aleación P5. Estos resultados demuestran que la cinética de precipitación depende de la temperatura y la composición química. La mayor variabilidad en P5 indica una mayor sensibilidad a cambios de temperatura, atribuida a su mayor contenido de Zn.

Para investigar el efecto de la temperatura de envejecimiento sobre la dureza máxima para cada aleación, se grafica $\ln(H_s - H_i)$ vs $1000/T$ como se muestra en las Fig. 4.19 y Fig. 4.20. De la linealización de la ecuación del gráfico de $\ln(H_s - H_i)$ vs $1000/T$, se puede deducir la siguiente ecuación para el máximo endurecimiento:

$$H_s = H_i + \exp b \exp\left(\frac{m}{T}\right) \quad (4.5)$$

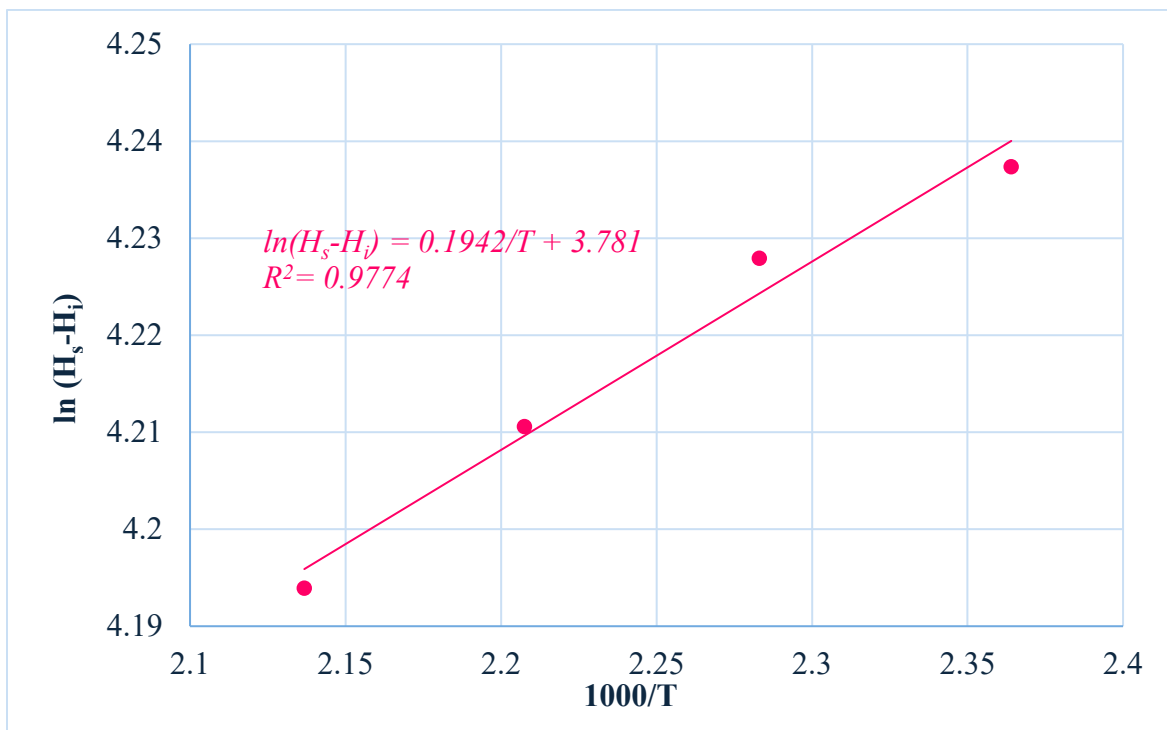


Figura 4.21. Gráfico de $\ln(H_s - H_i)$ vs $1000/T$ y el grado de ajuste R^2 para la aleación P4.

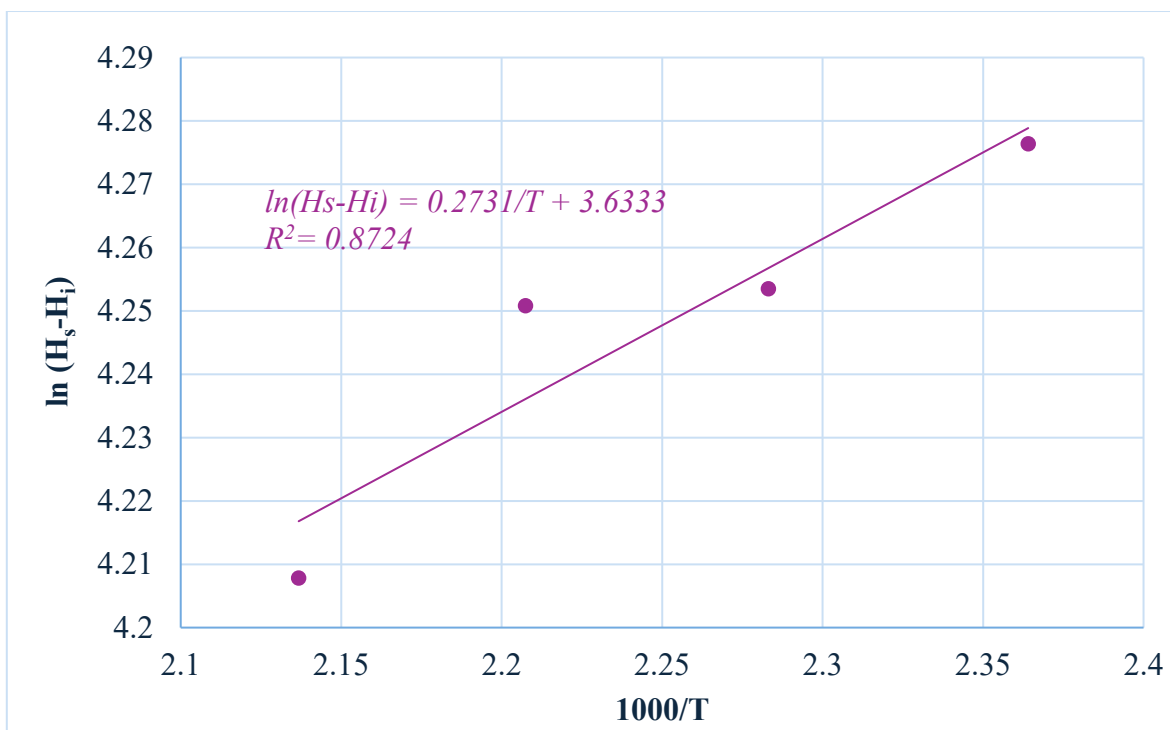


Figura 4.22. Gráfico de $\ln(H_s - H_i)$ vs $1000/T$ y el grado de ajuste R^2 para la aleación P5.

Para determinar el tiempo necesario para alcanzar la dureza máxima en cada aleación se grafica $\ln(T)$ vs $\ln(t_{max})$ como se muestra en las Figs 4.21 y 4.22 para las aleaciones P4 y P5 respectivamente. Utilizando la ecuación de la pendiente de la gráfica de $\ln(T)$ vs $\ln(t_{max})$, se obtiene la siguiente ecuación que nos permite calcular el tiempo para alcanzar el máximo endurecimiento en ambas aleaciones:

$$P4: \quad t_{max} = \left(\frac{470.31}{T} \right)^{32.89} \quad (4.6)$$

$$P5: \quad t_{max} = \left(\frac{467.40}{T} \right)^{33.11} \quad (4.7)$$

La reducción del tiempo necesario para alcanzar la dureza máxima (t_{max}), determinada a partir de las relaciones mostradas en las Figs. 4.23 y 4.24, confirma que temperaturas más elevadas favorecen una cinética de endurecimiento más rápida debido al incremento de la movilidad atómica y de los procesos difusivos [9].

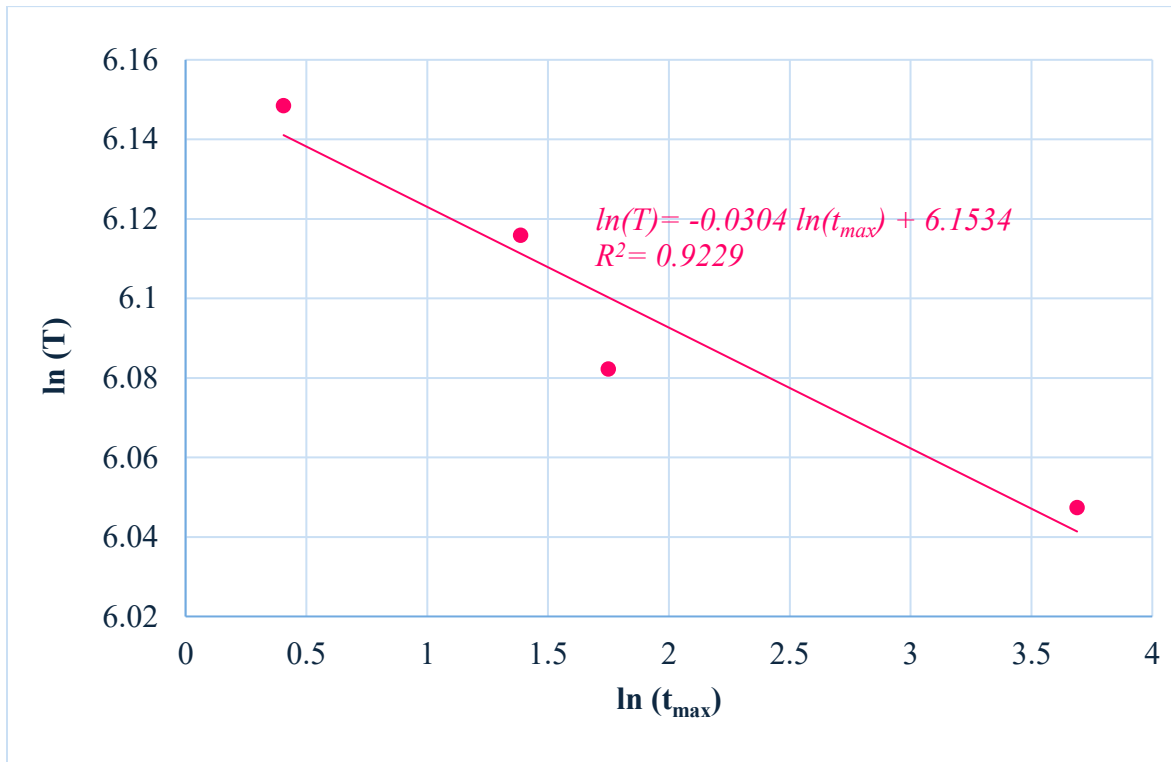


Figura 4.23. Gráfico de $\ln(T)$ vs $\ln(t_{max})$ y el grado de ajuste R^2 para la aleación P4.

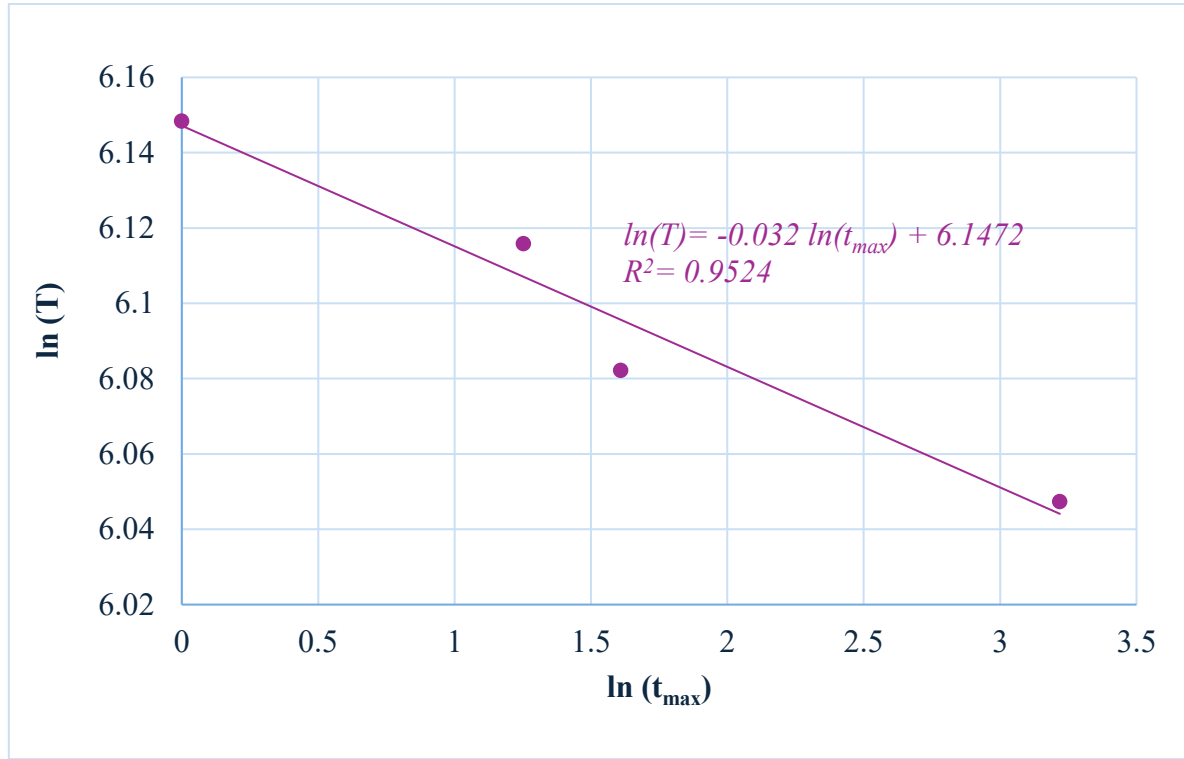


Figura 4.24. Gráfico de $\ln(T)$ vs $\ln(t_{max})$ y el grado de ajuste R^2 para la aleación P5.

Para la validación del modelo se aplicó la ecuación JMAK modificada para procesos de endurecimiento por precipitación donde se tomaron valores aleatorios para el tiempo:

$$H_e = 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{t_c} \right)^n \right] \quad (4.8)$$

donde t corresponde al tiempo de envejecimiento, t_c es una constante dependiente de la temperatura y n representa el exponente de Avrami, asociado a los mecanismos de nucleación y crecimiento de precipitados.

Finalmente, combinando las ecuaciones (4.2), (4.4) y (4.5), se obtuvo una expresión general para calcular la dureza en función del tiempo y de la temperatura de envejecimiento para cada una de las aleaciones estudiadas:

$$P4: \quad H_t = H_i + 43.85 \exp \left(\frac{194.2}{T} \right) x \left(1 - \exp \left(\frac{t}{\exp \left(\left(\frac{162330}{RT} \right) - 44.401 \right)} \right)^{-2.0629 + \left(\frac{1154.7}{T} \right)} \right) \quad (4.9)$$

$$P5: H_t = H_i + 37.83 \exp\left(\frac{273.1}{T}\right) x \left(1 - \exp\left(\frac{t}{\exp\left(\frac{79152}{RT}\right) - 21.143}\right)\right)^{-12.685 + \left(\frac{-5143.3}{T}\right)} \quad (4.10)$$

A partir de estas ecuaciones se calculan los valores teóricos de dureza tras el envejecido en los tiempos aplicados. Estos resultados junto con los resultados experimentales se grafican de manera conjunta como se observa en las [Fig.4.25](#) a la [Fig. 4.32](#). Los resultados obtenidos mediante la aplicación del modelo Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) mostraron una buena concordancia con la evolución experimental de la dureza para ambas aleaciones, como lo indican los elevados coeficientes de determinación obtenidos en los ajustes lineales. Esto sugiere que la evolución del endurecimiento observado durante el envejecimiento artificial en las aleaciones estudiadas puede describirse adecuadamente mediante un proceso cinético controlado por fenómenos de nucleación y crecimiento de precipitados descrito con el modelo JMAK [\[6,26\]](#).

Es importante señalar que el modelo JMAK empleado en este trabajo se aplicó para representar la etapa de incremento de dureza asociada con el endurecimiento por precipitación. Para la determinación de los parámetros cinéticos del modelo se consideraron los seis primeros tiempos de envejecimiento de cada condición experimental, mientras que se excluyeron los dos últimos puntos, correspondientes al valor máximo de dureza y al punto posterior a este. Esta selección se realizó debido a que, a partir del máximo de dureza, algunas condiciones experimentales presentaron una disminución de la dureza asociada con el sobre-envejecimiento. La exclusión de estos puntos se relaciona con el alcance de la formulación clásica de JMAK, la cual describe una fracción transformada que aumenta con el tiempo y se aproxima asintóticamente a la unidad, por lo que no permite representar directamente la disminución posterior de las propiedades mecánicas.

En consecuencia, el modelo se aplicó únicamente en el intervalo correspondiente a la etapa de endurecimiento, mientras que los puntos asociados con el máximo y el posterior descenso de dureza se conservaron como parte de los resultados experimentales y fueron considerados en el análisis del comportamiento de las aleaciones. Por lo tanto, los valores de dureza estimados mediante JMAK representan la etapa de endurecimiento por precipitación y no la evolución completa de la dureza durante el envejecimiento artificial.

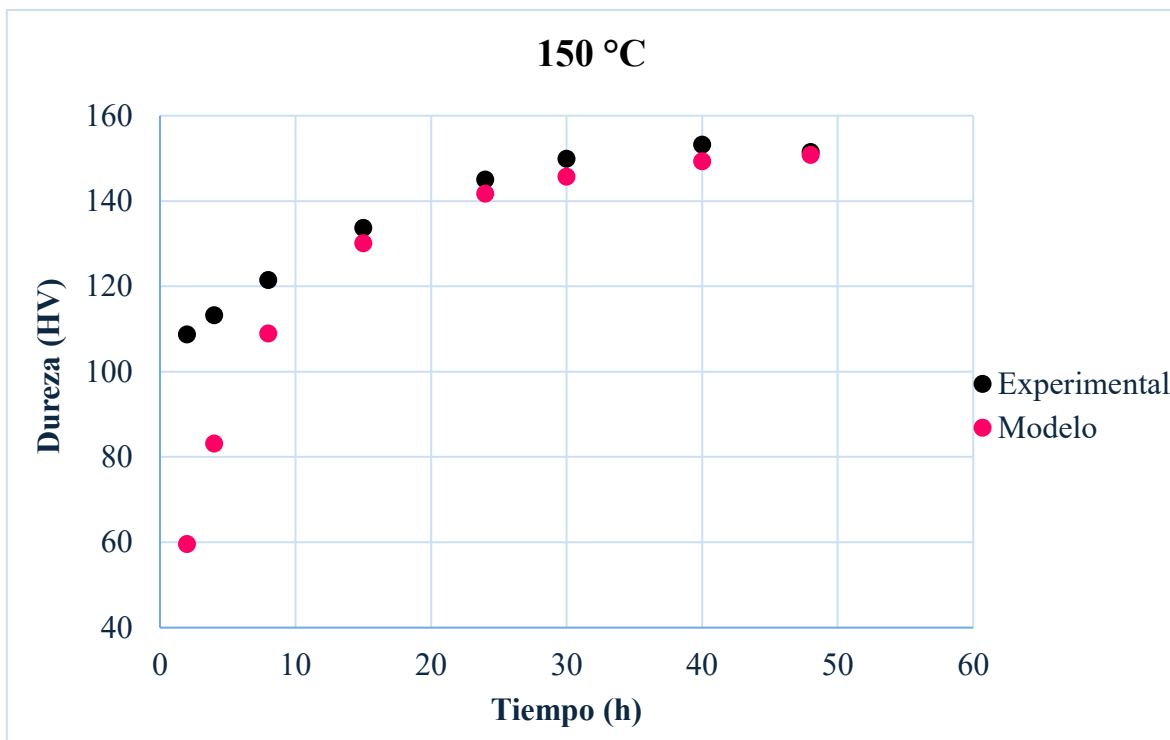


Figura 4.25. Comparación entre la dureza experimental y la dureza estimada por el modelo JMAK para la aleación P4 durante el envejecimiento artificial a 150 °C.

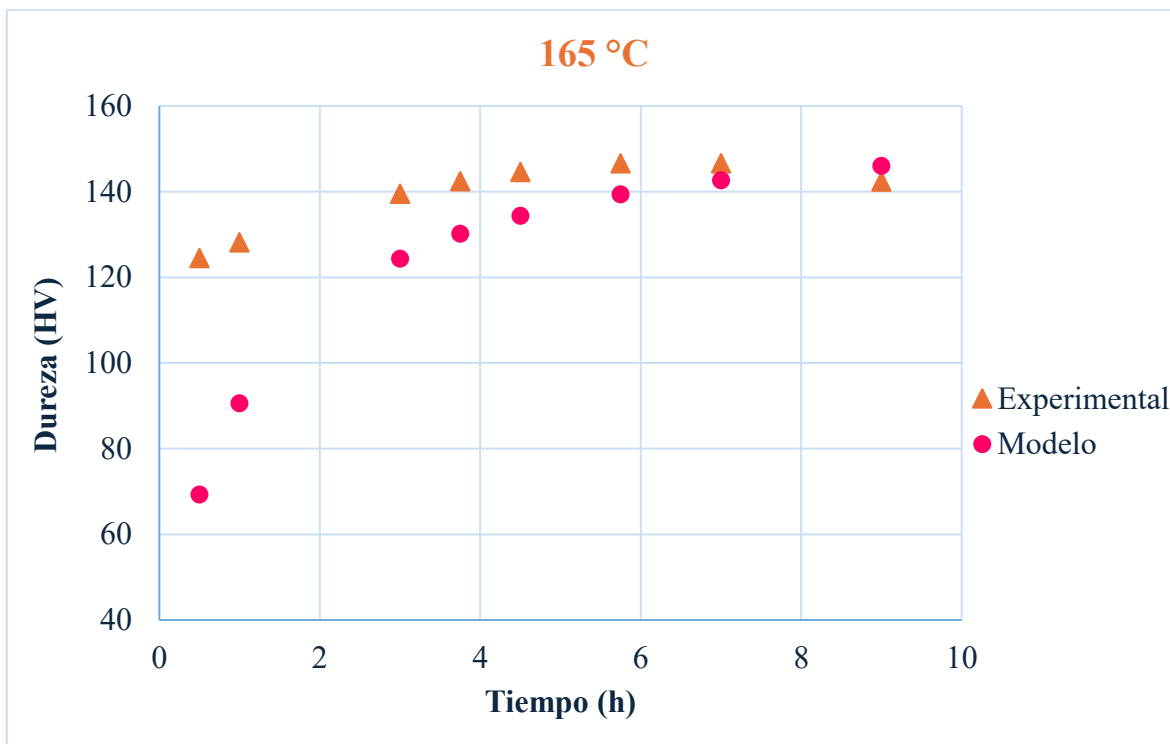


Figura 4.26. Comparación entre la dureza experimental y la dureza estimada por el modelo JMAK para la aleación P4 durante el envejecimiento artificial a 165 °C.

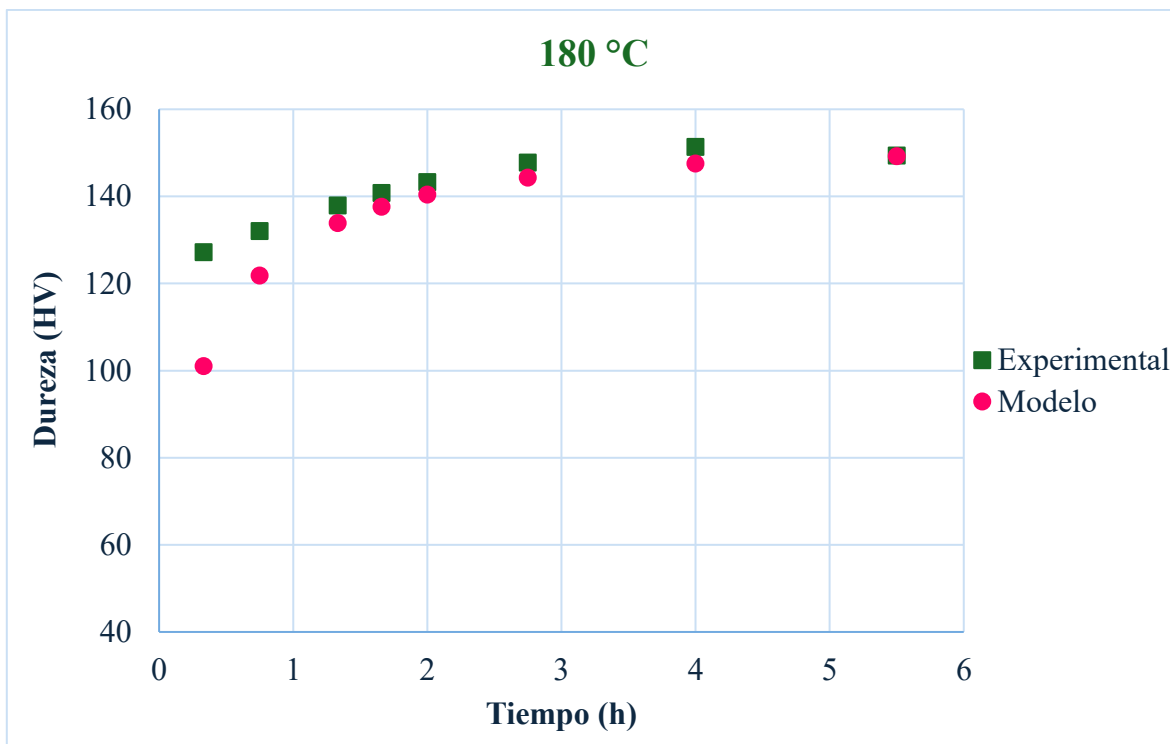


Figura 4.27. Comparación entre la dureza experimental y la dureza estimada por el modelo JMAK para la aleación P4 durante el envejecimiento artificial a 180 °C.

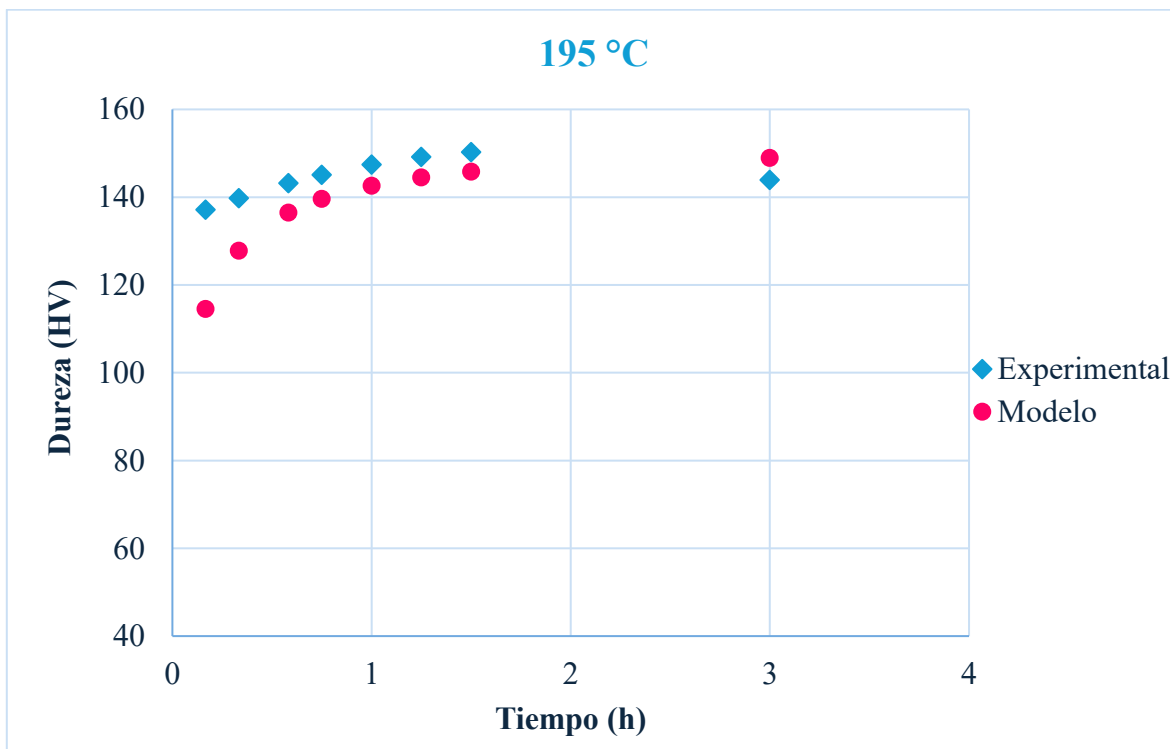


Figura 4.28. Comparación entre la dureza experimental y la dureza estimada por el modelo JMAK para la aleación P4 durante el envejecimiento artificial a 195 °C.

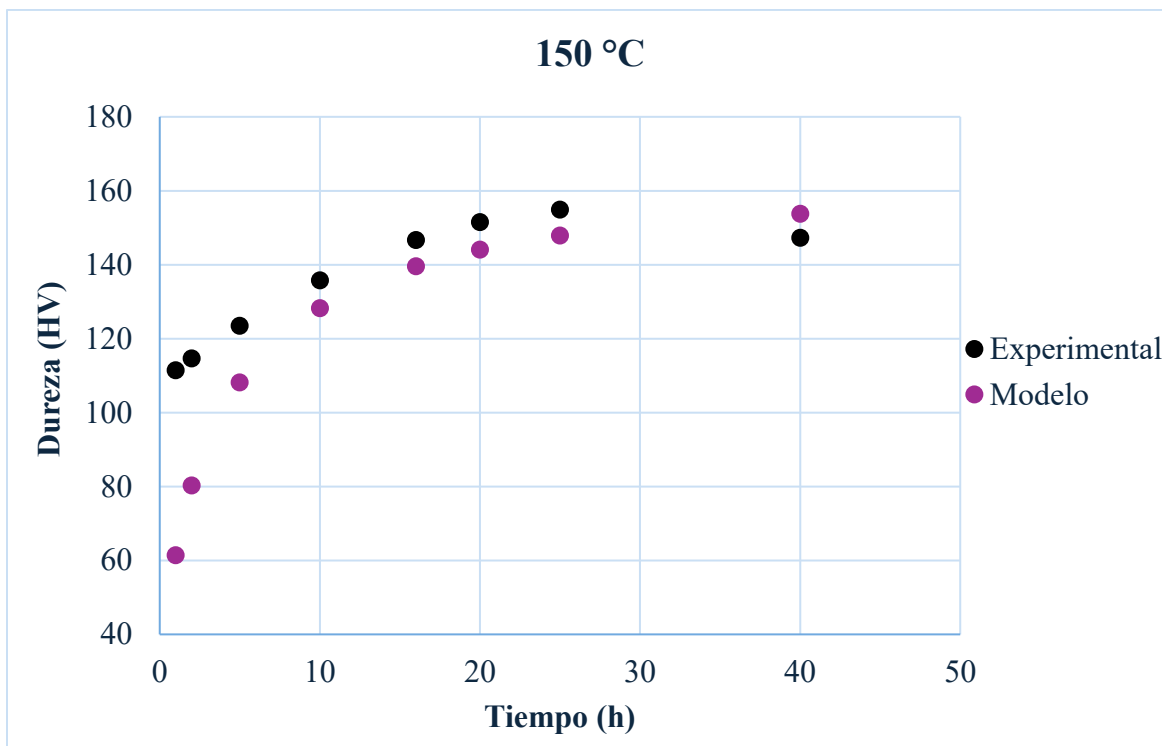


Figura 4.29. Comparación entre la dureza experimental y la dureza estimada por el modelo JMAK para la aleación P5 durante el envejecimiento artificial a 150 °C.

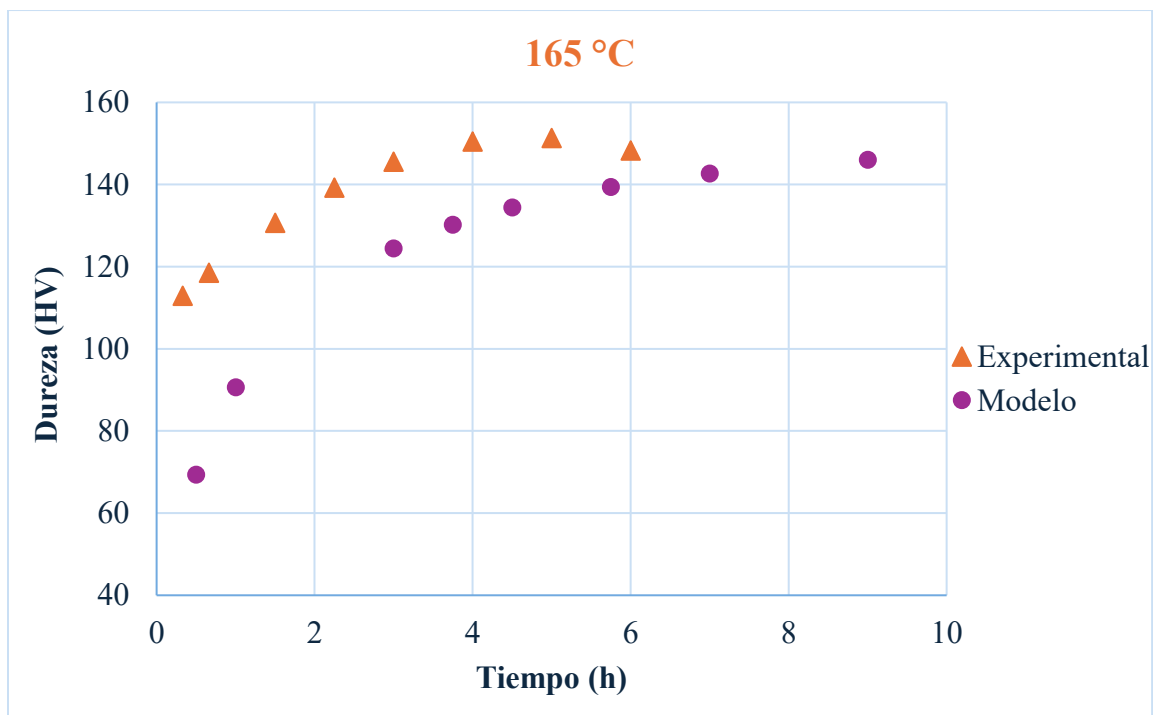


Figura 4.30. Comparación entre la dureza experimental y la dureza estimada por el modelo JMAK para la aleación P5 durante el envejecimiento artificial a 165 °C.

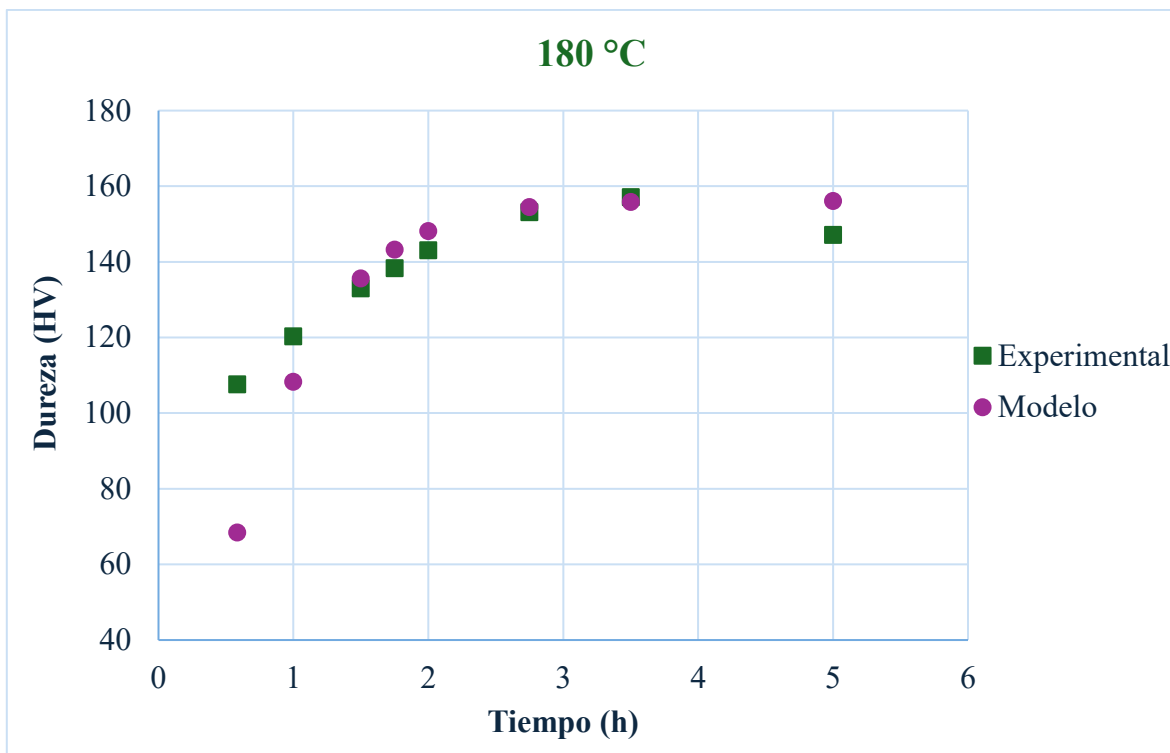


Figura 4.31. Comparación entre la dureza experimental y la dureza estimada por el modelo JMAK para la aleación P5 durante el envejecimiento artificial a 180 °C.

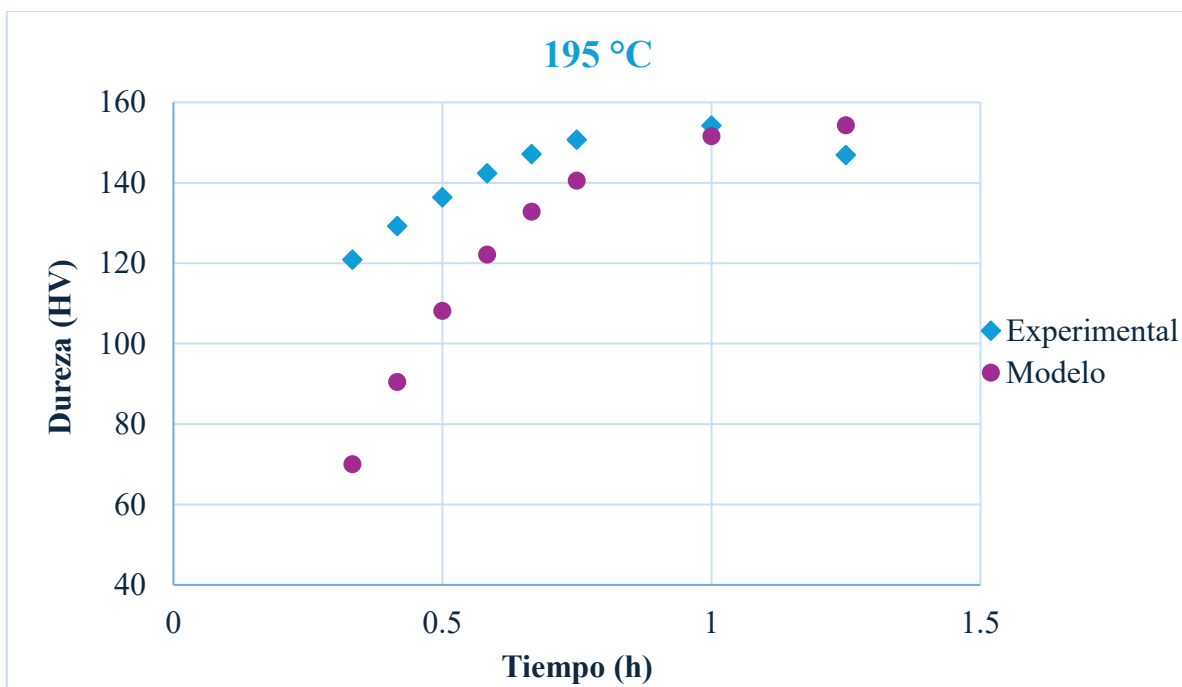


Figura 4.32. Comparación entre la dureza experimental y la dureza estimada por el modelo JMAK para la aleación P5 durante el envejecimiento artificial a 195 °C.

4.5 Evaluación del grado de correlación entre los valores de dureza experimentales y los estimados mediante el modelado matemático.

Con el propósito de evaluar la correspondencia entre los valores de dureza obtenidos experimentalmente y los valores estimados mediante el modelo JMAK, se realizó un análisis estadístico para las aleaciones P4 y P5 a las temperaturas de envejecimiento de 150 °C, 165 °C, 180 °C y 195 °C. La evaluación consideró el análisis de la relación lineal entre ambas variables y su significancia estadística mediante el análisis de varianza (ANOVA), así como el cálculo de los coeficientes de correlación de Pearson y Spearman.

Estos análisis permitieron valorar la relación entre la respuesta experimental y la estimada por el modelo desde diferentes perspectivas estadísticas, considerando tanto la intensidad y la dirección de la asociación lineal como la tendencia de variación conjunta de los datos. El coeficiente de Pearson se empleó para cuantificar el grado de asociación lineal entre los valores experimentales y los estimados, mientras que el coeficiente de Spearman, al ser un coeficiente no paramétrico basado en rangos, permitió evaluar la existencia de una relación monotónica sin depender del supuesto de normalidad de los datos [34]. La utilización conjunta de ambos coeficientes permitió evaluar la correspondencia entre los resultados experimentales y los estimados mediante el modelo JMAK desde perspectivas complementarias, considerando tanto la asociación lineal como la tendencia conjunta de los datos. Por ello, el cálculo de ambos coeficientes se consideró complementario y no como una aplicación indistinta de dos pruebas equivalentes.

Como representación de los resultados obtenidos, en la *Fig. 4.33* se presentan las líneas ajustadas correspondientes a las aleaciones P4 y P5 a 165 °C. Asimismo, en las *Tablas 4.2* y *4.3* se muestran los respectivos análisis de varianza de la regresión, mediante los cuales se evaluó la significancia estadística de la relación lineal entre ambas variables.

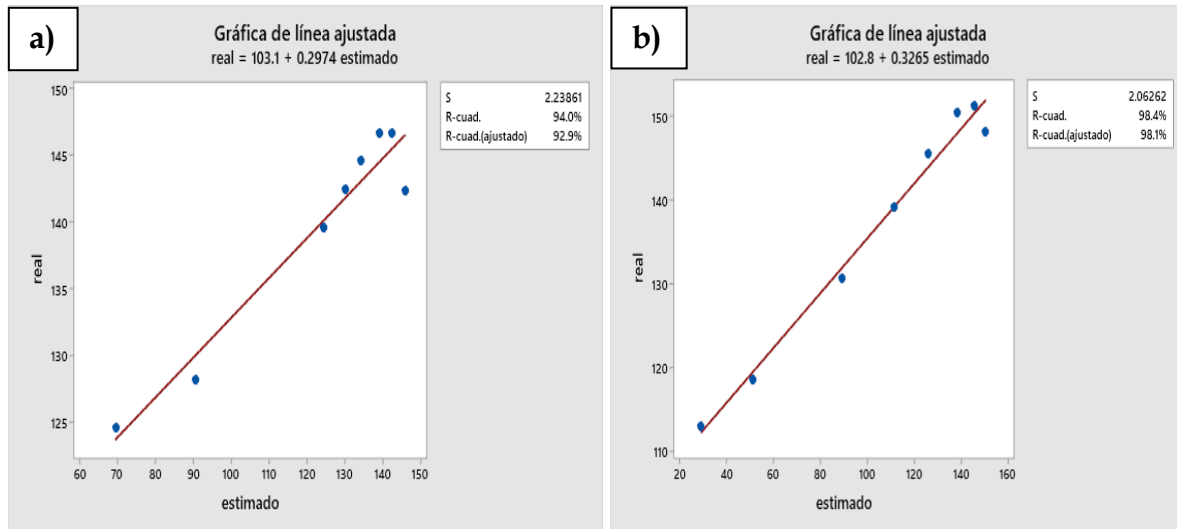


Figura 4.33 Gráficas de línea ajustada entre los valores de dureza experimental y los estimados por el modelo a 165 °C para aleación a) P4 y b) P5.

Tabla 4.2 Análisis de varianza de la regresión lineal entre los valores de dureza experimental y estimados para la aleación P4 a 165 °C

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	1	467.330	467.330	93.25	0.000
Error	6	30.068	5.011		
Total	7	497.399			

Tabla 4.3 Análisis de varianza de la regresión lineal entre los valores de dureza experimental y estimados para la aleación P5 a 165 °C.

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	1	1526.93	1526.93	358.91	0.000
Error	6	25.53	4.25		
Total	7	1552.46			

La relación entre los valores de dureza experimental y los estimados mediante el modelo mostró un comportamiento lineal positivo para ambas aleaciones en las cuatro temperaturas de envejecimiento. Para la aleación P4, el coeficiente de determinación ajustado (R_{aj}^2) fue de 92.8 %, 92.9 %, 89.4 % y 68.5 % a 150 °C, 165 °C, 180 °C y 195 °C, respectivamente. En P5, los valores correspondientes fueron de 91.4 %, 98.1 %, 89.5 % y 92.6 %.

La principal diferencia entre ambas aleaciones se observó a 195 °C. Mientras que P5 mantuvo un R_{aj}^2 de 92.6 %, P4 presentó una disminución hasta 68.5 %, lo que evidencia una mayor dispersión de los valores experimentales respecto de la tendencia estimada por el modelo para esta última condición. Por otra parte, a 165 °C ambas aleaciones presentaron un ajuste elevado, con de 92.9 % para P4 y 98.1 % para P5. Para esta condición, el análisis de varianza de la regresión mostró una relación estadísticamente significativa entre las durezas experimental y estimada, con $F = 93.25$ y $P < 0.001$ para P4, y $F = 358.91$ y $P < 0.001$ para P5.

En conjunto, los resultados indican que existe una relación lineal estadísticamente significativa entre los valores experimentales y estimados en las condiciones estudiadas. Sin embargo, el grado de ajuste varía con la temperatura y la composición de la aleación, observándose una mayor estabilidad para P5 y una disminución más marcada para P4 a 195 °C.

De manera complementaria, se determinó el coeficiente de correlación de Pearson con el propósito de cuantificar la intensidad y dirección de la relación lineal entre los valores de dureza experimental y estimados. En la [Fig. 4.34](#) se presentan, de manera representativa, los resultados correspondientes a las aleaciones P4 y P5 a 165 °C. Los valores del coeficiente de correlación obtenidos para las cuatro temperaturas de envejecimiento, junto con sus respectivos intervalos de confianza al 95 %, se presentan en las [Tablas 4.44](#) y [4.45](#).

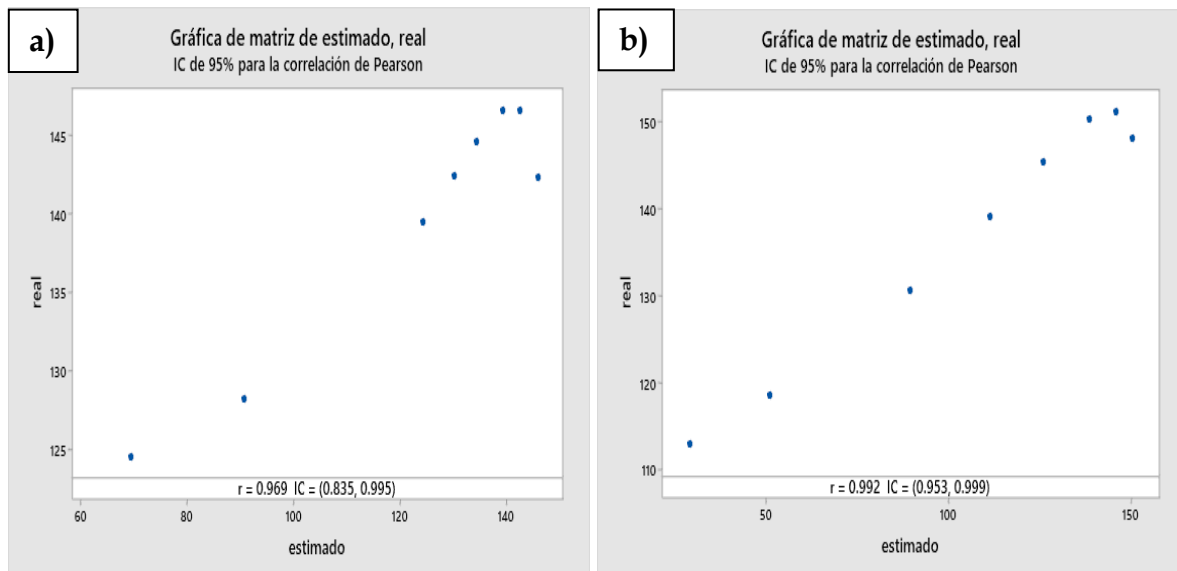


Figura 4.34 Correlación de Pearson entre los valores de dureza experimental y estimados para la a) aleación P4 y b) aleación P5.

Tabla 4.4 Coeficientes de correlación de Pearson e intervalos de confianza al 95 % entre los valores de dureza experimental y estimados para la aleación P4.

Temperatura (°C)	r	IC 95%
150	0.969	0.831-0.994
165	0.969	0.835-0.995
180	0.954	0.759-0.992
195	0.854	0.376-0.973

Tabla 4.5 Coeficientes de correlación de Pearson e intervalos de confianza al 95 % entre los valores de dureza experimental y estimados para la aleación P5.

Temperatura (°C)	r	IC 95%
150	0.962	0.800-0.993
165	0.992	0.953-0.999
180	0.954	0.760-0.992
195	0.968	0.828-0.994

El análisis de correlación de Pearson mostró asociaciones positivas elevadas entre las durezas experimentales y estimadas para ambas aleaciones. En P4, los valores de r fueron de 0.969, 0.969, 0.954 y 0.854 para 150 °C, 165 °C, 180 °C y 195 °C, respectivamente. En P5, los coeficientes fueron de 0.962, 0.992, 0.954 y 0.968 para las mismas temperaturas.

Para P4 se observa una disminución del coeficiente de Pearson al incrementar la temperatura, particularmente a 195 °C, donde se obtuvo el menor valor (). En contraste, P5 mantuvo valores elevados en todo el intervalo estudiado, con un máximo de 0.992 a 165 °C. Los intervalos de confianza muestran que, aunque existe una asociación positiva elevada, la incertidumbre de la estimación aumenta en algunas condiciones, particularmente en P4 a 195 °C.

En conjunto, los resultados de Pearson son consistentes con el comportamiento observado en la regresión lineal, ya que P5 presentó una asociación más estable entre las durezas experimental y estimada, mientras que P4 mostró una disminución de la correspondencia a 195 °C. Estos resultados indican que el modelo reproduce adecuadamente la tendencia lineal de la respuesta experimental, aunque la

magnitud del coeficiente de correlación no debe interpretarse por sí sola como una medida de exactitud de los valores estimados [34]. Finalmente, se determinó el coeficiente de correlación de Spearman como medida complementaria para evaluar la relación entre los valores de dureza experimental y estimados a partir del orden de las observaciones. En la Fig. 4.35 se presentan, de manera representativa, los resultados obtenidos para las aleaciones P4 y P5 a 165 °C, mientras que las Tablas 4.6 y 4.7 contiene los coeficientes de correlación y sus respectivos intervalos de confianza al 95 % para las cuatro temperaturas de envejecimiento evaluadas.

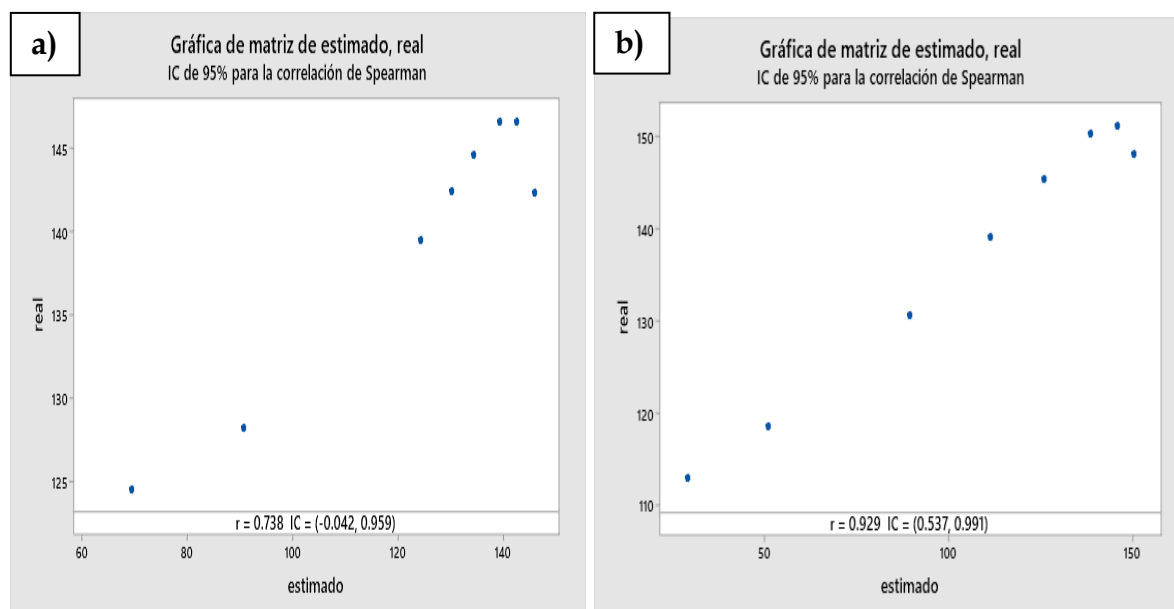


Figura 4.35 Correlación de Pearson entre los valores de dureza experimental y estimados para la aleación a) P4 y b) P5.

Tabla 4.6 Coeficientes de correlación de Spearman e intervalos de confianza al 95 % entre los valores de dureza experimental y estimados para la aleación P4.

Temperatura (°C)	ρ	IC 95%
150	0.976	0.816-0.997
165	0.738	-0.042-0.959
180	0.976	0.816-0.997
195	0.762	0.005-0.964

Tabla 4.7 Coeficientes de correlación de Spearman e intervalos de confianza al 95 % entre los valores de dureza experimental y estimados para la aleación P5.

Temperatura (°C)	ρ	IC 95%
150	0.929	0.537-0.991
165	0.929	0.537-0.991
180	0.929	0.537-0.991
195	0.857	0.252-0.980

El coeficiente de correlación de Spearman mostró una asociación positiva entre los valores experimentales y estimados para ambas aleaciones; sin embargo, se observaron diferencias respecto a los valores obtenidos mediante Pearson. Para P4, los valores de ρ fueron de 0.976, 0.738, 0.976 y 0.762 a 150 °C, 165 °C, 180 °C y 195 °C, respectivamente. La disminución más importante se presentó a 165 °C, donde el coeficiente fue de 0.738 y el intervalo de confianza al 95 % fue de -0.042 a 0.959, lo que indica una elevada incertidumbre en la estimación asociada con el número reducido de observaciones [34].

Para P5, los coeficientes fueron de 0.929 a 150 °C, 165 °C y 180 °C, y de 0.857 a 195 °C. A diferencia de P4, P5 presentó una variación más reducida del coeficiente de Spearman entre las temperaturas evaluadas. La diferencia entre Pearson y Spearman resulta particularmente evidente para P4 a 165 °C, donde Pearson presentó un valor de 0.969, mientras que Spearman fue de 0.738. Esto indica que, aunque los datos presentan una asociación lineal elevada, el orden relativo de las observaciones no mantiene el mismo nivel de correspondencia. En P5, la menor diferencia entre ambos coeficientes refleja una relación más consistente entre los valores experimentales y estimados.

4.6 Caracterización microestructural.

Se analizó la microestructura de las aleaciones P4 y P5 después de los tratamientos de precipitación para correlacionar sus cambios microestructurales con los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos. La evolución observada refleja la influencia de la composición química y de la temperatura sobre el proceso de precipitación.

Para ambas aleaciones se seleccionaron micrografías correspondientes a la condición de máxima dureza (pico de envejecimiento) y a la condición que presentó el menor valor de dureza dentro de las curvas obtenidas para cada temperatura de envejecimiento. De acuerdo con los diagramas termodinámicos obtenidos previamente, las principales fases susceptibles de precipitar en este intervalo de temperaturas son $\text{Al}_{15}\text{Si}_2$ y la fase Q (AlCuMgSi), además de una menor fracción volumétrica de fases Al_2Cu , $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ y V (AlSiZn_5).

La *Fig. 4.36* presenta las micrografías obtenidas por microscopia óptica (MO) de la aleación P4 en la condición inicial de solución sólida sobresaturada, inmediatamente después del temple. En la matriz de aluminio se observan partículas de segunda fase distribuidas de forma heterogénea. Las de mayor tamaño con morfología irregular (esferoidal o elipsoidal) se ubican en regiones interdendríticas o límites de grano. Estos precipitados corresponden a fases intermetálicas de solidificación o remanentes de una solubilización incompleta [8]. Su distribución indica que dichas regiones, enriquecidas en elementos de aleación, actúan como sitios preferenciales para la nucleación heterogénea durante los procesos de precipitación [3,9].

La *Fig. 4.37* muestra que, después el envejecimiento artificial a 150 °C para diferentes tiempos, ambas aleaciones muestran zonas claras o libres de precipitados alrededor de algunas partículas de segunda fase. Este comportamiento se atribuye al crecimiento de dichas partículas mediante el consumo del soluto disponible en su entorno inmediato. Como consecuencia, la matriz se empobrece localmente en elementos de aleación, lo que inhibe la nucleación de nuevos precipitados en las regiones circundantes.

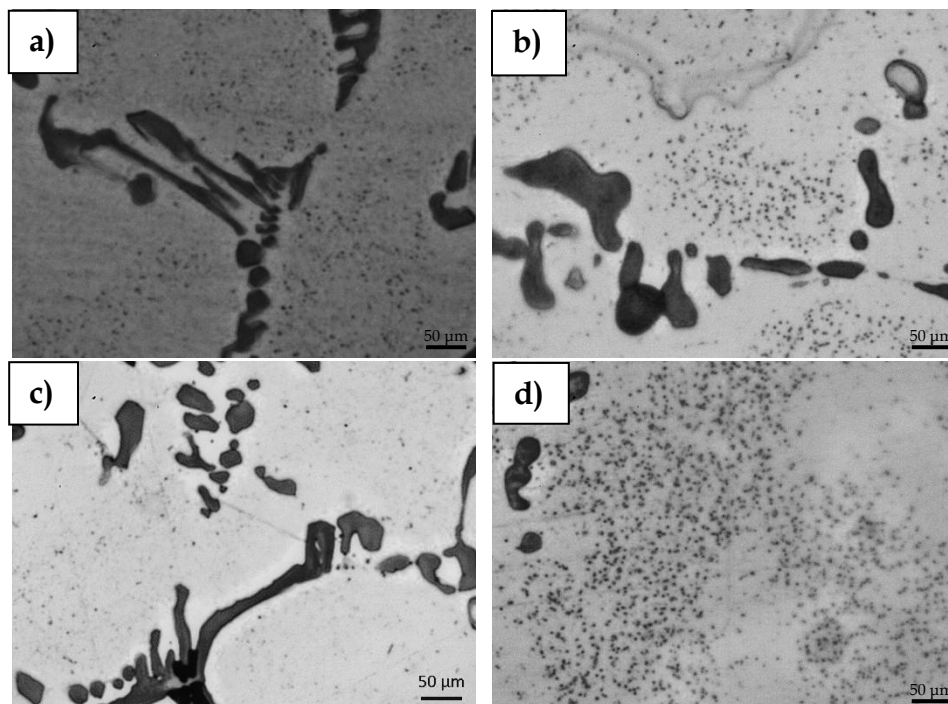


Figura 4.36. Micrografías obtenidas mediante MO a 1000x de las aleaciones a) P4 en condición de temple, b) P4 en condición de solubilización prolongada durante 165 h, c) P5 en condición de temple d) P5 en condición de solubilización prolongada durante 165 h.

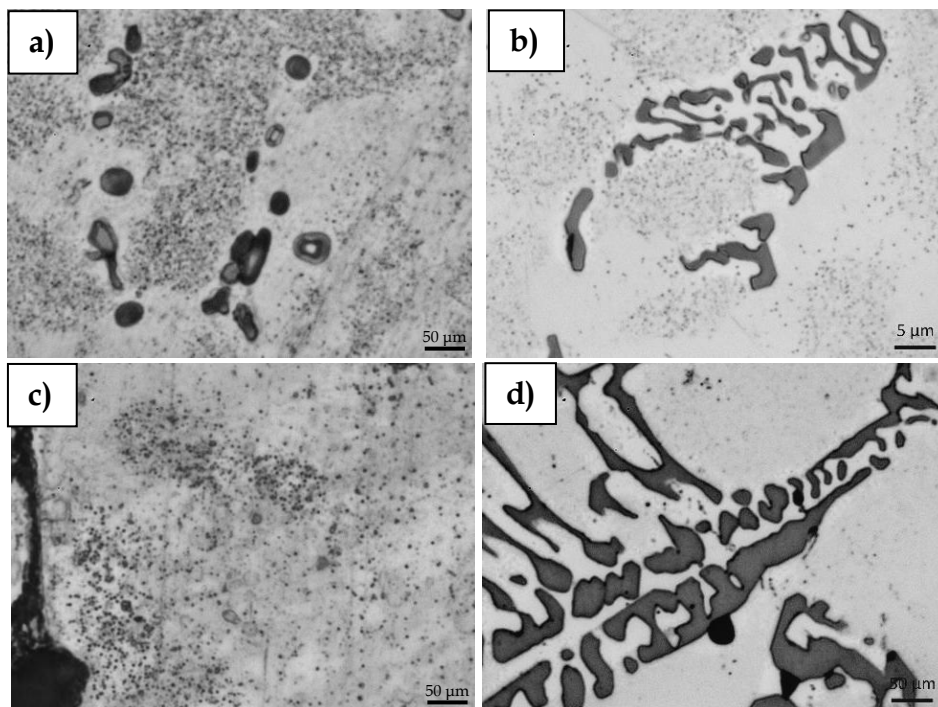


Figura 4.37. Micrografías obtenidas mediante MO a 1000x de las aleaciones P4 y P5 a 150 °C, correspondientes a las condiciones de mínima y máxima dureza para cada aleación: a) P4 a 4.0 h, b) P4 a 48.0 h, c) P5 a 2.0 h y d) P5 a 5.0 h.

En las micrografías correspondientes al envejecimiento a 165 °C (*Fig. 4.38*) se identifica una matriz de aluminio que contiene partículas de segunda fase con morfologías complejas y bien definidas. Resaltan los precipitados irregulares con morfología de “escritura china” o “esqueleto de pescado”, asociados a fases α (Fe, Mn) Si formadas durante la solidificación. Estas estructuras son características en aleaciones de aluminio fundido que contienen Fe y Si, particularmente al ser modificadas con Mn [48].

En la *Fig. 4.39* se muestran micrografías para ambas aleaciones envejecidas a 180 °C durante diferentes tiempos. Se observan regiones de contraste asociadas a partículas de segunda fase o la presencia de precipitados de menor tamaño y distribución intergranular. Estos precipitados pueden ser fases metaestables endurecedoras, como θ (Al_2Cu), β (Mg_2Si), η (MgZn_2) o fases complejas tipo S (Al_2CuMg), cuya nucleación y crecimiento ocurren durante el envejecimiento según lo reportado en la literatura [40].

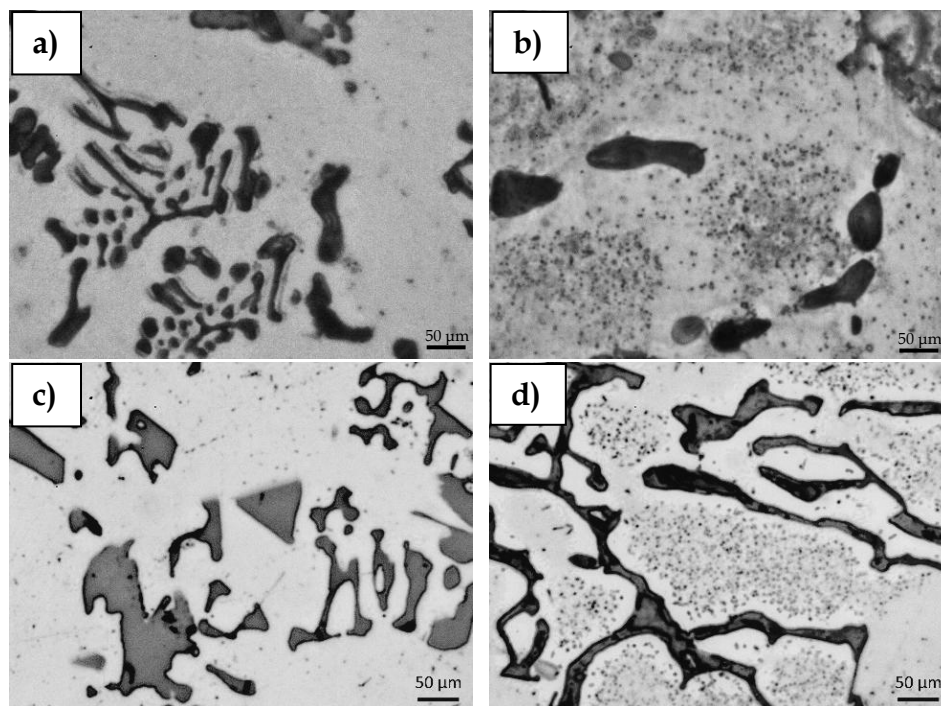


Figura 4.38. Micrografías obtenidas mediante MO a 1000x de las aleaciones P4 y P5 a 165 °C, correspondientes a las condiciones de mínima y máxima dureza para cada aleación:
a) P4 a 0.5 h, b) P4 a 1.0 h, c) P5 a 0.33 h y d) P5 a 0.66 h.

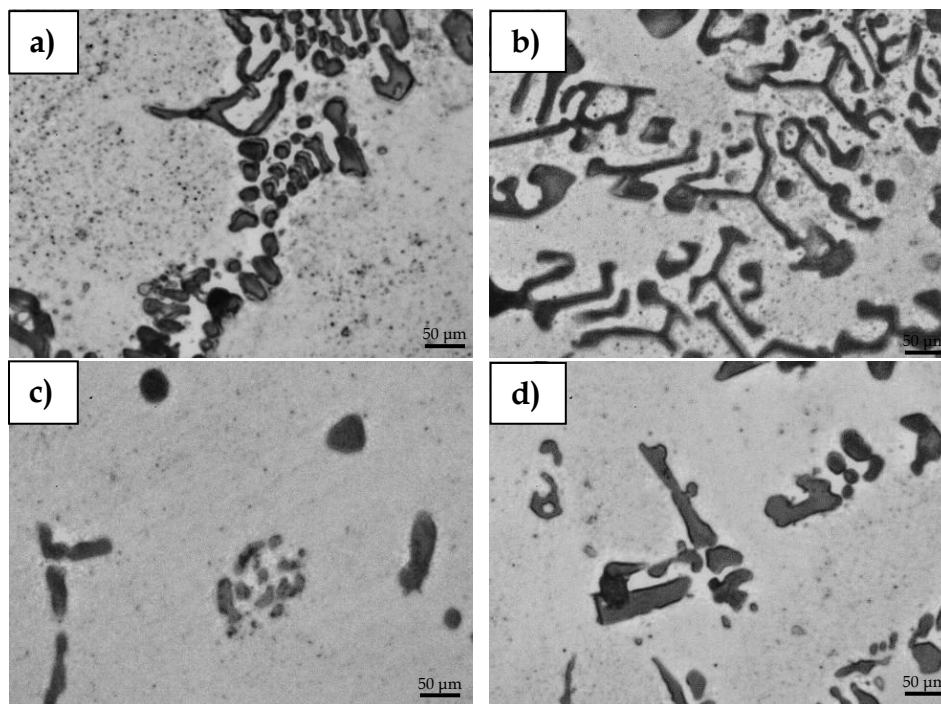


Figura 4.39. Micrografías obtenidas mediante MO a 1000x de las aleaciones P4 y P5 a 180 °C, correspondientes a las condiciones de mínima y máxima dureza para cada aleación:
a) P4 a 0.33 h, b) P4 a 2.75 h, c) P5 a 0.58 h y d) P5 a 3.5 h.

Las fases intermetálicas ricas en hierro con morfología tipo “escritura china” o “esqueleto de pescado” son menos perjudiciales que las morfologías aciculares, ya que generan menores concentraciones de esfuerzo y disminuyen la susceptibilidad a la formación de grietas [49]. Aunque pueden actuar como sitios de iniciación de daño debido a su fragilidad, en concentraciones moderadas su presencia suele asociarse con un comportamiento mecánico más favorable [50].

Después del envejecimiento a 195 °C, las micrografías de ambas aleaciones (Fig. 4.40) muestran una redistribución de precipitados, en la que las partículas grandes crecen a expensas de las pequeñas, las cuales se disuelven progresivamente. Este proceso genera zonas empobrecidas en soluto alrededor de los precipitados remanentes, lo que limita la nucleación de nuevas partículas y reduce la efectividad del endurecimiento [51]. En términos mecánicos, este estado de sobre-envejecimiento provoca una disminución progresiva de la resistencia y dureza del material [52].

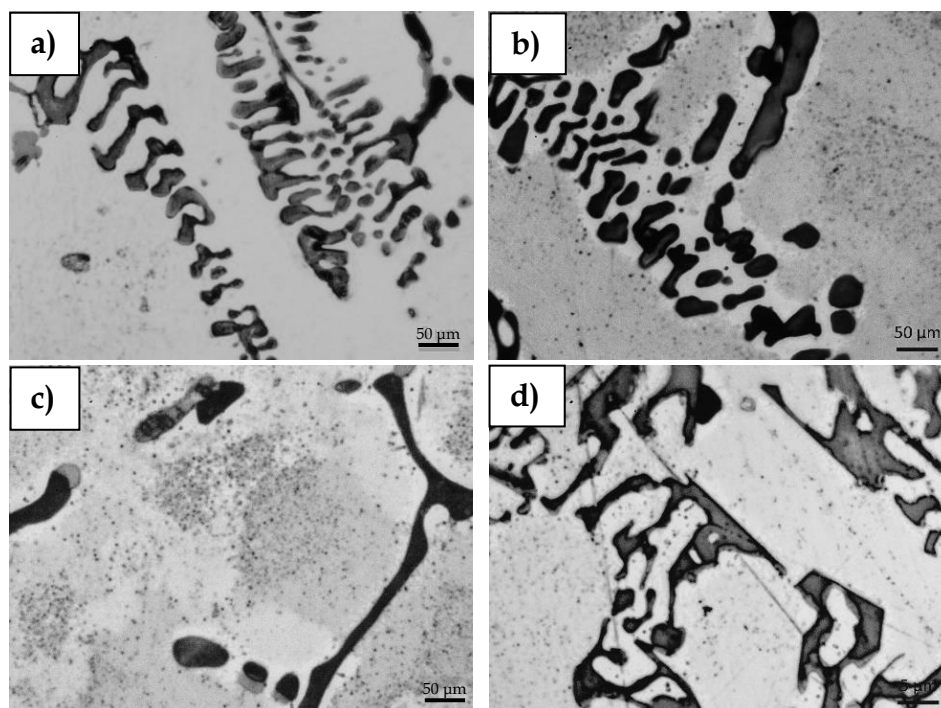


Figura 4.40. Micrografías obtenidas mediante MO a 1000x de las aleaciones P4 y P5 a 195 °C, correspondientes a las condiciones de máxima y mínima dureza para cada aleación:
a) P4 a 0.16 h, b) P4 a 1.5 h, c) P5 a 1.0 h y d) P5 a 0.41 h.

En contraste, para tiempos de envejecimiento cortos y temperaturas relativamente bajas, la difusión atómica es limitada, lo que favorece una elevada tasa de nucleación de precipitados finos y coherentes, al tiempo que restringe su crecimiento. La microestructura resultante presenta una elevada densidad de partículas nanométricas distribuidas uniformemente, las cuales bloquean eficientemente el movimiento de las dislocaciones [52]. Este estado es representativo del endurecimiento por precipitación efectivo y corresponde al pico de envejecimiento de la aleación.

Con el propósito de complementar la caracterización realizada por microscopía óptica, se seleccionaron muestras de ambas aleaciones en las condiciones de máxima y mínima dureza a 165 °C y 180 °C. Estas temperaturas se eligieron por representar condiciones intermedias de envejecimiento con diferencias claramente definidas en el comportamiento mecánico. Las muestras seleccionadas se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) para evaluar detalladamente la morfología, distribución y composición química local de las partículas de segunda fase. Adicionalmente, se realizaron análisis semicuantitativos mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) en regiones

representativas de cada muestra, con el propósito de identificar variaciones locales en la concentración de elementos de aleación asociados a posibles precipitados e intermetálicos formados durante el envejecimiento.

En la [Fig. 4.40](#) se muestra las micrografías obtenidas mediante MEB para la aleación P4 envejecida a 165 °C y 180 °C respectivamente, bajo la condición correspondiente del mayor valor de dureza registrado. En estas imágenes se observa la presencia de partículas de segunda fase distribuidas heterogéneamente dentro de la matriz de Al. En ambas condiciones se presentaron partículas con morfologías irregulares tipo “escritura china” que como ya se mencionó anteriormente son características particulares de intermetálicos complejos [\[43,44\]](#). Adicionalmente, el incremento de la temperatura de envejecimiento de 165 °C a 180 °C favorece una mayor velocidad de difusión atómica y una evolución microestructural más acelerada, promoviendo el crecimiento y la redistribución de las partículas presentes en la matriz [\[2\]](#).

Posteriormente con el propósito de analizar la composición química local de estas partículas, se realizaron análisis EDS en regiones representativas de la microestructura que se presentan en la [Fig. 4.42](#), continuamente en las [Tablas 4.8](#) y [4.9](#) se muestran los resultados de la composición química semicuantitativa correspondiente a cada análisis.

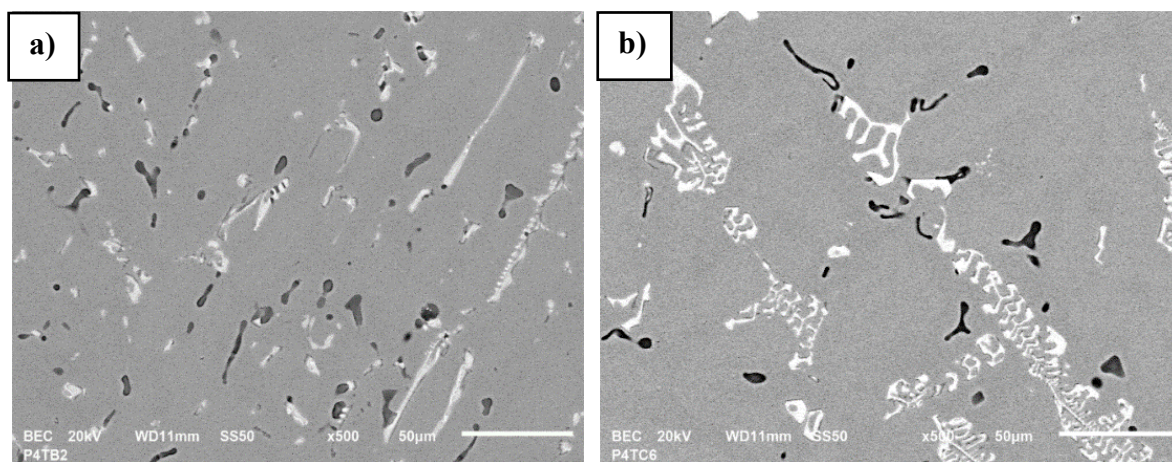


Figura 4.41. Micrografías obtenidas mediante MEB a 500x de la aleación P4 a) a 165°C durante 1.0 h y b) a 180°C durante 2.75 h, en la condición de máxima dureza.

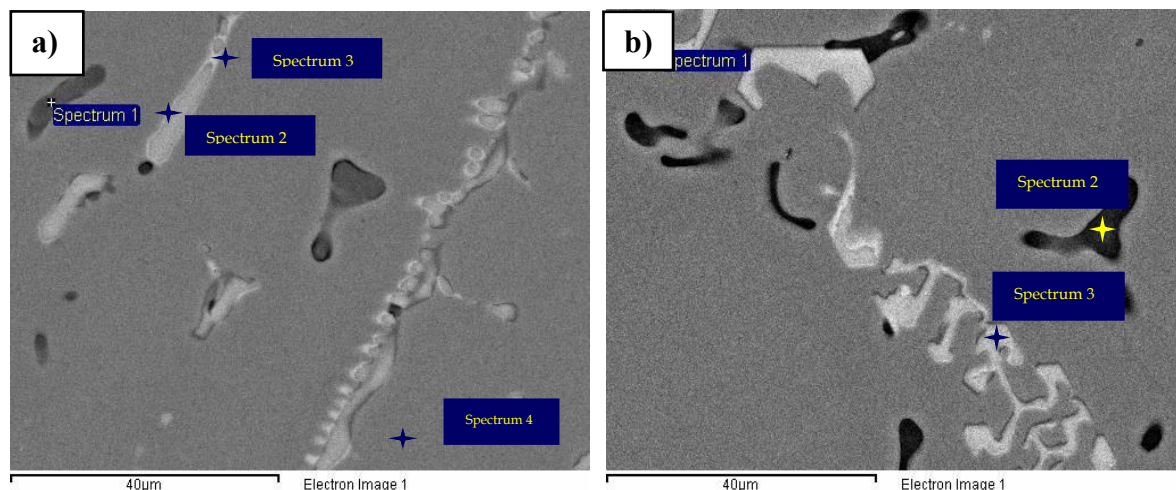


Figura 4.42. Micrografías obtenidas mediante MEB con el análisis químico puntual seleccionado mediante EDS en la aleación P4: a) a 165°C durante 1.0 h, b) a 180°C durante 2.75 h.

Tabla 4.8. Composición química semicuantitativa de algunas zonas de la aleación P4 obtenida mediante EDS en la condición de 165 °C durante 1.0 h.

Espectro	Composición química (% Peso)								
	O	Al	Si	K	Zn	Fe	Cu	Mg	Mn
EDS - 1	34.74	43.48	20.29	0.41	1.07	-	-	-	-
EDS - 2	-	63.72	10.41	18.57	-	5.27	2.04	-	-
EDS - 3	-	88.21	3.48	-	2.02	0.87	1.67	0.36	3.39
EDS - 4	-	88.46	3.64	-	2.44	-	2.24	0.3	2.91

Tabla 4.9. Composición química semicuantitativa de algunas zonas de la aleación P4 obtenida mediante EDS en la condición de 180 °C durante 2.75 h.

Espectro	Composición química (% Peso)						
	O	Al	Si	Fe	Cu	Mg	Mn
EDS -1	-	69.3	8.59	4.43	1.66	0.14	15.87
EDS - 2	-	58.54	11.12	6.68	1.77	0.41	21.48
EDS -3	38.48	14.7	34.46	-	-	12.37	-

Los análisis EDS realizados en partículas seleccionadas evidenciaron variaciones locales en la composición química, con un enriquecimiento principal en Al y Si junto a contenidos variables de Fe, Mn, Cu, Mg y Zn. La presencia simultánea de estos elementos sugiere la existencia de partículas intermetálicas complejas y de heterogeneidades químicas derivadas tanto de la solidificación como del envejecimiento artificial [53].

Las observaciones experimentales concuerdan con las predicciones termodinámicas de Thermo-Calc para la aleación P4, que anticipan la presencia de fases como $\text{Al}_{15}\text{Si}_2$, $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$, Al_2Cu y la fase Q (AlCuMgSi) dentro del intervalo de temperaturas estudiado. Aunque el análisis EDS no proporciona una identificación cristalográfica definitiva, la composición química local resulta compatible con la presencia de partículas complejas enriquecidas en Si, Fe, Cu, Mg y Zn.

Adicionalmente, el incremento de temperatura de envejecimiento de 165 °C a 180 °C favorece una mayor velocidad de difusión atómica y una evolución microestructural más acelerada, promoviendo el crecimiento y redistribución de las partículas presentes en la microestructura.

La Fig. 4.43 muestra las micrografías de MEB de la aleación P5 en la condición de máxima dureza a 165 °C y 180 °C, en las cuales se observa la presencia de partículas de segunda fase distribuidas heterogéneamente dentro de la matriz de Al. De igual manera que con la aleación P4, se observaron partículas con morfologías irregulares y ramificadas tipo “escritura china” [44].

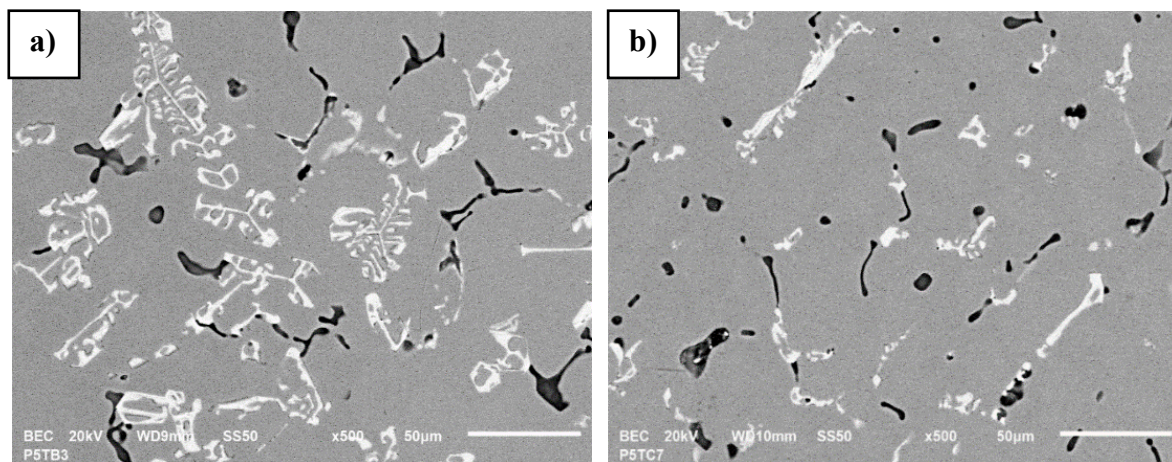


Figura 4.43. Micrografías obtenidas mediante MEB a 500x de la aleación P5 a) a 165 °C durante 1.5 h y b) a 180 °C durante 3.5 h en condición de máxima dureza.

Los análisis EDS realizados sobre partículas seleccionadas en la aleación P5 (Fig. 4.44) evidenciaron composiciones químicas dominadas principalmente por Al y Si, acompañadas por cantidades variables de Zn, Mg, Fe, Cu y Mn. En la condición de envejecido a 165 °C durante 1.5 h (Tabla 4.10), los espectros EDS - 1 y EDS - 3 presentaron concentraciones apreciables de Zn, Mg y Mn, lo cual sugiere la existencia de regiones localmente enriquecidas asociadas a procesos de precipitación

y a partículas complejas formadas durante el envejecimiento artificial. Asimismo, en algunas partículas se detectaron contenidos importantes de Fe y Mn, compatibles con intermetálicos estables ricos en Fe-Mn-Si [18].

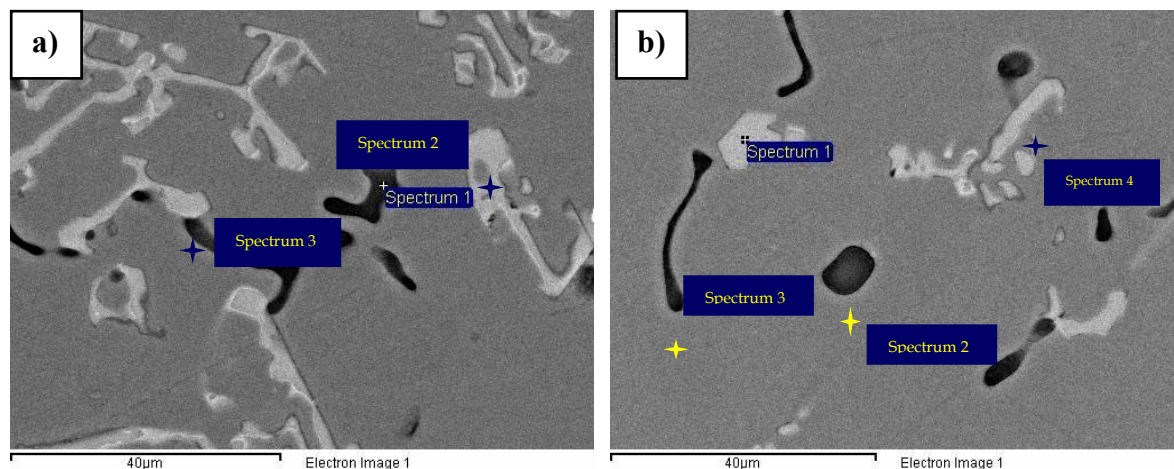


Figura 4.44. Micrografías obtenidas mediante MEB con análisis químico puntual seleccionado mediante EDS en la aleación P5: a) a 165 °C durante 1.5 h, b) a 180 °C durante 3.5 h.

Tabla 4.10. Composición química semicuantitativa de algunas zonas de la aleación P5 obtenida mediante EDS en la condición de 165 °C durante 1.5 h.

Espectro	Composición química (% Peso)							
	O	Al	Si	Zn	Fe	Cu	Mg	Mn
EDS -1	-	62.04	10.49	1.71	5.6	1.51	-	18.64
EDS - 2	30.88	34.49	27.82	2.01	-	-	4.8	-
EDS -3	-	88.67	1.77	5.47	-	1.57	0.31	2.21

Tabla 4.11. Composición química semicuantitativa de algunas zonas de la aleación P5 obtenida mediante EDS en la condición de 180 °C durante 3.5 h.

Espectro	Composición química (% Peso)							
	O	Al	Si	Zn	Fe	Cu	Mg	Mn
EDS - 1	-	59.88	11.62	2.62	1.23	1.2	18.91	4.54
EDS - 2	-	60.27	11.24	1.53	6.29	0.95	-	19.71
EDS - 3	34.37	17.46	31.5	0.93	-	-	15.73	-
EDS - 4	19.56	45.34	19.73	2.19	-	-	13.18	-

Para la condición de envejecimiento a 180 °C durante 3.5 h (*Tabla 4.11*) se observaron composiciones similares, aunque con una distribución más marcada de Mg y Si en algunas partículas analizadas. En particular, los espectros EDS-3 y EDS-4

presentaron contenidos elevados de O, Si y Mg, lo cual podría estar relacionado con oxidación superficial localizada o con regiones enriquecidas en compuestos ricos en Mg-Si [54]. Por otro lado, los espectros EDS-1 y EDS-2 mostraron concentraciones importantes de Fe y Mn acompañadas por Si, comportamiento consistente con partículas intermetálicas complejas de elevada estabilidad térmica.

Las observaciones experimentales presentan concordancia con las predicciones termodinámicas obtenidas mediante Thermo-Calc para la aleación P5, donde se anticipa la presencia de fases como Q(AlCuMgSi), Al₁₅Si₂, Al₉Fe₂Si₂, Al₂Cu y la fase V(AlSiZn)₅. En particular, el mayor contenido de Zn presente en la aleación P5 favorece la estabilidad de las fases enriquecidas en este elemento.

En comparación con la aleación P4, la aleación P5 presentó una mayor participación local de Zn y Mg en las regiones analizadas mediante EDS. Este comportamiento podría contribuir al incremento en la respuesta al endurecimiento debido a la contribución del Zn y Mg al endurecimiento por solución sólida y a su participación en la formación de precipitados secundarios durante el envejecimiento artificial.

Una vez analizadas las condiciones de máxima dureza, se caracterizaron las muestras correspondientes a la condición de mínima dureza envejecidas a 165 °C y 180 °C, con el propósito de evaluar los cambios microestructurales asociados al sobre-envejecimiento y la estabilidad de las fases presentes.

En la *Fig. 4.45* se presentan las micrografías de la aleación P4, en ambas condiciones (165 °C y 180 °C) persiste la matriz de aluminio con partículas de segunda fase distribuidas heterogéneamente. Estas partículas presentan morfologías irregulares y ramificadas, típicas de intermetálicos de solidificación retenidos durante el tratamiento térmico.

Los análisis EDS de la muestra envejecida a 165 °C durante 0.5 h, *Fig. 4.45 a)* y *Tabla 4.12*, revelaron dos comportamientos diferenciados. El espectro EDS-2 detectó una región enriquecida en Al, Si y Mn con un bajo contenido de Fe, sugerente de fases del sistema Al-Mn-Si. Por otra parte, el espectro EDS-3 presentó ~20 % en peso de Mn, junto con Si, Fe y trazas de Cu, composición consistente con intermetálicos estables del tipo α -Al (Fe,Mn)Si. Estas fases han sido ampliamente reportadas en aleaciones con Fe, Mn y Si, y destacan por su alta estabilidad térmica debido a su baja solubilidad en la matriz de aluminio [50,55].

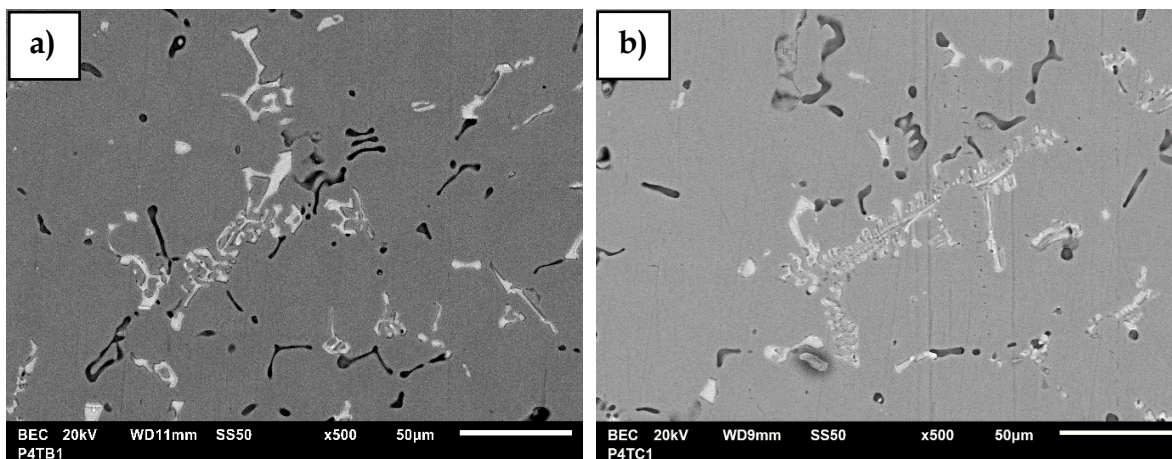


Figura 4.45. Micrografías obtenidas mediante electrones MEB a 500x de la aleación P4 a) a 165°C durante 0.5 h y b) a 180°C durante 0.33 h, en la condición de mínima dureza.

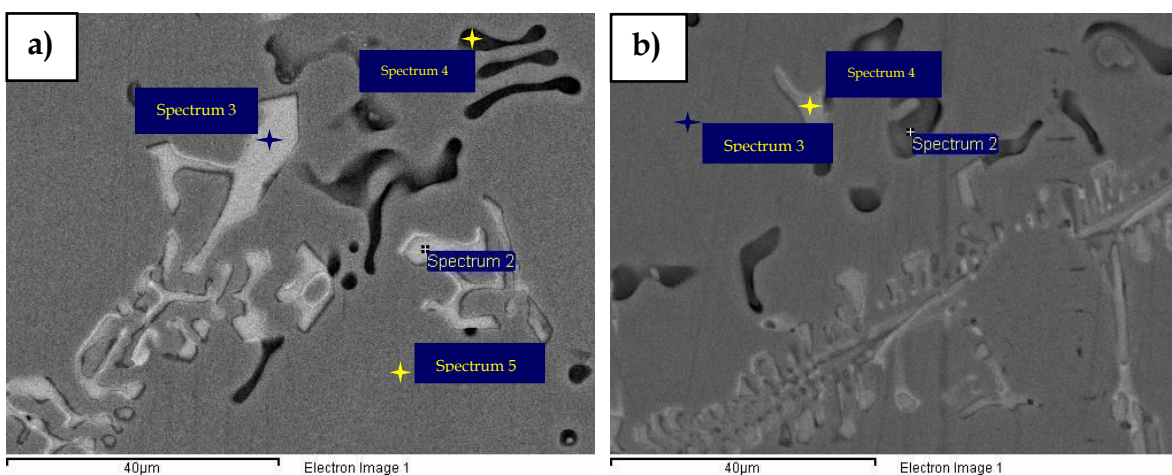


Figura 4.46. Micrografías obtenidas mediante MEB con análisis químico puntual seleccionado mediante EDS en la aleación P4: a) a 165 °C durante 0.5 h, b) a 180 °C durante 0.33 h.

Tabla 4.12. Composición química semicuantitativa de algunas zonas de la aleación P4 obtenida mediante EDS en la condición de 165 °C durante 0.5 h.

Espectro	Composición química (% Peso)						
	Al	Si	Zn	Fe	Cu	Mg	Mn
EDS - 2	83.51	3.64	-	-	-	0.27	7.54
EDS - 3	64.59	8.69	-	5.16	1.26	-	20.31
EDS - 4	94.43	1.16	2.3	-	1.59	0.52	-
EDS - 5	93.78	1.18	1.92	-	1.83	0.55	-

Tabla 4.13. Composición química semicuantitativa de algunas zonas de la aleación P4 obtenida mediante EDS en la condición de 180 °C durante 0.33 h.

Espectro	Composición química (% Peso)							
	O	Al	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Zn
EDS - 2	33.6	44.94	20.08	-	-	0.15	-	1.23
EDS - 3	-	94.24	1.41	-	0.88	0.4	1.21	1.86
EDS - 4	-	61.68	11.29	4.18	-	-	22.85	-

La identificación de estas partículas concuerda con las predicciones termodinámicas obtenidas mediante Thermo-Calc, las cuales indican la estabilidad de fases enriquecidas en Fe, Mn y Si, particularmente $Al_{15}Si_2$ y $Al_9Fe_2Si_2$. Debido a su formación durante la solidificación, estas fases permanecen estables después de los tratamientos de solubilización y envejecimiento [56].

Los análisis EDS-4 y EDS-5 mostraron contenidos superiores al 88% en peso de Al, acompañados por pequeñas cantidades de Zn, Cu, Mg y Mn, lo que confirma que estas regiones corresponden principalmente a la matriz Al. Asimismo, no se observaron enriquecimientos significativos en Zn o Mg, lo que sugiere que los precipitados endurecedores asociados a estos elementos poseen dimensiones inferiores al límite de detección de la técnica.

Para la condición envejecida a 180 °C durante 0.33 h, *Fig. 4.46 b)* y *Tabla 4.13*, el análisis EDS-1 presentó una elevada concentración de oxígeno, atribuida a productos de oxidación superficial, por lo que esta región no se consideró representativa de una fase metálica. Por otro lado, el análisis EDS-2 mostró una composición característica de la matriz de Al; mientras que, el EDS-3 registró aproximadamente 23 % en peso de Mn, 11 % de Si y 4 % de Fe, composición consistente con partículas intermetálicas del sistema α -Al (Fe,Mn)Si.

La detección de estas partículas α -Al (Fe,Mn)Si. En ambas condiciones confirma su estabilidad microestructural. No obstante, debido a su tamaño relativamente grande y baja densidad numérica, su contribución al endurecimiento es limitada. El endurecimiento de las aleaciones Al-Zn-Mg-Cu se asocia principalmente con la formación de precipitados finos ricos en Zn y Mg, tales como zonas GP, η' y η ($MgZn_2$) [57,58], los cuales no pueden ser detectados mediante MEB debido a su reducido tamaño.

En conjunto, las condiciones de mínima dureza de la aleación P4 se caracterizan por una matriz Al relativamente sobresaturada y la presencia de partículas estables α -Al (Fe,Mn)Si. La ausencia de precipitados endurecedores detectables mediante EDS es consistente con los bajos valores de dureza registrados experimentalmente y con las predicciones termodinámicas obtenidas mediante Thermo-Calc.

La Fig.4.47 muestra las micrografías obtenidas mediante MEB para la aleación P5 envejecida a 165 °C durante 0.33 h y a 180 °C durante 0.58 h, condiciones correspondientes a los menores valores de dureza registrados. En ambas condiciones se observa una matriz continua de Al acompañada por partículas de segunda fase con morfologías irregulares y ramificadas, similares a las observadas en la aleación P4.

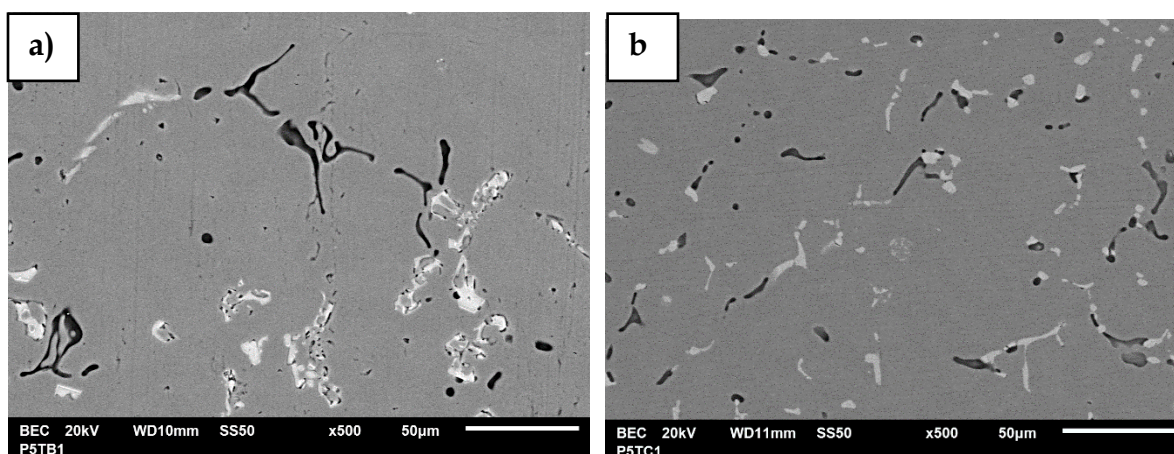


Figura 4.47. Micrografías obtenidas mediante MEB a 500x de la aleación P5 a) a 165 °C durante 0.33 h y b) a 180 °C durante 0.58 h en condición de mínima dureza.

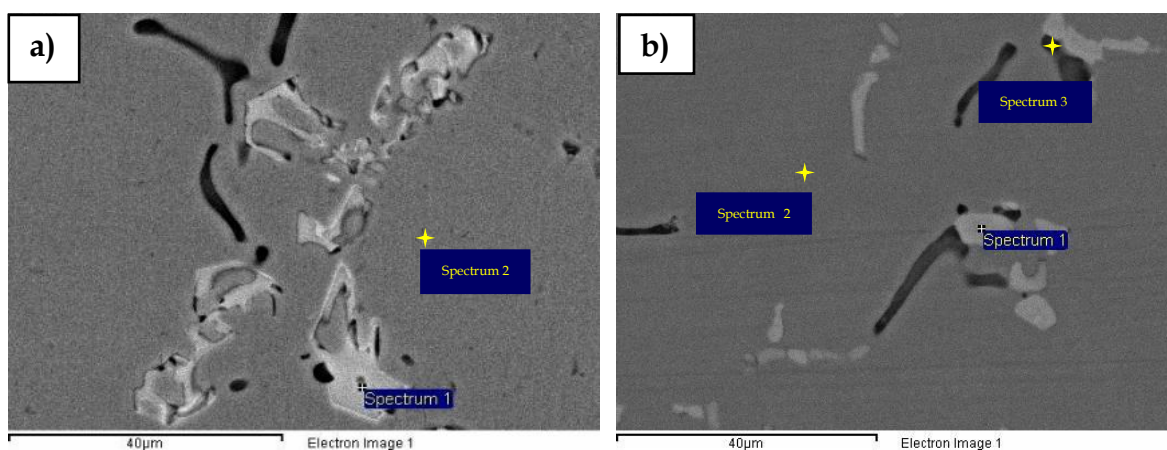


Figura 4.48. Micrografías obtenidas mediante MEB con análisis químico puntual seleccionado mediante EDS en la aleación P5 a) 165 °C durante 0.33 h, b) a 180 °C durante 0.58 h.

En los análisis EDS realizados a 165 °C durante 0.33 h, *Fig. 4.48 a)* y *Tabla 4.14* se identificaron partículas enriquecidas en Mn, Fe y Si, cuya composición es consistente con intermetálicos del sistema α -Al (Fe,Mn)Si. La presencia de estas fases concuerda con las predicciones termodinámicas obtenidas mediante Thermo-Calc y confirma su estabilidad después de los tratamientos térmicos. Asimismo, se identificaron regiones correspondientes a la matriz de Al con pequeñas cantidades de Zn, Cu, Mg y Mn en solución sólida. En una de las regiones analizadas se detectaron concentraciones elevadas de oxígeno y silicio, asociadas a productos de oxidación superficial, por lo que no fue posible atribuirla de manera concluyente a una fase metálica específica.

Tabla 4.14. Composición química semicuantitativa de algunas zonas de la aleación P5 obtenida mediante EDS en la condición de 165 °C durante 0.333 h.

Espectro	Composición química (% Peso)						
	Al	Si	Zn	Fe	Cu	Mg	Mn
EDS - 1	59.41	11.86	1.07	5.95	1.18	-	20.52
EDS - 2	91.46	1.19	4.23	-	1.51	0.46	1.15

Tabla 4.15. Composición química semicuantitativa de algunas zonas de la aleación P5 obtenida mediante EDS en la condición de 180 °C durante 0.58 h.

Espectro	Composición química (% Peso)							
	O	Al	Si	Zn	Fe	Cu	Mg	Mn
EDS - 1	-	58.17	11.09	1.67	7.06	1.29	-	20.71
EDS - 2	-	91.24	0.62	5.23	-	1.62	0.31	0.99
EDS - 3	28.89	20.62	27.48	-	-	1.69	19.76	-

Para la condición envejecida a 180 °C durante 0.58 h, *Fig. 4.48 b)* y *Tabla 4.15* se observó un comportamiento similar. Los análisis EDS confirmaron nuevamente la presencia de partículas α -Al (Fe,Mn)Si y regiones correspondientes a la matriz de Al. Además, se identificó una zona enriquecida en Mg y Si (EDS-3) cuya composición es compatible con la fase Mg_2Si , también predicha mediante Thermo-Calc. Debido a su elevada estabilidad, esta fase puede permanecer en la microestructura incluso después de los tratamientos de envejecimiento [3,9].

En conjunto, los resultados indican que la microestructura de la aleación P5 bajo condiciones de mínima dureza está constituida principalmente por una matriz de Al acompañada por intermetálicos estables ricos en Fe, Mn y Si, así como por partículas aisladas de Mg_2Si . La ausencia de precipitados endurecedores ricos en Zn y Mg detectables mediante EDS sugiere que éstos presentan dimensiones inferiores al

límite de resolución de la técnica o que permanecen en etapas tempranas de precipitación. Este comportamiento concuerda con los bajos valores de dureza registrados experimentalmente.

Con el objetivo de identificar las fases cristalinas presentes y evaluar los cambios asociados al tratamiento térmico de las aleaciones prototipo P4 y P5, se realizaron análisis mediante difracción de rayos X (DRX) en tres condiciones representativas del tratamiento térmico: condición de temple, solubilización prolongada durante 165 h y en condición de envejecimiento artificial a 180 °C correspondiente al tiempo de máxima dureza obtenido para cada aleación. La selección de estas condiciones permitió comparar el estado de la microestructura después de la solubilización y temple con dos estados representativos del proceso de envejecimiento, incluyendo una condición asociada con la misma respuesta de dureza.

La identificación preliminar de las fases se realizó mediante Match, considerando como referencia las fases predice anteriormente mediante Thermo-Calc y otras fases probablemente compatibles con la composición de las aleaciones. A partir de esta identificación se seleccionaron los archivos de estructura cristalina en formato CIF, los patrones experimentales para realizar el refinamiento de las fases consideradas. Durante el proceso de refinamiento se evaluaron diferentes estructuras cristalinas; sin embargo, no todas permitieron reproducir satisfactoriamente las reflexiones experimentales. Por ello, los resultados presentados corresponden a las fases para las cuales se obtuvo una correspondencia razonable entre el patrón experimental y el calculado. En consecuencia, la interpretación de los resultados de DRX se realizó de manera conjunta con las predicciones termodinámicas obtenidas mediante Thermo-Calc y la caracterización mediante MEB-EDS.

Para la condición de temple de ambas aleaciones, presentadas en las *Figs. 4.49 y 4.50*, el refinamiento permitió reproducir principalmente las reflexiones correspondientes a la matriz de aluminio, lo que se evidencia por la coincidencia de las posiciones de los principales picos máximos de difracción entre el patrón experimental y el calculado. Para P4, el refinamiento realizado mediante MAUD presentó la mayor correspondencia con la estructura cristalina del Al, aunque se observaron reflexiones adicionales de menor intensidad que no pudieron ser asignadas de manera exacta.

En P5, además de la matriz de Al, la incorporación de una fase asociada al sistema Fe-Mn permitió mejorar parcialmente el ajuste del difractograma. La presencia de

estas fases secundarias es congruente con los resultados de Thermo-Calc y de MEB-EDS, donde se identificaron regiones enriquecidas en Fe, Mn y Si.

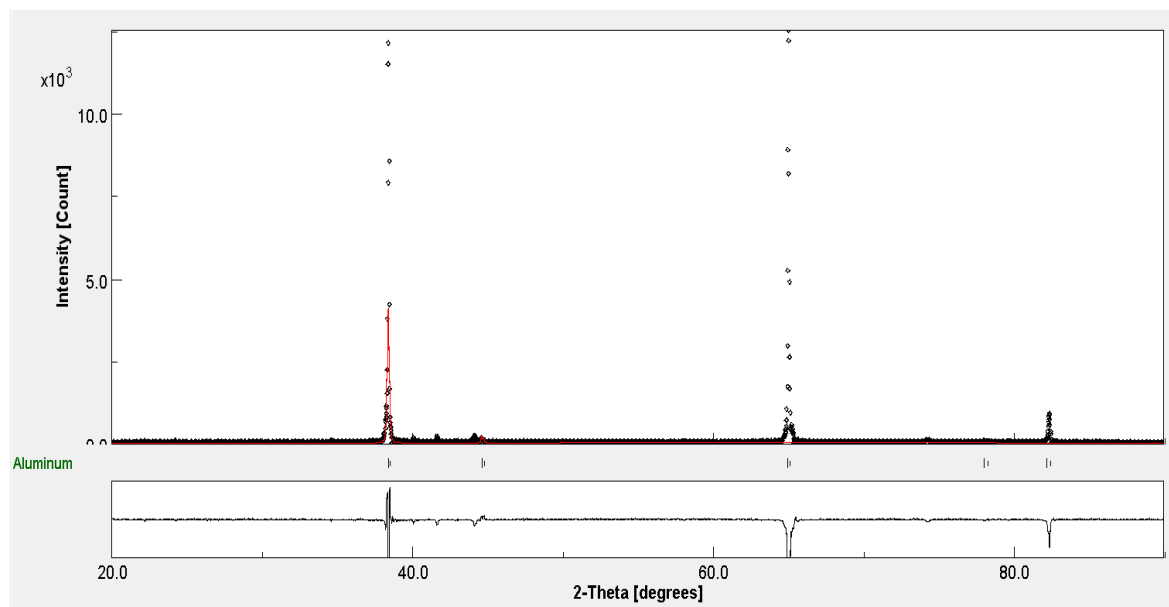


Figura 4.49 Patrón de difracción obtenido mediante Maud para la aleación P4 en condición de temple.

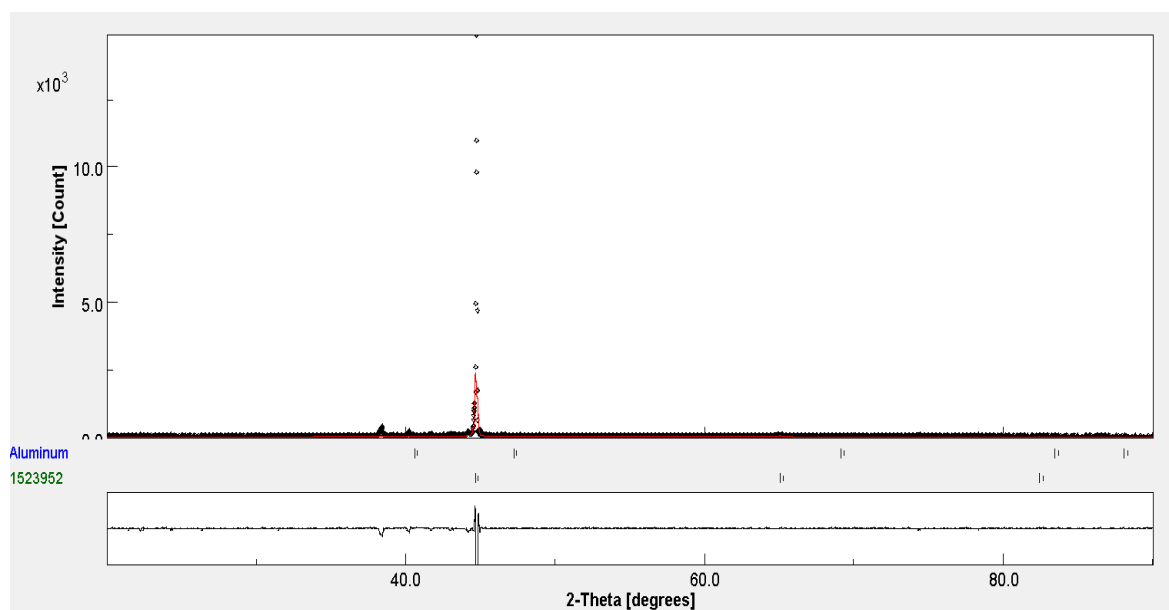


Figura 4.50 Patrón de difracción obtenido mediante Maud para la aleación P5 en condición de temple.

No obstante, la ausencia de un refinamiento satisfactorio para algunas de las fases predichas termodinámicamente no implica necesariamente su ausencia, ya que las fases intermetálicas presentes en cantidades reducidas pueden presentar

dificultades para su identificación mediante DRX debido a la baja intensidad de sus reflexiones y a su posible superposición con las correspondientes a la matriz de Al [59]. En este sentido, los resultados de DRX se consideran complementarios a la predicción termodinámica y al análisis microestructural.

En la condición de solubilización prolongada, la aleación P4 (Fig. 4.51) presentó un ajuste principalmente asociado con la matriz de Al y una fase intermetálica del sistema Al-Fe-Mn-Si, lo cual resulta consistente con las fases secundarias identificadas previamente mediante Thermo-Calc y MEB-EDS. En contraste, para P5 (Fig. 4.52) no se obtuvo un refinamiento satisfactorio de la matriz de Al; los ajustes obtenidos mediante los archivos de referencia correspondientes a Al-Si-O y CuO no se consideraron evidencia suficiente para confirmar dichas fases en la aleación.

Esta diferencia debe interpretarse con precaución, ya que en aleaciones de aluminio las fases secundarias pueden encontrarse en bajas fracciones volumétricas y sus reflexiones pueden quedar traslapadas por las correspondientes a la matriz, dificultando su identificación mediante DRX convencional [60]. Por tanto, en P5 el resultado del refinamiento se considera insuficiente para establecer de manera concluyente la presencia o ausencia de las fases predichas por Thermo-Calc.

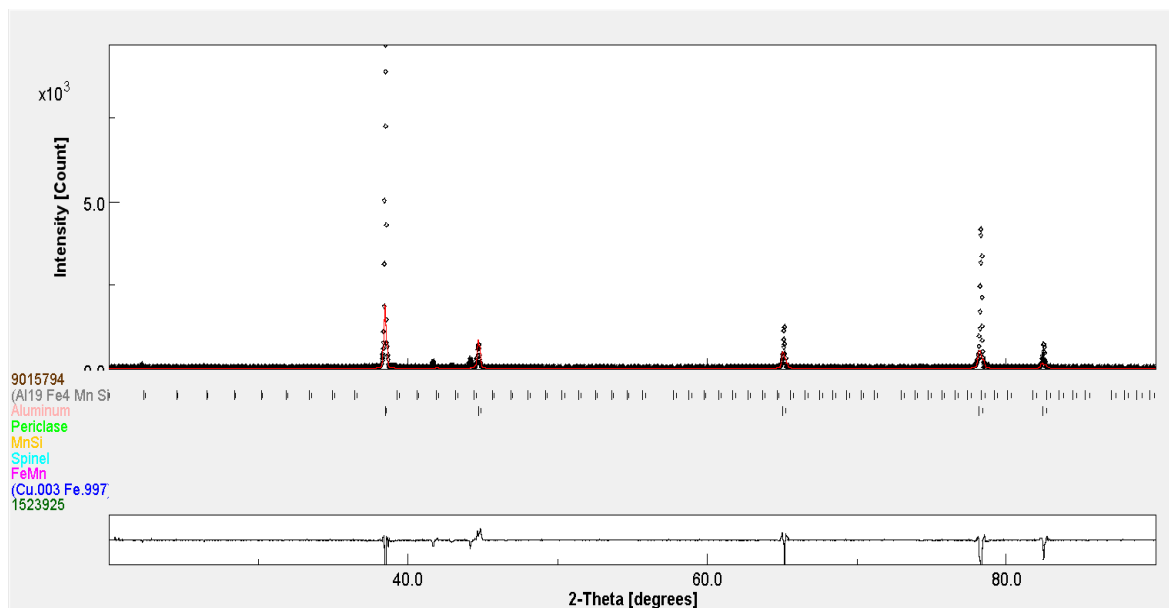


Figura 4.51 Patrón de difracción obtenido mediante Maud para la aleación P4 en condición de solubilización prolongada durante 165h.

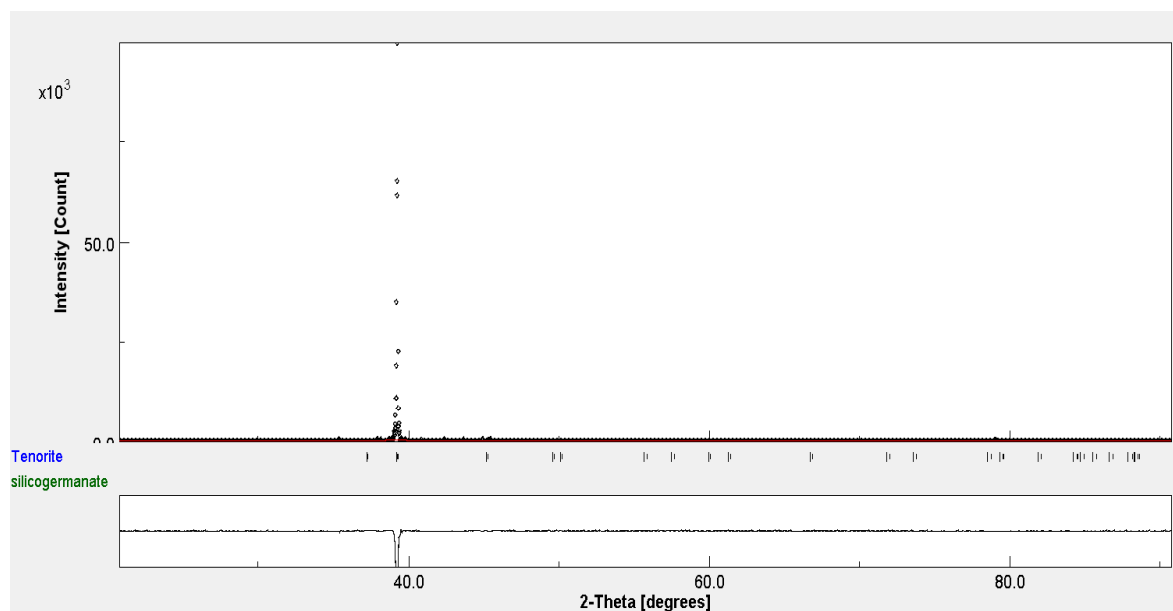


Figura 4.52 Patrón de difracción obtenido mediante Maud para la aleación P5 en condición de solubilización prolongada durante 165h.

En la condición correspondiente al máximo de dureza a 180 °C, los difractogramas de ambas aleaciones mostraron nuevamente un predominio de las reflexiones correspondientes a la matriz de Al. Para P4 (Fig. 4.53), el refinamiento presentó principalmente correspondencia con la estructura cristalina del Al, mientras que las demás estructuras cristalinas evaluadas no permitieron establecer de manera concluyente la presencia de fases secundarias. En P5 (Fig. 4.54), el refinamiento mostró una mejor correspondencia al considerar, además de Al, fases asociadas con Al-Mn-Si, Fe-Zn y una estructura tipo espinela. La presencia de estas fases debe interpretarse con precaución, debido a que las fases secundarias y los precipitados de menor tamaño pueden presentar reflexiones de baja intensidad o no ser fácilmente distinguibles.

En este sentido, el predominio de Al en los difractogramas no contradice la respuesta de endurecimiento observada a 180 °C, ya que el endurecimiento por precipitación está asociado principalmente con la formación de precipitados finos y fases de transición durante el envejecimiento, cuya identificación puede requerir técnicas de mayor resolución. La mayor cantidad de fases que pudo incorporarse al refinamiento de P5 resulta consistente con la mayor complejidad composicional de esta aleación y con la mayor respuesta al envejecimiento observada experimentalmente; sin embargo, no se establece una relación causal directa entre dichas fases y el máximo de dureza únicamente a partir del análisis de DRX.

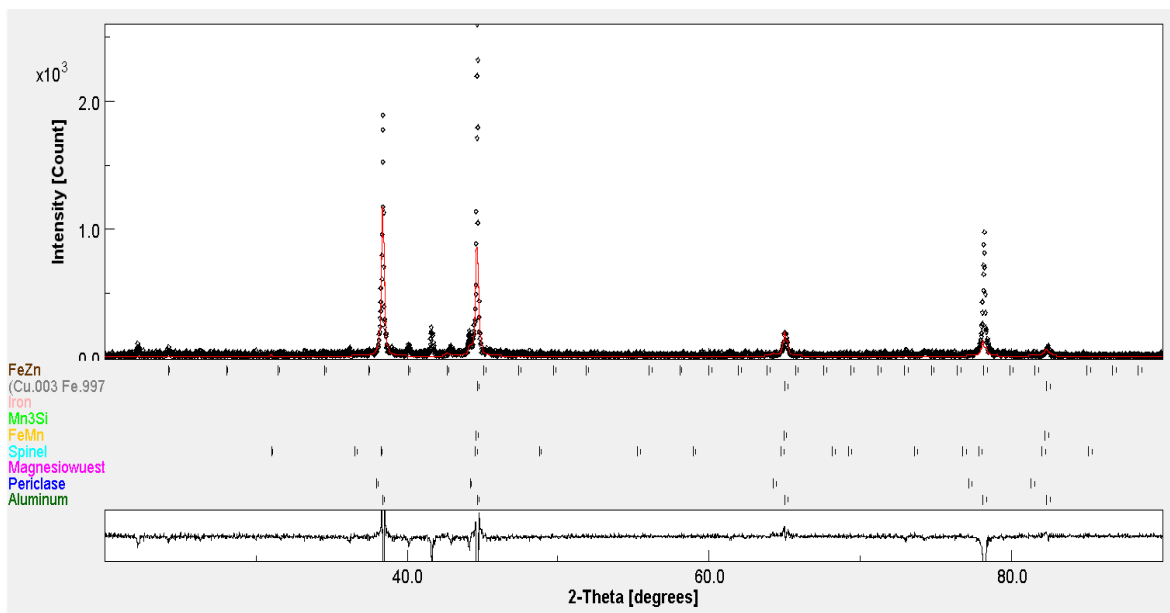


Figura 4.53 Patrón de difracción obtenido mediante Maud para la aleación P4 en condición de 180 °C máxima dureza a 2.75 h.

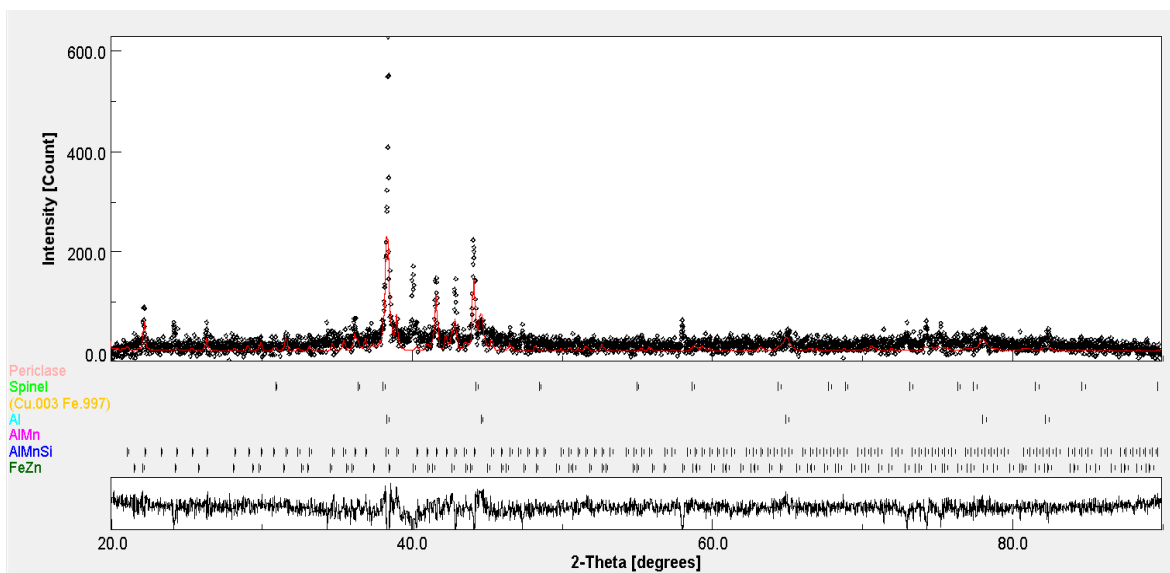


Figura 4.54 Patrón de difracción obtenido mediante Maud para la aleación P5 en condición de 180 °C máxima dureza a 3.5 h.

Por lo tanto, los resultados de DRX permiten confirmar cambios en las fases cristalinas de mayor fracción presentes después del envejecimiento, pero no permiten por sí solos describir completamente la población de precipitados responsable del endurecimiento. En consecuencia, la interpretación del máximo de dureza a 180 °C se realizó de manera conjunta con los resultados de dureza, MEB-EDS, simulación termodinámica y modelado de la cinética de precipitación.

CONCLUSIONES

1. La simulación termodinámica mediante Thermo-Calc permitió identificar las fases de equilibrio potencialmente presentes en las aleaciones P4 y P5 y analizar su estabilidad en función de la temperatura; lo que permitió establecer las temperaturas empleadas para los tratamientos térmicos. El incremento del contenido de Zn en P5 con respecto a P4 no modificó las fases de equilibrio identificadas, pero incrementó la cantidad de Zn disponible en solución sólida después de la solubilización.
2. Las aleaciones P4 y P5 presentaron envejecimiento natural, con incrementos de dureza cercanos al 49 % y 54 %, respectivamente, después de 70 días.
3. Las aleaciones P4 y P5 presentaron endurecimiento por precipitación durante el envejecimiento artificial, alcanzando incrementos máximos de dureza cercanos al 80 % en ambas aleaciones y de resistencia mecánica de 70 % para P4 y 135 % para P5. Después de alcanzar los valores máximos de dureza y resistencia mecánica, se observó una disminución de las propiedades asociada con el sobreenvejecimiento.
4. Al comparar la dureza mínima y máxima alcanzada durante el envejecimiento artificial, se observó que la aleación P4 presentó el mayor incremento de dureza a 150 °C, con un aumento aproximado de 43 %, al pasar de 108 a 154 HV. Por su parte, la aleación P5 mostró el mayor incremento a 180 °C, con aproximadamente 53 %, al aumentar de 102 a 156 HV. Por lo tanto, la temperatura de 150 °C resultó más favorable para P4, mientras que 180 °C presentó el mejor comportamiento para P5. Estos resultados muestran el potencial de ambas aleaciones para alcanzar niveles de propiedades mecánicas comparables con los reportados para algunas aleaciones de aluminio de aplicación industrial.
5. El mayor contenido de Zn de la aleación P5 favoreció una respuesta más rápida al envejecimiento artificial, asociada con una menor energía de activación aparente, de 79.15 kJ/mol, respecto a los 162.33 kJ/mol obtenidos para P4. Asimismo, P5 presentó, en general, mayores valores de dureza y menores tiempos para alcanzar la máxima dureza, particularmente a las

temperaturas de envejecimiento más elevadas. Estos resultados indican que el contenido de Zn influye en el endurecimiento de las aleaciones estudiadas.

6. La caracterización microestructural mediante MO, MEB-EDS y DRX evidenció la presencia, desde las condiciones iniciales, de partículas intermetálicas con morfología de escritura china, asociadas con fases enriquecidas en Fe, Mn y Si. La persistencia de estas partículas después de la solubilización prolongada durante 165 h puede limitar la cantidad de elementos aleantes disponibles en la matriz de Al para participar en los procesos de precipitación.
7. Las fluctuaciones y disminuciones de las propiedades mecánicas observadas durante el envejecimiento natural y artificial pueden atribuirse a algunos factores que intervienen en los parámetros obtenidos en el modelo Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), particularmente con la diferencia en los valores de energía de activación aparente Q y del exponente de Avrami n .
8. La aplicación del modelo de JMAK, empleando la dureza como variable de respuesta, permitió estimar matemáticamente la etapa de incremento de dureza asociada con el endurecimiento por precipitación en función del tiempo y la temperatura de envejecimiento artificial. Los valores estimados presentaron una buena correlación con los valores experimentales, con coeficientes de correlación superiores a 0.96. Sin embargo, los resultados del modelo deben interpretarse como una representación de la etapa de endurecimiento hasta un valor máximo.

REFERENCIAS

- [1] Wu, L., & Ferguson, W. G. (s. f.). Modelling of Precipitation Hardening in Casting Aluminium Alloys.
- [2] Alcántara, J., Caro, J., & Colás, R. (2022). A critical review of age treatment hardening mechanisms in aluminum alloys. *Materials*, 15(9), 3074.
<https://doi.org/10.3390/ma15093074>
- [3] Porter, D. A., Easterling, K. E., & Sherif, M. Y. (2009). Phase transformations in metals and alloys (3rd ed.). CRC Press.
<https://doi.org/10.1201/9781439883574>
- [4] Hufnagel, W. (2015). Manual del aluminio (2.^a ed., Vol. 1). Editorial Reverté
- [5] Hatch, J. E. (1984). Aluminum: Properties and physical metallurgy. ASM International
- [6] Eivani, A. R., & Karimi Taheri, A. (2008). Modeling age hardening kinetics of an Al-Mg-Si-Cu aluminum alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, 205(1-3), 388-393.
- [7] Materials Engineering, Science, Processing and Design, Michael Ashby, Hugh Shercliff and David Cebon University of Cambridge, UK, 2007 pp 129-131
- [8] Marioara, C. D., Andersen, S. J., Zandbergen, H. W., & Holmestad, R. (2005). The influence of Cu on precipitation in Al-Zn-Mg alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36(3), 691-702.
<https://doi.org/10.1007/s11661-005-0173-1>
- [9] Christian, J. W. (2002). The theory of transformations in metals and alloys (3rd ed.). Pergamon Press.
- [10] Starink, M. J., & Wang, S. C. (2003). The thermodynamics and kinetics of precipitation in Al-Zn-Mg-Cu alloys. *Acta Materialia*, 51(17), 5131-5150.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00315-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00315-6)

- [11] Lifshitz, I. M., & Slyozov, V. V. (1961). The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19(1-2), 35-50. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90054-3)
- [12] Zhang, Y., Wang, J., & Liu, Z. (2022). Effect of Zn content on age-hardening response and precipitation behavior of Al alloys. *Journal of Materials Research and Technology*, 18, 4200-4212
- [13] Saunders, N., & Miodownik, A. P. (1998). *CALPHAD: Calculation of Phase Diagrams*. Pergamon
- [14] Liu, Z.-K. (2023). Thermodynamics and its prediction and CALPHAD modeling: Review, state of the art, and perspectives. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 82, 102580. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2023.102580>
- [15] Andersson, J. O., Helander, T., Höglund, L., Shi, P., & Sundman, B. (2002). Thermo-Calc and DICTRA, Computational tools for materials science. *Calphad*, 26(2), 273-312.
- [16] Kattner, U. R. (1997). The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria. *JOM*, 49(12), 14-19. <https://doi.org/10.1007/BF03222136>
- [17] Totten, G. E., & MacKenzie, D. S. (Eds.). (2003). *Handbook of aluminum: Volume 1 – Physical metallurgy and processes*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203912591>
- [18] Samuel, F. H., & Samuel, A. M. (1995). Metallographic studies of iron intermetallics in Al-Si alloys. *Journal of Materials Science*, 30(10), 2621-2630. <https://doi.org/10.1007/BF00349690>
- [19] Starink, M. J., & Wang, S. C. (2003). The thermodynamics and kinetics of precipitation in Al-Zn-Mg-Cu alloys. *Acta Materialia*, 51(17), 5131-5150. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00315-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00315-6)
- [20] Deschamps, A., & Bréchet, Y. (1999). Influence of ageing temperature on precipitation kinetics in Al-Zn-Mg alloys. *Acta Materialia*, 47(1), 293-305. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00300-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00300-5)

- [21] Lumley, R. N. (Ed.). (2011). *Fundamentals of aluminium metallurgy: Production, processing and applications*. Woodhead Publishing.
<https://doi.org/10.1533/9780857090256>
- [22] Mondolfo, L. F. (1976). *Aluminum Alloys: Structure and Properties*. Butterworths.
- [23] Myhr, O. R., Grong, Ø., & Andersen, S. J. (2001). Modelling of the age hardening behaviour of Al-Mg-Si alloys. *Acta Materialia*, 49, 65–75.
- [24] Shercliff, H. R., & Ashby, M. F. (1990). A process model for age hardening of aluminium alloys – I. The model. *Acta Metallurgica et Materialia*, 38(10), 1789–1802. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(90\)90374-K](https://doi.org/10.1016/0956-7151(90)90374-K)
- [25] Kampmann, R., & Wagner, R. (1991). Kinetics of precipitation. En R. W. Cahn, P. Haasen, & E. J. Kramer (Eds.), *Materials science and technology* (Vol. 5, pp. 213–303). VCH.
- [26] Gupta, A. K., Lloyd, D. J., & Court, S. A. (2001). Precipitation hardening in Al-Mg-Si alloys with and without excess silicon. *Materials Science and Engineering: A*, 316(1-2), 11–17. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01274-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01274-3)
- [27] Robson, J. D., Prangnell, P. B., & Besnard, C. (2012). A mathematical model coupled to CALPHAD to predict precipitation kinetics for multicomponent aluminum alloys. *Acta Materialia*, 60(9), 3830–3839.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.02.050>
- [28] Blázquez, J. S., Romero, F. J., Conde, C. F., & Conde, A. (2022). A review of different models derived from classical Kolmogorov, Johnson and Mehl, and Avrami (KJMA) theory to recover physical meaning in solid-state transformations. *Physica Status Solidi (B)*, 259(6), 2100524.
<https://doi.org/10.1002/pssb.202100524>
- [29] Esmaeili, S., & Lloyd, D. J. (2005). Characterization of the evolution of the volume fraction of precipitates during the aging treatment of an Al-Mg-Si-Cu alloy and its relation to the strength of the alloy. *Acta Materialia*, 53(20), 5257–5271. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.07.039>

- [30] Ramírez, A. R. P. (2021). Desarrollo de aleaciones de aluminio a partir de material reciclable mediante simulación termodinámica y experimentación [Trabajo recepcional de licenciatura]. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- [31] Conde Corpus, D. M. (2024). Evaluación del efecto de los parámetros del tratamiento térmico en aleaciones de aluminio fundidas obtenidas mediante simulación termodinámica [Trabajo recepcional de licenciatura]. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- [32] ASTM International. (2023). ASTM E8/E8M-23: Standard test methods for tension testing of metallic materials. ASTM International.
https://doi.org/10.1520/E0008_E0008M-23
- [33] International Organization for Standardization. (2023). Metallic materials-Vickers hardness test – Part 1: Test method (ISO 6507-1:2023). ISO.
- [34] Montgomery, D. C., & Runger, G. C. (2009). Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería (2.^a ed.). Limusa Wiley.
- [35] Grima, P., Marco, L., & Tort-Martorell, X. (2008). Estadística práctica con Minitab. Pearson Educación.
- [36] Schober, P., Boer, C., & Schwarte, L. A. (2018). Correlation coefficients: Appropriate use and interpretation. *Anesthesia & Analgesia*, 126(5), 1763–1768. <https://doi.org/10.1213/ANE.0000000000002864>
- [37] Mukaka, M. M. (2012). A guide to appropriate use of correlation coefficient in medical research. *Malawi Medical Journal*, 24(3), 69–71.
<https://doi.org/10.4314/mmj.v24i3>.
- [38] National Institute of Standards and Technology. (s. f.). How can I tell if a model fits my data? NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods. [NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods](https://www.nist.gov/pml/x-15/nist-sematech-e-handbook-statistical-methods)
- [39] Zhang, Y., Wang, J., & Liu, Z. (2022). Effect of Zn content on age-hardening response and precipitation behavior of Al alloys. *Journal of Materials Research and Technology*, 18, 4200–4212

- [40] Wang, T., Yin, Z.-M., Shen, K., Li, J., & Huang, J.-W. (2007). Single-aging characteristics of 7055 aluminum alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17(3), 548–552. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(07\)60131-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60131-9)
- [41] Rometsch, P. A., & Schaffer, G. B. (2002). An age hardening model for Al–7Si–Mg casting alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 325(1-2), 424–434. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01479-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01479-4)
- [42] Taylor, J. A. (2012). Iron-Containing Intermetallic Phases in Al-Si Based Casting Alloys. *Procedia Materials Science*, 1, 19–33. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.004>
- [43] Miller, W. S., Zhuang, L., Bottema, J., Wittebrood, A. J., De Smet, P., Haszler, A., & Vieregge, A. (2000). Recent development in aluminium alloys for the automotive industry. *Materials Science and Engineering: A*, 280(1), 37–49. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00653-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00653-X)
- [44] Gokhale, A. M., & Patel, G. R. (2005). Quantitative fractographic analysis of variability in tensile ductility of a squeeze cast Al–Si–Mg base alloy. *Materials Characterization*, 54(1), 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2004.10.003>
- [45] Kaya, H., & Fırat, T. (2011). Effects of aging parameters on formability of 6061-O alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, 211(4), 674–681. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2010.11.013>
- [46] Tekeli, S., Şimşek, İ., Şimşek, D., & Özyürek, D. (2019). Effects of different solid solution temperatures on microstructure and mechanical properties of the AA7075 alloy after T6 heat treatment. *High Temperature Materials and Processes*, 38, 892–896. <https://doi.org/10.1515/htmp-2019-0050>
- [47] Çakan, A., & colaboradores. (2022). Effect of natural ageing on subsequent artificial ageing of AA7075 aluminum alloy. *Metals*, 12(10), 1766. <https://doi.org/10.3390/met12101766>
- [48] Cáceres, C. H., & Selling, B. I. (1996). Casting defects and the tensile properties of an Al–Si–Mg alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 220(1-2), 109–116. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(96\)10433-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(96)10433-0)

- [49] Mrówka-Nowotnik, G., Sieniawski, J., & Wierzbńska, M. (s. f.). Analysis of intermetallic particles in AlSi1MgMn aluminium alloy.
- [50] Muddle, B. C., & Ringer, S. P. (1996). A study of ageing in an AlCuMgZn foundry alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 214(1-2), 153-160.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(96\)10259-8](https://doi.org/10.1016/0921-5093(96)10259-8)
- [51] Li, J., Zhao, Y., Gan, B., Liu, H., Wei, Q., Song, D., Zhang, Y., Sun, Z., Xue, Y., Kuang, S., & Ma, L. (2018). Effect of cooling rate and Co content on the formation of Fe-rich intermetallics in hypoeutectic Al7Si0.3Mg alloy with 0.5%Fe. *Materials Characterization*, 142, 385-394.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.06.004>
- [52] Bjurenstedt, A., Ghassemali, E., Seifeddine, S., & Dahle, A. K. (2019). The effect of Fe-rich intermetallics on crack initiation in cast aluminium: An in-situ tensile study. *Materials Science and Engineering: A*, 756, 502-507.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.07.044>
- [53] Callister, W. D., Jr., & Rethwisch, D. G. (2018). *Materials science and engineering: An introduction* (10th ed.). Wiley.
- [54] Bogdanoff, T., & Lityńska-Dobrzyńska, L. (2005). Chemical inhomogeneity of intermetallic phases precipitates formed during solidification of Al-Si alloys. *Materials Characterization*, 54(1), 31-40.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2004.10.001>
- [55] Mizuno, K., Nylund, A., & Olefjord, I. (1996). Surface analysis of oxide formed during heat treatment of Al-Mg-Si alloys. *Materials Science and Technology*, 12(4), 306-314. <https://doi.org/10.1179/mst.1996.12.4.306>
- [56] Wang, X., Wang, X., Arnberg, L., & Du, Q. (2019). Understanding the thermodynamics and crystal structure of complex Fe containing intermetallic phases formed on solidification of aluminium alloys. *JOM*, 71, 2946-2955. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03380-4>
- [57] Chen, H.-L., Chen, Q., Du, Y., Bratberg, J., & Engström, A. (2014). Update of Al-Fe-Si, Al-Mn-Si and Al-Fe-Mn-Si thermodynamic descriptions. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(7), 2041-2053.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63310-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63310-0)

- [58] Berg, L. K., Gjønnnes, J., Hansen, V., Li, X. Z., Knutson-Wedel, M., Waterloo, G., Schryvers, D., & Wallenberg, L. R. (2001). GP-zones in Al-Zn-Mg alloys and their role in artificial ageing. *Acta Materialia*, 49(17), 3443–3451.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00251-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00251-8)
- [59] Chawla, N., et al. (2025). Machine learning insights for predicting density and hardness in centrifugal SHS synthesized ceramic coatings. *Scientific Reports*.
- [60] Yang, Y., Xu, L., Wang, Y., Du, G., Yang, S., & Xiao, T. (2017). Non-destructive identification of unknown minor phases in polycrystalline bulk alloys using three-dimensional X-ray diffraction. *Materials Characterization*, 124, 206–214.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.12.025>