

PUCRS

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

DENIS SILVA GRILLO ELESBÃO

**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TEORES DE Cu E Cr NA SOLIDIFICAÇÃO E
MICROESTRUTURAS DE LIGAS FUNDIDAS HIPOEUTÉTICAS Al-Cu-Cr**

Porto Alegre
2023

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TEORES DE Cu E Cr NA
SOLIDIFICAÇÃO E MICROESTRUTURAS DE LIGAS FUNDIDAS
HIPOEUTÉTICAS Al-Cu-Cr**

DENIS SILVA GRILLO ELESBÃO
ENGENHEIRO CIVIL

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre
Fevereiro, 2023



**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TEORES DE Cu E Cr NA
SOLIDIFICAÇÃO E MICROESTRUTURAS DE LIGAS FUNDIDAS
HIPOEUTÉTICAS Al-Cu-Cr**

DENIS SILVA GRILLO ELESBÃO

ENGENHEIRO CIVIL

ORIENTADOR: Prof. Dr. CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Fevereiro, 2023

Ficha Catalográfica

E39i Elesbão, Denis Silva Grillo

Influência de diferentes teores de Cu e Cr na solidificação e microestruturas de ligas fundidas hipoeutéticas Al-Cu-Cr / Denis Silva Grillo Elesbão. – 2023.

74 f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alexandre dos Santos.

1. ligas Al-Cu-Cr. 2. análises térmicas. 3. caminho de solidificação. 4. microestrutura. I. Santos, Carlos Alexandre dos. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

Influência de Cu e Cr na Solidificação e Microestruturas de Ligas Fundidas Hipoeutéticas Al-Cu-Cr

CANDIDATO: DENIS SILVA GRILLO ELESBÃO

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

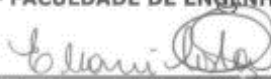


DR. CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS - ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA



DR. NOÉ CHEUNG - FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA - UNICAMP



DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3363.4069 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais, Antônio e Iara.

AGRADECIMENTOS

Essa publicação é resultado de um Projeto incentivado pela Lei de Informática Brasileira (Lei nº 8.248, de 1991 e suas atualizações posteriores) e foi desenvolvida sob o Convênio 001/2015 entre a Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul e a HP Brasil Indústria e Comércio de Equipamentos Eletrônicos Ltda.

Pesquisa financiada pela HP Brasil Indústria e Comércio de Equipamentos Eletrônicos Ltda. com recursos provenientes da contrapartida da isenção ou redução de IPI conforme a Lei nº 8.248, de 1991.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	9
1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1. Objetivos Específicos	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1. Considerações Gerais.....	16
3.2. Solubilidade Sólida do Cu e Cr em Al.....	17
3.3. Fases Presentes nos Sistemas Al-Cu, Al-Cr e Al-Cu-Cr	19
3.4. Solidificação de ligas Al-Cu	23
3.5. Influência do Cobre e do Cromo como Elementos de Liga	25
3.6. Análises de DRX de ligas Al-Cu	28
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS	31
5. CONCLUSÃO.....	60
6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	61
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62
ANEXOS	68

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Solubilidade sólida (condições de equilíbrio termodinâmico) como função da temperatura para os elementos de liga mais frequentemente adicionados ao alumínio [Adaptado de Metals Handbook Desk Edition, 1998]. 19
- Figura 3.2. (a) Diagrama de fases Al-Cu [Adaptado de Murray, 1985], (b) Ampliação da região rica em alumínio do diagrama de fases Al-Cu [Adaptado de Ringer, Hono, 2000]. 20
- Figura 3.3. Ampliação da região rica em alumínio do diagrama de fases Al-Cr [Adaptado de Tiryakioğlu e Staley, 2003]. 21
- Figura 3.4. Representação esquemática da dendrita e seus braços [Adaptado de Porter, Easterling e Sherif, 2009]. 24
- Figura 3.5. Variação da dureza Vickers com tratamento térmico e adição de Cr e microestruturas das ligas fundidas a) Al-4,5%Cu, b) Al-4,5%Cu-0,1%Cr [Adaptado de Ravikumar; Sellamuthu; Saravanan, 2016]. 26
- Figura 3.6. Microestruturas das seções longitudinais ao longo do comprimento dos lingotes de (a) Al-3,8%Cu, (b) Al-3,8%Cu-0,25%Cr, (c) Al-3,8%Cu-0,5%Cr [Adaptado de Ribeiro e outros, 2020]. 28
- Figura 3.7. Padrão de DRX de quatro ligas Al-Cu-Zn-Fe-Ti-Mg [Adaptado de Mandal e Robi, 2018]. 29
- Figura 3.8. Padrões de DRX e fases identificadas de (a) Al-3,8%Cu, (b) Al-3,8%Cu-0,25%Cr, (c) Al-3,8%Cu-0,5%Cr [Adaptado de Ribeiro e outros, 2020]. 30

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Pontos especiais do sistema Al-Cu [Adaptado de Murray, 1985].....	21
Tabela 3.2. Pontos especiais do diagrama de fases de Al-Cr [Adaptado de Murray, 1998].	23

LISTA DE SÍMBOLOS

AA	<i>The Aluminum Association</i>	
d	Diâmetro médio do grão	mm
HV	Dureza Vickers	
k	Constante da equação de Hall-Petch	MPa.mm ^{1/2}
σ	Tensão de escoamento	MPa
σ_0	Constante da equação de Hall-Petch	MPa

RESUMO

SILVA GRILLO ELESBÃO, Denis. **Influência de Diferentes Teores de Cu e Cr na Solidificação e Microestruturas de Ligas Fundidas Hipoeutéticas Al-Cu-Cr**. Porto Alegre. 2023. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O presente trabalho investiga a influência de diferentes proporções de Cu-Cr na solidificação e formação microestrutural em ligas Al-(2,5, 3,5, 4,5)Cu com adições de 0,25 e 0,50 Cr (% massa). As ligas foram preparadas através da fusão do alumínio puro, cobre eletrolítico, e cromo puro. Análises térmicas baseadas em curvas de resfriamento foram realizadas para determinar os intervalos de solidificação e temperaturas de transformação de cada liga em condições de baixas e moderadas taxas de resfriamento. Foram feitas comparações com dados obtidos de ambas análises térmicas diferenciais (DTA) e simulações usando o software de termodinâmica Thermo-Calc. Amostras foram extraídas de lingotes solidificados, submetidas a análises metalográficas (microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura - MEV), análise por difração de raios X (DRX) e medições de microdureza Vickers (HV). As análises térmicas mostraram que as temperaturas *Liquidus* e *Solidus* praticamente não foram afetadas pelas taxas de resfriamento investigadas neste trabalho. As análises microestruturais revelaram que adições de Cr refinaram a microestrutura quando comparadas com as ligas binárias de Al-Cu. Análises de MEV com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) semi-quantitativa permitiram a identificação da presença do composto intermetálico Al₂Cu, precipitados AlCuCrFe, e algumas partículas dispersas Al-Fe em forma de agulha em todas amostras. As análises de DRX confirmaram picos de fases α -Al (cúbico, matriz) e θ -Al₂Cu (tetragonal, interdendrítico). Picos adicionais não foram detectados devido a pouca quantidade nas ligas investigadas. Conforme a quantidade de Cu e Cr aumentou nas ligas, os valores de microdureza também aumentaram.

Palavras-Chaves: Ligas Al-Cu-Cr; análises térmicas; “caminho” de solidificação; microestrutura.

ABSTRACT

SILVA GRILLO ELESBÃO, Denis. **Influence of Different Contents of Cu and Cr on the Solidification and Microstructure of Hypoeutectic As-cast Al-Cu-Cr alloys.** Porto Alegre. 2023. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The present work investigates the influence of different Cu-Cr ratios on the solidification path and microstructure formation in as-cast hypoeutectic Al-(2.5, 3.5, 4.5) Cu alloys with additions of 0.25 and 0.50 Cr (mass%). The alloys were prepared by melting pure aluminum, electrolytic copper, and pure chromium. Thermal analyses based on cooling curves were carried out to determine the solidification intervals and transformation temperatures of each alloy with low and moderate cooling rates. Comparisons with data obtained from both differential thermal analyses (DTA) and simulations using the Thermo-Calc thermodynamics software were done. Samples were taken from the solidified ingots, subjected to metallographic analysis (optical - OM and scanning electron - SEM microscopies), X-ray diffraction (XRD) analyses and Vickers microhardness (HV) measurements. The thermal analyses showed that the *Liquidus* and *Solidus* temperatures were practically unaffected by the range of cooling rates investigated in this work. The microstructural analyses revealed that Cr additions refined the microstructure when compared to the binary Al-Cu alloys. SEM with semi-quantitative EDS (energy-dispersive X-ray spectroscopy) analyses permitted to identify the presence of the CuAl_2 intermetallic compound, AlCuCrFe precipitates, and some dispersed needle-like Al-Fe particles in all samples. The XRD analyses confirmed peaks of the α -Al (cubic, matrix) and CuAl_2 (tetragonal, interdendritic) phases. Additional peaks were undetected due to their small presence in the investigated alloys. As the alloy Cu and Cr contents increased, microhardness values increased.

Keywords: Al-Cu-Cr Alloys; thermal analysis; solidification path; microstructure.

1. INTRODUÇÃO

As propriedades mecânicas, físicas e químicas de ligas de alumínio dependem de suas composições químicas e estruturas formadas. Os elementos mais adicionados ao alumínio (Al) são o cobre (Cu), o manganês (Mn), o silício (Si), o magnésio (Mg) e o zinco (Zn), com composições de até 10% em peso. Outros elementos tipicamente presentes são o titânio (Ti), vanádio (V), níquel (Ni). Impurezas, cuja presença acima de determinado nível é indesejável, normalmente estão presentes em teores menores que 0,15% em massa na composição das ligas de alumínio. A principal impureza do alumínio fundido é o ferro (Fe) (Mondolfo, 1976; Hatch, 1984; *Metals Handbook Desk Edition*, 1998; Glazoff e outros, 2019).

Ligas de alumínio são muito usadas nas indústrias automotiva, aeronáutica e aeroespacial, devido ao seu baixo peso (massa específica) e propriedades mecânicas satisfatórias, mas sua estabilidade térmica é limitada a temperaturas abaixo de 200 °C. O cobre é usado nas ligas para aumentar a resistência mecânica e dureza, características influenciadas principalmente pela precipitação da fase θ -Al₂Cu, de estrutura tetragonal, que se forma durante a solidificação (Mondolfo, 1976; *ASM Specialty Handbook: Aluminum and Aluminum Alloys*, 1993; Školáková e outros, 2017; Glazoff e outros, 2019). As ligas de Al-Cu exibem alta resistência mecânica e dureza a temperatura ambiente, porém são suscetíveis a trincas de solidificação e retração, principalmente nas regiões interdendríticas. Ligas contendo de 4% a 5,5% de Cu apresentam melhores características de fundição (Kaufman e Rooy, 2004). Dessa forma, torna-se fundamental investigar novas ligas de alumínio para aprimorar aspectos metalúrgicos relacionados à formação macro e microestrutural, processos de fabricação e propriedades físico-químicas resultantes, principalmente para ligas do sistema Al-Cu.

O Cr e o Mn estão incluídos no grupo de elementos que formam predominantemente constituintes de segunda fase, devido à baixa solubilidade em solução sólida em ligas comerciais de alumínio. O Cr controla o tamanho de grão e

recristalização em ligas de alumínio durante sua fabricação, e sua presença em ligas específicas pode ter efeitos benéficos suplementares significativos na resistência mecânica da liga. A principal desvantagem da presença de Cr em ligas termicamente tratáveis é o aumento da sensibilidade à têmpera quando a fase endurecida tende a precipitar em cima das fases com partículas de Cr pré-existentes (*ASM Specialty Handbook: Aluminum and Aluminum Alloys*, 1993). De acordo com Kaufman e Rooy (2004), o Cr tipicamente forma o composto Al_7Cr , que apresenta solubilidade em estado sólido extremamente limitada e, portanto, é útil em suprimir tendências de crescimento de grão. Os autores afirmam que para melhorar a qualidade da fundição, é necessário entender e controlar o processo de solidificação.

Segundo Ribeiro e outros (2020), a literatura ainda possui pouca informação sobre a relação entre adições de Cr e condições de solidificação, evolução da microestrutura e propriedades mecânicas em ligas Al-Cu hipoeutéticas. O entendimento sobre a redistribuição de soluto durante solidificação e a formação da estrutura celular/dendrítica sob condições de solidificação em regime transiente de ligas Al-Cu-Cr usando modelos teóricos/experimentais ainda é limitado. Ainda segundo os autores, a maioria dos modelos foram desenvolvidos para prever crescimento celular e/ou dendrítico de ligas binárias e poucos consideraram condições de fluxo de calor transiente.

A existência de intermetálicos nas ligas do sistema Al-Cu-Cr e suas influências nas características da liga torna de grande importância o conhecimento destes, para que se possa dar sequência no estudo das propriedades mecânicas do material. Assim, este trabalho tem como objetivo investigar ligas com diferentes teores de Cu e Cr, avaliando a solidificação e formação estrutural em relação às taxas de resfriamento e dureza.

Dessa forma, o presente trabalho está dividido pelos Capítulos a seguir: No Capítulo 2 serão definidos os objetivos gerais e específicos deste trabalho. No Capítulo 3 será realizada a revisão bibliográfica com análise sobre os tópicos relevantes. O Capítulo 4 mostrará os procedimentos experimentais e resultados obtidos por este trabalho. O Capítulo 5 apresentará as conclusões alcançadas através deste trabalho, seguido pelo Capítulo 6 que define propostas para futuros trabalhos referentes a este tema.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal do presente trabalho é investigar a influência de diferentes teores de cromo (0,25% e 0,50%) nas condições de solidificação, formação microestrutural e microdureza de ligas fundidas do sistema Alumínio-Cobre com variações nos teores de Cu (2,5%, 3,5% e 4,5%), visando estabelecer correlações entre composições químicas, condições de solidificação e microestruturas formadas.

2.1. Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, citam-se:

- Realizar análises térmicas para obtenção de curvas de resfriamento, com diferentes taxas de resfriamento, visando determinar as temperaturas *Solidus*, *Liquidus* e de precipitação de fases secundárias de cada liga.
- Analisar as microestruturas das ligas, solidificadas sob diferentes taxas de resfriamento, por microscopia óptica e MEV, para correlação dos diferentes teores de Cu e Cr com a formação microestrutural.
- Avaliar a microdureza de amostras das ligas, para verificar sua correlação com os diferentes teores de Cu e Cr.
- Identificar via MEV, EDS e DRX as diferentes fases, compostos e microconstituintes presentes nas amostras com diferentes teores de Cu e Cr.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Considerações Gerais

As principais preocupações na metalurgia física de ligas de alumínio incluem os efeitos da composição química, formação estrutural, presença de defeitos, entre outros e suas consequências em etapas de processamento, como por exemplo trabalhos mecânicos e termomecânicos, tratamentos térmicos e termoquímicos, e as propriedades físicas e mecânicas resultantes. O aumento da resistência mecânica é um dos principais objetivos no projeto das ligas, pois a baixa resistência mecânica do alumínio puro limita sua utilidade (*Metals Handbook Desk Edition*, 1998). De acordo com Nakashima (2018), *apud Encyclopédia of Aluminum and Its Alloys* (2019), algumas das ligas de alumínio mais resistentes, endurecidas por precipitação, têm limite de resistência à tração que excedem 700 MPa, como a Weldalite 049, que é um liga alumínio-cobre-lítio-magnésio-prata-zircônio. Esse aumento significativo de resistência mecânica fornece a essas ligas uma alta resistência em relação ao seu peso, tornando-as competitivas com aços de média resistência mecânica. Os elementos de liga estão presentes em concentrações de poucos percentuais atômicos, causando mudanças desprezíveis na densidade da liga em comparação ao alumínio puro, frente aos ganhos de resistência de 10 a 20 vezes. Segundo o autor, esse aumento é, em grande parte, devido ao efeito do acúmulo de precipitados fortalecedores, de alta relação largura/comprimento, que inibem o movimento das discordâncias dentro das ligas.

A organização não-governamental americana *The Aluminum Association*, que publica normas internacionais para nomenclatura e limites de composição química de ligas de alumínio, criou um padrão de nomenclatura internacional para identificação de alumínio e suas ligas, através de quatro dígitos, *International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys* e *Designations and Chemical Compositions For Aluminum Alloys in*

the Form of Castings and Ingot (Designação Internacional para Ligas e Limites de Composições Químicas para Alumínio Trabalhado e Ligas de Alumínio na Forma de Peças Fundidas e Lingotes) de 2009, baseado na norma americana *American National Standard Alloy and Temper Designation System for Aluminum ANSI H35.1* (Sistema Nacional Padrão de Designação para Ligas e Têmperas de Alumínio) (*The Aluminum Association*, 2018), aprovada inicialmente em 1954. Conforme a AA, as ligas de alumínio trabalháveis e fundidas, com cobre como elemento ligante principal, são denominadas 2xxx e 2xx.x, respectivamente.

A classificação das ligas de alumínio no Brasil é determinada pela ABNT, através da NBR ISO 209:2010, em que a denominação das ligas é determinada por suas composições químicas, em percentual de peso, pois adota o mesmo padrão da *The Aluminum Association* (ABNT, 2010).

3.2. Solubilidade Sólida do Cu e Cr em Al

De acordo com Yan (2013), a densidade e as condições de movimentação das discordâncias presentes em uma liga controlam sua resistência mecânica. O movimento das mesmas pode ser restrito por meio da criação de tensões internas opostas aos movimentos das discordâncias, ou pela colocação de obstáculos no caminho que as façam circular em volta desses obstáculos ou os atravessarem. Os três mecanismos de aumento de resistência que podem estar presentes em ligas de alumínio são: (i) o fortalecimento por redução do tamanho de grão cristalino, (ii) por formação de soluções sólidas e (iii) por formação de partículas precipitadas. A relação entre a redução de tamanho de grão e o aumento da resistência mecânica é descrita na relação de Hall-Petch (1953), onde a tensão de escoamento (σ_e) é uma função inversamente proporcional ao diâmetro médio do grão (d). A relação é descrita na Equação 3.1:

$$\sigma_e = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (3.1)$$

Onde σ_0 e k são constantes determinadas experimentalmente por meio da plotagem dos dados de σ_e e d . Ainda segundo Yan (2013), o efeito de fortalecimento pela redução do tamanho de grão no Al é pequeno, pois a constante k do alumínio é

muito pequena, de $2,16 \text{ MPa}\cdot\text{mm}^{1/2}$, se comparada a outros metais como titânio, ferro e cobre, de $12,75 \text{ MPa}\cdot\text{mm}^{1/2}$, $18,44 \text{ MPa}\cdot\text{mm}^{1/2}$ e $3,53 \text{ MPa}\cdot\text{mm}^{1/2}$, respectivamente. Segundo o autor, em geral, a formação de soluções sólidas por adição de elementos de liga a um metal puro aumenta a resistência mecânica do metal pois os átomos de soluto dificultam o movimento das discordâncias. O mesmo mecanismo é gerado também pela dispersão de partículas precipitadas na matriz da liga.

Hatch (1984) avalia que o cobre é um importante elemento de liga pois tem boa solubilidade e efeito de aumento da resistência mecânica, sendo comum em ligas comerciais, em concentrações de 1% a 10%. Segundo Gasik e Mazur (2003), citados em *Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys* (2019), o cobre na maioria das vezes é adicionado como elemento de liga, em várias formas, como metal puro, ligas-mãe, tabletes concentrados e injeção em pó para aumentar a resistência mecânica da liga.

Segundo Murray (1998), pequenas quantidades de Cr são adicionadas a ligas comerciais fundidas de alumínio para prevenir a recristalização e crescimento de grão. O nível de Cr não deve exceder o limite de solubilidade na matriz da liga, pois causa a formação do constituinte Al_7Cr , fase indesejável. De acordo com Davis (2001), partículas primárias grosseiras de Al_7Cr são prejudiciais à ductilidade, fadiga e fratura.

Van Horn (1967) e Mondolfo (1976), *apud* Polmear e outros (2017) avaliaram que solubilidade sólida máxima do cobre e do cromo no alumínio é de 5,65% em massa a $548 \text{ }^\circ\text{C}$, e de 0,77% em massa a $661 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Para o cromo, a solubilidade quase não apresenta variação com variações na temperatura. Um comportamento oposto se observa para o cobre, que apresenta variação expressiva na solubilidade com alterações na temperatura. A variação da solubilidade dos principais elementos de liga de alumínio em função da temperatura pode ser visualizada na Figura 3.1.

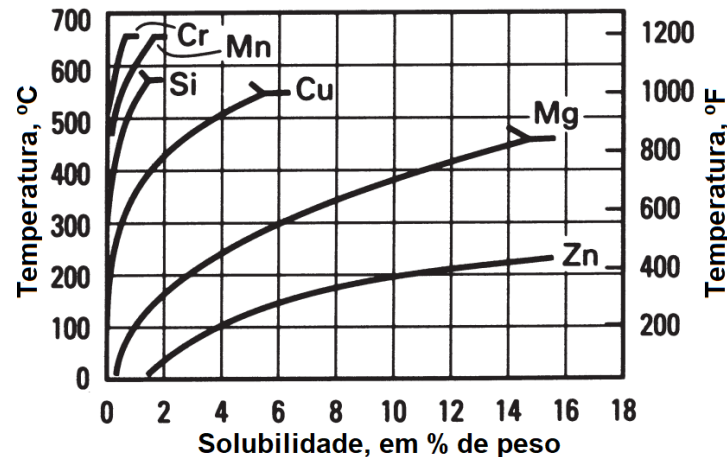


Figura 3.1. Solubilidade sólida (condições de equilíbrio termodinâmico) como função da temperatura para os elementos de liga mais frequentemente adicionados ao alumínio [Adaptado de Metals Handbook Desk Edition, 1998].

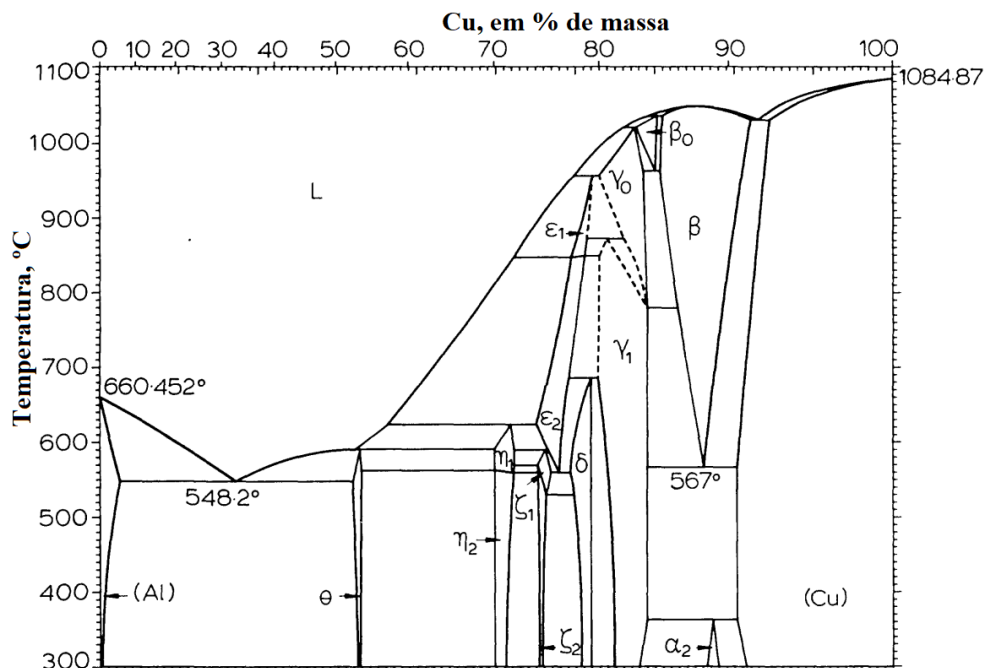
Conforme observa-se na Figura 3.1, elementos como o Cr, Mn e Si apresentam baixa solubilidade no Al sólido, enquanto Cu, Mg e Zn apresentam valores significativos em relação ao percentual do elemento formando solução sólida.

3.3. Fases Presentes nos Sistemas Al-Cu, Al-Cr e Al-Cu-Cr

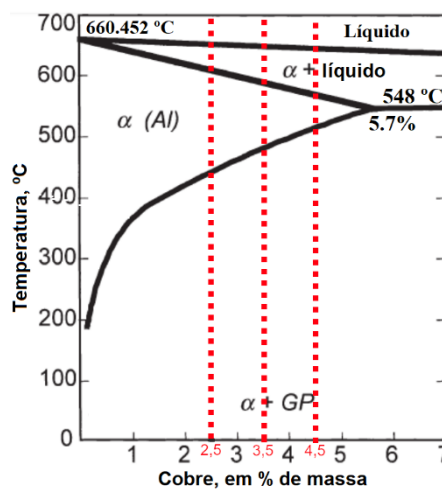
Segundo Tiryakioğlu e Staley, citados por Totten e Mackenzie (2003), microconstituintes são compostos que se formam por reação eutética durante a solidificação. Microconstituintes insolúveis são compostos de ferro combinados com outros elementos, podendo formar, por exemplo, Al_7Cu_2Fe . A fração volumétrica de microconstituintes insolúveis após o pré-aquecimento não pode ser modificada através de dissolução por causa da baixa solubilidade das fases constituintes. O tamanho e distribuição de partículas insolúveis, como intermetálicos que não passam por transformação de fase, são controlados pela taxa de resfriamento, composição química e deformação plástica durante conformação mecânica do lingote. O tamanho de partícula diminui conforme a taxa de solidificação aumenta, a quantidade de ferro diminui, e a quantidade de deformação aumenta. Por causa da sua lenta difusividade no alumínio, os elementos de liga formam precipitados pequenos, chamados de dispersóides, com menos de $1 \mu m$ de tamanho, durante a solidificação ou pré-aquecimento do lingote. Os dispersóides suprimem a cristalização e limitam o movimento de grãos, mas formam conjuntos de poros na

interface da matriz, tornando importante o seu controle. Dispersóides incoerentes, como $\text{Al}_{12}\text{Mg}_2\text{Cr}$ e $\text{Al}_{20}\text{Mn}_3\text{Cu}_2$, tendem a se localizarem em zonas de contornos de grão, sendo iniciadores eficazes de falhas devido a cavitação sob fluência.

Segundo o diagrama de fases Al-Cu de Murray (1985), mostrado na Figura 3.2a com ampliação da região rica em alumínio, onde os teores de Cu analisados neste trabalho estão indicados, na Figura 3.2b, as temperaturas *Liquidus* e *Solidus* para Al-(2,5%, 3,5%, 4,5%)Cu são, respectivamente, de 652,5 °C, 650 °C, 648 °C e 602,5 °C, 575 °C e 558 °C.



(a)



(b)

Figura 3.2. (a) Diagrama de fases Al-Cu [Adaptado de Murray, 1985], (b) Ampliação da região rica em alumínio do diagrama de fases Al-Cu [Adaptado de Ringer, Hono, 2000].

Segundo Hatch (1984), o Cr é adicionado a diversas ligas comerciais de alumínio, em quantidades menores que 0,35%, promovendo o aumento da temperatura de recristalização. No diagrama de fases Al-Cr, em quantidades acima de 0,4% de cromo, o constituinte correspondente a fórmula Al_7Cr reage periteticamente para formar a solução sólida rica em alumínio. O constituinte Al_7Cr deixa de ser primário a cerca de 2,5% de cromo e temperatura de 790 °C, sendo substituído pelo constituinte com fórmula $Al_{11}Cr_2$. A Figura 3.3 mostra, de forma ampliada, a região rica em alumínio do diagrama de fases em equilíbrio termodinâmico do sistema Al-Cr, com indicação dos teores de Cr analisados neste trabalho estão indicados. As temperaturas *Liquidus* para Al-0,25% e Al-0,5% são de 661,5 °C e cerca de 680 °C, respectivamente, e temperatura *Solidus* de 661,5 °C.

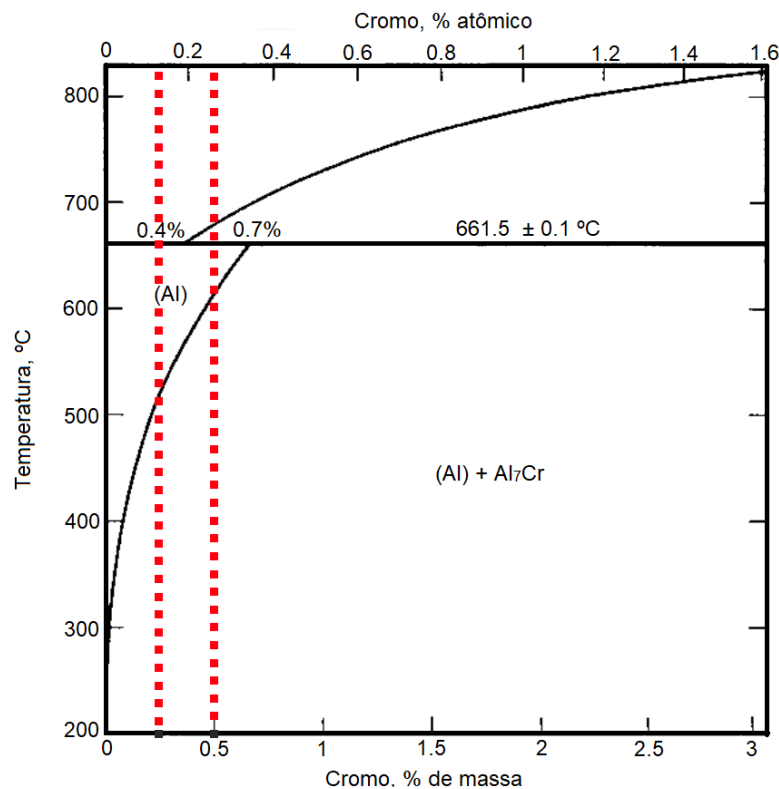


Figura 3.3. Ampliação da região rica em alumínio do diagrama de fases Al-Cr [Adaptado de Tiryakioğlu e Staley, 2003].

Grushko (2017) relata que a fase Al_7Cr (fase θ_{Cr}) tem uma estrutura ortorrômbica enquanto a fase Al_2Cu (fase θ_{Cu}) é tetragonal. As fases possuem parâmetros de rede cristalina de, respectivamente, $a \cong 2,51$, $b \cong 0,75$ e $c \cong 1,09$ nm e $a \cong 0,606$ e $c \cong 0,48$ nm.

Os pontos especiais relevantes do sistema Al-Cu e a composição das respectivas fases, segundo Murray (1985), podem ser vistos na Tabela 3.1. Através do conhecimento das temperaturas onde ocorrem reações de transformação de fases, é possível prever quais fases, e suas respectivas composições, estarão presentes durante todo o processo de solidificação para cada composição de liga.

Tabela 3.1. Pontos especiais do sistema Al-Cu [Adaptado de Murray, 1985].

Reação	Composição das respectivas fases, % massa			Temperatura, °C	Tipo de reação
	Cu				
$L \rightarrow (\alpha\text{-Al})$	-	0	-	660	-
$\eta_1 \rightarrow \eta_2 + \zeta_2$	72.08	72.08	74.41	560	Eutetóide
$\varepsilon_2 + \eta_1 \rightarrow \zeta_1$	75.36	72.17	75.14	590	Peritetóide
$\eta_1 + \theta \rightarrow \eta_2$	70.03	53.7	70.03	563	Peritetóide
$L \rightarrow (\alpha\text{-Al}) + \theta$	32.7	5.65	52.45	548	Eutética
$\zeta_1 + \eta_1 \rightarrow \zeta_2$	74.37	72.08	74.37	570	Peritetóide
$\zeta_1 \rightarrow \zeta_2 + \delta$	77.79	75.21	77.79	530	Eutetóide
$\varepsilon_2 \rightarrow \zeta_1 + \delta$	76.41	75.66	77.43	560	Eutetóide
$L + \eta_1 \rightarrow \theta$	52.8	70.03	53.48	591	Peritética
$L + \varepsilon_2 \rightarrow \eta_1$	57.3	74.22	71.68	624	Peritética
$\varepsilon_1 \rightarrow L + \varepsilon_2$	77.51	72	77.51	848	Tipo-Eutética

Os pontos especiais relevantes e composição das respectivas fases do diagrama de fases de Al-Cr , segundo Murray (1998), podem ser vistos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Pontos especiais do diagrama de fases de Al-Cr [Adaptado de Murray, 1998].

Reação	Composição das respectivas fases, % massa Cr			Temperatura, °C	Tipo de reação
$L \leftrightarrow \alpha\text{-Al}$	0			660	Fusão
$L + \text{Al}_7\text{Cr} \leftrightarrow (\alpha\text{-Al})$	0.47	26.37	55.91	661.5	Peritética
$L + \text{Al}_{11}\text{Cr}_2 \leftrightarrow \text{Al}_7\text{Cr}$	2.55	29.68	26.37	790	Peritética
$L + \text{Al}_4\text{Cr} \leftrightarrow \text{Al}_{11}\text{Cr}_2$	14.07	34.84	32.54	940	Peritética
$L + \beta\text{Al}_9\text{Cr}_4 \leftrightarrow \text{Al}_4\text{Cr}$	28.54	50.47	37.06	1030	Peritética
$L + \beta\text{Al}_8\text{Cr}_5 \leftrightarrow \gamma\text{Al}_9\text{Cr}_4$	40.61	56.45	7.44	1170	Peritética
$(\text{Cr}) \leftrightarrow \text{Al}_8\text{Cr}_5 + \text{AlCr}_2$	78.65	63.04	81.72	870	Eutetóide
$(\text{Cr}) \leftrightarrow \text{AlCr}_2$	-	82.51	-	910	Congruente

O sistema Al-Cu-Cr é considerado um dos mais complexos sistemas de ligas, pois este sistema inclui muitas fases cristalinas não-caracterizadas junto com quasicristais icosaédricos e decagonais (Sugiyama, Saito e Hiraga, 2002).

3.4. Solidificação de ligas Al-Cu

O fluxo de calor por condução para o líquido em um metal puro, durante a solidificação, só pode ocorrer se o líquido estiver super-resfriado abaixo da temperatura de fusão, situação que pode acontecer durante o início da solidificação se a nucleação ocorrer em partículas de impureza no líquido. Como determinado, super-resfriamento é necessário para que a nucleação possa ocorrer, as primeiras partículas sólidas irão crescer no líquido super-resfriado e o calor latente da solidificação irá ser conduzido para o líquido. Uma partícula sólida originalmente esférica irá desenvolver braços em muitas direções, e conforme esses braços primários são alongados, sua superfície se torna instável e se parte em braços secundários e terciários (Porter, Easterling e Sherif, 2009). A representação esquemática da estrutura dendrítica pode ser vista na Figura 3.4.

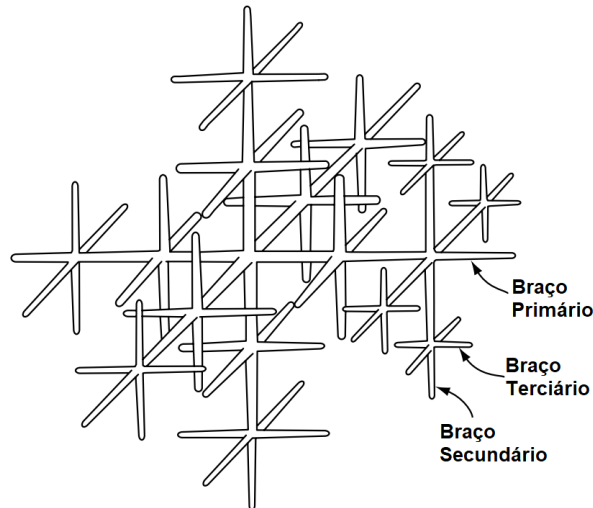


Figura 3.4. Representação esquemática da dendrita e seus braços [Adaptado de Porter, Easterling e Sherif, 2009].

As propriedades mecânicas de uma liga em seu estado bruto de solidificação dependem das características dos espaçamentos dendríticos e do arranjo microestrutural que se define no processo de solidificação. Nessas condições, tamanho de grão, forma, tamanho e distribuição de eventual porosidade, produtos segregados e outras fases irão determinar o comportamento mecânico da liga representado por tensões e/ou deformações (Rosa, 2007).

Kaufman e Rooy (2004) afirmaram que as características microestruturais que mais afetam as propriedades mecânicas são as fases intermetálicas, o espaçamento de braços dendríticos, o tamanho e formato de grão cristalino, e a modificação eutética e refinamento de fases primárias. Menores taxas de solidificação resultam em intermetálicos mais grossos e concentrações de fases secundárias em contornos de grão. Em todos os processos comerciais, com a exceção de semissólidos, a solidificação acontece por meio da formação de dendritas. As ramificações contidas dentro da estrutura dendrítica correspondem às dimensões que separam os braços primários e secundários, e são exclusivamente controladas pela taxa de solidificação para uma dada composição química. Quanto maior o espaçamento de braços dendríticos, maior será a grossura dos microconstituintes e seus efeitos nas propriedades da liga. Grãos equiaxiais finos são desejados para a melhor combinação de resistência mecânica e ductilidade, pois maximizam a área superficial dos contornos de grão e distribuem de melhor forma constituintes de contornos de grão. Estrutura de grãos mais grossos e com forma colunar, que são

formados em gradientes de temperatura elevados em composições com baixas quantidades de elemento de liga, são prejudiciais para propriedades mecânicas.

Djurdjevic *et al.* (2013), Costa *et al.* (2009), Jigajinni *et al.* (2011) e Farahany *et al.* (2013) demonstraram o método de análise térmica de curvas de resfriamento auxiliada por computador, para investigação da evolução da solidificação durante a fusão de metais ou ligas. A técnica consiste no monitoramento do metal durante a solidificação em um molde usando termopares, obtendo a curva temperatura-tempo de resfriamento. Dessa forma, parâmetros térmicos de solidificação, como temperaturas de transformação de fases, intervalos de solidificação e cinética, liberação de calor latente e fração sólida ou líquida podem ser calculados. Uma alternativa para prever o comportamento de solidificação de metais ou ligas é o uso de simulações analíticas ou numéricas pela aplicação de modelos termodinâmicos, incorporando fenômenos como fluxo de calor, transferência de calor, solidificação de ligas e transformações de fase de estado sólido. Existem muitos pacotes comerciais de software, como Thermo-Calc, FactSage, Pandat, Mat-Calc, e outros, conhecidos como ferramentas CALPHAD, como detalhado por Jung e Van Ende (2020). Entretanto, a precisão das simulações numéricas depende da precisão de diversos fatores, como parâmetros térmicos de solidificação e propriedades termofísicas do sistema molde/metal.

3.5. Influência do Cobre e do Cromo como Elementos de Liga

Aranda e outros (2019) analisaram o efeito da adição de 1,0, 3,0 e 5,0% em massa de Cr a uma liga de composição nominal Al-20%Si-5%Fe e demonstraram que o aumento gradual do percentual de cromo na liga tende a aumentar sua dureza, partindo de 106 ± 7 HV na liga de composição nominal, para cerca de 124 HV com 1% de cromo, aproximadamente 150 HV com 3% de cromo, e 220 ± 18 HV na liga Al-20%Si-5%Fe-5%Cr. Conforme a quantidade de cromo na liga aumentou, o crescimento do intermetálico Al_3FeSi_2 foi suprimido, e a fase predominante na microestrutura tornou-se σ -CrFe, de dureza elevada em formato de dendritas.

Ravikumar, Sellamuthu e Saravanan (2016) analisaram o efeito da adição de cromo à ligas Al-Cu em algumas propriedades mecânicas. De acordo com o estudo, a adição de cromo a ligas de alumínio não havia sido estudada por muitos autores até 2016, e a adição de cromo a ligas Al-Cu não havia sido estudada ainda. O

estudo comparou uma liga base Al-4,5%Cu com outras três ligas de conteúdo crescente de cromo em massa, 0,1%Cr, 1%Cr e 2%Cr, através de análises da microestrutura, microdureza, desgaste e resistência à tração. De acordo com os autores, a adição de cromo teve um efeito não muito significativo na dureza das ligas fundidas, resultando em valores de cerca de 75 HV, 77 HV, 62 HV e 60 HV, para as ligas com 0%, 0,1%, 1% e 2% de cromo, respectivamente. A microestrutura fundida do lingote binário exibiu estruturas dendríticas com formação da fase Al_2Cu nos contornos de grão. A adição de Cr resultou na formação de fases compostas por Cr, Mn, Fe e Si com Al, sendo visível apenas dendritas, sem contornos de grão aparentes. A Figura 3.5 mostra a dependência da dureza e microestruturas formadas das ligas com o teor de cromo.

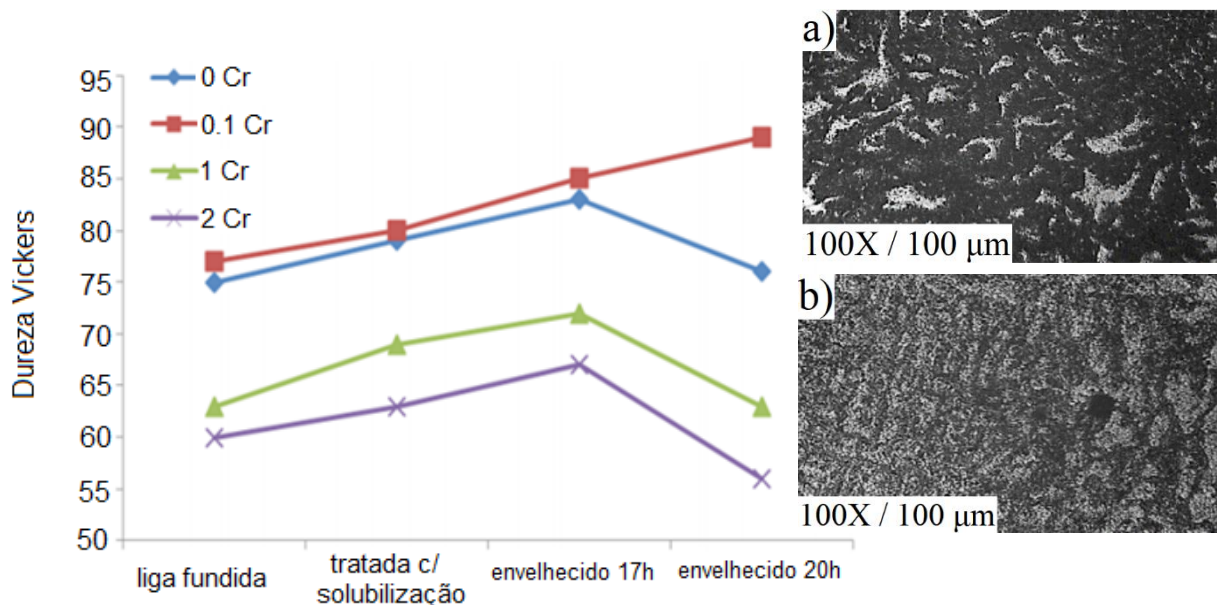


Figura 3.5. Variação da dureza Vickers com tratamento térmico e adição de Cr e microestruturas das ligas fundidas a) Al-4,5%Cu, b) Al-4,5%Cu-0,1%Cr [Adaptado de Ravikumar; Sellamuthu; Saravanan, 2016].

Ribeiro e outros (2020) investigaram o efeito da adição de 0,25% e 0,50% (em massa) de cromo na evolução da solidificação, formação de microestruturas, dureza e resistência à tração de ligas Al-3,8%Cu-(Cr). Os autores observaram que as propriedades termofísicas de ligas Al-Cu-Cr são escassas na literatura. Os experimentos de solidificação foram realizados em um forno vertical usando um molde metálico resfriado na base, permitindo a obtenção de lingotes solidificados sob condições de fluxo de calor transiente. As ligas Al-3,8%Cu foram preparadas

usando alumínio puro (99,8%Al-0,091%Fe-0,046%Si) e cobre eletrolítico de pureza maior que 99,99%, fundidos a 750 °C durante 30 minutos em um cadinho de carvão de silício utilizando um forno-poço resistivo e vazados em molde metálico de ferro fundido. As ligas Al-Cu-Cr foram preparadas através da adição de cromo puro (99,7%Cr-0,10%Fe_{max}-0,10%Si_{max}-0,10%) em pequenos blocos na liga Al-Cu fundida a 900 °C. As ligas foram agitadas mecanicamente por três horas, usando uma barra de aço inoxidável revestida com nitreto de boro. A temperatura foi então reduzida para 750 °C e as ligas vazadas em molde cilíndrico para análises térmicas. Durante análise das curvas de resfriamento observou-se que o começo da solidificação ocorria a temperaturas mais elevadas para as ligas que continham cromo, se comparadas à liga base Al-3,8%Cu, pois a temperatura *Liquidus* aumentou de 645 °C na liga base para 652 °C e 679 °C nas ligas Al-3,8%Cu-0,25%Cr e Al-3,8%Cu-0,50%Cr, respectivamente. As velocidades de solidificação, ou de crescimento das pontas das dendritas, e as taxas de resfriamento aumentaram gradualmente conforme a quantidade de cromo na liga aumentou. Na análise da microestrutura, observou-se uma microestrutura completamente celular em posições próximas à parte inferior do lingote da liga Al-3,8%Cu, e a transição celular-dendrítica foi observada ocorrendo a 50 mm da interface metal/molde sob uma taxa de resfriamento de 0,53 °C/s. Nas ligas contendo cromo, a transição celular-dendrítica ocorreu a aproximadamente 30 mm da interface, sob taxas de resfriamento de 0,92 °C/s e 1,18 °C/s para as ligas contendo 0,25%Cr e 0,50%Cr, respectivamente. Ao analisar os perfis de dureza dos lingotes, os autores observaram aumentos de dureza de 3,9% e 10% para as ligas com 0,25%Cr e 0,50%Cr, respectivamente, na posição mais próxima da parte inferior resfriada do lingote, quando comparados ao lingote de liga base. Nas posições mais próximas ao topo dos lingotes, o aumento foi de 8,2% e 10,2%, respectivamente, tornando evidente a dependência da dureza com a adição de cromo. Segundo os autores, há poucos relatos sobre efeitos da adição de baixas quantidades de cromo na dureza de ligas de alumínio. Foi concluído que a adição de 0,25%Cr e 0,50%Cr ao lingote base Al-3,8%Cu permitiu o refinamento da microestrutura fundida em termos de espaçamento celular por conta das maiores taxas de resfriamento da solidificação, assim como impediu a formação de compostos isolados Al-Fe e aumentou a dureza e resistência à tensão, através do refinamento da microestrutura e formação de precipitados. A Figura 3.6 mostra as

microestruturas das seções longitudinais ao longo dos comprimentos dos lingotes analisados.

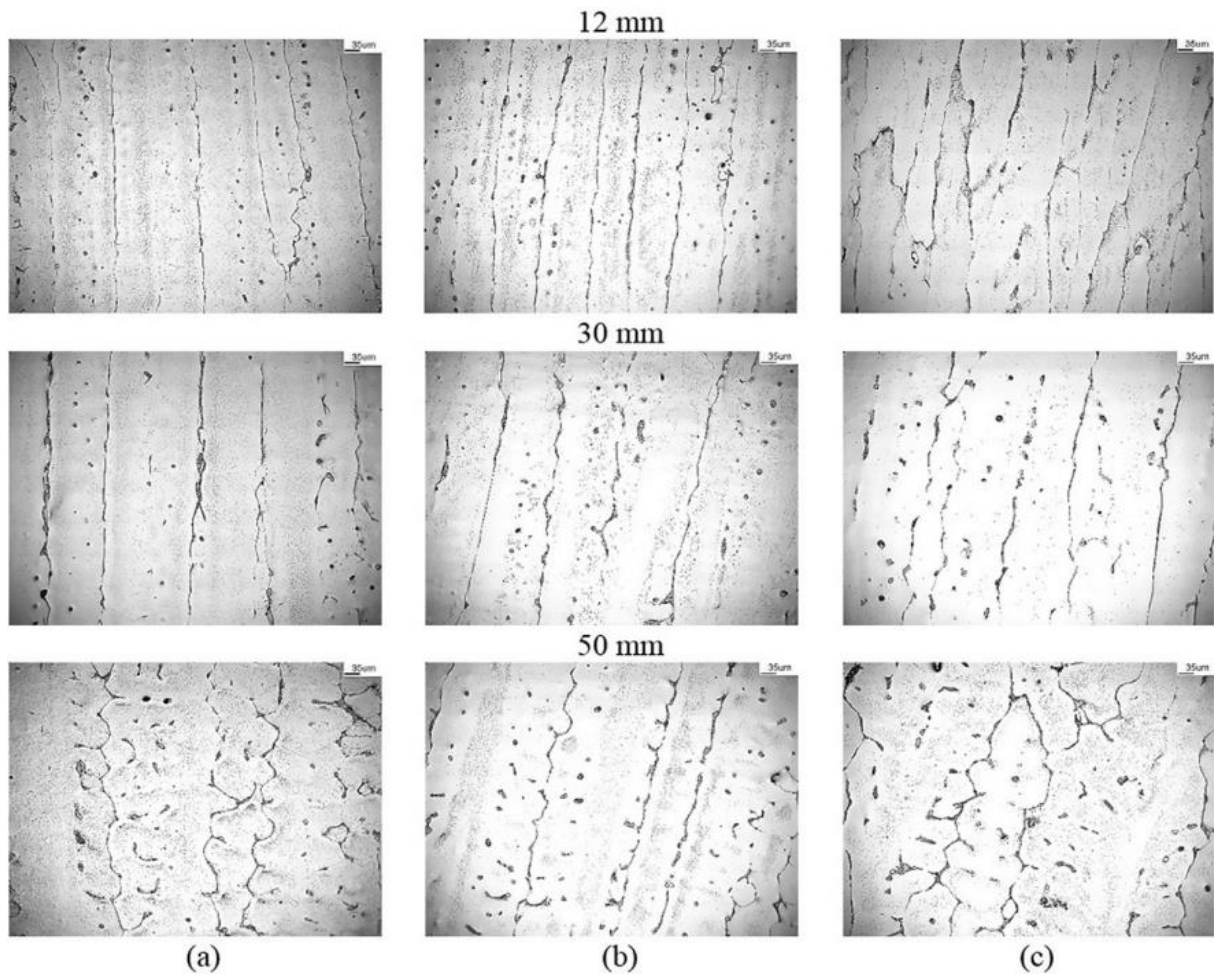


Figura 3.6. Microestruturas das seções longitudinais ao longo do comprimento dos lingotes de (a) Al-3.8%Cu, (b) Al-3,8%Cu-0,25%Cr, (c) Al-3,8%Cu-0,5%Cr [Adaptado de Ribeiro e outros, 2020].

3.6. Análises de DRX de ligas Al-Cu

Mandal e Robi (2018) analisaram através de DRX quatro ligas fundidas de Al-Cu-Zn-Fe-Ti-Mg, todas contendo de 6,37% a 6,85% em massa de Cu, 0,57% a 0,62% de Fe, 0,66% a 0,76% Zn, 0,01% de Mg, 0,02% a 0,08% de Ti, 0,18% a 0,2% de Mg e 0 a 0,1% de Ag. Foram identificados picos de intensidade típicos correspondentes a reflexões dos planos (111), (200), (220), (311), e (222) da fase α -Al e (200), (211), (112), (310) e (222) da fase AlCu₂, vistos na Figura 3.7.

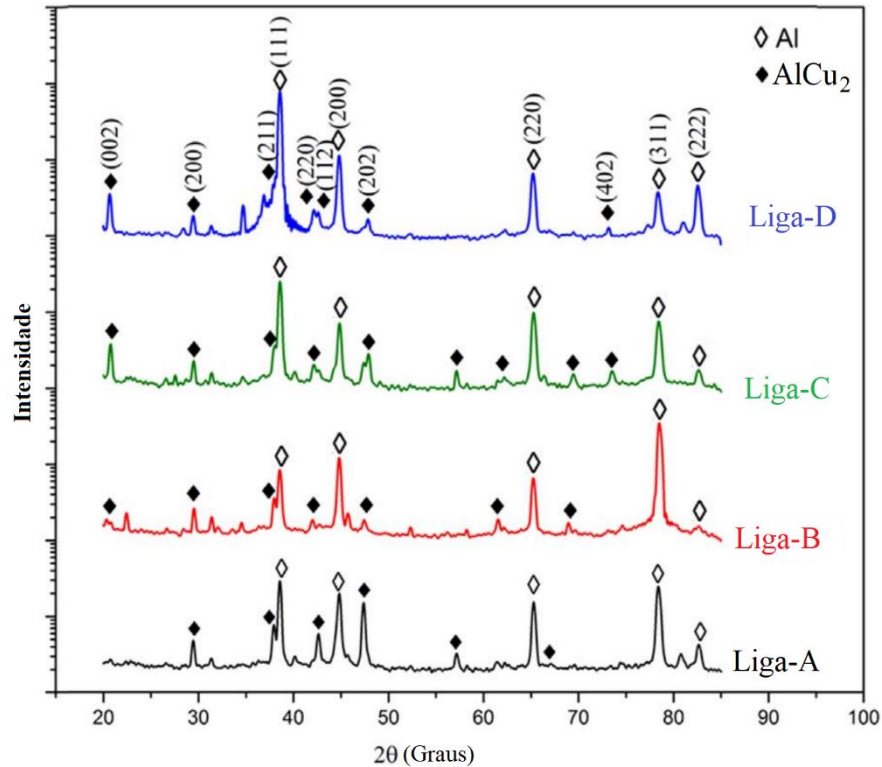


Figura 3.7. Padrão de DRX de quatro ligas Al-Cu-Zn-Fe-Ti-Mg [Adaptado de Mandal e Robi, 2018].

Ribeiro e outros (2020) realizaram análises de DRX de amostras de liga de Al-3,8%Cu-(0-0,25%-0,5%)Cr, em massa, com termopares posicionados em 3 posições diferentes. Para a liga binária Al-3,8%Cu, as fases identificadas foram α -Al (FCC) e θ -AlCu₂ (tetragonal), típicas microestruturas hipoeutéticas de Al-Cu. Picos fracos intensidade em ângulos 2θ de 12,5°, 22°, 24° e 31° foram detectados no espectro correspondente ao composto intermetálico Al₁₃Fe₄ (ortorrômbico). Com a adição de 0,25%Cr e 0,5%Cr, os espectrogramas mostraram dois picos de intensidade a cerca de 40,5° e 42,5°, identificados como os compostos intermetálicos Al₇CrCuFe (ortorrômbico) e Al₂₃CuFe (ortorrômbico), respectivamente. Compostos binários de AlCr e AlFe não foram detectados, possivelmente pela maior tendência do Cr se combinar com Fe e taxas de resfriamento maiores que minimizam a redistribuição de soluto durante a solidificação. Os padrões de DRX e fases identificadas pelos autores pode ser vistas na Figura 3.8.

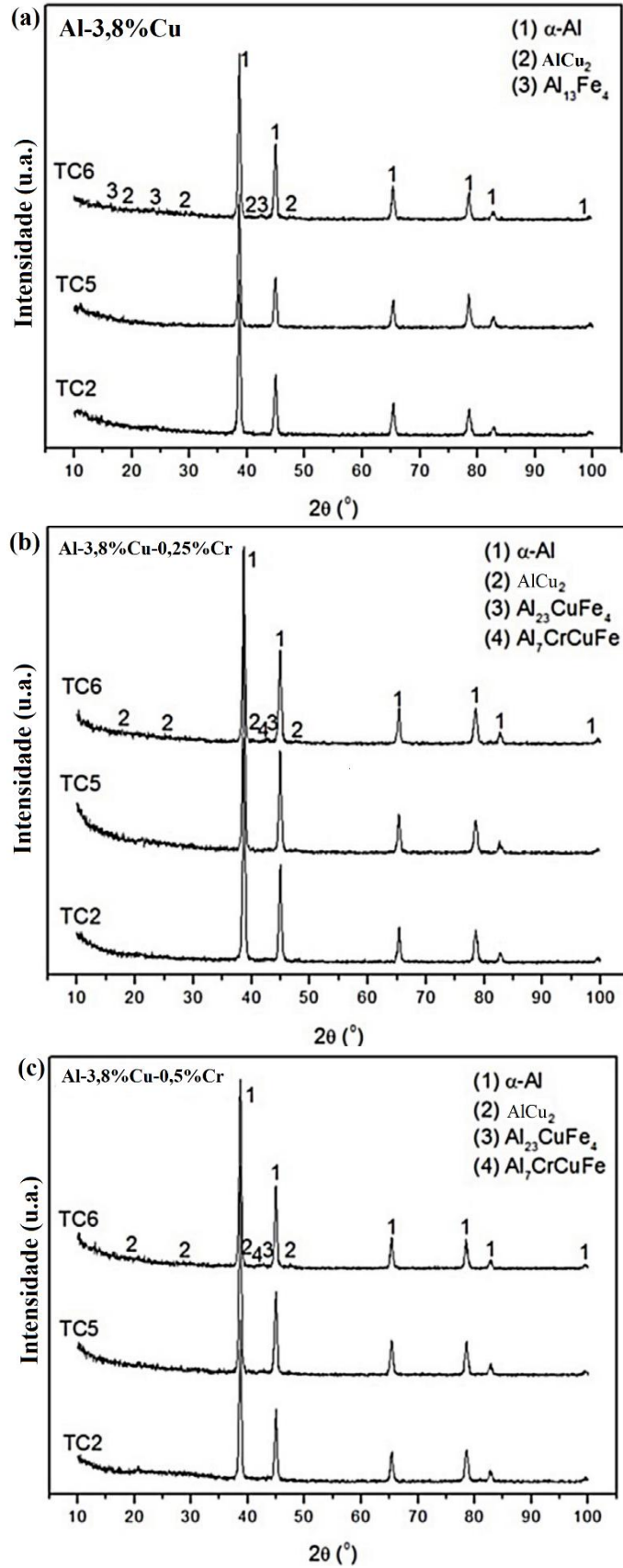


Figura 3.8. Padrões de DRX e fases identificadas de (a) Al-3,8%Cu, (b) Al-3,8%Cu-0,25%Cr, (c) Al-3,8%Cu-0,5%Cr [Adaptado de Ribeiro e outros, 2020].

**“Influence of Cu and Cr contents on the solidification path and
microstructure formation of hypoeutectic as-cast Al-Cu-Cr alloys”**

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS

**Influence of Cu and Cr contents on the solidification path and
microstructure formation of hypoeutectic as-cast Al-Cu-Cr alloys**

Denis Silva Grillo Elesbão ¹, Rafael Kakitani ², Noé Cheung ², Amauri Garcia ², Vinicius Karlinski de Barcellos ³, Eleani Maria da Costa ¹, Carlos Alexandre dos Santos ^{1*}

¹ Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul (PUCRS), School of Technology, 90.619-900, Porto Alegre, R.S., Brazil

² University of Campinas (UNICAMP), Department of Manufacturing and Materials Engineering, 13083-860, Campinas, S.P., Brazil

³ Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), School of Engineering, 91.501-970, Porto Alegre, R.S., Brazil

Corresponding author: Carlos Alexandre dos Santos

E-mail: carlos.santos@pucrs.br – ORCID: 0000-0001-5921-2604

Abstract

The present work investigates the influence of different Cu-Cr ratios on the solidification path and microstructure formation in as-cast hypoeutectic Al-(2.5, 3.5, 4.5) Cu alloys with additions of 0.25 and 0.50 Cr (mass%). The alloys were prepared by melting pure aluminum, electrolytic copper, and pure chromium. Thermal analyses based on cooling curves were carried out to determine the solidification intervals and transformation temperatures of each alloy with low and moderate cooling conditions. Comparisons with data obtained from both differential thermal analyses (DTA) and simulations using the Thermo-Calc thermodynamics software were done. Samples were taken from the solidified ingots, subjected to metallographic investigations (optical - OM and scanning electron - SEM microscopies), X-

ray diffraction (XRD) analyses and Vickers microhardness (HV) measurements. Thermal analyses showed that the *Liquidus* and *Solidus* temperatures were practically unaffected by the range of cooling rates investigated in this work. Microstructural analyses revealed that Cr additions refined the microstructure when compared to the binary Al-Cu alloys. SEM with semi-quantitative EDS (energy-dispersive X-ray spectroscopy) analyses permitted to identify the presence of the CuAl_2 intermetallic compound, AlCuCrFe precipitates, and some dispersed needle-like Al-Fe particles in all samples. The XRD analyses confirmed peaks of the α -Al (cubic, matrix) and CuAl_2 (tetragonal, interdendritic) phases. Additional peaks were undetected due to their small contents of the investigated alloys. As the alloy Cu and Cr contents increased, microhardness values increased.

Keywords Al-Cu-Cr alloys; thermal analysis, solidification path; microstructure.

Acknowledgments

The authors acknowledge the support provided by National Council for Scientific and Technological Development (CNPq - Brazil): grant: 403303/2016-8, Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP - Brazil): grant: 0082/16, Fundação de Amparo à Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS - Brazil), and Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS - Brazil). This study was also financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES - Brazil) – Finance Code 001.

1. Introduction

Copper is one of the most important alloying elements for aluminum due to its appreciable solid solubility and strengthening effect. Numerous commercial aluminum alloys contain copper, either as the major alloying element or as additional alloying element, in the range of 1 to 10 (mass%) [1], providing increase in mechanical strength, especially when coupled with strain hardening and/or with heat treatment processes. Both wrought (2xxx series) and cast (2xx series) aluminum-copper alloys respond to the precipitation hardening heat treatment (solutionizing, quenching and aging), with increasing mechanical strength and hardness and decreasing elongation due to the precipitation of the hard brittle CuAl_2 intermetallic compound (IMC) [2-3]. The strengthening is maximum between 4 % and 5 % Cu, depending upon the influence of other constituents. In the heat-treated condition, mechanical properties are similar to, and sometimes exceed, those of low-carbon steels. Wrought Al-Cu alloys are particularly well suitable for structural parts and components requiring high strength-to-mass ratios, commonly used in the automotive and aeronautic

industries, including truck suspension parts, aircraft wheels, fuselage and wing skins, and those parts requiring good strength at temperatures up to 150 °C [2]. Cast Al-Cu alloys are an attractive option due to low-cost production, reduced manufacturing processes and low-energy consumption. However, replacing wrought alloys by cast alloys is a challenge to be overcome, since cast alloys are susceptible to solidification defects and, usually, present lower mechanical properties as compared to wrought alloys.

In order to improve casting quality, it is necessary to understand and control the solidification process. Fine equiaxed grains are desired for the best combination of mechanical strength and ductility for low and moderate temperature applications [4]. However, thermal stability of aluminum alloys is limited to temperatures not exceeding 200 °C. One way to improve thermal stability is alloying with transition elements such as chromium, nickel, iron, or manganese [1-2]. Cr is added to numerous aluminum alloys in amounts less than 0.35 mass% [2]. It is included in the group of elements that predominantly form second phase constituents due to its low equilibrium solid solubility limit in the α -Al matrix, and typically forms the Al₇Cr compound, which displays extremely limited solid-state solubility and is useful in suppressing grain growth tendency [4]. Since coarse primary particles are detrimental to ductility, fatigue, and fracture toughness, the upper limit of Cr depends on the amount and nature of the other alloying elements. Some Cr-second phases contribute to mechanical strength in non-heat-treatable alloys and control grain size and recrystallization in heat-treatable alloys [2]. The main disadvantage of Cr in heat-treatable alloys is the increase in quench sensitivity when the hardening phase tends to precipitate on the pre-existing Cr-phase particles [5]. Even though the effects of lower Cr and Fe contents on hardness is rarely reported [6], it has been studied that the addition of Cr to Al-Cu alloys can increase their hardness [7]. With high Cr content, the Al-Cu-Cr system has been considered as one of the most complex alloy systems, since this system includes many uncharacterized phases as icosahedral and decagonal quasicrystals [8].

Despite the benefits of Cr addition to aluminum alloys, the literature has still scarce information concerning the effect of low Cr contents on the relationship between solidification condition and microstructure evolution of hypoeutectic Al-Cu-Cr alloys [6-7]. A simple, low-cost, and well-established method to investigate and understand solidification evolution is the thermal analysis based on the cooling curve acquired during cooling of a molten metal or alloy (computer-aided cooling curve analysis CC-CCA) [9-12]. The technique consists of monitoring the metal during solidification in a test cup using a thermocouple, obtaining a temperature-time cooling curve. Thermal solidification parameters

as phase transformation temperature, solidification interval and kinetics, latent heat release and solid or liquid fraction can be calculated. An alternative for predicting solidification behavior of metals or alloys is the use of analytical or numerical simulations by application of thermodynamic models, incorporating phenomena as fluid flow, heat transfer, alloy solidification and solid-state phase transformations [13]. There are many commercial software packages, such as Thermo-Calc, FactSage, Pandat, Mat-Calc, and others, known as CALPHAD tools (calculation of phase diagram methodology) [14]. However, the accuracy of numerical simulations depends on the precision of input parameters, as solidification thermal parameters and thermophysical properties of the metal/mold system.

In the present study, the aim is to investigate the influence of different Cu and Cr contents on the solidification path and microstructure formation of Al-(2.5, 3.5, 4.5 mass%) Cu alloys with additions of 0.25 Cr and 0.50 Cr (mass%) using results obtained by experimental thermal analyses and simulations performed by the Thermo-Calc software and the TTAL5 database (Thermo-Tech Aluminum Database v.5).

2. Experimental Procedure

The experiments have been carried out with binary Al-Cu and ternary Al-Cu-Cr alloys, with 2.5, 3.5 and 4.5 Cu and 0.25 and 0.50 Cr contents (mass%). Pure aluminum ingots, electrolytic copper wires and pure chromium small blocks were used to prepare the alloys. An electric resistance soak furnace and silicon carbide crucibles were used in the melting process. First, aluminum was melted at 900 °C, followed by the addition of copper to the liquid metal, and finally Cr were added. In order to ensure the complete dissolution of Cr, the melt was held for 3 h under mechanical stirring at 15 min intervals. After that, the melt was poured into an open mold to obtain rectangular alloy ingots (50 x 150 x 25 mm). The chemical compositions of the alloys were verified by optical emission spectroscopy (OES), and the average values of six measurements in each alloy are shown in Table 1. Specifications about the raw materials as Al, Cu and Cr are also presented in Table 1, as well as the quantity of the produced alloys. As observed, the chemical compositions are closer to the nominal composition with respect to Cu and Cr contents (with differences lower than 2 % between nominal and measured values). The Fe content was kept below than 0.09% in all alloys.

Table 1 Chemical composition of the alloys and raw materials (mass%)

Alloys	Cu	Cr	Fe	Others	Al	Mass (kg)
2.5Cu	2.57	-	0.057	0.072	97.3	2.22
2.5Cu-0.25Cr	2.48	0.264	0.060	0.095	97.1	3.91
2.5Cu-0.50Cr	2.55	0.464	0.070	0.115	96.8	4.20
3.5Cu	3.56	-	0.062	0.177	96.2	3.04
3.5Cu-0.25Cr	3.49	0.255	0.063	0.191	96.0	2.95
3.5Cu-0.50Cr	3.52	0.490	0.084	0.105	95.8	3.03
4.5Cu	4.54	-	0.065	0.094	95.3	2.44
4.5Cu-0.25Cr	4.48	0.247	0.062	0.110	95.1	4.01
4.5Cu-0.50Cr	4.58	0.485	0.074	0.160	94.7	2.83
Raw Materials						
Al	< 0.0008	< 0.0003	0.057	< 0.002	99.9	-
Cu	99.96	-	-	< 0.035	-	-
Cr	-	99.0	< 0.75	-	< 0.30	-

Thermal analyses were performed to acquire cooling curves during solidification at low and moderate cooling rates to determine the *Liquidus* (T_L) and *Solidus* (T_S) temperatures of each alloy, and, in case of the ternary alloys, the temperature correspondent to the probable precipitation of the Al_7Cr phase (T_{Al_7Cr}). The molten alloys were poured into both a ceramic and a metallic cylindrical thermal analysis cup (Fig. 1), with K-type thermocouples located in the center of the cups' cavity. The transformation temperatures were considered based on the computer aided-cooling curve analysis. The first derivate curve obtained from the cooling curve was utilized to determine T_L and T_S . A Savitzki-Golay smoothing filter in Origin, polynomial order 2 and points of Windows 10 were used to smooth the curves. Differential thermal analyses at a cooling rate of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, using the Discovery SDT 650 Simultaneous Thermal Analyzer DTA/DSC/TG (TA Instruments), were also carried out. Approximately 10 mg of alloys were extracted from the ingots by a hand drilling method, placed in alumina crucibles, analyzed in the range from $40\text{ }^\circ\text{C}$ to $750\text{ }^\circ\text{C}$ under a N_2 atmosphere with a flow rate of 100 ml min^{-1} .

Metallography analyses were performed on samples extracted from the longitudinal section of the solidified ingots (central part), following the recommendations of ASTM E3 and E407 standard methods [18-19], using optical (OM) and scanning electron (SEM)

microscopies. A dilute aqueous HF solution (0.5 % concentration) was used to reveal the microstructures. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS-SEM) and X-ray diffraction (XRD) analyses (using Bruker D8 Advance with bulk samples, 2θ scanning range: 10° - 100° , step size: 0.015, scan rate: 0.2 s, slit: 0.6 mm, 40 kV, 30 mA, $T = 18^\circ\text{C} \pm 5$) were carried out to identify elements and phases in the microstructures. Measurements of Vickers microhardness (HV 0.025N) were used to determine the hardness of the phases [20]. At least 6 measurements were taken for each identified phase.

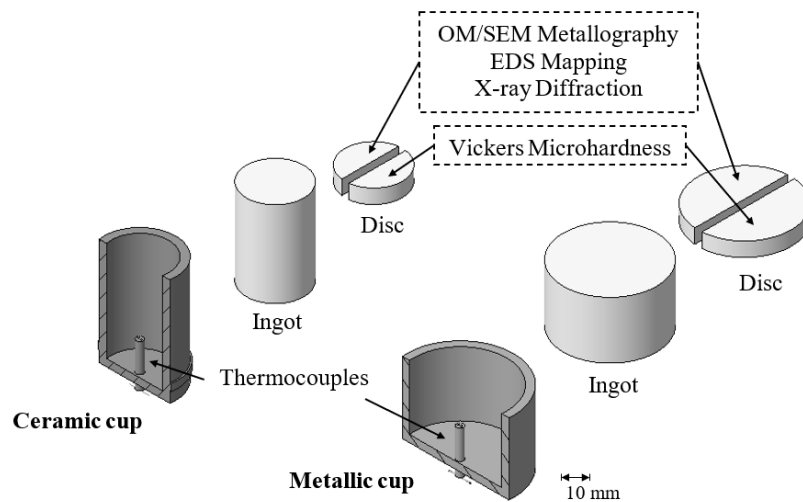


Fig. 1 Schematic representation of the thermal analysis apparatus and samples extracted for characterization

3. Results and Discussion

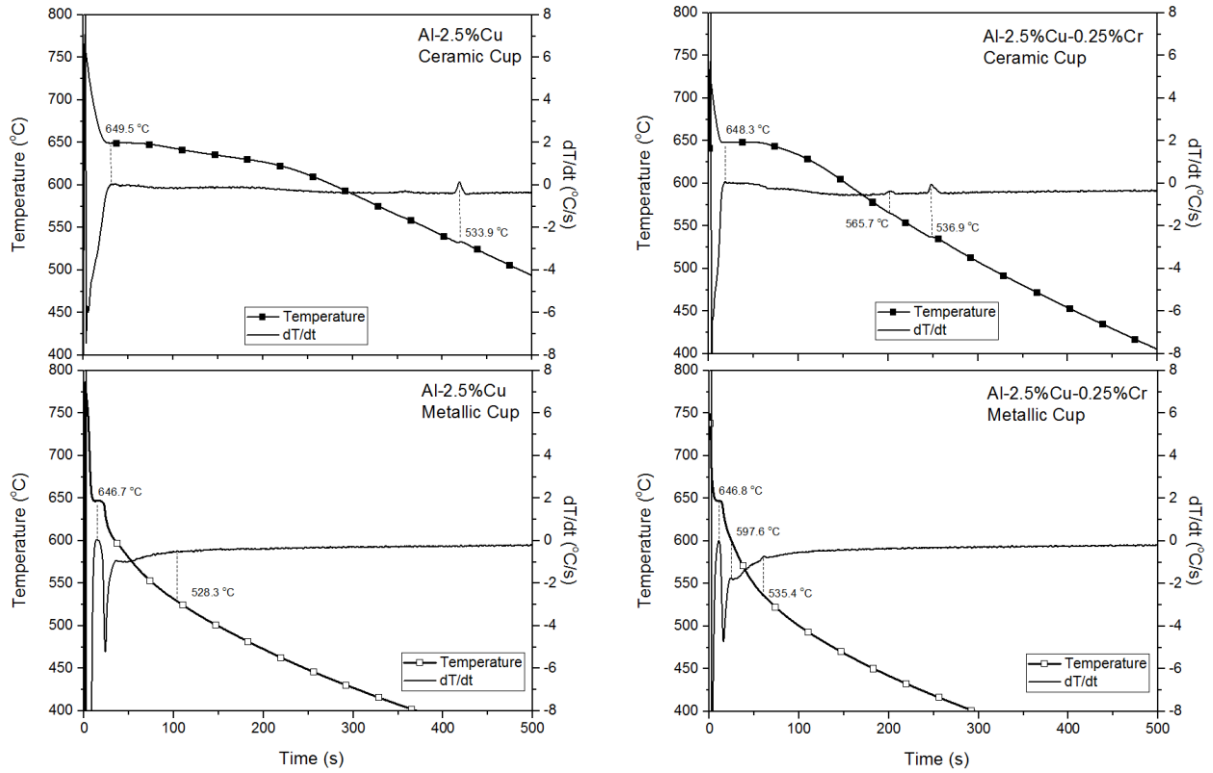
Table 2 summarizes the solidification and transformation temperatures extracted from thermal analyzes at different cooling rates. The average cooling rates for the ceramic and metallic cup were determined as around 6°C s^{-1} and 10°C s^{-1} , respectively. The main differences are that the cooling rates result in very different T_{Al7Cr} , from about 30°C to around 48°C , possibly indicating changes in the precipitation of the Al_7Cr phase. The temperatures detected at lower cooling rates are slightly higher as compared to those at higher cooling rates. Few occurrences of T_{Al7Cr} were detected by DTA, and at temperatures closer to the ones detected by the $\sim 6^\circ\text{C s}^{-1}$ cooling curves. The T_S of the Al-3.5Cu alloy detected by DTA was significantly higher than that of the cooling curves.

Table 2 Solidification and transformation temperatures extracted from thermal analyzes at different cooling rates

Alloys	Cooling Curves						DTA		
	$\sim 6 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$			$\sim 10 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$			$10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$		
	T_L ($^\circ\text{C}$)	T_{Al7Cr} ($^\circ\text{C}$)	T_s ($^\circ\text{C}$)	T_L ($^\circ\text{C}$)	T_{Al7Cr} ($^\circ\text{C}$)	T_s ($^\circ\text{C}$)	T_L ($^\circ\text{C}$)	T_{Al7Cr} ($^\circ\text{C}$)	T_s ($^\circ\text{C}$)
2.5Cu	649.5	-	533.9	646.7	-	528.3	650.1	-	-
2.5Cu-0.25Cr	648.3	565.7	536.9	646.8	597.6	535.4	648.8	-	-
2.5Cu-0.50Cr	649.1	571.3	536.9	647.4	599.2	534.7	647.6	-	539.1
3.5Cu	646.2	-	535.8	646.4	-	534.6	647.2	-	565.1
3.5Cu-0.25Cr	646.5	553.8	536.8	648.5	590.4	539.4	646.2	-	539.9
3.5Cu-0.50Cr	649.8	570.4	539.9	651.7	605.5	545.1	643.1	575.1	541.1
4.5Cu	644.5	-	539.8	646.6	-	537.1	644.3	-	548.1
4.5Cu- 0.25Cr	648.5	553.1	539.9	650.4	601.6	544.3	644.0	559.1	539.1
4.5Cu- 0.50Cr	646.8	555.3	539.7	651.0	590.4	542.7	643.1	563.4	539.9

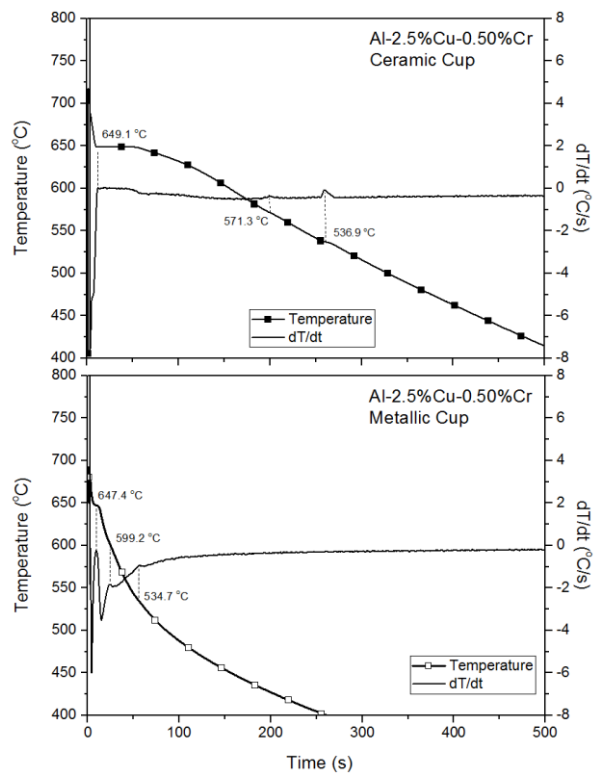
Fig. 2 shows the cooling and first derivative curves of the alloys with 2.5Cu content and Cr additions. In order to verify the cooling conditions in each solidification setup, the average cooling rate immediately after pouring was calculated considering the variation of temperature with respect to time until the first observed inflection point on the thermal analysis cooling curve. For the ceramic cup, the average cooling rate indicates a value of $\dot{T}_{(ceramic)} = 5.9 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ while for the metallic cup a value of $\dot{T}_{(metallic)} = 12.5 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$. Under the conditions of the experiments, cooling rates close to these values were considered as the low and the moderate cooling conditions, respectively. Increasing in cooling rate may result in different microstructures in Al-Cu eutectic alloys, such as lamellar and banded structures, degenerate eutectic morphology and supersaturated solid solution [21]. As observed in Fig. 2a, for the binary 2.5Cu alloy the *Liquidus* temperature was determined at 649.5 $^\circ\text{C}$ with low cooling condition and 646.7 $^\circ\text{C}$ with moderate cooling condition, corresponding to the solidification of the α -Al primary phase. The *Solidus* temperature was about 533.9 $^\circ\text{C}$ and 528.3 $^\circ\text{C}$ with low and moderate cooling conditions, respectively, with the formation of the α -Al + CuAl_2 eutectic microconstituent. The *Solidus* temperature values are slightly different

from those observed in the equilibrium phase diagram [22], and this may be due to the faster solidification in the present experimental setup, which limits solute diffusion (Cu) into the α -Al matrix, and consequently induces solute segregation in the liquid and temperature variation at the end of solidification. For the 2.5Cu-0.25Cr alloy, experimental values of T_L of 648.3 °C and 646.8 °C were found, with average cooling rates of $\dot{T}_{(ceramic)} = 6.6 \text{ } ^\circ\text{C s}^{-1}$ and $\dot{T}_{(metallic)} = 11.7 \text{ } ^\circ\text{C s}^{-1}$ for ceramic and metallic cups, respectively, indicating the formation of the α -Al matrix (Fig. 2b). With the decrease in cooling rate during solidification, two transformation temperatures were observed in the curves, with values of 565.7 °C and 536.9 °C for low cooling condition and 597.6 °C and 535.4 °C for moderate cooling. Probably, these temperatures (T_{Al_7Cr}) correspond to the precipitation of the Al_7Cr phase (the intermediate temperatures) and the end of solidification (the lowest temperatures). With the increase in the alloy Cr content, the 2.5Cu-0.50Cr alloy (Fig. 2c) showed values of T_L of 649.1 °C for the average cooling rate of $\dot{T}_{(ceramic)} = 6.9 \text{ } ^\circ\text{C s}^{-1}$ and 647.4 °C for $\dot{T}_{(metallic)} = 10.6 \text{ } ^\circ\text{C s}^{-1}$. Similarly, during cooling of the 2.5Cu-0.50Cr alloy two transformation temperatures were also observed to occur at 571.3 °C and 536.9 °C for the low cooling condition, and 599.2 °C and 534.7 °C for the moderate cooling, respectively, considering the Al_7Cr formation at intermediate temperatures and eutectic microconstituent formation at the lowest temperatures. It was noted for the 2.5Cu(0.25-0.5)Cr alloys that the influences of increasing Cr content and cooling rate on the solidification temperatures were not significant for the investigated conditions, despite the slightly lower values observed for T_L and T_S for the higher cooling rate experiment, a behavior also observed for the binary alloy. The values found for T_L and T_S are comparable to those found in literature for similar Al-Cu-Cr alloy compositions [6, 15, 27-28].



(a)

(b)



(c)

Fig. 2 Cooling and first derivative curves: a) Al-2.5Cu, b) Al-2.5Cu-0.25Cr, c) Al-2.5Cu-0.50Cr alloys

The Al-2.5Cu-(0-1) Cr pseudo phase diagram as a function of Cr content, determined by the Thermo-Calc software using the equilibrium condition module, is shown in Fig. 3a (the vertical dashed lines in Fig. 3a indicate the nominal Cr compositions of the ternary alloys), while Figs. 3b to 3d present results obtained using the Scheil's module for the non-equilibrium phase transformations (the crosses represent points of phase transformations).

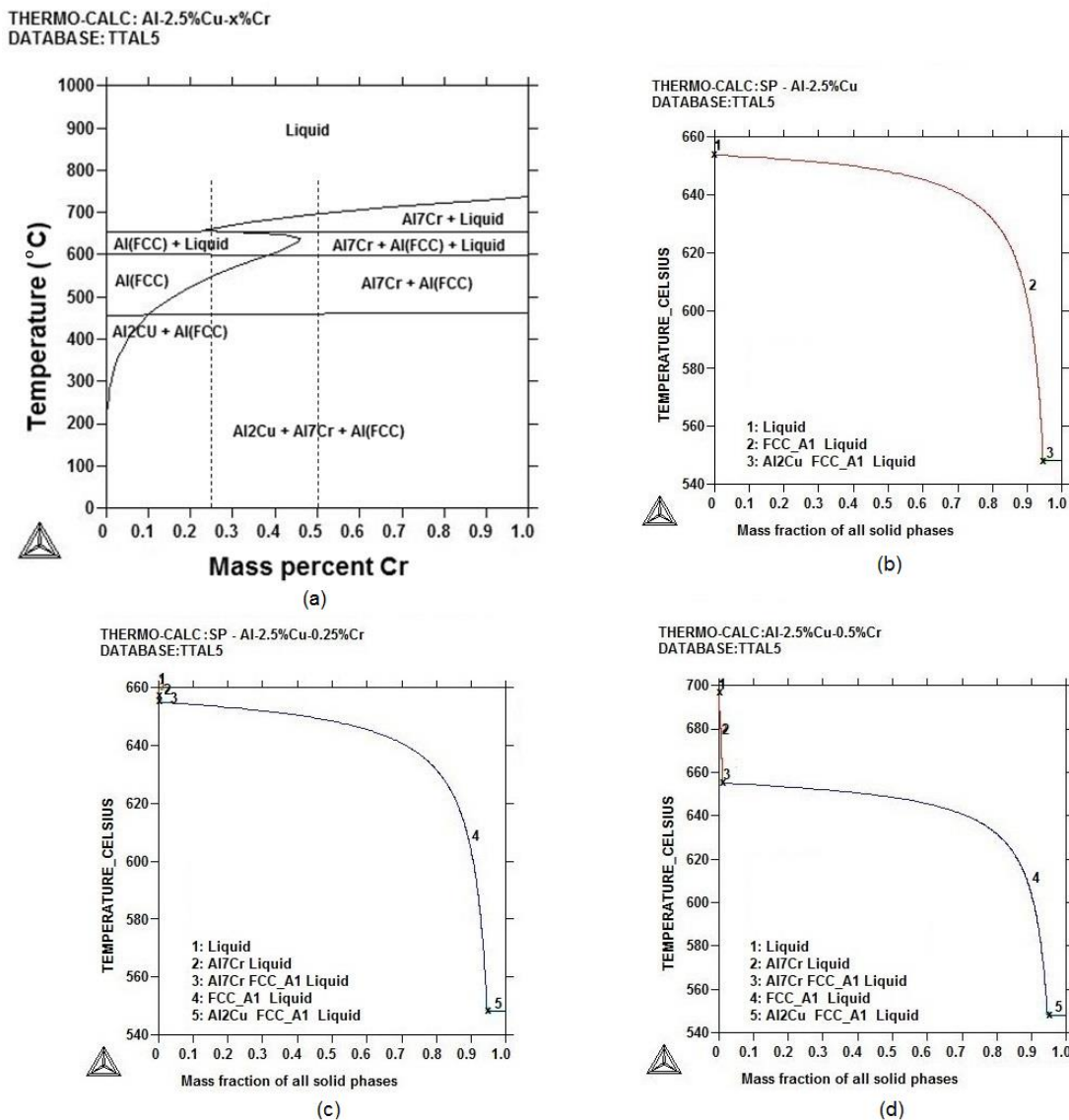


Fig. 3 a) Al-2.5Cu-(0-1)Cr partial pseudo-binary phase diagram (Thermo-Calc), and Scheil solidification simulations: b) Al-2.5Cu, c) Al-2.5Cu-0.25Cr, d) Al-2.5Cu-0.5Cr alloys

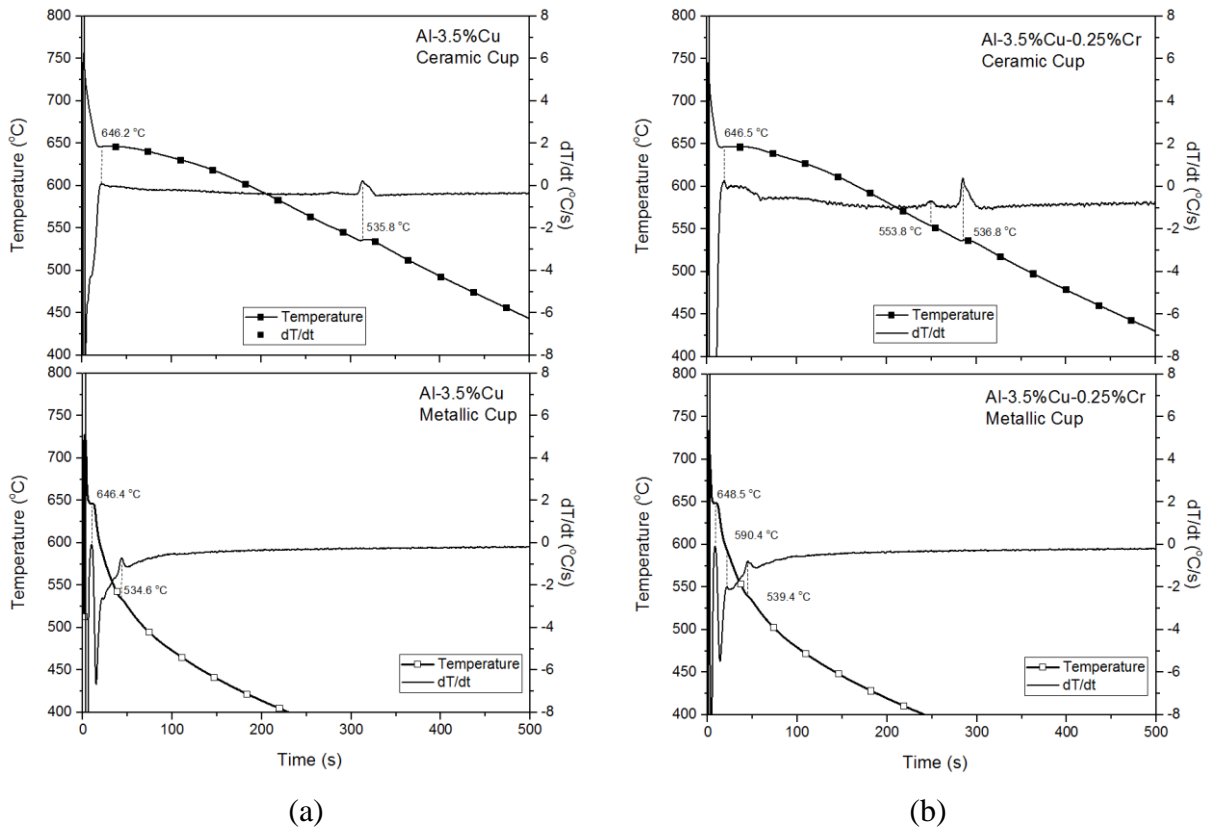
According to the diagram, the solidification path of the binary Al-2.5Cu alloy is $L \rightarrow L + \alpha\text{-Al}$ ($\sim T_L = 650^\circ\text{C}$) $\rightarrow \alpha\text{-Al}$ ($\sim T_S = 600^\circ\text{C}$) $\rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{CuAl}_2$ ($\sim 460^\circ\text{C}$), while for the

ternary Al-2.5Cu-0.25Cr alloy is $L \rightarrow L + \alpha\text{-Al}$ ($\sim T_L = 651\text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow \alpha\text{-Al}$ ($\sim T_S = 600\text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Al}_7\text{Cr}$ ($\sim 535\text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Al}_7\text{Cr} + \text{CuAl}_2$ ($\sim 461\text{ }^\circ\text{C}$), and for the ternary Al-2.5Cu-0.50Cr alloy is $L \rightarrow L + \text{Al}_7\text{Cr}$ ($\sim T_L = 690\text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow L + \text{Al}_7\text{Cr} + \alpha\text{-Al}$ ($\sim 651\text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow \text{Al}_7\text{Cr} + \alpha\text{-Al}$ ($\sim T_S = 600\text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Al}_7\text{Cr} + \text{CuAl}_2$ ($\sim 461\text{ }^\circ\text{C}$). Analyzing the equilibrium phase diagram (Fig. 3a), the Al-2.5Cu alloy shows the formation of the $\alpha\text{-Al}$ primary phase at $650\text{ }^\circ\text{C}$, the end of solidification at $600\text{ }^\circ\text{C}$, and the precipitation of CuAl_2 at $460\text{ }^\circ\text{C}$. The comparison between theoretical and experimental results showed that the *Liquidus* temperature agrees with those values determined by the thermal analyses. However, the progress and the end of solidification present divergent behaviors as a consequence of the higher cooling conditions. This is attributed to the segregation of Cu to the liquid phase, which induces the formation of the eutectic mixture at temperatures close to $548\text{ }^\circ\text{C}$. This behavior is confirmed in Fig. 3b with simulation using the non-equilibrium condition, where the point #1 ($652\text{ }^\circ\text{C}$) represents the solidification of the $\alpha\text{-Al}$ primary phase, the region #2 corresponds to the mushy zone and the point #3 indicates the solidification of the eutectic mixture ($\alpha\text{-Al} + \text{CuAl}_2$) at $548\text{ }^\circ\text{C}$. Similar behavior was observed to occur for Al-Zn-Mg alloys [23] solidified under non-equilibrium cooling conditions.

For the ternary alloys, Al_7Cr can be formed as the primary phase if the Cr content is higher than 0.24 %, as demonstrated in Figs. 3c and 3d by point #2. According to the works reported by Grushko *et al.* [24, 25], the Al_7Cr (θ -phase) or $\text{Al}_{45}\text{Cr}_7$ (at%) has an orthorhombic structure with lattice parameters of $a \cong 2.51$, $b \cong 0.75$ and $c \cong 1.09$ nm. However, despite the simulations predicting the formation of primary Al_7Cr in the alloys with 0.25 and 0.50 %Cr, the solidification under non-equilibrium cooling conditions associated with small alloy Cr content could restrict the formation at the beginning of solidification, as revealed by the cooling curves of Figs. 2b and 2c. When analyzing the end of solidification, it can be seen that the simulations predicted the formation of the eutectic compound ($\alpha\text{-Al} + \text{CuAl}_2$) at $548\text{ }^\circ\text{C}$ (point #5), as can be observed in the experimental cooling curves.

Fig. 4a shows the results obtained for the Al-3.5Cu alloy, where the *Liquidus* temperature was determined at $646.2\text{ }^\circ\text{C}$ and the *Solidus* temperature at $535.8\text{ }^\circ\text{C}$ for cooling at lower rates (approximately $5.7\text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ for the ceramic cup), and $646.4\text{ }^\circ\text{C}$ and $534.6\text{ }^\circ\text{C}$ at moderate cooling rates (about $11.1\text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ for the metallic cup), respectively, similar to other works [6]. In Fig. 4b, T_L and T_S were determined at $646.5\text{ }^\circ\text{C}$ and $536.8\text{ }^\circ\text{C}$ for solidification in ceramic cups, and at $648.5\text{ }^\circ\text{C}$ and $539.4\text{ }^\circ\text{C}$ for solidification in metallic cups for the ternary 3.5Cu-0.25Cr alloy, while for the 3.5Cu-0.50Cr alloy (Fig. 4c) the values of T_L and T_S were at

649.8 °C and 539.9 °C, respectively, for lower cooling conditions and at 651.7 °C and 545.1 °C, respectively, for moderate cooling. The formation of the Al₇Cr phase was observed to occur at temperatures about 553.8 °C and 590.4 °C for the 3.5Cu-0.25Cr alloy for low and moderate cooling conditions, respectively, and 570.4 °C and 605.5 °C for the 3.5Cu-0.5Cr alloy. As the alloy Cr content increased, both T_L and T_S showed a slight trend to increase.



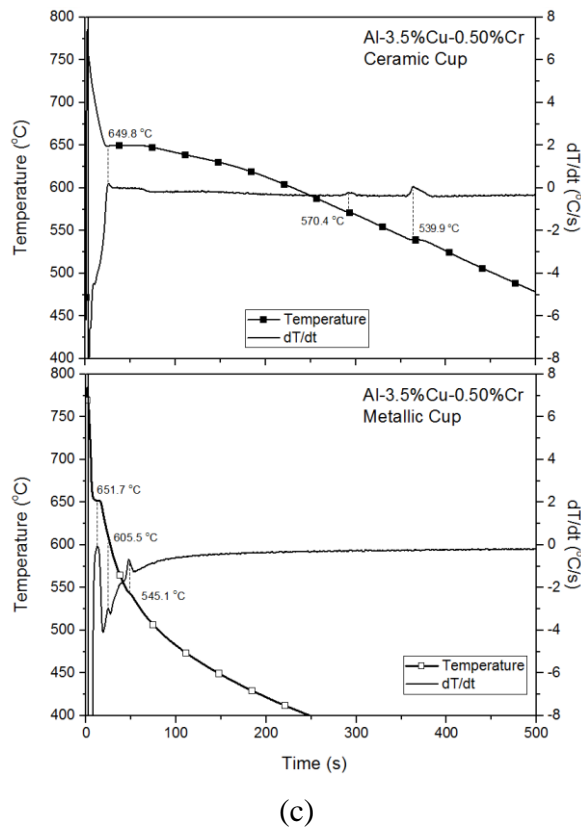
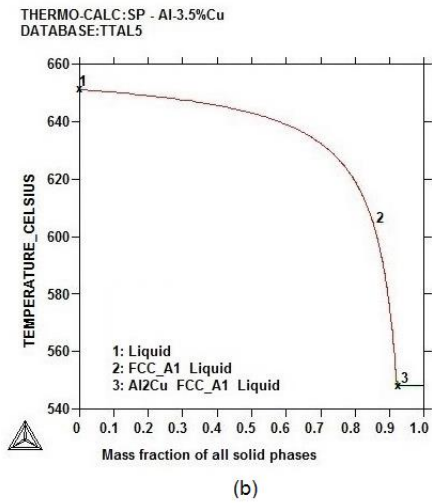
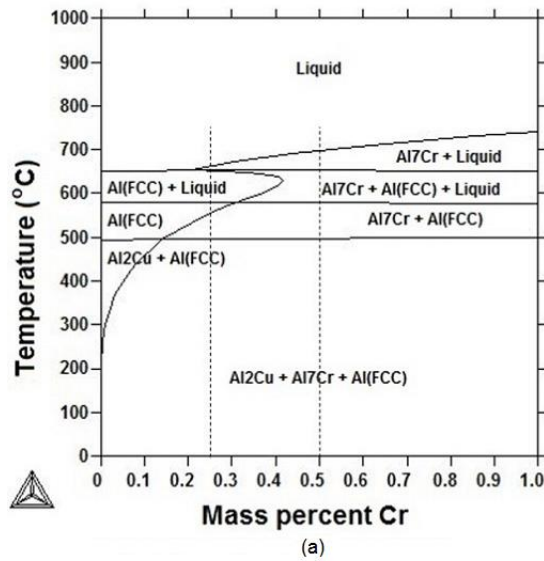


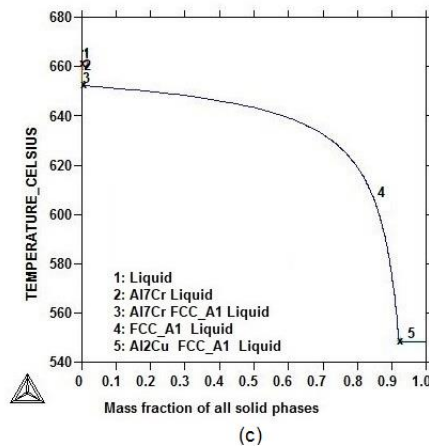
Fig. 4 Cooling and first derivative curves: a) Al-3.5Cu, b) Al-3.5Cu-0.25Cr, c) Al-3.5Cu-0.50Cr alloys

For the Al-3.5Cu-xCr alloys, the calculated equilibrium phase diagram (Fig. 5a) depicted that the solidification paths can be described for the Al-3.5Cu alloy as: $L \rightarrow L + \alpha\text{-Al}$ ($\sim T_L = 648^\circ\text{C}$) $\rightarrow \alpha\text{-Al}$ ($\sim T_S = 580^\circ\text{C}$) $\rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{CuAl}_2$ ($\sim 495^\circ\text{C}$), for the Al-3.5Cu-0.25Cr alloy as: $L \rightarrow L + \text{Al}_7\text{Cr}$ ($\sim T_L = 660^\circ\text{C}$) $\rightarrow L + \text{Al}_7\text{Cr} + \alpha\text{-Al}$ ($\sim 651^\circ\text{C}$) $\rightarrow L + \alpha\text{-Al}$ ($\sim 648^\circ\text{C}$) $\rightarrow \alpha\text{-Al}$ ($\sim T_S = 580^\circ\text{C}$) $\rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Al}_7\text{Cr}$ ($\sim 560^\circ\text{C}$) $\rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Al}_7\text{Cr} + \text{CuAl}_2$ ($\sim 490^\circ\text{C}$), and for the Al-3.5Cu-0.50Cr alloy as: $L \rightarrow L + \text{Al}_7\text{Cr}$ ($\sim T_L = 690^\circ\text{C}$) $\rightarrow L + \text{Al}_7\text{Cr} + \alpha\text{-Al}$ ($\sim 651^\circ\text{C}$) $\rightarrow \text{Al}_7\text{Cr} + \alpha\text{-Al}$ ($\sim T_S = 580^\circ\text{C}$) $\rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Al}_7\text{Cr} + \text{CuAl}_2$ ($\sim 490^\circ\text{C}$).

THERMO-CALC: Al-3.5%Cu-x%Cr
 DATABASE: TTAL5



THERMO-CALC: Al-3.5%Cu-0.25%Cr
 DATABASE: TTAL5



THERMO-CALC: Al-3.5%Cu-0.5%Cr
 DATABASE: TTAL5

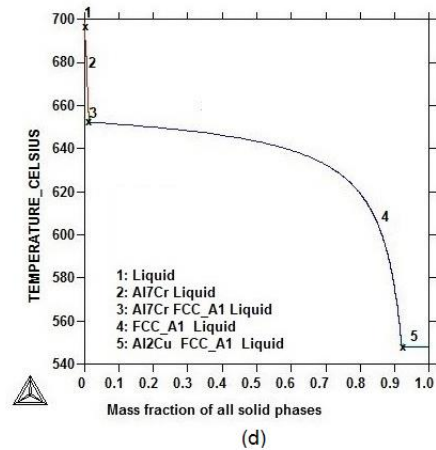
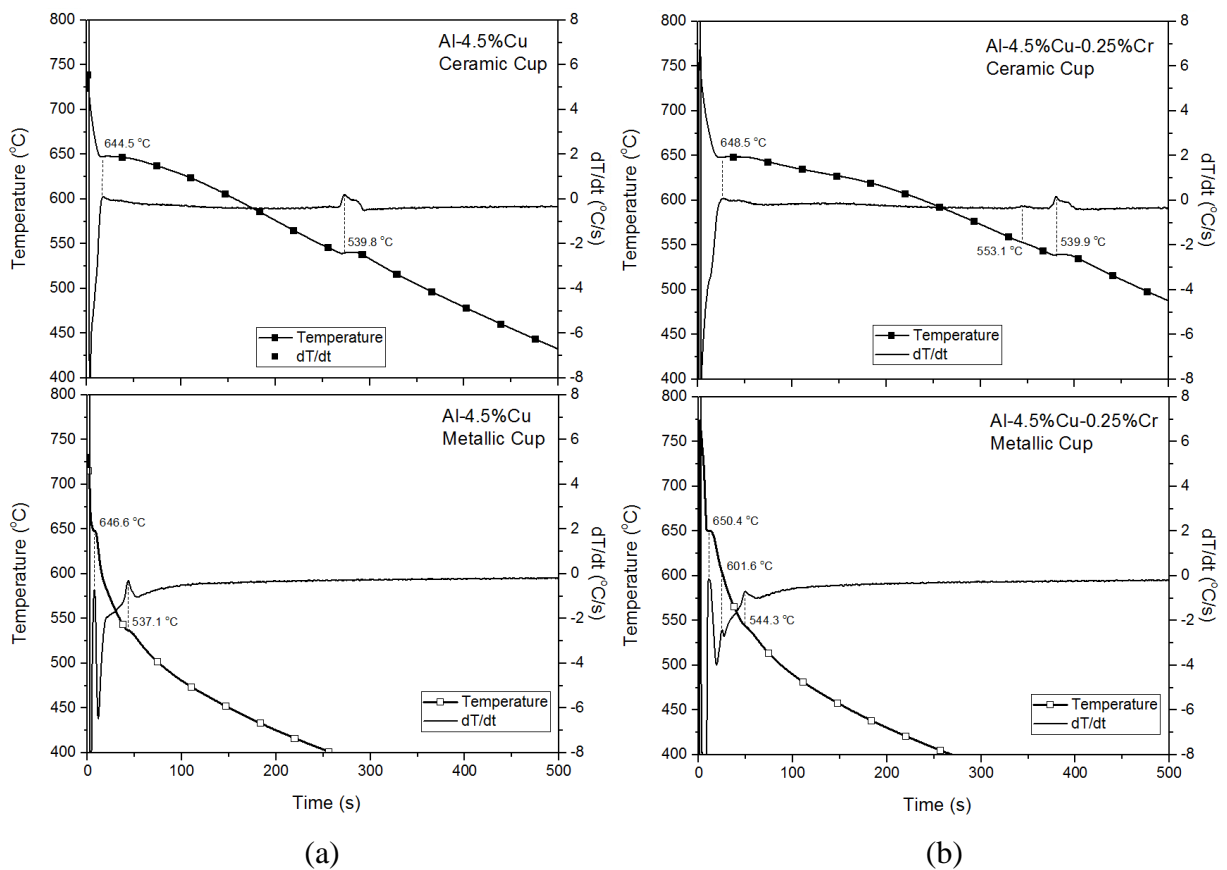


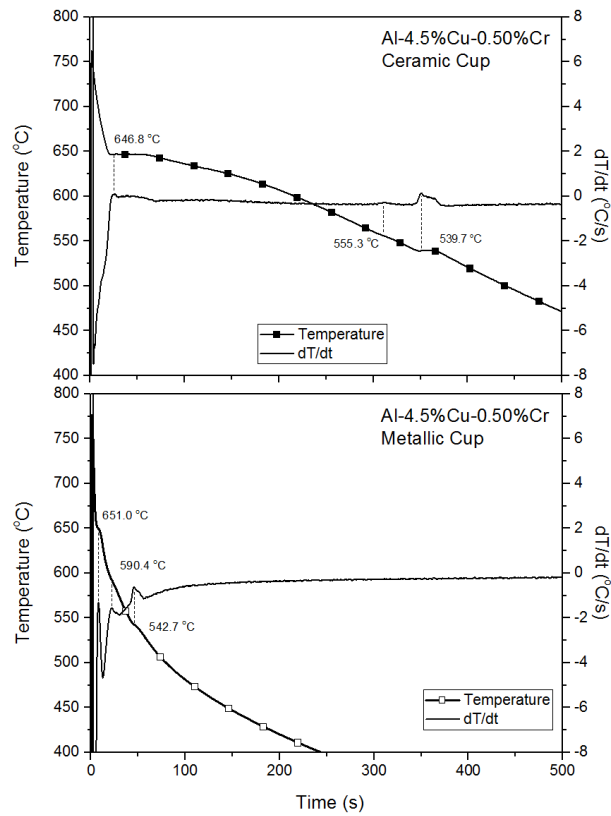
Fig. 5 a) Al-3.5Cu-(0-1)Cr partial pseudo-binary phase diagram (Thermo-Calc), and Scheil solidification simulations: b) Al-3.5Cu, c) Al-3.5Cu-0.25Cr, d) Al-3.5Cu-0.5Cr alloys

For the Al-3.5Cu alloy, the experimental values agree with those simulated using the non-equilibrium Scheil's module (Fig. 5b). With the increase in the alloy Cr content the primary Al₇Cr phase can nucleate first, as observed in Figs. 5c and 5d. However, this primary phase can be reduced or suppressed when the amount of Cr is low, as reported by Liu *et al.* [26] for Al-5%Fe alloys with additions of Cr, Mn and Zr, and confirmed by experimental cooling curves obtained from the thermal analyses (Figs. 4b and 4c). Once more, the end of solidification indicates the formation of the eutectic mixture α -Al + CuAl₂ at 548 °C (point #5).

The results obtained for the binary Al-4.5Cu alloy are shown in Fig. 6a. The *Liquidus* and *Solidus* temperatures were determined to occur at 644.5 °C and 539.8 °C, respectively, at

low cooling rate, and 646.6 °C and 537.1 °C at moderate cooling rate. These values agree with those found by Quaresma *et al.* [27] and Talamantes-Silva *et al.* [28] during solidification of Al-4.5 %Cu alloys under unsteady-state heat extraction condition, and by Porás *et al.* [15] for a directionally solidified Al-4%Cu alloy. In Fig. 6b, T_L and T_S were determined to be 648.5 °C and 539.9 °C for the lower cooling condition, and at 650.4 °C and 544.3 °C for moderate cooling for the ternary 4.5Cu-0.25Cr alloy, while for the 4.5Cu-0.50Cr alloy (Fig. 6c) the values of T_L and T_S were 646.8 °C and 539.7 °C for the lower cooling rate and 651.0 °C and 542.7 °C for moderate cooling. It can be noted that high cooling rates did not significantly affect the T_L and T_S values over the range of cooling rates from 6.3 °C s⁻¹ to 12.0 °C s⁻¹ investigated in this work. The increase in the alloy Cr content induces a slight tendency to increase the solidification temperatures.





(c)

Fig. 6 Cooling and first derivative curves: a) Al-4.5Cu, b) Al-4.5Cu-0.25Cr, c) Al-4.5Cu-0.50Cr alloys

Comparing the equilibrium phase diagram of the Al-4.5Cu-xCr alloys (Fig. 7a) with that of the Al-3.5Cu-xCr alloys (Fig. 5a), it is observed that the *Liquidus* temperature is almost unaffected by the increase in the alloy Cr content, while the *Solidus* temperatures showed a tendency to decrease with the increase in the Cr alloying. Moreover, the temperature of CuAl₂ formation also increased (from 460 °C to 520 °C) as the alloy Cu content increased, independently of the alloy Cr content. For the binary 4.5Cu alloy, the experimental (Fig. 6a) and simulated (Fig. 7a) results under non-equilibrium conditions showed a good agreement, for both *Liquidus* and *Solidus* temperatures. For the ternary alloys, despite the simulations (Figs. 7c and 7d) indicate that the Al₇Cr is the first to solidify (points #2), this was not observed to occur in the experimental cooling curves (Figs. 6b and 6c).

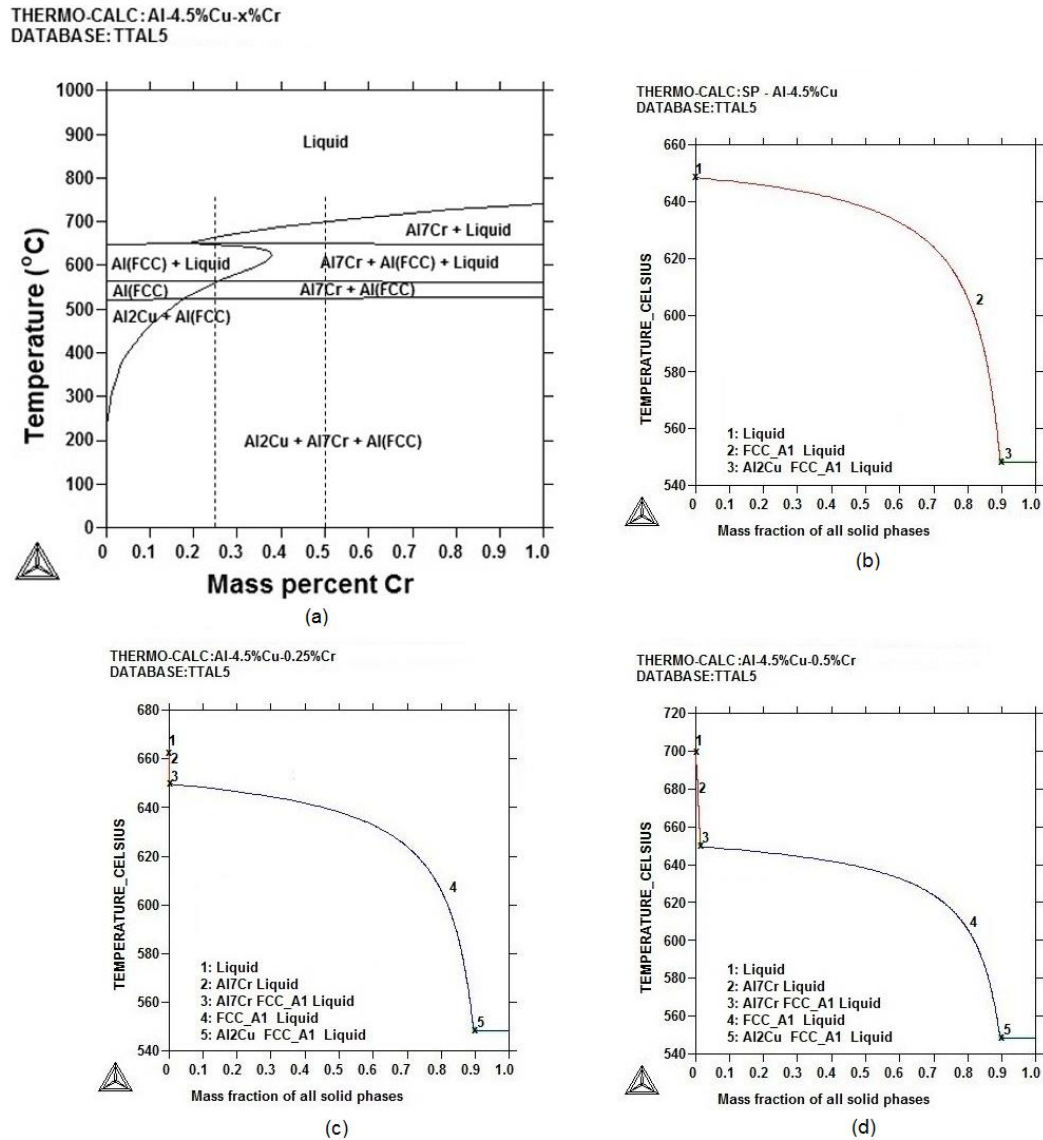


Fig. 7 a) Al-4.5Cu-(0-1)Cr partial pseudo-binary phase diagram (Thermo-Calc), and Scheil solidification simulations: b) Al-4.5Cu, c) Al-4.5Cu-0.25Cr, d) Al-4.5Cu-0.5Cr alloys

The differential thermal analysis curves of samples extracted from each alloy are shown in Fig. 8. The changes in heat flow help to determine the *Solidus* and *Liquidus* temperatures, enabling comparisons with the ones found in the cooling and first derivative curves. The exceptions are the Al-2.5Cu-(0-0.25)Cr samples, for which the *Solidus* temperature could not be pointed, possibly due to the low amount of alloying elements. The values found for the *Solidus* and *Liquidus* temperatures are very similar to those in the cooling and first derivative curves and those of previous works [15, 27-28].

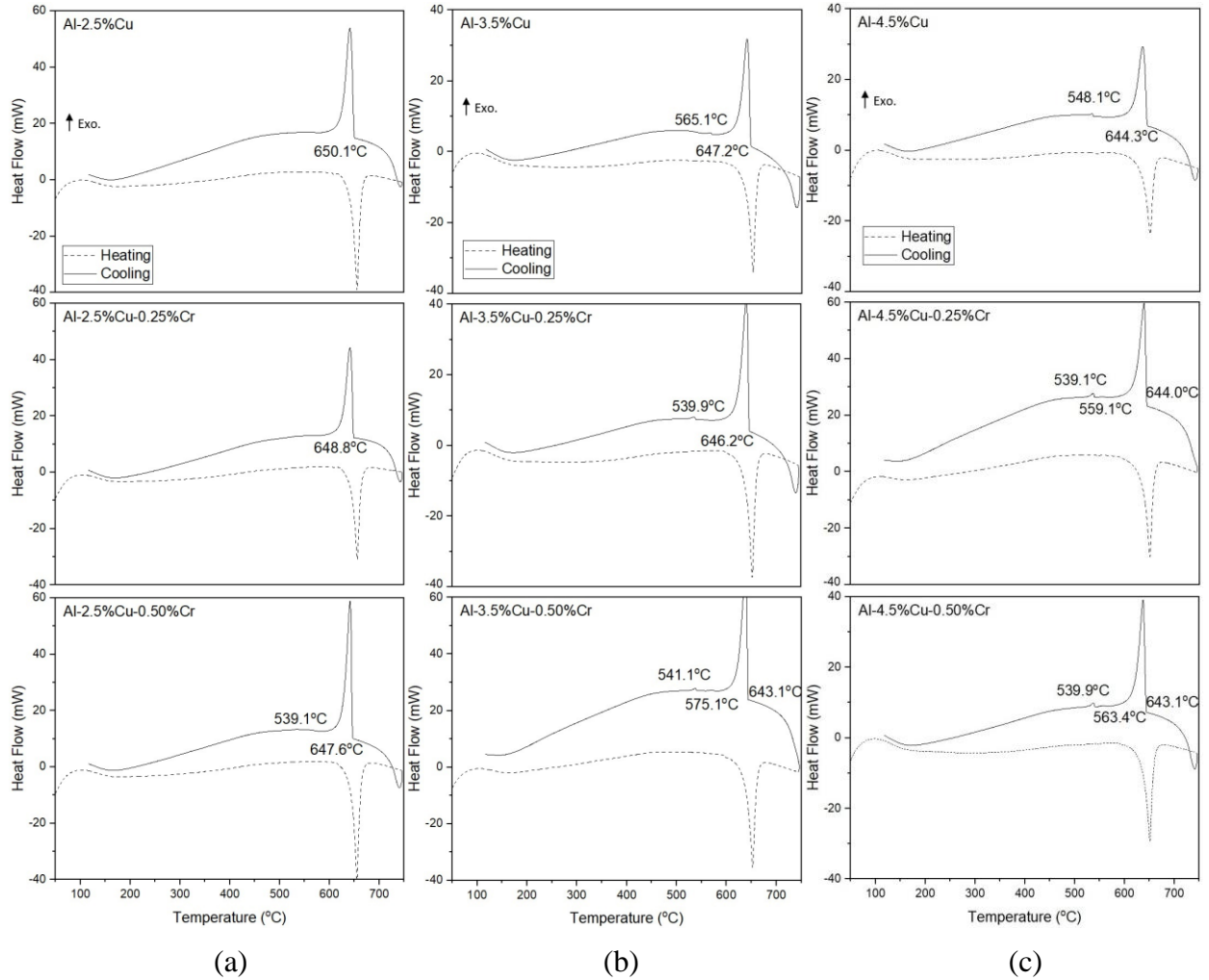


Fig. 8 DTA curves: a) Al-2.5Cu-xCr, b) Al-3.5Cu-xCr, c) Al-4.5Cu-xCr

Figs. 9 to 11 show the as-cast microstructures of the Al-(2.5-3.5-4.5) Cu-(0-0.25-0.50) Cr alloys samples obtained by optical microscopy. The morphology is composed by an α -Al rich matrix containing the irregular eutectic microconstituent (α -Al + CuAl_2). This microstructure is typical of hypoeutectic Al-Cu alloys, as can be seen in previous works [6, 15, 28]. The low cooling rates in the ceramic cup resulted in larger grain size throughout the microstructure as compared to that of the metallic cup. The increase in the alloy Cu content slightly altered the microstructure. The addition of Cr resulted in a more refined microstructure in the metallic cup samples. Ribeiro *et al.* [6] also observed the Cr refining effect in Al-3.8%-Cu alloys with Cr additions of 0.25 and 0.50 (mass%).

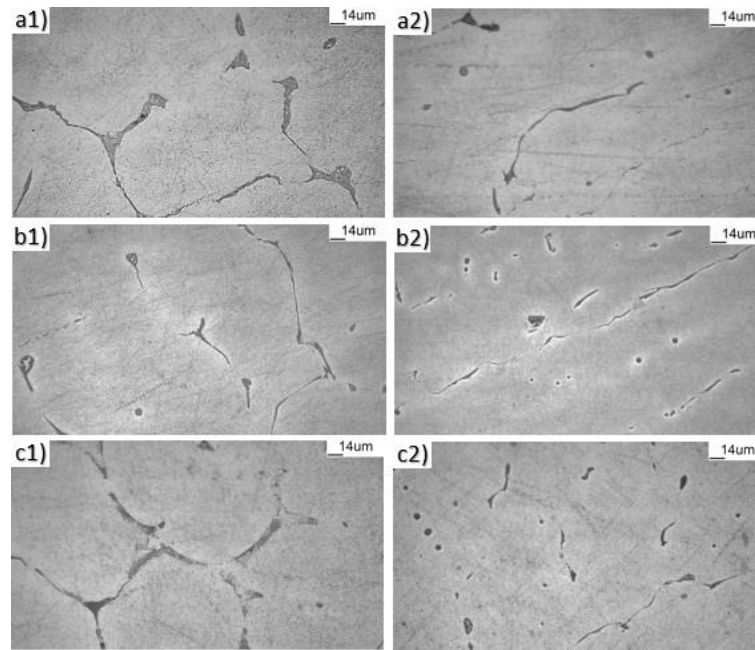


Fig. 9 Microstructures: a1-a2) Al-2.5Cu alloy, b1-b2) Al-2.5Cu-0.25Cr alloy, c1-c2) Al-2.5Cu-0.5Cr alloy. Left column: ceramic cup, Right column: metallic cup

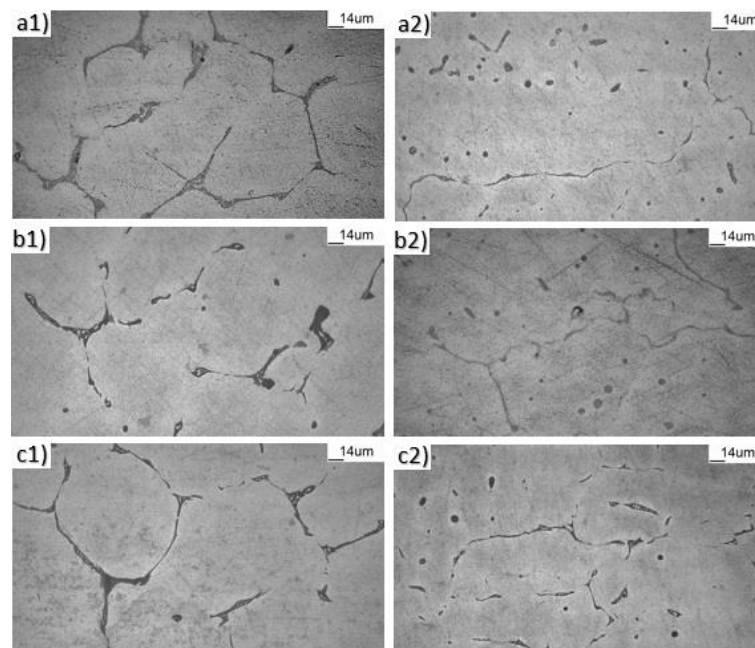


Fig. 10 Microstructures: a1-a2) Al-3.5Cu alloy, b1-b2) Al-3.5Cu-0.25Cr alloy, c1-c2) Al-3.5Cu-0.5Cr alloy. Left column: ceramic cup, Right column: metallic cup

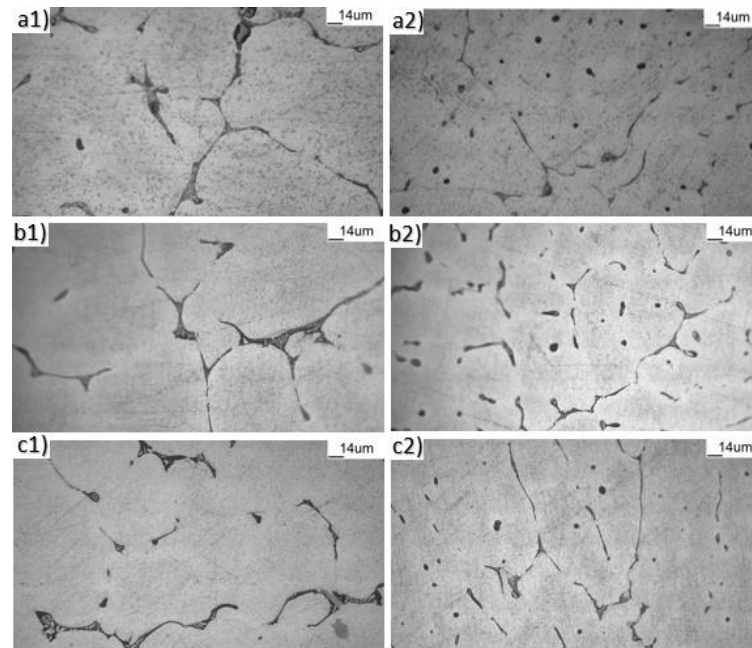


Fig. 11 Microstructures: a1-a2) Al-4.5Cu alloy, b1-b2) Al-4.5Cu-0.25Cr alloy, c1-c2) Al-4.5Cu-0.5Cr alloy. Left column: ceramic cup, Right column: metallic cup

Fig. 12 presents the average values of six measurements of Vickers microhardness (HV0.025 N) on the matrix of the samples. For the binary alloy samples, the obtained values were about $43 \text{ HV} \pm 10$, $50 \text{ HV} \pm 11$ and $51 \text{ HV} \pm 4$ for the 2.5Cu, 3.5Cu and 4.5Cu alloys, respectively. The effect of the alloy Cu content on hardness was observed to occur when the alloy Cu content was raised from 2.5 to 3.5 %. For the (2.5-3.5-4.5) Cu-0.25 Cr alloy samples, values of about $43 \text{ HV} \pm 7$, $48 \text{ HV} \pm 5$ and $69 \text{ HV} \pm 7$, respectively, demonstrate the hardening effect of the 0.25 Cr addition. For the (2.5-3.5-4.5) Cu-0.5 Cr alloy samples, hardness values of about $44 \text{ HV} \pm 2$, $64 \text{ HV} \pm 12$ and $68 \text{ HV} \pm 6$, respectively, indicate a significant relation with the increase in Cr content. Similar values were found by Ravikumar, Sellamuthu and Saravanan [7] for as-cast Al-4.5 Cu alloys with additions of 0.1, 1 and 2 Cr (mass%). According to the authors, in the as-cast condition there was not a very significant effect of Cr on hardness of the alloys, resulting in values of around 75 HV, 77 HV, 60 HV and 62 HV, for 0, 0.1, 1 and 2 (mass%) Cr added, respectively. Ribeiro *et al.* [6] found an average value of $53 \text{ HV} \pm 7$ for the α -Al matrix in Al-3.8 Cu-(0-0.25-0.5) Cr alloys, with the base alloy ingot showing a lower hardness profile along its length when compared to those of the Cr-containing alloys ingots. The highest hardness was achieved in the Al-3.8Cu-0.50Cr alloy ingot. According to the authors, the hardness dependence on Cr addition was evident. These results seem to indicate that the hardness profile of the alloys is higher when the Cr content is between 0.1 and 1 (mass%).

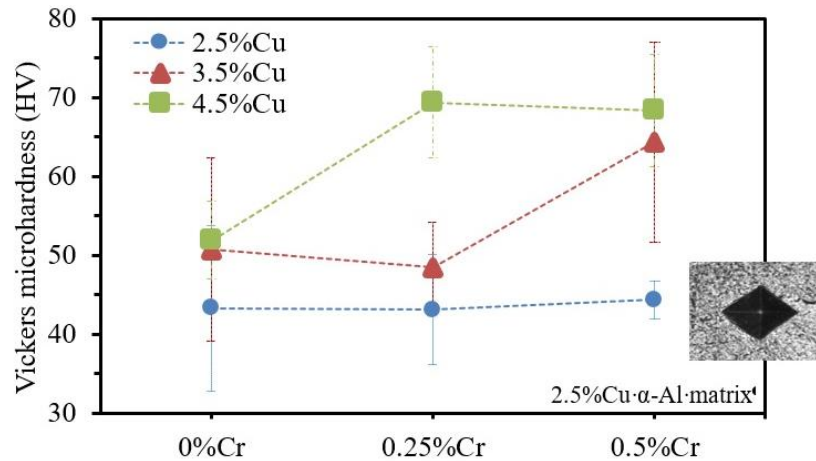


Fig. 12 Average microhardness of the aluminum matrix of the alloy samples

Microhardness measurements (HV 0.01 N) performed on α -Al + CuAl₂ phases showed no noticeable trend between addition of either Cu and/or Cr in the microhardness, with averages of 222 HV \pm 46, 151 HV \pm 29 and 198 HV \pm 48 for the Al-(2.5-3.5-4.5) Cu alloy samples, respectively. For the 2.5Cu, 3.5Cu and 4.5Cu alloys containing 0.25Cr, the average microhardness of α -Al + CuAl₂ phases were 132 HV \pm 37, 136 HV \pm 36, 160 HV \pm 34, respectively. The average microhardness values of the α -Al + CuAl₂ phases in the Al-(2.5-3.5-4.5) Cu-0.5Cr alloys were 158 HV \pm 21, 177 HV \pm 30 and 228 HV \pm 88, respectively. These values are in agreement with those obtained by Ribeiro *et al.* [6], for a eutectic mixture of α -Al + CuAl₂ of an Al-3.8Cu-(0-0.25-0.5) Cr alloy, with an average of about 165 HV \pm 31.

Fig. 13 shows the SEM and EDS analysis of the Al-2.5Cu and Al-2.5Cu-0.5Cr alloy sample. The Al₇Cr phase was not detected, and according to Ribeiro *et al.* [6] this is so possibly because of the non-equilibrium solidification conditions and consequent restriction of Cr diffusion into the Al matrix. A dispersed precipitate (point #1), confirmed as AlCuCrFe, can be seen inside the boundaries of the irregular α -Al + CuAl₂ eutectic microconstituent (point #2), which is surrounded by the dark gray α -Al rich matrix (point #3). This behavior, according to Liu *et al.* [26], can be attributed to a higher solubility of Cr in the Al-Fe intermetallics as compared to its solubility in the α -Al matrix. Similar behavior was reported by Aranda *et al.* [30] for Al-20Si-5Fe-(1-3-5) Cr alloys, in which the addition of Cr was shown to suppress the growth of the Al₃FeSi₂ intermetallics, causing the formation of a harder dendritic shaped σ -CrFe compound while the AlSiFeCr intermetallics were introduced. The general morphology of the sample is very similar to those found in the literature for Al-Cu alloys [28-29, 31].

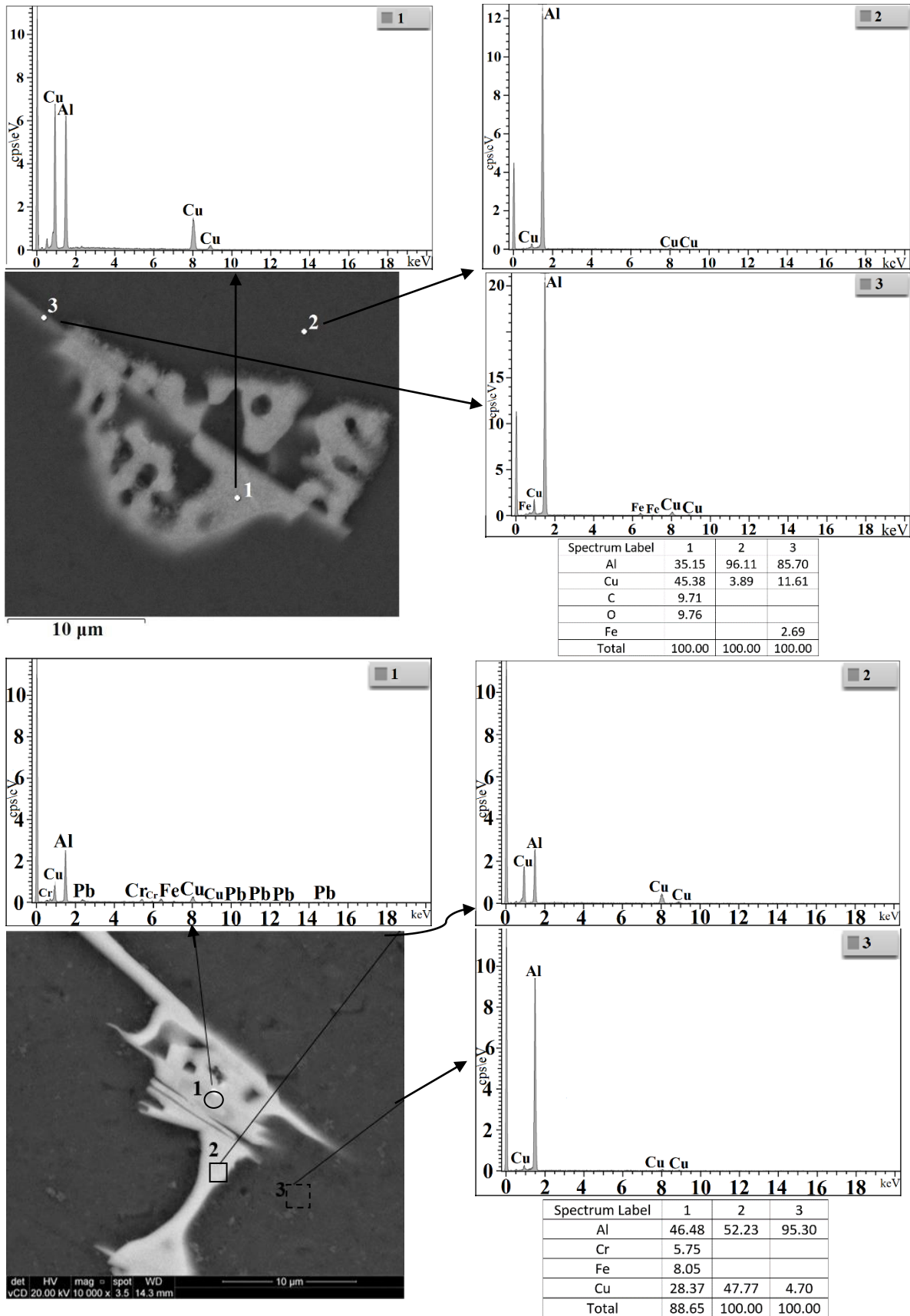


Fig. 13 SEM micrograph and EDS analysis for the a) Al-2.5Cu alloy, b) Al-2.5Cu-0.5Cr alloy
 - #1: AlCuCrFe precipitate, #2 - CuAl₂ particle, #3 - AlCu matrix

Fig. 14 shows SEM images and EDS analysis of Al-Cu-Cr alloys. The Al-4.5Cu-0.25Cr alloy sample (Fig. 14a) shows a needle-like AlFe intermetallic particle (point #35), present in small amounts throughout all analyzed samples, identified by Talamantes-Silva *et al.* [28] as Al_7FeCu . These particles can reduce mechanical and corrosion resistances, even though Fe content is lower than 0.1 mass%. [6]. For the Al-2.5Cu-0.5Cr alloy sample (Fig. 14b), the analysis confirmed the presence of Cr (EDS mapping spectrum) inside the boundaries of the $\alpha\text{-Al} + \text{CuAl}_2$ eutectic microconstituent. The increase in Cr content altered the morphology of the samples.

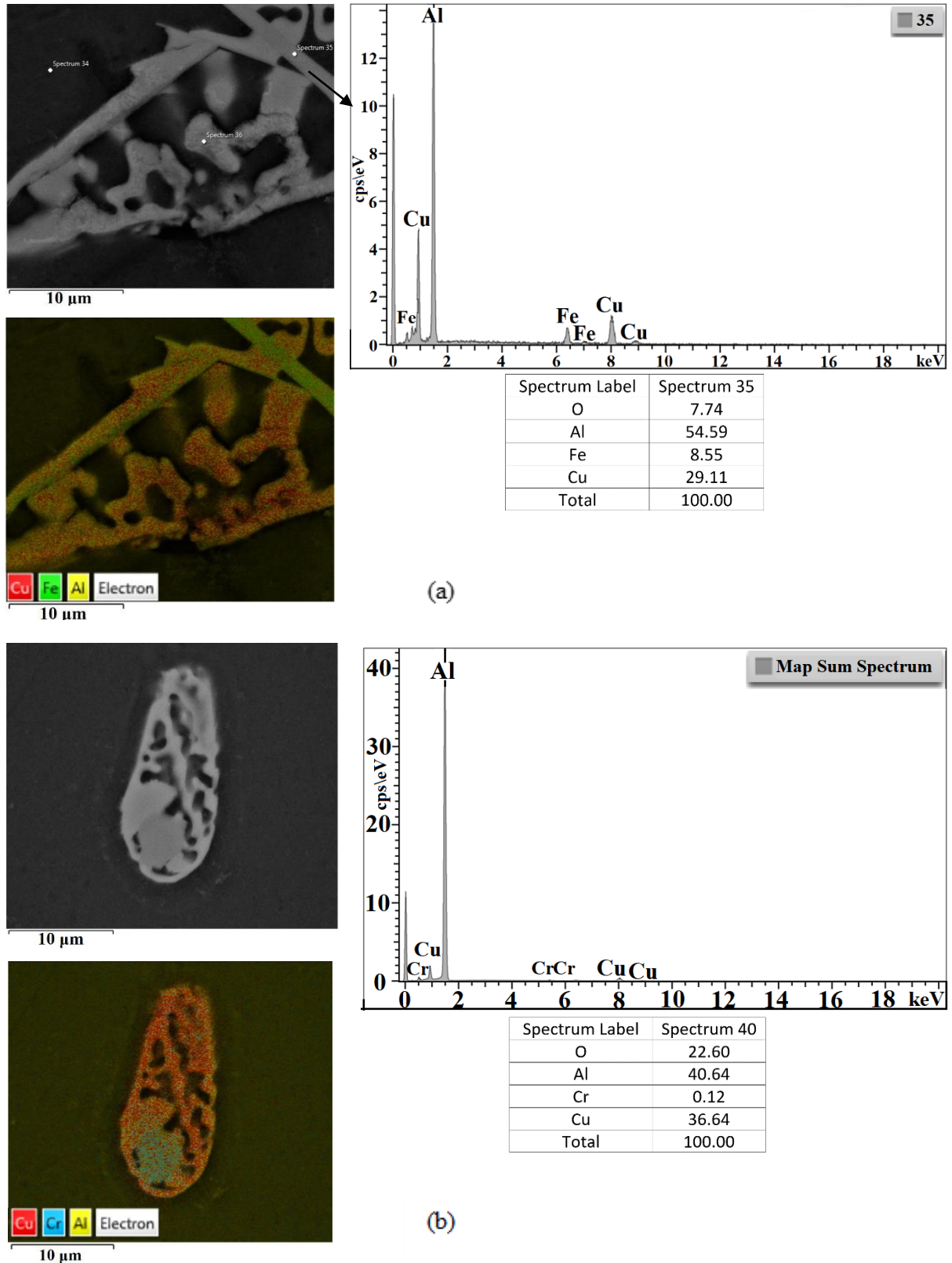


Fig. 14 SEM micrograph and EDS analysis: a) Al-4.5Cu-0.25Cr alloy with needle-like AlFe intermetallic particles, b) Al-2.5Cu-0.5Cr alloy with α -Al + CuAl₂ eutectic microconstituent containing Cr

Fig. 15 presents the XRD patterns of the nine samples. The identification of the peaks was done based on previous works [6, 32] and databases [33]. The detected phases were the same in all samples: α -Al (points #1), with stronger peaks at 2θ values of around 38° , 45° , 65° , 78° , 82° and CuAl_2 (points #2), around 21° , 43° and 48° . The increase in Cu and Cr content did not result in the detection of additional phases, such as Al_7Cr . In the study by Ribeiro *et al.* [6], binary AlCr and AlFe compounds were not detected possibly due to the higher Cr content which tends to combine with Fe and to the higher cooling rates that minimize solute redistribution during solidification.

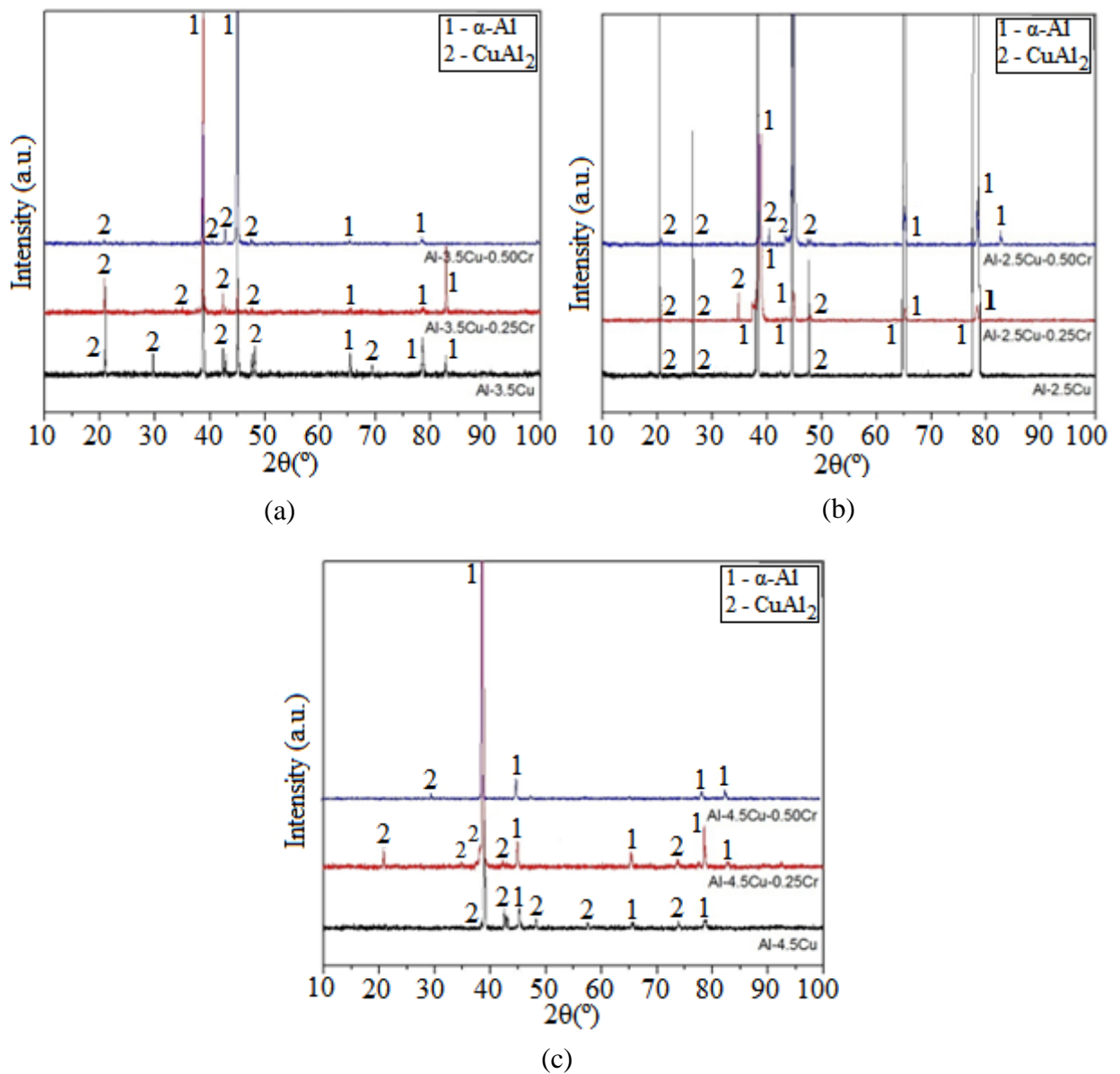


Fig. 15 X-ray diffraction pattern of the alloys: a) Al-2.5Cu-xCr, b) Al-3.5Cu-xCr, c) Al-4.5Cu-xCr

4. Conclusions

The following main conclusions can be drawn based on the experimental results obtained in this study:

- The additions of 0.25 and 0.5Cr to the Al-(2.5-3.5-4.5) Cu alloys induced the refining of the microstructure. The higher and lower solidification cooling rates which are associated with the metallic and ceramic cups, respectively, did not significantly alter the thermal profiles or *Liquidus* and *Solidus* temperatures of the alloys.
- The Vickers microhardness of the alloy samples was shown to be significantly altered by the increase in Cu and Cr contents.
- The SEM and EDS analysis identified the presence of the CuAl_2 compound, AlCuCrFe precipitates and needle-like Al-Fe-Cu particles.
- The Al_7Cr phase, although present in the solidification path of the samples, per pseudo-binary phase diagrams, was undetected, possibly due to the higher Cr content which tends to combine with Fe and to the higher cooling rates that minimize solute redistribution during solidification.

Author Contributions

All authors contributed to the study conception and design, material preparation, data collection and analysis. The first draft of the manuscript was written by D.S.G. Elesbão and all authors commented on previous versions of the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

Declaration

Conflict of interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- [1] Hatch JE. Aluminum properties and physical Metallurgy. Ohio: ASM International, 1984.
- [2] Davis JR. Alloying: understanding the basics. Ohio: ASM International, 2001.
- [3] Školáková A, Novák P, Mejzlíková L, Průša F, Salvetr P, Vojtěch D. Structure and Mechanical Properties of Al-Cu-Fe-X Alloys with Excellent Thermal Stability. *Materials*, 10(11)1269: 1-19, 2017; <https://doi.org/10.3390/ma10111269>
- [4] Kaufman JG, Rooy EL. Aluminum alloy castings: properties, processes, and applications. Ohio: ASM International, 2004.

- [5] Metals Handbook Desk Edition. 2nd ed. Ohio: ASM International, 1998.
- [6] Ribeiro TM, Catellan E, Garcia A, Santos CA. The effects of Cr addition on microstructure, hardness and tensile properties of as-cast Al–3.8wt%Cu–(Cr) alloys. *J. Mater. Res. Technol.*, 9(3): 6620-6631, 2020;
- [7] Ravikumar A, Sellamuthu R, Saravanan R. Effect of Cr addition on mechanical properties and wear rate of cast Al-Cu alloy. *Indian J. Sci. Technol.*, 9(34): 1-7, 2016; <https://doi.org/10.17485/ijst/2016/v9i34/100952>
- [8] Sugiyama K, Saito H, Hiraga K. On the crystal structures of the Al–Cu–Cr alloy system. *J. Alloys Compd.*, 342(1-2): 148-52, 2002; [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00161-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00161-5)
- [9] Djurdjevic MB, Manasijevic S, Odanovic Z, Radisa R. Influence of different contents of Si and Cu on the solidification pathways of cast hypoeutectic Al-(5–9)Si-(1–4)Cu (wt%) alloys. *Int. J. Mater. Res.*, 104(9): 865-73, 2013; <https://doi.org/10.3139/146.110940>
- [10] Costa EM, Costa CE, Vecchia FD, Ricka C, Scherer M, Santos, CA, Dedavid BA. Study of the influence of copper and magnesium additions on the microstructure formation of Zn–Al hypoeutectic alloys. *J. Alloys Compd.*, 448(1): 89-99, 2009; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.08.125>
- [11] Jigajini SM, Venkateswarlu K, Kori SA. Computer aided cooling curve analysis for Al-5Si and Al-11Si alloys. *Int. J. Eng. Sci. Techn.*, 3(6), 257-73, 2011; <https://doi.org/10.4314/ijest.v3i6.21>
- [12] Farahany S, Ourdjini A, Idris MH, Shabestari SG. Computer-aided cooling curve thermal analysis of near eutectic Al–Si–Cu–Fe alloy. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 114(2): 705-17, 2013; <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3005-7>
- [13] Ferreira IL, Garcia A. The application of numerical and analytical approaches for the determination of thermophysical properties of Al–Si–Cu–Mg alloys. *Continuum Mech. Thermodyn.*, 32: 1231–44, 2020; <https://doi.org/10.1007/s00161-019-00836-5>
- [14] Jung I-H, Van Ende M-A. Computational thermodynamic calculations: FactSage from CALPHAD thermodynamic database to virtual process simulation. *Metall. Mater. Trans. B.*, 51: 1851–74, 2020; <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01908-7>
- [15] Porás BR, França RP, Spim JA, Garcia A, Costa EM, Santos CA. The effects of dendritic arm spacings (as-cast) and aging time (solution heat-treated) of Al-Cu alloy on hardness. *J. Alloys Compd.*, 549: 324-35, 2013; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.041>
- [16] Rosso E, Santos CA, Garcia A. Microstructure, hardness, tensile strength, and sliding wear of hypoeutectic Al–Si cast alloys with small Cr additions and Fe-impurity content.

- Adv. Eng. Mater., 2001552: 1-13, 2021; <https://doi.org/10.1002/adem.202001552>
- [17] Porás BR, Lopes MM, Garcia A, Santos CA. The correlation of microstructure features, dry sliding wear behavior, hardness and tensile properties of Al-2wt%Mg-Zn alloys. *J. Alloys Compd.*, 764: 267-78, 2018; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.075>
- [18] ASTM E 3-11, Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. West Conshohocken: ASTM International, 2017.
- [19] ASTM E 407-07, Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. West Conshohocken: ASTM International, 2015.
- [20] ASTM E 10-18, Standard Test Methods for Brinell Hardness of Metallic Materials. West Conshohocken: ASTM International, 2018.
- [21] Zimmermann M, Carrard M, Kurz W. Rapid solidification of Al-Cu eutectic alloy by laser remelting. *Acta Metall.*, 37: 3305-13, 1989; [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(89\)90203-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90203-4)
- [22] ASM Handbook. v. 3 – Alloy phase diagrams. 1st ed. Materials Park, Ohio: ASM International; 1992. pp. 1741.
- [23] Ache CT, Lopes MM, Porás BR, Garcia A, Santos CA. Dendritic spacing/columnar grain diameter of Al-2Mg-Zn alloys affecting hardness, tensile properties, and dry sliding wear in the as-cast/heat-treated conditions. *Adv. Eng. Mater.*, 1901145: 1-11, 2020; <https://doi.org/10.1002/adem.201901145>
- [24] Grushko B, Przepiórzynski B, Pavlyuchkov D, Mi S, Kowalska-Strzęciwilk E, Surowiec M. Complex intermetallics in Al-Cu-Cr system. *J. Alloys Compd.*, 442: 114-6, 2007; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.154>
- [25] Grushko B. A contribution to the Al-Cu-Cr phase diagram. *J. Alloys Compd.*, 729: 426-37, 2017; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.116>
- [26] Liu B, Yuan XG, Huang HJ, Guo Z. The effect of alloying elements on the microstructure of Al-5Fe Alloys. *JOM.*, 64(2): 316-22, 2012; <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0244-1>
- [27] Quaresma JMV, Santos CA, Garcia A. Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings, and mechanical properties of Al-Cu alloys. *Metall. Mater. Trans. A.*, 31: 3167-78, 2000; <https://doi.org/10.1007/s11661-000-0096-0>
- [28] Talamantes-Silva MA, Rodríguez A, Talamantes-Silva J, Valtierra S, Colás R. Characterization of an Al-Cu cast alloy. *Mater. Charact.*, 59: 1434-9, 2008; <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2008.01.005>
- [29] D'Elia F, Ravindran C, Sediako D, Donaberger R. Solidification analysis of Al-5 wt-

- %Cu alloy using in situ neutron diffraction. *Can. Metall. Q.*, 54: 9-15, 2014; <https://doi.org/10.1179/1879139514Y.0000000158>
- [30] Aranda VA, Figueroa IA, González G, García-Hinolosa JA, Lara-Rodríguez GA. Effect of small additions of Cr, Ti, and Mn on the microstructure and hardness of Al–Si–Fe–X alloys. *Metals.*, 9(136): 3–14, 2019; <https://doi.org/10.3390/met9020136>
- [31] Mingqi Z, Yuan X, Zhihong J, Qing L, Xiaozhi W. Effects of heating rate on the hardness and microstructure of Al-Cu and Al-Cu-Zr-Ti-V alloys. *J. Alloys Compd.*, 686: 312-7, 2016; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.063>
- [32] Mandal PK, Robi PS. Influence of micro-alloying with silver on microstructure and mechanical properties of Al-Cu alloy. *Mater. Sci. Eng. A.*, 722: 99-111, 2018; <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.03.012>
- [33] Webmineral [Internet], David Barthelmy; Khatyrkite Mineral Data, 2014; <http://webmineral.com/data/Khatyrkite.shtml>

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados experimentais obtidos, as principais conclusões podem ser feitas:

- As adições de 0,25% e 0,5%Cr (em massa) às ligas de Al-(2,5%-3,5%-4,5%)Cu induziram o refinamento da microestrutura.

- As baixas e altas taxas de resfriamento da solidificação, que são associadas aos moldes cerâmicos e metálicos, respectivamente, não alteraram significativamente o perfil térmico ou as temperaturas *Liquidus* e *Solidus* das ligas.

- A microdureza Vickers das amostras de ligas mostrou-se significativamente alterada pelo aumento da quantidade de Cu e Cr.

- As análises de MEV e EDS identificaram a presença do composto Al_2Cu , de precipitados de $AlCuCrFe$ e de partículas em forma de agulha Al-Fe-Cu.

- A fase Al_7Cr , apesar de estar presente no caminho de solidificação das amostras, segundo os diagramas de fase pseudo-binários, não foi detectada, possivelmente por causa da maior quantidade de Cr que tende a combinar-se com Fe, e por causa das maiores taxas de resfriamento que minimizam a redistribuição de soluto durante a solidificação.

6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Pode-se citar as seguintes propostas a partir deste trabalho:

- Realização de ensaios mecânicos como dureza, tensão, tração e potência eletroquímica das ligas Al-(2,5%-3,5%-4,5%)Cu-(0,25%-0,5%)Cr, antes e após tratamentos térmicos.
- Caracterização dos lingotes solidificados em relação à macroestrutura.
- Análise dos espaçamentos dendríticos primários e secundários dos lingotes.
- Utilização de solidificação unidirecional para obtenção de curvas de resfriamento durante solidificação em posições ao longo da altura dos lingotes, com determinação dos parâmetros térmicos de solidificação como velocidades de solidificação, gradiente térmicos no líquido, e taxas de resfriamento. Posteriormente, estabelecer as relações entre os parâmetros térmicos e a formação estrutural das amostras.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. Alumínio e suas ligas - Composição química. NBR ISO 209. Rio de Janeiro, 2010.

ARANDA, A. V.; Figueroa, I. A.; González, G.; García-Hinojosa, J. A.; Lara-Rodríguez, G. A. Effect of Small Additions of Cr, Ti, and Mn on the Microstructure and Hardness of Al–Si–Fe–X Alloys. **Metals**, Basil, Suíça, v. 9, n. 2, p. 136, 2019. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2075-4701/9/2/136>>. Acesso em: 30 julho 2020.

ASM International, **Metals Handbook Desk Edition**. 2ª ed. Ohio: ASM International, 1998. 1521 p.

ASM International, **Handbook – Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**, ASM International, v. 2, 1984. 1328 p.

ASM International, **ASM Specialty Handbook: Aluminum and Aluminum Alloys**, ASM International, 1993. 731 p.

ASTM. Standard Test Methods for Brinell Hardness of Metallic Materials, E10-18. West Conshohocken, 2018. 33 p.

ASTM. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, E3-11. West Conshohocken, 2017. 12 p.

ASTM. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, E407-07. West Conshohocken, 2015. 22 p.

COSTA, E. M.; Costa, C. E.; Vecchia, F. D.; Rick, C.; Scherer, M.; dos Santos, C. A.; Dedavid, B. A. Study of the influence of copper and magnesium additions on the microstructure formation of Zn–Al hypoeutectic alloys. **Journal of Phase Equilibria**, v. 488, n. 1, p. 89-99, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.08.125>>. Acesso em: 25 fevereiro 2021.

DAVIS, J. R. **Alloying: Understanding the Basics**. Ohio: ASM International, 2001. 647 p.

DIAS FILHO, J. M. S.; **Análises Térmica e Microestrutural na Solidificação de Ligas Monofásica e Peritéticas do Sistema Zn-Ag**. 2013. 96 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.

DJURDJEVIC, M. B.; Manasijevic, S.; Odanović, Z. D.; Radiša, R. Influence of different contents of Si and Cu on the solidification pathways of cast hypoeutectic Al-(5–9)Si-(1–4)Cu (wt.%) alloys. **International Journal of Materials Research**, v. 104, n. 9, p. 865-873, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.3139/146.110940>>. Acesso em: 25 outubro 2022.

FARAHANY, S.; Ourdjini, A.; Idris, M. H.; Shabestari, S. G. A. Computer-aided cooling curve thermal analysis of near eutectic Al–Si–Cu–Fe alloy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 114, p. 705-717, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10973-013-3005-7>>. Acesso em: 15 setembro 2021.

GASIK, M. M.; Mazur, V. I.; Creation of Master Alloys for Aluminum. In: TOTTEN,

George. E.; Tiryakioğlu, M.; Kessler, O. **Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys**. Flórida: CRC Press, 2019. p. 468-487.

GLAZOFF, M. V.; KHVAN, A. V.; ZOLOTOREVSKY, V. S.; BELOV, N. A.; DINSDALE, A. T. **Casting Aluminum Alloys: Their Physical and Mechanical Metallurgy**. 2ª ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2019. 562 p.

GRUSHKO, B. A contribution to the Al-Cu-Cr phase diagram. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 30, p. 426-347, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838817331560>>. Acesso em: 30 outubro 2021.

HATCH, J. E.; **Aluminum Properties and Physical Metallurgy**. Ohio: ASM International, 1984. 397 p.

JIGAJINNI, S. M.; Venkateswarlu, K.; Kori, S. A. Computer aided cooling curve analysis for Al-5Si and Al-11Si alloys. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, v. 3, n. 6, p. 257-272, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.4314/ijest.v3i6.21>>. Acesso em: 25 julho 2021.

JUNG, I-H.; Van Ende, M-A. Computational Thermodynamic Calculations: FactSage from CALPHAD Thermodynamic Database to Virtual Process Simulation. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 51, p. 1851-1874, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11663-020-01908-7>>. Acesso em: 25 outubro 2022.

KAUFMAN, J. G.; Rooy, E. L. **Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes, and Applications**. Ohio: ASM International, 2004. 341 p.

MANDAL, P. K.; Robi, P. S. Influence of micro-alloying with silver on microstructure and mechanical properties of Al-Cu alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v.

722, p. 99-111, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.03.012>>. Acesso em: 24 outubro 2021.

MURRAY, J. L. The Al-Cr (Aluminum-Chromium) System. **Journal of Phase Equilibria**, v. 19, n. 4, p. 367-375, 1998. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/BF02735058>>. Acesso em: 25 fevereiro 2021.

_____. The aluminium-copper system. **International Metals Reviews**, v. 30, n. 1, p. 211-234, 1985. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/imtr.1985.30.1.211>>. Acesso em: 25 fevereiro 2021.

NAKASHIMA, P. N. H. The Crystallography of Aluminum and Its Alloys. In: **Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys**. Flórida: CRC Press, 2019, p. 488-586.

POLMEAR, I.; StJohn, D.; Nie, J.; Qian, M. **Light Alloys Metallurgy of the Light Metals**. 5^a ed. Kidlington: Butterworth-Heinemann, 2017. 525 p.

PORTER, D. A.; Easterling, K. E.; Sherif, M. Y. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 3^a ed. Boca Raton, Flórida: CRC Press, 2009. 520 p.

QUARESMA, J. M. V.; dos Santos, C. A.; Garcia, A. Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings, and mechanical properties of Al-Cu alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31, p. 3167-3178, 2000.

RAVIKUMAR, A.; Sellamuthu, R.; Saravanan, R. Effect of Cr Addition on Mechanical Properties and Wear Rate of Cast Al-Cu Alloy. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 9, n 34, p. 1-7, 2016.

REIS, B. P.; Lopes, M. M.; Garcia, A.; dos Santos, C. A. The correlation of microstructure features, dry sliding wear behavior, hardness and tensile properties of Al-2wt%Mg-Zn alloys. **J. Alloys Compd.**, v. 764, p. 267-278, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838818321960>>. Acesso em: 30 julho 2020.

RIBEIRO, T. M.; Catellan, E.; Garcia, A.; dos Santos, C. A. The effects of Cr addition on microstructure, hardness and tensile properties of as-cast Al-3.8wt.%Cu-(Cr) alloys. **Journal of Materials Research and Technology**. v. 9, n. 3, p. 6620-6631, maio/junho 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785420312199>>. Acesso em: 30 julho 2020.

RINGER, S. P.; Hono, K. Microstructural Evolution and Age Hardening in Aluminium Alloys: Atom Probe Field-Ion Microscopy and Transmission Electron Microscopy Studies. **Materials Characterization**. Oxford, v. 44, n. 1-2, p. 101-131, jan./feb. 2000. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580399000510>>. Acesso em: 12 outubro 2021.

ROCHA, O. L.; Siqueira, C. A.; Garcia, A. Cellular/dendritic transition during unsteady-state unidirectional solidification of Sn/Pb alloys. **Materials Science & Engineering: A**. v. 347, p. 59-69, 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921509302005816>>. Acesso em: 17 agosto 2021.

ROSA, D. M. **Estruturas Celulares, Transição Celular/Dendrítica e Estruturas Dendríticas na Solidificação Unidirecional Transitória**. Campinas. 2007. 171 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, Brasil. Disponível em:

<<http://repositorio.unicamp.br/Acervo/Detalhe/403031>>. Acesso em 19 agosto 2021.

ŠKOLÁKOVÁ, A.; Novák, P.; Mejzlíková, L.; Průša, F.; Salvetr, P.; Vojtěch, D. Structure and Mechanical Properties of Al-Cu-Fe-X Alloys with Excellent Thermal Stability. **Materials**, Basil, Suíça, v. 10, n. 11, p. 1269, 2017. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1944/10/11/1269/htm>>. Acesso em: 30 julho 2020.

SUGIYAMA, K.; Saito, H.; Hiraga, K.; On the crystal structures of the Al–Cu–Cr alloy system. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 342, n 1-2, p. 148-152, ago. 2002. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00161-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00161-5)>. Acesso em: 30 julho 2020.

THE ALUMINUM ASSOCIATION. **International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys**. Virgínia: The Aluminum Association, 2018. Disponível em: <<https://www.aluminum.org/sites/default/files/2021-11/TealSheet.pdf>>. Acesso em: 15 junho 2020.

_____. **Designations and Chemical Composition Limits for Aluminum Alloys in the Form of Castings and Ingot**. Virgínia: The Aluminum Association, 2018.

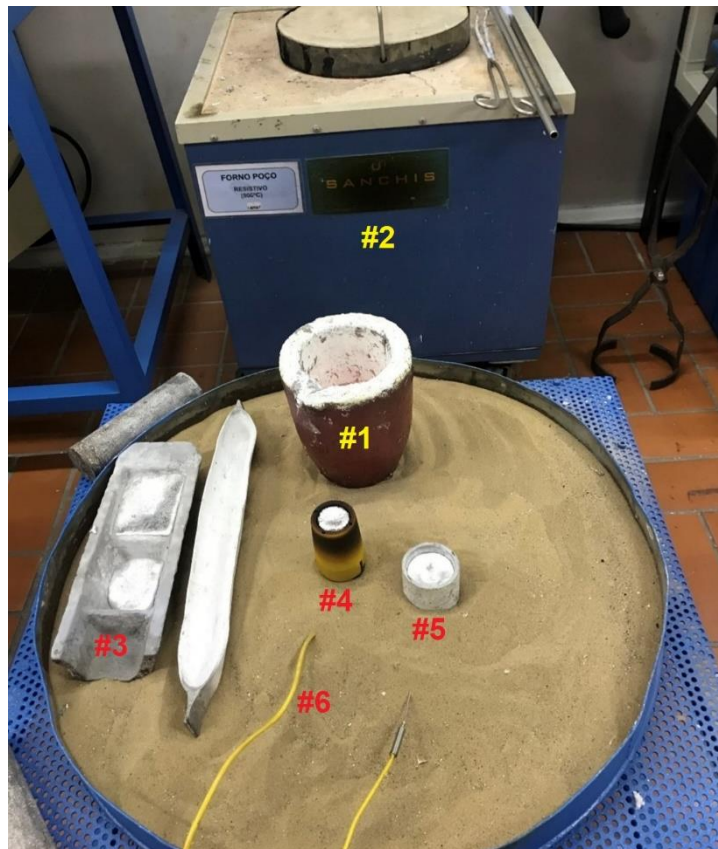
TIRYAKIOĞLU, M.; Staley, J. T. Physical Metallurgy and the Effect of Alloying Additions in Aluminum Alloys. *In*: TOTTEN, George E.; Mackenzie, D. S. **Handbook of Aluminum: Volume 1 Physical Metallurgy and Processes**. Nova Iorque: Marcel Dekker, Inc., 2003. p. 81-211.

YAN, Shi. **Strengthening Aluminum By Zirconium and Chromium**. Worcester. 2013. 40 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Worcester Polytechnic Institute. Estados Unidos. Disponível em: <<https://digital.wpi.edu/show/np193937d>>. Acesso em: 10 agosto 2021.

ANEXOS

ANEXO A – FORNO POÇO RESISTIVO, CADINHO E MOLDES

Um cadinho de carbetto de silício (ponto #1), revestido com nitreto de boro, foi utilizado para carregamento das cargas de Al-Cu-Cr, que foram fundidas no forno poço resistivo (#2) a 900 °C, seguido pela adição de cobre e cromo ao metal líquido. Para garantir a completa dissolução do cromo, a temperatura foi mantida por 3h e o metal líquido sob agitação mecânica em intervalos de 15 minutos. A fundição foi realizada com superaquecimento de cerca de 10% acima da temperatura Liquidus. Em seguida, as cargas foram colocadas em moldes para lingotes (#3) e em moldes cerâmico (#4) e metálico (#5) para análise térmica através dos termopares tipo K (#6) conectados a um sistema de aquisição de dados.



ANEXO B – SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

O sistema de aquisição de dados utilizado foi o NI SCXI-1000, da National Instruments, com modelo NI SCXI-1303 de 8 canais, taxa de aquisição 10 Hz e termopares tipo K de ponta nua.



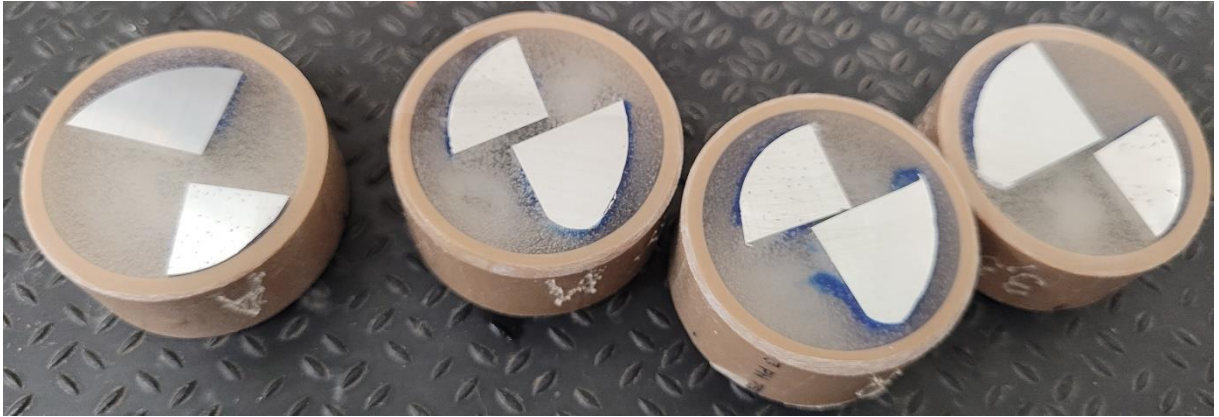
ANEXO C – LINGOTES SOLIDIFICADOS DAS LIGAS

Para a obtenção das ligas Al-x%Cu-x%Cr, foram utilizados alumínio (99,9% de pureza), cobre (99,99% de pureza) e cromo (99,0% de pureza), em forma de lingotes, fios eletrolíticos e pequenos blocos, respectivamente. Após a solidificação, os lingotes foram separados conforme sua composição nominal.



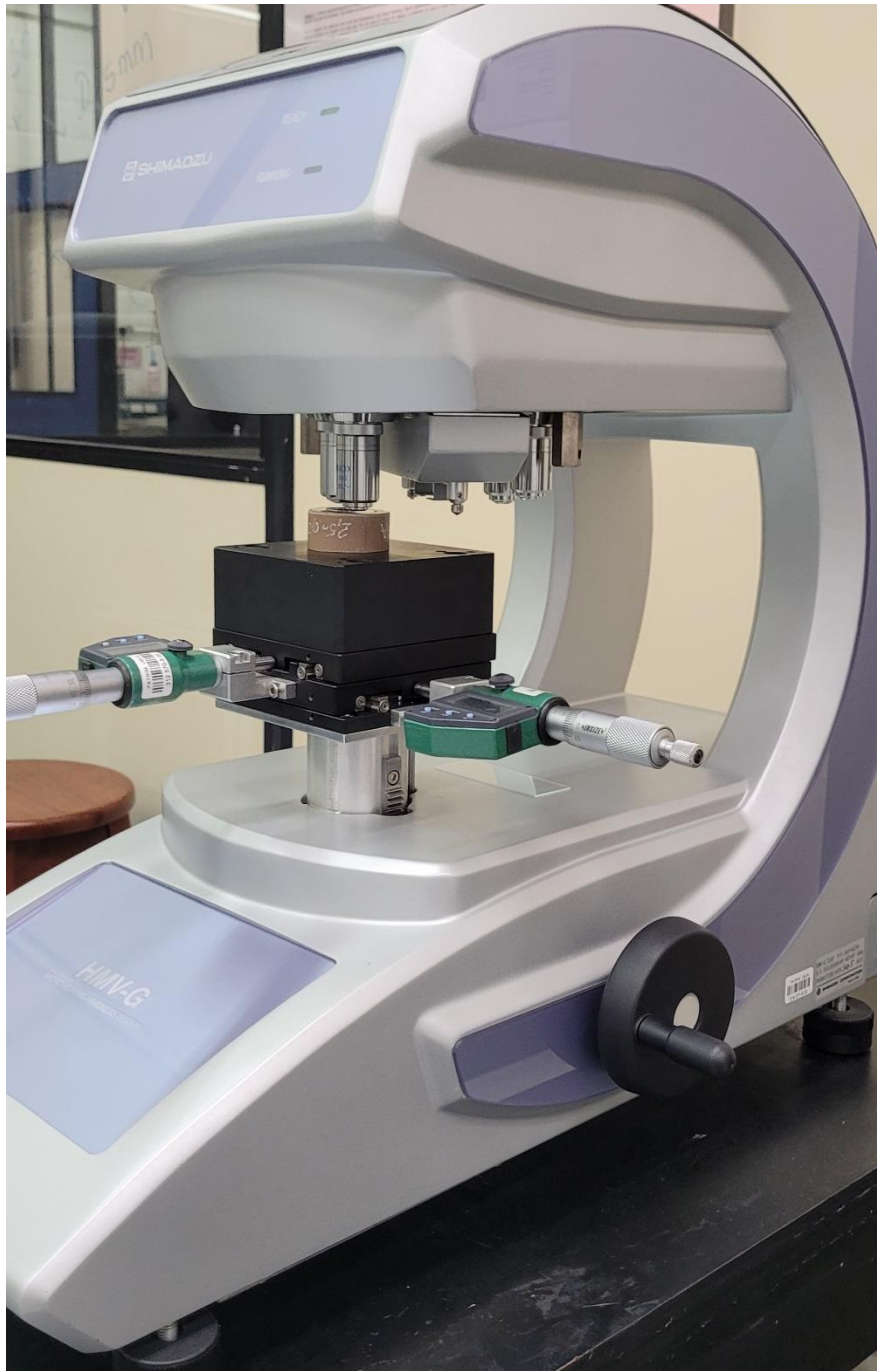
ANEXO D – AMOSTRAS PARA MICRODUREZA E MICROSCOPIA

Pequenas amostras foram retiradas da seção longitudinal dos lingotes para realização de ensaios de microdureza Vickers e, após desmolde, da obtenção de micrografias por microscopia óptica e eletrônica. Foi utilizada uma solução aquosa HF 5% para revelação das microestruturas.



ANEXO E – REALIZAÇÃO DE ENSAIO DE MICRODUREZA

Foi utilizado um microdurômetro Vickers HMV-G da Shimadzu para realização de testes de microdureza Vickers. Os testes foram realizados de acordo com ASTM E 10 Standard Test Method (2018), com carga dependente da composição nominal da amostra, diâmetro de esfera 5 mm e tempo de permanência de 10 s.



ANEXO F – MICROSCÓPIOS ÓPTICO E ELETRÔNICO DE VARREDURA

As análises e obtenção de imagens por microscopia óptica e MEV foram realizadas no Laboratório de Materiais (LAMAT) e Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS.





Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Av. Ipiranga, 6681 – Prédio 1 – Térreo
Porto Alegre – RS – Brasil
Fone: (51) 3320-3513
E-mail: propesq@pucrs.br
Site: www.pucrs.br