

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

RAFAEL VIEIRA LANTMANN

**RESISTÊNCIA AO DESGASTE POR FRICÇÃO CÍCLICA DE LIGAS Al-Cu-Cr COM
DIFERENTES TEORES DE Cu E Cr SOLIDIFICADAS UNIDIRECIONALMENTE**

Porto Alegre
2023

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



**RESISTÊNCIA AO DESGASTE POR FRICÇÃO CÍCLICA DE LIGAS
Al-Cu-Cr COM DIFERENTES TEORES DE Cu E Cr SOLIDIFICADAS
UNIDIRECIONALMENTE**

RAFAEL VIEIRA LANTMANN

ENGENHEIRO MECÂNICO

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/Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Agosto, 2023**

Ficha Catalográfica

V658r Vieira Lantmann, Rafael

Resistência ao desgaste por fricção cíclica de ligas Al-Cu-Cr com diferentes teores de Cu e Cr solidificadas unidirecionalmente / Rafael Vieira Lantmann. – 2023.

91p.

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alexandre dos Santos.

1. Ligas hipoeutéticas Al-Cu-Cr. 2. Solidificação. 3. Microestrutura. 4. Dureza. 5. Desgaste por deslizamento. I. dos Santos, Carlos Alexandre. 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

**RESISTÊNCIA AO DESGASTE POR FRICÇÃO CÍCLICA DE
LIGAS Al - Cu - Cr COM DIFERENTES TEORES DE Cu E Cr
SOLIDIFICADAS UNIDIRECIONALMENTE**

CANDIDATO: RAFAEL VIEIRA LANTMANN

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. VINICIUS KARLINSKI DE BARCELLOS - DEPARTAMENTO DE METALURGIA -
UFRGS**

DR. MARCUS SEFERIN - DO PGETEMA - ESCOLA POLITÉCNICA - PUCRS

PUCRS

Campus Central

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

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

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

www.pucrs.br/politecnica

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família por todo apoio e motivação incondicional, com salva relevância durante minha trajetória acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus e à minha família, em especial aos meus pais, a minha irmã e a minha namorada, por tamanho apoio e inspiração.

Aos meus professores, amigos, companheiros de trabalho e irmãos na amizade que fizeram parte da minha formação e que continuarão presentes em minha vida e nas minhas conquistas.

Agradeço ao professor e mestre Carlos Alexandre dos Santos pela orientação, companheirismo, confiança e apoio na elaboração deste trabalho.

A Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, que me oportunizou um curso de excelência, permitindo o aprendizado e proporcionando um ambiente propício para meu desenvolvimento como estudante e profissional.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	3
AGRADECIMENTOS	4
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE QUADROS.....	10
LISTA DE SÍMBOLOS E NOMENCLATURAS.....	11
1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	18
2.1. Objetivos Específicos	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1. Considerações Iniciais	19
3.2. Influência do Cobre como Elemento de Liga	22
3.3. Influência do Cromo como Elemento de Liga	25
3.4. Mecanismos da Endurecimento das Ligas de Al	31
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
4.1. Equipamentos e Materiais	36
4.1.1. Fusão e Solidificação das Ligas	36
4.1.2. Determinação das Propriedades Mecânicas	40
4.2. Métodos e Procedimentos	41
4.2.1. Obtenção das Ligas	41
4.2.2. Solidificação Unidirecional	42
4.2.3. Análises Metalográficas	43
4.2.4. Medidas de Durezas e Microdurezas	44
4.2.5. Ensaio de Desgaste	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
5.1. Artigo Técnico-Científico submetido para revista internacional METALS - Publicação em 26 de Junho de 2023	46
6. DISCUSSÕES	70
7. CONCLUSÕES.....	75

8. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	76
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
ANEXO A – COMPOSIÇÕES QUÍMICAS DAS LIGAS	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Frota de veículos leves no cenário internacional de energia 2021. Caso de Referência (2010-2050) em bilhões de veículos.....	15
Figura 1.2. Distribuição da utilização de alumínio em segmentos da engenharia segundo a ABAL.....	15
Figura 1.3. Combinação das principais ligas de alumínio.....	16
Figura 3.1. Diagrama de fases parcial do sistema Al-Cu.....	24
Figura 3.2. Microestruturas de ligas Al-Cu, identificando os espaçamentos dendríticos primários e secundários nas sessões longitudinais e transversais.....	25
Figura 3.3. Solubilidade em relação a temperatura para os elementos de liga mais utilizados com o alumínio.....	26
Figura 3.4. Detalhe da região rica em alumínio do diagrama de fases Al-Cr.....	27
Figura 3.5. Variação da dureza Vickers com tratamento térmico e adição de Cr.....	28
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.....	31
Figura 3.7. Sequência de Fenômenos na Solidificação de um metal.....	33
Figura 4.1. Fluxograma das principais etapas experimentais.....	34
Figura 4.2. (a) Imagem do conjunto forno-poço e cadinho, (b) forno-poço em operação.....	37
Figura 4.3. Espectrômetro de Emissão Óptica (EEO).....	37
Figura 4.4. Imagens do forno tubular de solidificação unidirecional vertical.....	38
Figura 4.5. (a) Representação esquemática do forno tubular vertical e molde, e (b) imagem do molde.....	38

Figura 4.6. Representação esquemática da retirada das amostras para análises.....	39
Figura 4.7. Sistema de aquisição de dados.....	39
Figura 4.8. Equipamento de ensaios de desgaste por fricção cíclica.....	40
Figura 4.9. Ligas obtidas separadas pela composição nominal.....	41
Figura 4.10. Exemplificação da extração das amostras das ligas obtidas.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Limites de composição química e demais elementos para algumas ligas de Al-Cu fundidas (% em massa).	20
Tabela 3.2. Limites de composição química e demais elementos para algumas ligas de Al-Cu fundidas (% em massa).	22
Tabela 4.1. Composição química obtida dos materiais brutos (% de massa).	42
Tabela A.1. Composição química obtida da liga mãe de Al-2,5%Cu.....	84
Tabela A.2. Composição química obtida da liga mãe de Al-3,5%Cu.....	84
Tabela A.3. Composição química obtida da liga mãe de Al-4,5%Cu.....	85
Tabela A.4. Composição química obtida da liga mãe Al-2,5%Cu-0,25%Cr.	85
Tabela A.5. Composição química obtida da liga mãe Al-2,5%Cu-0,5%Cr.....	86
Tabela A.6. Composição química obtida da liga mãe Al-3,5%Cu-0,25%Cr.	86
Tabela A.7. Composição química obtida da liga mãe Al-3,5%Cu-0,5%Cr.....	87
Tabela A.8. Composição química obtida da liga mãe Al-4,5%Cu-0,25%Cr.	87
Tabela A.9. Composição química obtida da liga mãe Al-4,5%Cu-0,5%Cr.....	88

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Principais ligas de alumínio para fundição.	21
--	----

LISTA DE SÍMBOLOS E NOMENCLATURAS

AA	<i>The Aluminum Association</i>	
ABAL	Associação Brasileira do Alumínio	
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas	
ASM	<i>American Society for Metals</i>	
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>	
d	Diâmetro médio do grão	mm
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i>	
EIA	<i>U.S. Energy Information Administration</i>	
G	Gradiente térmico	°C/mm
GP	Zonas Guinier-Preston	
HB	Dureza Brinell	
HFRR	<i>High Frequency Reciprocating Rig</i>	
HV	Dureza Vickers	
IACS	<i>International Annealed Copper Standard</i>	
IADS	<i>International Alloy Designation System</i>	
k	Constante da equação de Hall-Petch	MPa.mm ^{1/2}
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico	
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável	
V	Velocidade de solidificação	mm/s
\dot{T}	Taxa de resfriamento	°C/s
σ	Tensão de escoamento	MPa
σ_0	Constante da equação de Hall-Petch	Mpa
ΔH	<i>Transformation Enthalpy</i>	

RESUMO

VIEIRA LANTMANN, Rafael. **RESISTÊNCIA AO DESGASTE POR FRICÇÃO CÍCLICA DE LIGAS Al-Cu-Cr COM DIFERENTES TEORES DE Cu E Cr SOLIDIFICADAS UNIDIRECIONALMENTE**. Porto Alegre. 2023. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

As ligas de alumínio contendo elementos de liga de metais de transição têm atraído o interesse de pesquisadores. O efeito das adições de Cr de 0,25 e 0,50% no perfil térmico, microestrutura, dureza e resposta ao desgaste por deslizamento linear alternativo de ligas Al-Cu hipoeutéticas fundidas com 2,5; 3,5; 4,5% Cu (% em peso) foi investigado. As ligas binárias Al-Cu e ternárias Al-Cu-Cr foram solidificadas direcionalmente sob condições de transferência de calor em estado não estacionário ascendente usando um aparelho de solidificação dedicado. A análise térmica com base na análise térmica diferencial (DTA) e perfis de curva de resfriamento foi realizada para determinar parâmetros térmicos de solidificação, como temperatura de Liquidus (T_L), entalpia de transformação (ΔH) e taxa de resfriamento de líquido (\dot{T}_L). Amostras extraídas dos lingotes solidificados foram submetidas a análise por microscopia óptica, medição de dureza e teste de desgaste por deslizamento linear usando um equipamento recíproco de alta frequência (HFRR). Os resultados mostraram uma diminuição da temperatura de início da solidificação (T_L) e da entalpia de transformação (ΔH) quando ambos os teores de Cu e Cr da liga aumentaram, com maior influência do Cu. A adição de Cu diminuiu as taxas de resfriamento, enquanto o aumento da concentração de Cr na liga apresentou um comportamento oposto, aumentando as taxas de resfriamento. O refinamento do espaçamento dos braços dendríticos primários (λ_1), como consequência do aumento dos elementos de liga e das taxas de resfriamento da solidificação, aumentou a dureza das ligas, com o valor máximo de 58 HB na liga ternária Al-4.5Cu-0,50Cr. Os testes de desgaste indicaram uma melhor resposta ao desgaste associado ao refinamento da microestrutura para as ligas com 2,5% Cu, para ambos os teores de Cr, um comportamento quase constante para as ligas com 3,5% Cu, e um desempenho oposto para as ligas com 4,5% Cu ligas que apresentaram melhor resistência ao desgaste com o engrossamento do λ_1 e com o aumento da quantidade do microconstituente eutético. Palavras-chave: Ligas hipoeutéticas Al-Cu-Cr; solidificação; Microestrutura; dureza, desgaste por deslizamento.

ABSTRACT

VIEIRA LANTMANN, Rafael. **FRETTING WEAR RESISTANCE OF UNIDIRECTIONALLY SOLIDIFIED Al-Cu-Cr ALLOYS WITH DIFFERENT Cu AND Cr CONTENTS**. Porto Alegre. 2023. Master Dissertation. Graduation Program of Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Aluminum alloys containing transition metal alloying elements have attracted interest from researchers. The effect of Cr additions of 0.25 and 0.50% on the thermal profile, micro-structure, hardness, and linear reciprocating sliding wear response of as-cast hypoeutectic Al-Cu alloys with 2.5; 3.5; 4.5% Cu (wt.%) was investigated. The binary Al-Cu and ternary Al-Cu-Cr alloys were directionally solidified under upward non-steady state heat transfer conditions using a dedicated solidification apparatus. Thermal analysis based on differential thermal analysis (DTA) and cooling curve profiles was performed to determine solidification thermal parameters such as Liquidus temperature (T_L), transformation enthalpy (ΔH), and liquid cooling rate (\dot{T}_L). Samples extracted from the solidified ingots were submitted to optical microscopy, hardness measurement and linear reciprocating sliding wear test using a high-frequency reciprocating rig (HFRR). The results showed a decrease at the beginning of solidification (T_L) and of the transformation enthalpy (ΔH) when both alloy Cu and Cr contents increased, with a higher influence of Cu. The addition of Cu decreased cooling rates, whereas the increase in the alloy Cr concentration showed an opposite behavior, increasing cooling rates. The refinement of the primary dendrite arm spacing (λ_1), as a consequence of the increase in alloying elements and solidification cooling rates, enhanced the hardness of the alloys, with the maximum value of 58 HB in the ternary Al-4.5Cu-0.50Cr alloy. The wear tests indicated a better response to wear associated with microstructure re-refinement for the alloys with 2.5% Cu, for both Cr contents, an almost constant behavior for the 3.5% Cu alloys, and an opposite performance for the alloys with 4.5% Cu alloys that showed better wear resistance with coarsening of the λ_1 and with the increase in the amount of the eutectic micro-constituent.

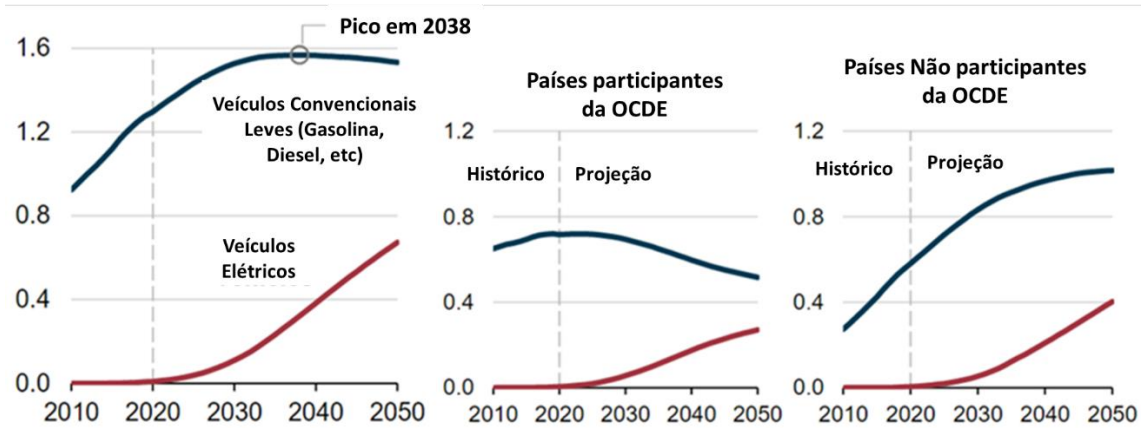
Keywords: Hypoeutectic Al-Cu-Cr alloys; solidification; microstructure; hardness, sliding wear.

1. INTRODUÇÃO

A preocupação diante de questões relacionadas ao meio ambiente e ao desenvolvimento sustentável tem sido cada vez mais repercutida de maneira incessante por todo planeta. Os movimentos, encontros e projetos em todo o mundo debatem e ambicionam por mudanças e planos para que o panorama mundial tenha uma melhora significativa nos próximos anos. Podem ser citados, o Protocolo de Quioto (Assinatura, 1997) e os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS, 2015) como ações internacionais mais incisivas para o combate aos gases de efeito estufa e promoção do desenvolvimento sustentável.

Em relação às emissões veiculares, um dos fatores mais relevantes é o crescimento da frota mundial de veículos. Segundo dados da *U.S. Energy Information Administration* (EIA, 2021), a frota mundial de veículos leves, que são meios de transporte com peso bruto inferior a 3,85 ton, chegou a 1,31 bilhões de veículos e esse número deve crescer para cerca de 2,21 bilhões até 2050 devido ao aumento da atividade econômica, crescimento populacional e expansão das opções de mobilidade privadas. Considerando o significativo crescimento de vendas de veículos elétricos, é previsto que a frota mundial de veículos leves a gasolina e a diesel tenha o seu ápice até o ano de 2038, perdendo parte do mercado para as novas tecnologias, posteriormente. A Figura 1.1 ilustra o crescimento do uso de veículos elétricos e convencionais, comparando países da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE).

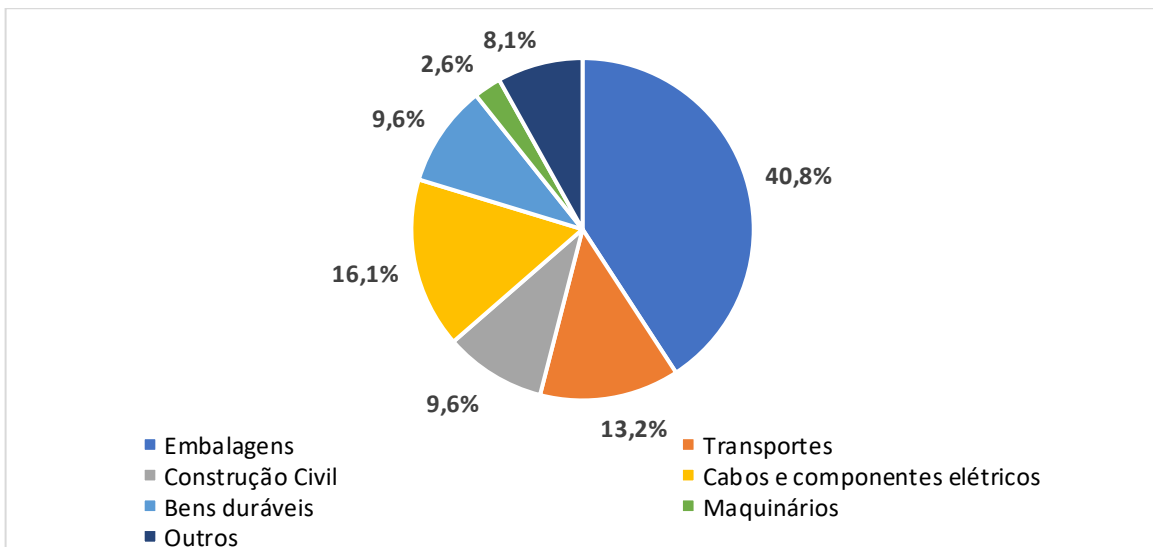
Figura 1.1. Frota de veículos leves no cenário internacional de energia 2021. Caso de Referência (2010-2050) em bilhões de veículos.



Fonte: Adaptado de EIA (2021).

As ligas de alumínio são amplamente utilizadas devido a este material possuir baixa massa específica (densidade) e ao mesmo tempo agregar uma relação de resistência/peso semelhante ao dos aços estruturais de baixa liga. Essas propriedades, combinadas com o fato deste elemento ser o terceiro em abundância na crosta terrestre, confere ao alumínio o material mais versátil da engenharia moderna, segundo a Associação Brasileira do Alumínio (ABAL, 2020). Sabe-se que a aplicação do alumínio está distribuída em praticamente todas as categorias da engenharia, e a Figura 1.2 apresenta essa distribuição.

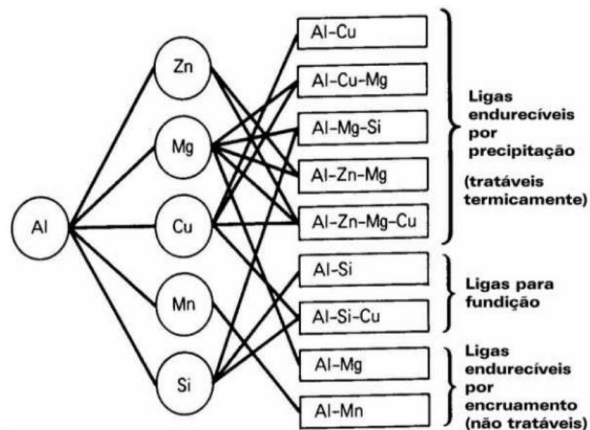
Figura 1.2. Distribuição da utilização de alumínio em segmentos da engenharia segundo a ABAL.



Fonte: Adaptado de ABAL (2022).

Um dos motivos que tornam as ligas de alumínio tão atraentes como materiais de construção mecânica é o fato do alumínio poder combinar-se com outros metais. Por isso, é importante conhecer as vantagens e limitações de cada elemento de liga, bem como a quantidade em peso na matriz de alumínio (ABAL, 2005). Conforme o *ASM Handbook*, (1993), as principais ligas de alumínio contêm cobre, magnésio, silício, manganês e zinco. A Figura 1.3 apresenta um esquema de combinações de composições químicas, considerando as principais ligas binárias, ternárias e quaternárias com estes elementos:

Figura 1.3. Combinação das principais ligas de alumínio.



Fonte: Adaptado de ASM Handbook (1993).

No Brasil, o alumínio e suas ligas são classificados segundo a norma técnica NBR 6834:2000 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). A referida norma abrange sistemas de classificação das ligas trabalháveis e de fundição, e para estas, dividindo-as em peças, lingotes e de alumínio primário.

As propriedades mecânicas, químicas e físicas de ligas de alumínio, de acordo com o *Metals Handbook Desk Edition* (1998), estão vinculadas às estruturas formadas e às composições químicas. Com a finalidade de obter melhores resultados em determinados parâmetros, como dureza e resistência mecânica, são incorporados elementos como o cobre (Cu), o cromo (Cr), o silício (Si), o manganês (Mn), o zinco (Zn) e o magnésio (Mg), possuindo, na sua maioria, adições de até 10% em massa. Além disso, a presença de impurezas acima de um determinado teor é indesejada, geralmente inferiores a 0,15% em massa na composição da liga de alumínio, sendo o ferro (Fe) a principal.

Segundo Kaufman e Rooy (2004), dependendo da aplicação, o elemento mais utilizado é o cobre, devido a obtenção de melhores resultados em termos de propriedades mecânicas, principalmente aumento de resistência mecânica e tenacidade. Vista a grande utilização de ligas de alumínio-cobre na indústria e, em especial em diversos componentes da indústria automotiva, é desenvolvido este estudo cujo objetivo é analisar a resistência ao desgaste por fricção cíclica ou oscilatória (*fretting*) de ligas solidificadas de Al-Cu-Cr com diferentes teores de Cu e Cr. O equipamento a ser utilizado segue o padrão conforme a norma ASTM G133 (*Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear*).

Dessa forma, o presente trabalho será estruturado da seguinte forma: No Capítulo 1 apresenta-se uma breve introdução sobre o tema, o Capítulo 2 apresenta o objetivo geral da pesquisa, bem como os objetivos específicos. No Capítulo 3, é apresentado o estado da arte em relação às influências do cobre e do cromo nas ligas, ne, como os mecanismos para endurecimento das ligas. No Capítulo 4, apresentam-se os procedimentos experimentais, bem como seus equipamentos, materiais, métodos e procedimentos. No Capítulo 5, são apresentados os resultados prévios do presente trabalho. No Capítulo 6 é apresentado o cronograma proposto e no Capítulo 7 as referências bibliográficas utilizadas na pesquisa.

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência de diferentes teores de cromo (Cr) na formação estrutural e respostas às condições de desgaste por fricção cíclica “*fretting*” de ligas fundidas hipoeutéticas do sistema Alumínio-Cobre (Al-Cu) solidificadas unidirecionalmente. Variações nos teores de Cu (2,5%, 3,5% e 4,5%) e Cr (0,25% e 0,50%) foram investigadas visando estabelecer correlações entre composições químicas, microestruturas presentes e resistência ao desgaste.

2.1. Objetivos Específicos

Para o trabalho, foram determinados os seguintes objetivos específicos:

- Solidificar unidirecionalmente lingotes das ligas com diferentes percentuais de Cu e de Cr para determinação dos parâmetros térmicos de solidificação como as taxas de resfriamento (\dot{T});
- Analisar os efeitos das relações Cu-Cr na formação microestrutural das ligas solidificadas;
- Avaliar as respostas ao desgaste por fricção cíclica por meio da realização de ensaios padronizados em equipamento HFRR (*High Frequency Reciprocating Rig*);
- Correlacionar as composições químicas, condições de solidificação, estruturas formadas e respostas ao desgaste por “*fretting*”.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Considerações Iniciais

Na engenharia de materiais e/ou metalurgia são aplicados grandes esforços e tempo para analisar, qualificar, compreender e otimizar as propriedades dos materiais e seus comportamentos, sejam nas características mecânicas, elétricas, químicas, ópticas ou magnéticas. No que tange o assunto de materiais comercialmente puros, as informações são ricas, embora ainda se disponha muito para se descobrir e desenvolver. Entretanto, em ligas metálicas, essas propriedades podem variar em função do processo de fabricação e da quantidade de soluto(s), bem como a distribuição na matriz, fases presentes, suas quantidades e morfologia, presença de impurezas e defeitos cristalinos, entre outros (SANTOS et. al, 2012, QIN et al, 2022, ZHAO et al 2022, LI et al 2022).

O alumínio é um dos metais mais utilizados em engenharia, devido a excelente relação peso-resistência mecânica, além do baixo ponto de fusão de 660°C, o que é relativamente baixo comparado ao do aço, que é da ordem de 1570°C, e peso específico de 2700 kg/m³, aproximadamente 35% do peso do aço e 30% do peso do cobre, sendo muito utilizado na indústria de transportes, devido ao baixo consumo de combustível, menor desgaste, mais eficiência e capacidade de carga. Além disso, é o metal mais reciclado devido, principalmente, às suas propriedades que permitem que ele seja reutilizado inúmeras vezes sem perder suas características físico-químicas, pelo valor econômico atrativo e pela disponibilidade (ABAL, 2023). Também é um excelente material para transmissão de energia elétrica ou térmica. Em relação à condução elétrica do alumínio, equipara-se a 60% a do cobre (material referência), que, no entanto, é duas vezes mais pesado e caro. Por isso, o alumínio é muito utilizado pelo setor de fios e cabos. Em relação à condução térmica, o alumínio é muito utilizado em trocadores e dissipadores de calor nas indústrias alimentícia,

automobilística, química, aeronáutica, petrolífera, dentre outras. Para as embalagens e utensílios domésticos, essa característica confere ao alumínio a condição de melhor condutor térmico, o que para a utilização em ambientes de cozinha é extremamente importante (ABAL, 2023)

O alumínio puro possui uma alta ductilidade, e pode ser trabalhado de forma a aumentar sua resistência mecânica. Com uma resistência à tração de 90 MPa, por meio do trabalho a frio, essa propriedade pode ser praticamente dobrada. Quando adicionado elementos de liga, potencializa-se os valores de resistência mecânica, comparáveis em alguns casos a de aços baixo liga, permitindo seu uso em estruturas, com excelente comportamento mecânico, como em veículos, aviões e trens (ABAL, 2023). Todas essas características apresentadas conferem ao alumínio uma extrema versatilidade. Na maioria das aplicações, duas ou mais destas estão combinadas, por exemplo: baixo peso aliado com resistência mecânica; alta resistência à corrosão e elevada condutibilidade térmica. As propriedades físicas dos três metais mais utilizados pela sociedade contemporânea estão apresentadas na Tabela 3.1. (ABAL,2023)

Tabela 3.1. Propriedades física dos materiais mais utilizados pela sociedade contemporânea.

Propriedades físicas	Alumínio	Ferro	Cobre
Densidade (g/cm ³)	2,70	7,86	8,96
Temperatura de fusão (°C)	660	1500	1083
Módulo de elasticidade (MPa)	70000	205000	110000
Coeficiente de dilatação térmica (L/°C);	23.10-6	11,7.10-6	16,5.10-6
Condutibilidade térmica a 25°C (Cal/cm/°C)	0,53	0,12	0,94
Condutibilidade elétrica (%IACS)	61	14,5	100

Fonte: Adaptado de ABAL (2023).

As ligas de alumínio dividem-se em ligas conformadas e fundidas, onde cada grupo pode ser dividido em tratáveis e não tratáveis termicamente, conforme a *Aluminum Association* (AA) utilizando códigos numéricos que identificam a classe, principal elemento de liga e modificações dentro da classe. O subgrupo das ligas não tratáveis termicamente tem suas propriedades alteradas apenas por trabalho a frio ou

encruamento. O principal tratamento térmico consiste em “solubilização” seguida de “endurecimento por precipitação”. O princípio consiste em promover-se a solução de fases duras e posteriormente precipitá-las (CHIAVERINI,1978). Quando o alumínio fundido se solidifica, alguns dos elementos químicos dissolvidos podem ser retidos em solução sólida, fazendo com que a estrutura atômica do metal se torne mais rígida. O Quadro 3.1, ilustra as principais séries das ligas de fundição de alumínio, enquanto a Tabela 3.2 apresenta os limites de composição química das ligas da série 2XX.X pela ASTM B108 (*Standard Specification for Aluminum-Alloy Permanent Mold Castings*).

Quadro 3.1. Principais ligas de alumínio para fundição.

Série 1XX.X	Alumínio não ligado, com pureza de no mínimo 99,0% de alumínio (comercialmente puro);
Série 2XX.X	Este tipo de liga possui o cobre como componente majoritário (Al-Cu), mas outro componente da liga pode ser especificado.
Série 3XX.X	Possuem o silício como componente principal, e outros componentes como o magnésio e o cobre.
Série 4XX.X	Ligas em que o silício é o principal elemento.
Série 5XX.X	Possuem o magnésio como componente principal (Al-Mg).
Série 6XX.X	Não são utilizadas comercialmente.
Série 7XX.X	Possui como componente principal o zinco (Al-Zn), com adição de cobre, magnésio, cromo, manganês, ou combinação destes elementos na liga.
Série 8XX.X	Possui como elemento principal da liga o estanho (Al-Sn).

Fonte: Adaptado de ABAL (2022).

Tabela 3.2. Limites de composição química e demais elementos para algumas ligas de Al-Cu fundidas (% em massa).

Liga	Cu	Mg	Si	Fe	Zn	Outros	Alumínio
201.0	4,60	0,35	0,10	0,15	-	0,7 Ag; 0,35 Mn	Restante
202.0	4,60	0,35	0,10	0,15	-	0,7 Ag; 0,4Cr; 0,5 Mn	Restante
204.0	4,60	0,25	0,20	0,35	-	-	Restante
206.0	4,60	0,25	0,25	0,15	-	0,35 Mn	Restante
208.0	4,00	0,10	0,10	1,20	1	-	Restante
242.0	4,00	1,50	0,70	1,00	0,35	2,0 Ni	Restante
243.0	4,00	2,00	0,35	0,40	-	0,3 Mn; 2,1 Ni; 0,3 Cr	Restante
249.0	4,20	0,40	0,05	0,10	3	0,4 Mn	Restante
295.0	4,50	-	1,10	1,00	-	-	Restante

Fonte: Adaptado de ASTM (2022).

3.2. Influência do Cobre como Elemento de Liga

Descoberta no início do século XX por Alfred Wilm, metalúrgico alemão, a liga Al-4%Cu-0,5%Mg-0,7%Mn ficou conhecida como *Duralumin* ou Duralumínio, na qual descobriu-se o fenômeno de endurecimento por precipitação. Na atualidade, o termo refere-se principalmente às ligas de alumínio e cobre, designadas como a série 2000 pelo *International Alloy Designation System* (IADS), como as ligas 2014 e 2024 usadas na fabricação de aeronaves. As ligas do sistema Al-Cu são conhecidas como ligas da série 2XXX (trabalhadas) e 2XX.X (fundidas) na classificação da *Aluminum Association* e são as ligas de alumínio com o desenvolvimento mais antigo. (HARDOIUN D, 2005)

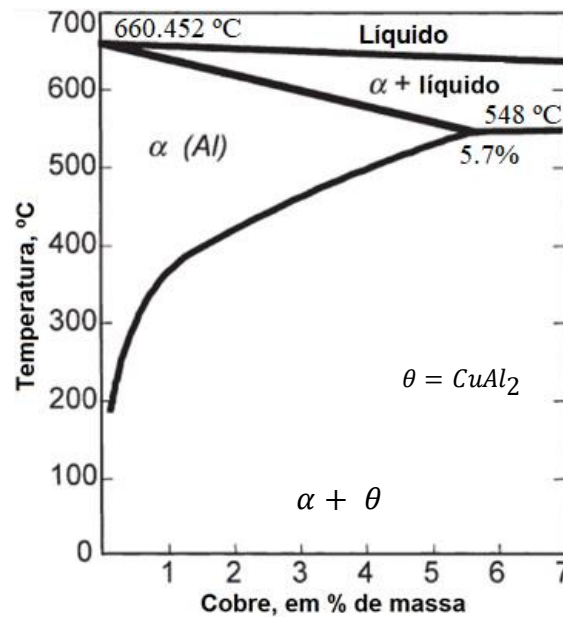
Segundo Kaufman e Rooy (2004), as ligas supracitadas possuem, em temperaturas altas, alta resistência e dureza. As ligas de alumínio mais representativas possuíam até 10% de cobre (% em massa) e quando fundidas apresentavam melhoras em termos de resistência e dureza. As ligas apresentando percentuais entre 4 e 5% de Cu foram estudadas e desenvolvidas e a maioria delas possuía quantidades diversas de magnésio. Quando combinadas as propriedades de resistência mecânica e de ductilidade das ligas, são esperados resultados melhores de tenacidade. As ligas de alumínio contendo cobre são menos resistentes à corrosão, sendo certas composições e condições do material suscetíveis à corrosão por tensão.

Segundo Ribeiro (2020), as ligas Al–Cu são muito utilizadas em aplicações de engenharia devido às suas propriedades físico-químicas aprimoradas, como leveza, alta resistência mecânica, condutividade térmica e elétrica, resistência à corrosão e viabilidade de fabricação.

De acordo com Yan (2013), a resistência mecânica de uma liga está diretamente ligada ao número e as condições de movimentação das discordâncias presentes. A fim de restringir a movimentação das discordâncias, utiliza-se da formação de tensões internas contrárias ao deslocamento destas. Assim, pode-se dispor de obstáculos, dificultando o deslizamento dos planos cristalográficos durante deformação plástica. Conforme o autor, os três mecanismos de aumento de resistência mecânica nas ligas de alumínio são o fortalecimento pela redução do tamanho de grão cristalino, pela formação de soluções sólidas e pela presença de partículas precipitadas. Ainda conforme Yan (2013), alguns modelos atribuem o endurecimento por precipitação a empilhamentos de discordâncias nas regiões de contornos de grão, o que leva a uma concentração de tensão no contorno, e potencialização da dificuldade de deslizamento dos planos cristalinos em função de tensões externas aplicadas. A lei de Hall-Petch é uma relação entre a tensão a partir da qual um material policristalino sofre deformação plástica e o tamanho de seus grãos, e foi determinada experimentalmente para prever este comportamento. À medida que a concentração de tensão aumenta para um nível crítico, o escoamento começa no grão adjacente. Em geral, grãos grandes têm menos discordâncias empilhadas em seus contornos, e conseqüentemente, menor resistência mecânica, e vice-versa.

De acordo com Hatch (1984), o cobre é um importante elemento de liga no alumínio, com concentrações entre 1% e 10%, devido ao fato de apresentar boa solubilidade e provocar o aumento de resistência mecânica por solução sólida. Assim, a utilização de cobre torna-se comum em ligas comerciais de alumínio. Quando adicionado em pequenas quantidades, inferiores a 0,35%, o cobre promove o aumento da temperatura de recristalização. A Figura 3.1 ilustra o diagrama de fases parcial do sistema Al-Cu.

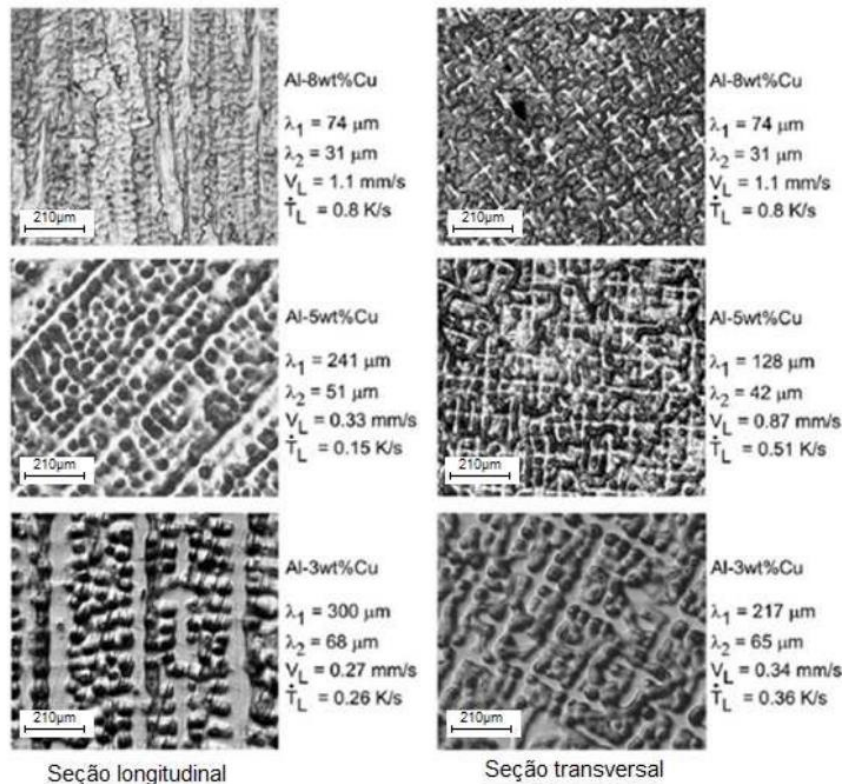
Figura 3.1. Diagrama de fases parcial do sistema Al-Cu.



Fonte: Adaptado de Ringer, Hono (2000).

Conforme investigado por RIBEIRO (2015), o processo de envelhecimento tem como objetivo obter a precipitação controlada da fase endurecedora na matriz previamente solubilizada, onde a relação entre temperatura e tempo tendem a formar a fase θ (CuAl_2), melhorando a resistência do material. Em relação à formação microestrutural, o autor pôde observar que à medida que o teor de cobre aumentou, menos espaçadas ficaram as dendritas primárias e secundárias e diminuiu as taxas de resfriamento, conforme ilustrado pela Figura 3.2. É citada também a importância de observar que a dureza diminui à medida que o espaçamento dendrítico secundário aumentou. Logo, quando observado um menor espaçamento dendrítico secundário, maior foi a dureza.

Figura 3.2. Microestruturas de ligas Al-Cu, identificando os espaçamentos dendríticos primários e secundários nas sessões longitudinais e transversais.



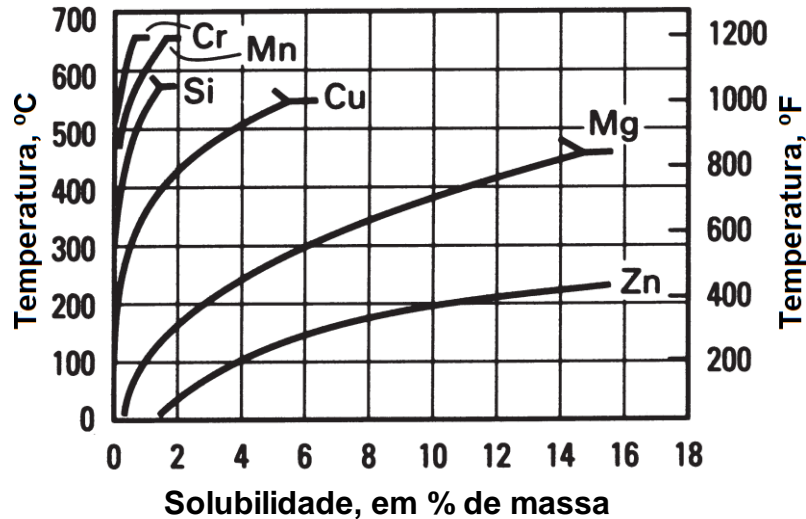
Fonte: Adaptado de Ribeiro (2015).

3.3. Influência do Cromo como Elemento de Liga

Segundo Murray (1998), com a finalidade de favorecer a recristalização e prevenir o crescimento de grão, são adicionadas pequenas quantidades de cromo às ligas comerciais de alumínio, sendo a fração de cromo inferior ao limite de solubilidade na matriz da liga, visto que o excesso em relação ao limite pode causar a formação de Al_7Cr . Segundo Davis (2001), partículas primárias grossas de Al_7Cr são prejudiciais à ductilidade, fadiga e fratura.

Conforme relatado por Kashkarov (2017), a solubilidade sólida máxima do cromo no alumínio a 661,4 °C é de 0,79% em massa. A variação da solubilidade dos principais elementos de liga de alumínio em função da temperatura pode ser visualizada na Figura 3.3.

Figura 3.3. Solubilidade em relação a temperatura para os elementos de liga mais utilizados com o alumínio.



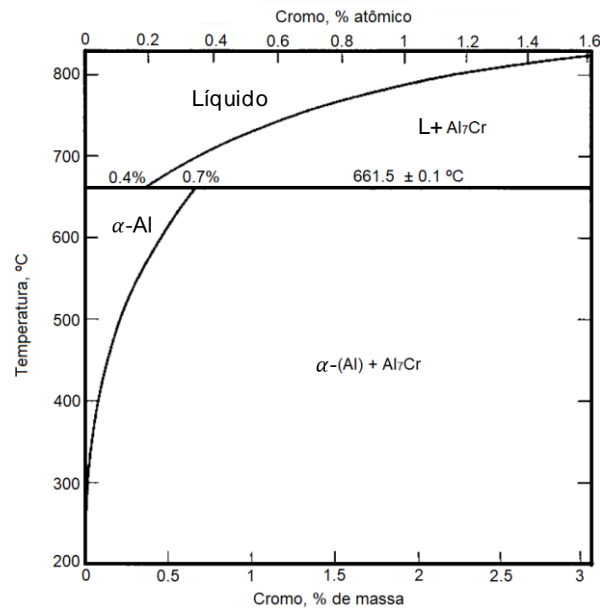
Fonte: Autor, adaptado do *Metals Handbook Desk Edition* (1998).

Na Figura 3.3, pode-se observar que o magnésio e o zinco apresentam uma solubilidade no alumínio bem superiores ao cromo, manganês, silício e ao cobre. Por outro lado, percebe-se a relação entre solubilidade e temperatura, sendo os elementos mais solúveis com temperaturas menores.

O cromo normalmente forma o composto Al_7Cr , que apresenta solubilidade em estado sólido extremamente limitada e, portanto, é útil para suprimir tendências de crescimento de grãos. Além disso, melhora a resistência à corrosão em certas ligas e aumenta a sensibilidade à têmpera em concentrações mais altas, segundo Kaufman (2004).

No diagrama de fases Al-Cr, quando em quantidades entre 0,4% e 0,7% de cromo, o constituinte correspondente a fórmula Al_7Cr reage periteticamente para formar a solução sólida rica em alumínio. A Figura 3.4 ilustra a região rica em alumínio do diagrama de fases Al-Cr.

Figura 3.4. Detalhe da região rica em alumínio do diagrama de fases Al-Cr.



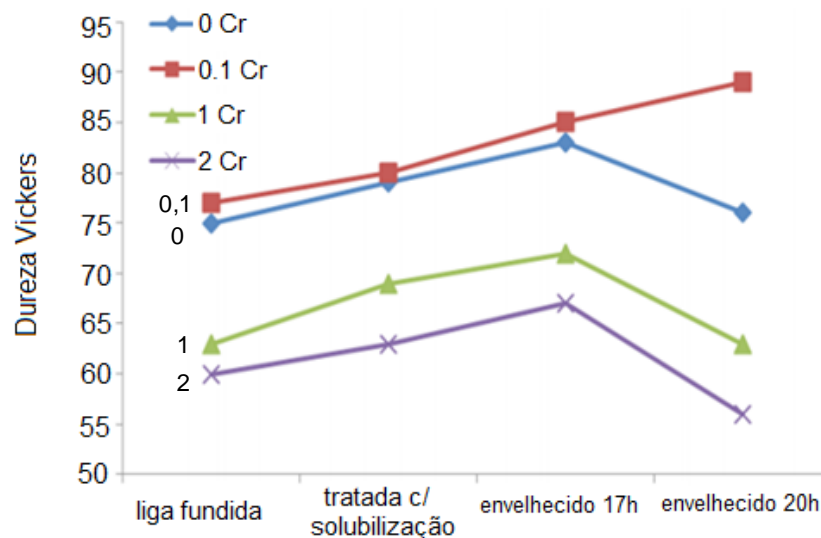
Fonte: Adaptado de Tiryakioğlu e Staley (2003).

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 124 HV com 1% de cromo, 150 HV com 3% de cromo, e 220 ± 18 HV na liga Al-20%Si-5%Fe-5%Cr. A adição de cromo impediu o crescimento do intermetálico Al_3FeSi_2 e formou a fase predominante na microestrutura da liga, σ -CrFe, de dureza elevada em formato de dendritas.

Prach e outros (2019) analisaram o efeito da adição de 0,1% e 0,2% de cromo em ligas fundidas por *die casting* de Al-Mg-Si-Mn, por meio de análises de dureza Brinell e ensaios de tração para determinar a tensão de escoamento, limite de resistência à tração e alongamento. A adição de 0,2% de cromo ocasionou a formação da fase Al_7Cr de formato irregular em bloco, com tamanhos de 6 a 28 μm . A adição de cromo produziu um aumento considerável de dureza Brinell e tensão de escoamento, um aumento não significativo de 5% de resistência à tração, mas reduziu o alongamento das ligas, em parte pela concentração de tensões gerada na fase Al_7Cr . Medições de nanodureza da matriz Al- α demonstraram que os valores de dureza não dependem da quantidade de adição, sendo 0,1% em peso de cromo o suficiente para enriquecer a solução sólida.

Ravikumar, Sellamuthu e Saravanan (2016) examinaram o efeito da adição de cromo a 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, 0,1%Cr, 1%Cr e 2%Cr, através de análises da microestrutura, microdureza e resistência à tração. Para realização dos testes de tração e microdureza, as amostras foram solubilizadas a 540 °C por 4 horas e, posteriormente, feito o envelhecimento a 170 °C por 17 e 20 horas. As ligas com 1% e 2% cromo apresentaram os menores valores de dureza no estado fundido comparadas às outras. As quatro ligas resultaram no aumento de suas durezas de forma semelhante após tratamento de solubilização e envelhecimento de 17h. A adição de 0,1% cromo à liga demonstrou efeito significativo, comparada às outras, na dureza dos estados fundido, solubilizado e envelhecido por 17 horas, obtendo o efeito endurecedor com envelhecimento de 20h, enquanto as outras ligas sofreram queda significativa. Segundo o estudo, o papel desempenhado pelo cromo é consistente com o comportamento de fortalecedor de solução sólida. A Figura 3.5 mostra a dependência da dureza das ligas com o teor de cromo e tratamentos térmicos aplicados.

Figura 3.5. Variação da dureza Vickers com tratamento térmico e adição de Cr.



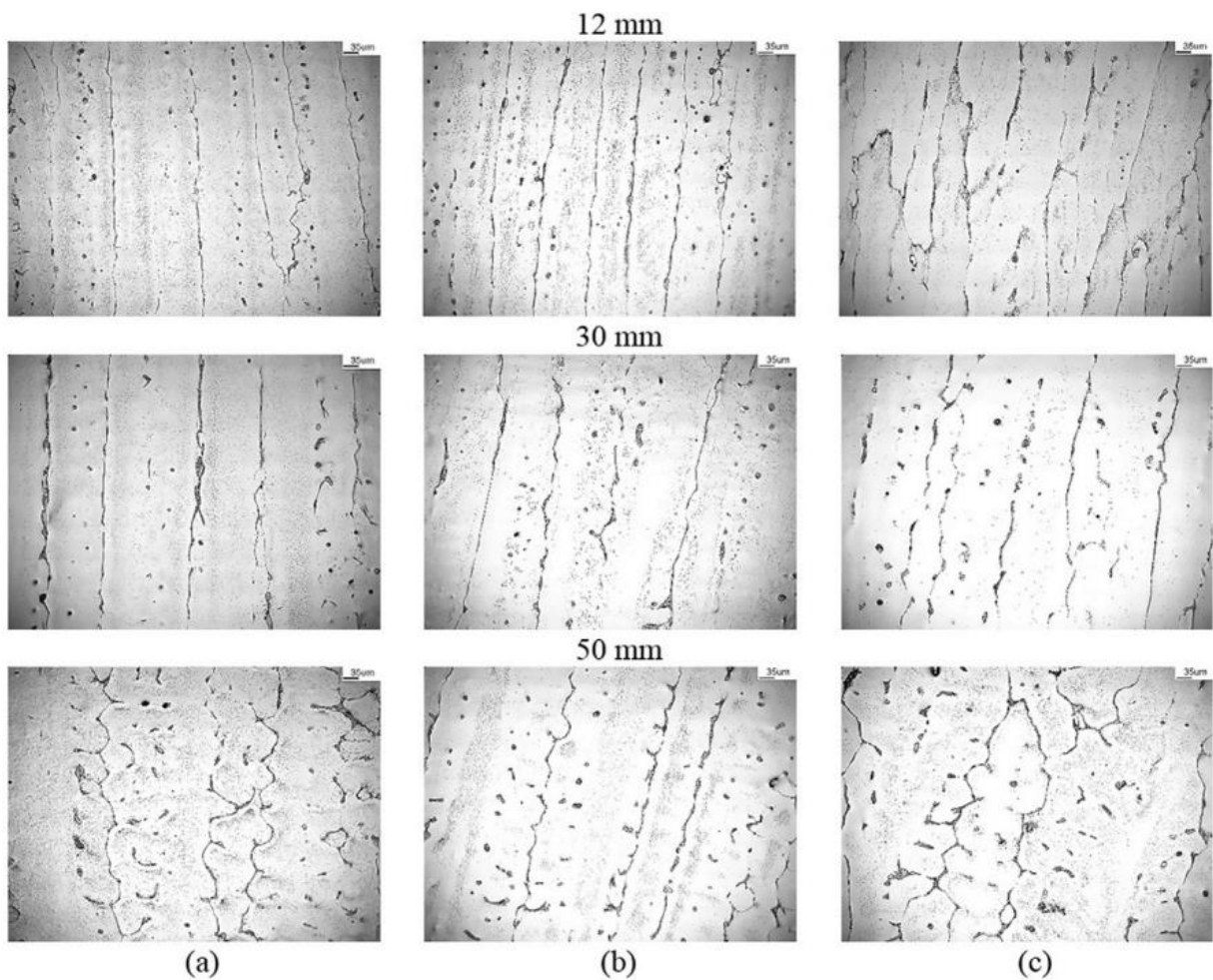
Fonte: Adaptado de Ravikumar; Sellamuthu; Saravanan (2016).

El-Nasser, Samy e Nassef (2007) examinaram o efeito da adição de 0,9% e 1,24% em peso de cromo à ligas Al-2,3%Cu na conformabilidade, microestrutura, resistência ao desgaste e outras propriedades mecânicas. A liga Al-Cu e particulados de Cr (pós <math><150\ \mu\text{m}</math>) foram fundidos e solidificados rapidamente utilizando solidificação em tubo de cobre. Foram produzidos cilindros de 35 mm de diâmetro e 300 mm de comprimento, que em seguida foram submetidos a temperatura de 500 °C por 10 horas e resfriados em solução de gelo, álcool e sal. Os cilindros foram usinados, lixados e polidos para investigação metalográfica e medição de dureza Brinell, usando uma carga aplicada de 1000 kg e diâmetro de esfera de 10 mm por 30 segundos. O diâmetro da impressão foi medido usando um microscópio. Testes de desgaste foram realizados com aparato pino-disco a temperatura ambiente. Amostras cilíndricas em formato de pino, de 10 mm de diâmetro e 10mm comprimento, foram testadas contra aço de dureza 70 HRC. Cada teste foi conduzido em uma faixa de desgaste nova. O disco foi então lixado para remover 150 μm de cada lado e testes subsequentes foram realizados. O desgaste foi calculado pela perda de peso da amostra, utilizando uma balança analógica digital com precisão de 0,005 g), com mudanças nos parâmetros de desgaste, como pressão aplicada, de 0,4 MPa a 1,9 MPa, e velocidade rotacional de 56 rpm a 140 rpm respectivamente.

O estudo de Ribeiro e outros (2020) investigou o efeito da adição de 0,25% e 0,50% (em massa) de cromo na evolução da solidificação, formação de microestruturas, dureza e propriedades de tração de ligas Al-3,8%Cu-(Cr). Para a realização dos experimentos de solidificação, utilizou-se um molde vertical 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 utilizando um cadinho de carbetto de silício em 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}-0,10Si%_{max}-0,10%) em pequenos blocos na liga Al-Cu fundida a 900°C. As ligas foram agitadas mecanicamente por, aproximadamente, três horas, usando uma barra de aço inoxidável revestida com nitreto de boro. Posteriormente, a temperatura foi reduzida para 750°C e as ligas vazadas em molde cilíndrico de aço SAE 1020 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. 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. Os autores observaram que as propriedades termofísicas de ligas Al-Cu-Cr são escassas na literatura. 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.



Fonte: Adaptado de Ribeiro e outros (2020).

3.4. Mecanismos da Endurecimento das Ligas de Al

Segundo Gonçalves (2016), os maiores objetivos na fabricação das ligas de alumínio é o aumento da resistência mecânica. Na maioria das vezes, a resistência mecânica das ligas de alumínio pode ser aumentada por certos métodos, como: endurecimento por solução sólida; endurecimento pelo tamanho do grão; endurecimento por trabalho à frio ou deformação e endurecimento por precipitação.

Segundo Ribeiro (2020), com as adições de 0,25Cr e 0,50Cr à liga base Al-3,8Cu, permitiu-se refinar a microestrutura como fundido em termos de espaçamento celular, devido a maiores taxas de resfriamento de solidificação. Quando Cr foi adicionado à liga binária Al-3,8Cu, $Al_{23}CuFe$ e $Al_7CrCuFe$, foram formados compostos

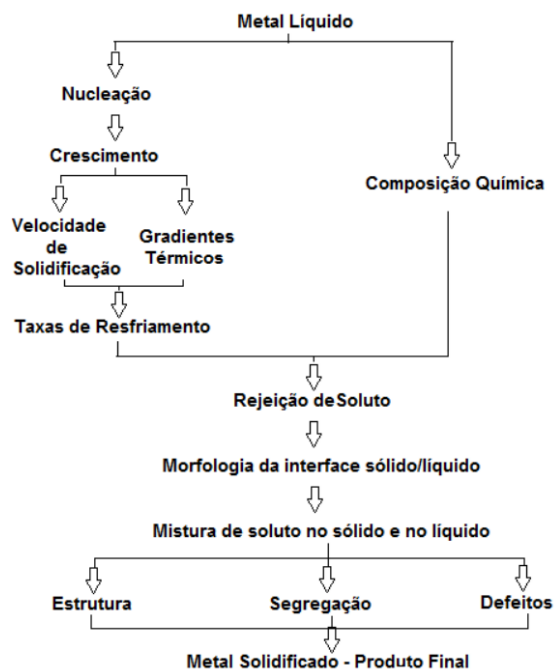
intermetálicos e Al-Fe não foi observada, indicando que mesmo baixas adições de Cr pôde-se prevenir a formação de compostos de Al-Fe isolados. Também, observou-se que a dureza e a resistência à tração foram melhoradas com a adição de Cr devido ao refinamento da microestrutura e formação de precipitados. Os resultados experimentais permitiram obter equações empíricas relacionando o espaçamento celular, utilizando o modelo Hunt-Lu com ambos, a taxa de resfriamento de solidificação e propriedades mecânicas (dureza e resistência à tração). Os resultados calculados apresentaram discrepância das observações experimentais para ligas ternárias de Al-Cu-Cr.

Segundo Rondon (2011), o espaçamento secundário interdendrítico influencia fortemente as propriedades mecânicas das ligas de alumínio. Todavia, devido às propriedades físicas do alumínio, é difícil a eliminação de alguns defeitos, como certos filmes de óxido, microporosidades, macroporosidades proveniente dos gases e inclusões não metálicas, que influenciam as propriedades mecânicas. Em termos de velocidade de resfriamento, microestrutura e propriedades mecânicas, diversos autores e pesquisadores, apresentam reiteradamente uma relação direta entre a velocidade de resfriamento e o espaçamento interdendrítico secundário para as ligas de alumínio. A correlação entre espaçamento secundário interdendrítico, o tamanho da porosidade e conseguinte as propriedades mecânicas também são alvos de constante pesquisas, Processos que possibilitam maiores velocidades de resfriamento geram dendritas mais refinadas, que por sua vez limitam o tamanho das microporosidades que se acomodam entre suas dendritas. Em consequência desse refinamento da microestrutura, são observadas sensíveis melhorias na tensão de ruptura e no alongamento.

Segundo Farias (2015), a técnica unidirecional de solidificação é habitualmente usada para a caracterização da microestrutura e macroestrutura além da análise de segregação, podendo ser estudada de duas formas: em condições estacionárias de fluxo de calor e em regime transitório. Quando utilizada as condições estacionárias de fluxo de calor permite-se a análise separada da influência de cada variável, assim torna-se possível a diferenciação das relações quantitativas entre os aspectos da microestrutura. Para o caso de regime transitório, as estruturas e os parâmetros do processo de solidificação podem ser correlacionados, utilizando variadas técnicas

experimentais para o processo, como o dispositivo de solidificação unidirecional. Certos fatores e eventos são essenciais para o próprio processo de solidificação de um metal, onde ao fixar a composição química da liga, a microestrutura resultante será determinada pela dinâmica do processo de solidificação, conforme elucidado pela Figura 3.7.

Figura 3.7. Sequência de Fenômenos na Solidificação de uma liga metálica.



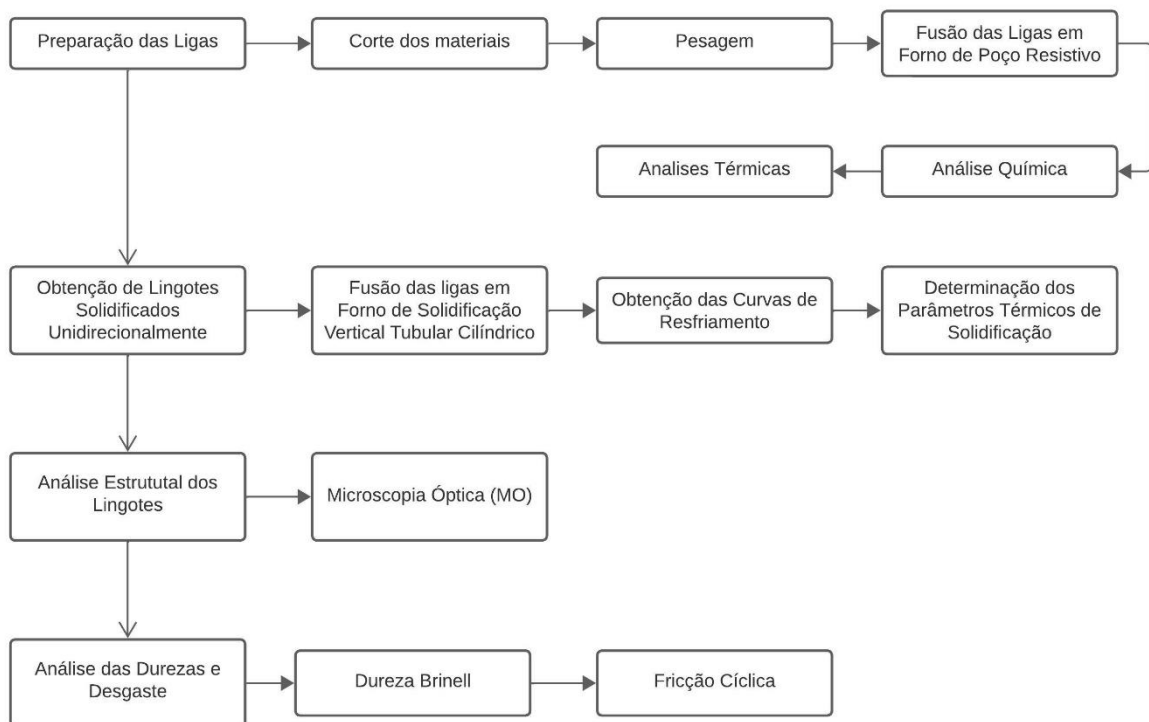
Fonte: Adaptado de Garcia (2007).

Segundo Rosa (2007), processos de solidificação unidirecional podem sofrer ação da convecção, e quando realizado na forma vertical ascendente, a convecção no líquido atua de maneira minimizada, ou inexistente se não houver gradientes de concentração formadores de instabilidades. As propriedades mecânicas de uma liga em seu estado bruto de solidificação dependem do arranjo microestrutural que se define no processo de solidificação. Tamanho de grão, espaçamentos interdendríticos, forma, tamanho e espalhamento de eventual porosidade, produtos segregados e outras fases irão determinar o comportamento mecânico da liga representado por tensões e/ou deformações.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para realização da pesquisa, foram utilizadas etapas sequenciais de trabalho englobando os processos de preparação, solidificação direcional, caracterização dos lingotes das ligas Al-Cu-Cr e avaliação das respostas ao desgaste por fricção cíclica ou oscilatória. A metodologia proposta e suas etapas seguem conforme ilustrado no fluxograma da Figura 4.1 e descritas a seguir.

Figura 4.1. Fluxograma das principais etapas experimentais.



Fonte: Autor (2022).

- Preparação das ligas de alumínio com diferentes teores de Cu (2,5%, 3,5% e 4,5%) e Cr (0,25% e 0,50%), tendo como referência as ligas-binárias Al-2,5%Cu, Al-3,5%Cu e Al-4,5%Cu, e diagramas pseudo-binários do sistema Al-Cu-Cr simulados no software termodinâmico Thermo-Calc:
 - ✓ Utilização de forno tipo-poço resistivo e cadinho de carbetto de silício para fusão dos metais puros Al, Cu e Cr, em lotes de aproximadamente 2 kg;
 - ✓ Utilização de espectrômetro de emissão óptica (EEO) para verificação das composições químicas das ligas produzidas;

- Realização de experimentos para obtenção de lingotes solidificados unidirecionalmente, vertical ascendente, com dimensões aproximadas de 110 mm (diâmetro) x 140 mm (altura):
 - ✓ Utilização de forno de solidificação vertical tubular cilíndrico, e molde metálico com refrigeração na base por meio de jato de água;
 - ✓ Obtenção das curvas de resfriamento durante solidificação por meio de termopares estrategicamente posicionados no metal em posições ao longo da altura do lingote;
 - ✓ Determinação dos parâmetros térmicos de solidificação como velocidades de solidificação, gradiente térmicos no líquido, e taxas de resfriamento para as posições monitoradas pelos termopares;

- Análise estrutural dos lingotes por microscopias óptica (MO):
 - ✓ Análise macroestrutural na seção longitudinal dos lingotes solidificados;
 - ✓ Retirada de amostras das regiões próximas as extremidades dos termopares para caracterização, em formato de discos;
 - ✓ Análise microestrutural nas seções transversais dos lingotes;

- Análise das durezas e resistências ao desgaste:
 - ✓ Medidas de dureza Brinell (HB);
 - ✓ Ensaio de desgaste por fricção cíclica “fretting”;

- Estabelecimento de relações entre as condições de solidificação, formação estrutural e resistência ao desgaste por fricção cíclica.

Todos os ensaios e análises foram realizadas segundo especificações das normas técnicas da ABNT e/ou ASTM, sendo desenvolvidos no Laboratório de Materiais (LAMAT) da Escola Politécnica, e outros laboratórios da PUCRS.

A seguir apresentam-se os principais equipamentos, materiais e procedimentos adotados no trabalho.

4.1. Equipamentos e Materiais

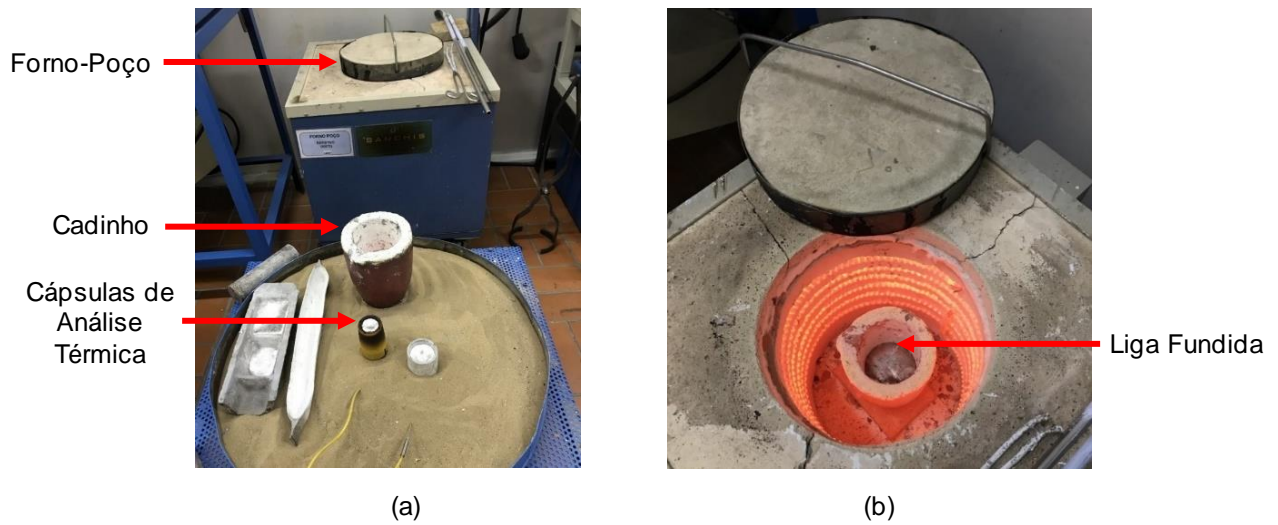
4.1.1. Fusão e Solidificação das Ligas

Para a obtenção das ligas, utilizou-se alumínio puro na forma de lingotes (com grau de pureza de 99,9%), cobre eletrolítico na forma de fios (com 99,99% de pureza) e cromo metálico na forma de briquetes (com 99,0% de pureza).

Para a preparação das ligas, utilizou-se um forno resistivo tipo-poço, da marca Sanchis, com potência de 4800 W e capacidade para operar até 900°C, cadinhos de carbetto de silício (2 litros), acessórios como tenazes e espátulas, pintura refratária protetiva a base de nitreto de boro, balança analítica até 2 kg para pesagem das cargas, multímetro digital e termopar acoplado para medidas das temperaturas do metal líquido, cápsulas de análises térmicas para obtenção de amostras para verificação das temperaturas de transformação e composições químicas.

O conjunto forno-poço, cadinho, moldes para obtenção dos lingotes brutos e cápsulas de análises térmicas pode ser visto na Figura 4.2a. A Figura 4.2b mostra imagem da parte superior do forno-poço em operação durante fusão de uma das ligas.

Figura 4.2. (a) Imagem do conjunto forno-poço e cadinho, (b) forno-poço em operação.



Fonte: Autor (2022).

Para verificação das composições químicas das ligas obtidas, utilizou-se um espectrômetro de emissão óptica (EEO), da marca Spectro, modelo SpectroMaxx®, como mostrado na Figura 4.3. Este modelo possui base para detecção de metais ferrosos (aços e ferros fundidos) e não-ferrosos (alumínio e cobre).

Figura 4.3. Espectrômetro de Emissão Óptica (EEO).



Fonte: Autor (2022).

Posteriormente, operou-se o forno tubular de solidificação unidirecional vertical, o qual permite aquecimento de até 950 °C, com duas zonas de aquecimento independentes e molde cilíndrico de aço carbono AISI 1020, instrumentado com seis termopares tipo K de diâmetro 1,6mm posicionados ao longo da altura da cavidade do molde. A parte superior do forno possui abertura, que facilita o manuseio durante a alimentação da matéria prima, medições de temperatura, remoção da escória e

remoção do molde. Há um espaço onde o molde metálico é acoplado e a parte inferior do molde fica exposta, permitindo resfriamento da base por água.

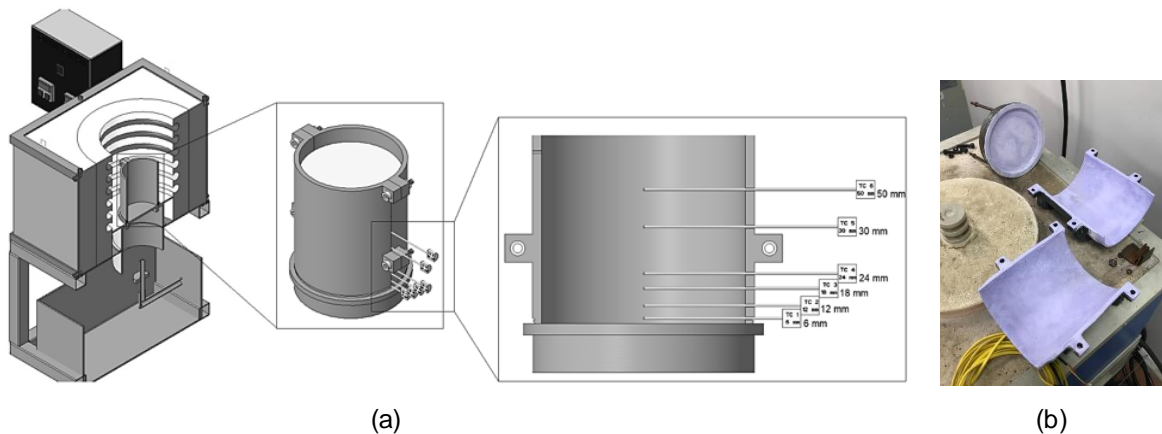
A Figura 4.4 apresenta imagens do forno de solidificação unidirecional, enquanto a Figura 4.5 mostra representação esquemática do forno e imagem do molde bipartido.

Figura 4.4. Imagens do forno tubular de solidificação unidirecional vertical.



Fonte: Autor (2022).

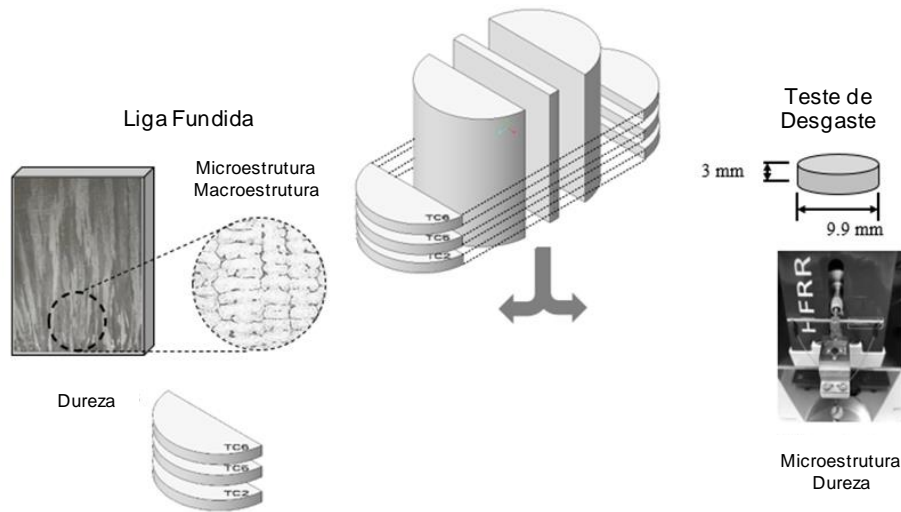
Figura 4.5. (a) Representação esquemática do forno tubular vertical e molde, e (b) imagem do molde.



Fonte: Autor (2022).

Após solidificados, os lingotes foram seccionados longitudinal e transversalmente para análises estruturais (macro e microestrutura) e determinação de propriedades mecânicas (durezas e resistência ao desgaste), conforme ilustrado na representação esquemática da Figura 4.6.

Figura 4.6. Representação esquemática da retirada das amostras para análises.



Fonte: Autor (2022).

Para a parte de aquisição de dados, foi utilizado sistema com propósito de monitorar as temperaturas durante o processo de solidificação unidirecional. Para tanto, utilizou-se sistema de aquisição de dados da empresa National Instruments, modelo NI SCXI 1000 e termopares tipo K, com diâmetros de 1,6 mm e bainha de aço inoxidável AISI 304. No entanto, para as análises térmicas diferenciais, a taxas de aquecimento e resfriamento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, foram realizadas usando um analisador térmico simultâneo (SDT 650 Discovery, TA Instruments) em amostras extraídas das ligas. As análises foram realizadas utilizando cadinhos de alumina $90\text{ }\mu\text{g}$ etapas de aquecimento/resfriamento nas faixas de $40\text{-}750\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $750\text{-}40\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, sob uma atmosfera protetora de N_2 com vazão de $100\text{ mL}/\text{min}$. O software TRIOS 5.2 (TA Instruments) foi utilizado para processamento dos resultados. A Figura 4.7 ilustra os sistemas de aquisição de dados utilizados.

Figura 4.7. Sistemas de aquisição de dados.



Fonte: Autor (2022).

4.1.2. Determinação das Propriedades Mecânicas

Para medidas de dureza Brinell foram seguidas as recomendações da norma ABNT NBR NM ISO 6506 (2010) e ASTM E 10 (2018), empregando esfera de carbeto de tungstênio de 5 mm, carga de 250 kgf, e tempo de aplicação de carga de 30 segundos (HBW 5/250/30). Para medidas de microdureza utilizou-se o microdurômetro Vickers, marca Shimadzu, modelo HVM2, seguindo a norma da ASTM E 92 (2017), com cargas de 10 a 1000 kgf.

Para a realização dos ensaios de desgaste utilizou-se o equipamento tribômetro para ensaios de desgaste por fricção cíclica “*fretting*”, *High Frequency Reciprocating Rig*, da fabricante DUCOM, modelo HFRR – 4.2., permitindo parâmetros de ensaios como cargas de 100g a 1000g, frequência entre 1 e 50 Hz, deslocamento da esfera de 1 mm, e temperaturas até 90°C e umidade até 90%. A Figura 4.8 apresenta uma imagem do equipamento.

Figura 4.8. Equipamento de ensaios de desgaste por fricção cíclica.



Fonte: Autor (2022).

4.2. Métodos e Procedimentos

4.2.1. Obtenção das Ligas

No processo de fusão das ligas, inicialmente pesou-se as quantidades dos materiais para a obtenção das ligas de acordo com as composições químicas especificadas. Foram utilizados percentuais em massa dos lingotes de alumínio puro, fios de cobre eletrolítico e pequenos blocos de cromo puro. O forno foi aquecido até 900 °C com o cadinho já carregado com o alumínio, e após sua fusão (em torno de 45 minutos), foi adicionado o cobre ao metal líquido. Após 5 minutos, o banho de metal líquido foi agitado mecanicamente com uma espátula de aço inoxidável, e em seguida foi adicionado o cromo na forma de pequenos briquetes embalado em papel alumínio. O invólucro foi mergulhado no banho líquido e mantido em repouso por 10 minutos. Após, foi agitado mecanicamente por 3 minutos em intervalos de 15 minutos, durante aproximadamente 3 horas.

Em seguida, o metal líquido foi vazado em moldes para obtenção de lingotes pequenos e retangulares de liga, nos quais foram realizadas análises para verificação da composição química por EEO. A Figura 4.9 ilustra as ligas obtidas, separadas por composição química nominal. Este processo foi repetido para todas as ligas obtidas e, foram refeitos os processos de fundição com correções em massa dos elementos que não apresentaram os resultados esperados, até a obtenção dos quantitativos propostos para o estudo.

Figura 4.9. Ligas obtidas separadas pela composição nominal.



Fonte: Autor (2022).

A Tabela 4.1 apresenta as composições químicas do alumínio, do cobre e do cromo metálico. Pode-se observar a baixa presença de ferro nos lingotes, cuja vantagem é a não formação de intermetálicos indesejáveis de Al_xFe_y .

Tabela 4.1. Composição química obtida dos materiais brutos (% de massa).

Material bruto	Composição química (% de massa)				
	Al	Cu	Cr	Fe	Outros
Al	99,9	< 0,0009	< 0,0003	0,0573	< 0,002
Cu	-	99,96	-	-	< 0,0355
Cr	< 0,30	-	99,0	< 0,75	< 0,860

Fonte: Datasheet LAMAT (2022).

4.2.2. Solidificação Unidirecional

Para os experimentos de solidificação unidirecional, inicialmente preparou-se o conjunto molde-termopares com a realização da pintura protetiva de nitreto de boro nas superfícies internas do molde, posicionamento dos termopares nas posições específicas a 6, 12, 18, 24, 30 e 50 mm distantes da base do molde, fechamento da cavidade e vedação do plano de partição do molde.

Em seguida, posicionou-se o conjunto no forno de solidificação unidirecional, fixou-se o molde em sua parte inferior à base do forno para evitar vibrações, regulou-se a vazão de água de resfriamento de acordo com o desejado, e carregou-se o molde com a carga a ser fundida.

Após o acionamento do forno, o sistema de aquecimento foi regulado em 820°C e 800°C em suas distintas zonas de aquecimento (superior e inferior, respectivamente), objetivando-se temperaturas no metal líquido em torno de 10% acima das temperaturas *Liquidus* das ligas (10% de superaquecimento).

Fundida toda a carga sólida, o metal líquido foi agitado mecanicamente, com auxílio de espátula, antes do desligamento do forno por 30 segundos, sendo iniciado o sistema de aquisição de dados (com frequência de aquisição de 2 Hz), acionada a

bomba de água com vazão de 3 litros/minuto, e iniciando o processo de extração de calor.

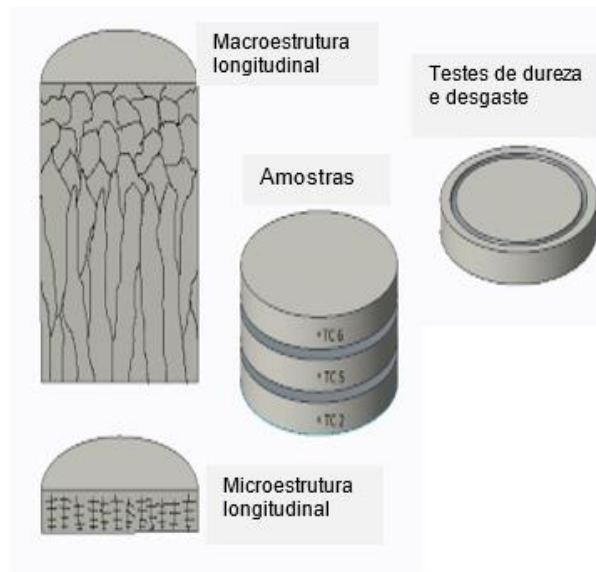
O processo de resfriamento transcorre até as temperaturas do metal atingirem em torno de 200°C, sendo então desligado o sistema de aquisição de dados, aberta a parte superior do forno e mantido o sistema de resfriamento com água até que o lingote esteja a aproximadamente 100°C.

4.2.3. Análises Metalográficas

As análises metalográficas foram realizadas em amostras extraídas das seções longitudinal e transversal dos lingotes solidificados, seguindo as recomendações dos métodos padrões ASTM E 3 (2017) e E 407 (2015) e utilizando microscópios óptico (MO). Utilizou-se uma solução de Água Régia Fluorada (270 ml de H₂O + 20 ml de HNO₃ + 60 ml de HCl + 10 ml de HF) para revelação das macroestruturas e uma solução HF5% para revelar as microestruturas. Foram analisadas amostras relativas aos posicionamentos dos termopares nas posições específicas a 12mm, 30mm e 50 mm distantes da base do molde. Dessa forma, analisa-se próximo a base, no centro e mais ao topo do lingote.

Medições dos espaçamentos dos braços dendríticos secundários (λ_2) foram realizadas para caracterização microestrutural quantitativa, onde pelo menos 20 medições foram realizadas para cada posição selecionada associada às posições dos termopares. A Figura 4.10 exemplifica como foram extraídas parte das amostras das ligas obtidas.

Figura 4.10. Exemplificação da extração das amostras das ligas obtidas.



Fonte: Adaptado de Reis (2018).

4.2.4. Medidas de Durezas e Microdurezas

Para as medidas de dureza Brinell, amostras extraídas dos lingotes nas seções transversais correspondentes às posições dos termopares a 12 mm, 30 mm e 50 mm distantes da base dos lingotes foram utilizadas. As medidas foram realizadas em ambas as faces das amostras, de acordo com a norma ASTM E 10 Standard Test Method (2018), com carga de 2500 N, diâmetro de esfera 5 mm e tempo de permanência de 30 s. Para tanto, as superfícies foram lixadas com as granulometrias #80 e #150. Um sistema de medição óptica com resolução de 0,01 mm foi utilizado para as medidas das impressões superficiais.

No que se refere às medidas de microdureza Vickers, seguindo a norma ASTM E 92, as amostras foram embutidas em resina acrílica com cura à frio, lixadas com as granulometrias #80, #150, #220, #320, #400, #600, #1200, e polidas com alumina em suspensão de #1 μm e #0,25 μm .

Tanto para a dureza Brinell como para a microdureza Vickers, seis medidas foram realizadas, e os valores médios, os máximos e mínimos e os desvios padrões são apresentados nos resultados das análises.

4.2.5. Ensaio de Desgaste

Para os ensaios de desgaste, discos de 3 mm de espessura foram cortados transversalmente dos lingotes a 12 mm, 30 mm e 50 mm de distância do seu fundo, correspondendo aos locais dos termopares TC2, TC5 e TC6, respectivamente.

Os discos foram cortados em serra fita, e suas superfícies lixadas com as granulometrias #80, #150, #220, #320, #400, #600, e polidas com alumina em suspensão de #1 μm e #0,25 μm , possibilitando uma rugosidade superficial média de 0,2 - 0,4 μm , determinada em rugosímetro Mitutoyo, Modelo Sj-210, do Laboratório de Metrologia da PUCRS.

Como parâmetros de ensaios e *pre-set* dos equipamentos, utilizou-se as informações conforme a lista abaixo:

- Frequência: 50Hz
- Stroke: 1mm
- Carga: 2N (Aproximadamente, 200g)
- Distância Percorrida: 250m
- Tempo: 42 min
- Temperatura: 25°C
- Umidade Relativa: 60%

Cada ensaio foi realizado em duplicata, considerando a mesma face da amostra. Parâmetros como força de atrito e coeficiente de atrito são determinados pelo equipamento, enquanto medidas da largura da pista de desgaste são utilizadas para cálculo dos volumes desgastados e taxas de desgaste, conforme recomendado pelas normas da ASTM G133 e D7755.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Artigo Técnico-Científico submetido para revista internacional METALS - Publicação em 26 de Junho de 2023

Lantmann, R.V.; Mariante, A.M.S.; Pinheiro, T.V.; da Costa, E.M.; dos Santos, C.A. Microstructure, Hardness, and Linear Reciprocating Sliding Wear Response of Directionally Solidified Al-(2.5, 3.5, 4.5)Cu-(0.25, 0.50)Cr Alloys. *Metals* **2023**, *13*, 1178. <https://doi.org/10.3390/met13071178>



Article

Microstructure, Hardness, and Linear Reciprocating Sliding Wear Response of Directionally Solidified Al–(2.5, 3.5, 4.5)Cu–(0.25, 0.50)Cr Alloys

Rafael V. Lantmann, André M. S. Mariante, Tiago V. Pinheiro, Eleani M. da Costa and Carlos A. dos Santos

Special Issue

Casting Alloy Design and Characterization

Edited by

Dr. Carlos Alexandre Dos Santos and Dr. Eleani Maria Da Costa



<https://doi.org/10.3390/met13071178>

Article

Microstructure, Hardness, and Linear Reciprocating Sliding Wear Response of Directionally Solidified Al–(2.5, 3.5, 4.5)Cu–(0.25, 0.50)Cr Alloys

 Rafael V. Lantmann , André M. S. Mariante, Tiago V. Pinheiro, Eleani M. da Costa and Carlos A. dos Santos * 

School of Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul (PUCRS), 6681, Porto Alegre 90619-900, RS, Brazil; rafael.lantmann@edu.pucrs.br (R.V.L.); a.mariante@edu.pucrs.br (A.M.S.M.); tiago.pinheiro@edu.pucrs.br (T.V.P.); eleani@pucrs.br (E.M.d.C.)

* Correspondence: carlos.santos@pucrs.br; Tel.: +55-51-98166-5777

Abstract: Aluminum alloys containing transition metal alloying elements have attracted interest from researchers. The effect of Cr additions of 0.25 and 0.50% on the thermal profile, microstructure, hardness, and linear reciprocating sliding wear response of as-cast hypoeutectic Al–Cu alloys with 2.5, 3.5, and 4.5% Cu (wt.%) was investigated. The binary Al–Cu and ternary Al–Cu–Cr alloys were directionally solidified under upward non-steady state heat transfer conditions using a dedicated solidification apparatus. Thermal analysis based on differential thermal analysis (DTA) and cooling curve profiles was performed to determine solidification thermal parameters such as Liquidus temperature (T_L), transformation enthalpy (ΔH), and liquid cooling rate (\dot{T}_L). Samples extracted from the solidified ingots were submitted to optical microscopy, hardness measurement, and linear reciprocating sliding wear test using a high-frequency reciprocating rig (HFRR). The results showed a decrease at the beginning of solidification (T_L) and of the transformation enthalpy (ΔH) when both alloy Cu and Cr contents increased, with a higher influence of Cu. The addition of Cu decreased cooling rates, whereas the increase in the alloy Cr concentration showed an opposite behavior, increasing cooling rates. The refinement of the primary dendrite arm spacing (λ_1), as a consequence of the increase in alloying elements and solidification cooling rates, enhanced the hardness of the alloys, with the maximum value of 58 HB achieved in the ternary Al–4.5Cu–0.50Cr alloy. The wear tests indicated a better response to wear associated with microstructure refinement for the alloys with 2.5% Cu, for both Cr contents, an almost constant behavior for the 3.5% Cu alloys, and an opposite performance for the alloys with 4.5% Cu alloys that showed better wear resistance with coarsening of the λ_1 and with the increase in the amount of the eutectic microconstituent.

Keywords: hypoeutectic Al–Cu–Cr alloys; solidification; microstructure; hardness; sliding wear



Citation: Lantmann, R.V.; Mariante, A.M.S.; Pinheiro, T.V.; da Costa, E.M.; dos Santos, C.A. Microstructure, Hardness, and Linear Reciprocating Sliding Wear Response of Directionally Solidified Al–(2.5, 3.5, 4.5)Cu–(0.25, 0.50)Cr Alloys. *Metals* **2023**, *13*, 1178. <https://doi.org/10.3390/met13071178>

Academic Editor: Yanxin Qiao

Received: 26 May 2023

Revised: 19 June 2023

Accepted: 22 June 2023

Published: 24 June 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

It is well-known that the microstructure and mechanical, corrosion, and wear properties of aluminum alloys are affected by adding alloying elements. Some elements improve alloy strength by solid solution strengthening, while others allow for heat treatment to enhance mechanical properties by precipitation hardening mechanisms [1]. The most common alloying elements added to aluminum alloys are Cu, Mn, Si, Mg, and Zn. Some transition metal elements, such as Ti, Cr, V, Fe, Co, Ni, and Sc, are also added to increase strength and physical properties or to act as microstructure modifiers and/or grain refiners, as is the case of Ti, B, V, Sc, and Sr [2,3].

In general, transition metal elements have limited solid solubility in the α -Al matrix, with a tendency to form secondary intermetallic phases and improve specific properties. Another benefit of adding Ti, Mn, Cr, and Zr is to minimize the susceptibility to solidification cracking during casting and welding processes, in particular interdendritic cracking, attributed to both presence of intermetallic particles in the interdendritic regions and a

decrease in the solidification temperature interval (between Liquidus and Solidus temperatures). Furthermore, the improvement of grain boundary cohesion, especially at elevated temperatures, is of interest when transition metal alloying elements are added to aluminum alloys [4]. Elements such as Cr, Ni, and Zr are beneficial, whereas P is harmful, and Si and Mg are considered neutral elements in this context. Alloying elements such as Mn and Sc induce eutectic transformations with Al, being segregated in the dendritic peripheral regions, while Cr, Ti, and Zr promote peritectic transformations, enriching the central region of the interdendritic zones [5]. The formation of small and distributed dispersoids in the α -Al matrix is another advantage of using transition metal elements such as Sc and Zr. These dispersoids can act as preferred sites for nucleation and stabilization of hardening precipitates during aging after solutioning, inducing strength increment [6].

Some works have investigated the influence of Cr additions on the microstructure formation, mechanical properties, and manufacturing processes of cast Al alloys. In binary Al–Cr alloys, small additions of Cr predominantly form the second phase CrAl_7 due to its low equilibrium solid solubility limit in the α -Al matrix. During solidification or heat treatment, this precipitate acts as an obstacle to grain growth [7]. An important concern in this topic, in special in near-net-shape processes, such as additive manufacturing by laser powder bed fusion (LPBF), is that the addition of 3%Cr to Al has shown significant high-temperature strength by solid-solution hardening after aging heat treatment [8], demonstrating the potential of Al–Cr alloys to produce three-dimensional metal components from metal powders by additive manufacturing processes based on laser irradiation. When Cr content is higher, quasicrystals are formed over a wide composition range. These quasicrystals can be decagonal quasicrystals (DQCs—periodic along the 10-fold axis and quasiperiodic on the perpendicular plane) or icosahedral quasicrystals (IQCs—three-dimensional quasi-periodic), depending on the Cr content [9,10]. In ternary Al–Cu–Cr alloys, AlCuCr intermetallic particles can be found depending on the alloy Cu and Cr contents, solidification conditions, and heat treatment processes. With high Cr content, the Al–Cu–Cr system has been considered one of the most complex alloy systems, since this system includes some uncharacterized phases such as icosahedral and decagonal quasicrystals [11–16].

The effect of Cr addition (0.9 and 1.24 wt.%) on microstructure, mechanical properties, wear resistance, and formability of an Al–2.3%Cu alloy was analyzed by El-Nasser et al. [17]. Both as-cast and heat-treated (solutioning and aging) conditions were investigated. From the results, the authors observed a decrease in the strength with the increase of chromium addition. However, when higher Cr content was added, the best formability was achieved. Ravikumar et al. [18] investigated the effect of different Cr additions (0.1, 1, and 2%) on the microstructure, hardness, tensile strength, and dry sliding wear of the aluminum-copper casting alloy A206, containing 4.5%Cu, 0.22%Mn, 0.19%Mn, and 0.19%Ti. The alloys were analyzed in the as-cast condition, and after solutioning and aging heat treatments. In the as-cast condition, the results showed that the effect of Cr addition on hardness was insignificant. However, in the heat-treated condition, Cr acted as a stronger solid-solution strengthener in the alloy content of 0.1%. Ribeiro et al. [19] observed an identical positive behavior of 0.25 and 0.50%Cr additions in an Al–3.8%Cu alloy (wt%). The addition of Cr promoted the formation of Al–Cu–Cr–Fe precipitates, preventing the formation of detrimental Al–Fe phases. When the Cr content was increased, the hardness and tensile strength also increased. The influence of 0.3% Cr addition on microstructure, phase composition, and mechanical properties of the Al–5.1%Cu–1.7%Y–0.3%Zr alloy (wt%) in the as-cast, homogenized, and hot-rolled conditions was investigated by Amer et al. [20]. The results demonstrated that the addition of Cr promotes the precipitation of an Al–Cu–Y–Cr phase, improving mechanical responses, especially after rolling and annealing processes. Monti et al. [21] investigated the effect of Cr and Fe addition on the hot cracking formation in Al–Cu alloys processed by laser powder bed fusion (LPBF). Secondary phase formation and microstructure refining were examined under high cooling rates. The results

demonstrated that under high cooling rates, Cr remained the majority in solid solution, and a small amount was observed in some precipitates with other alloying elements.

Despite the aforementioned works, the literature is still scarce in information related to the effect of small Cr additions on solidification, microstructure formation, and mechanical properties of hypoeutectic Al–Cu alloys. Furthermore, features such as macrostructural morphologies, microstructural length scales, and the presence and distribution of secondary phases can be used to correlate the positive effect of the Cu:Cr ratio on mechanical properties and wear behavior. In the present work, the influence of Cr additions (0.25 and 0.50%) to Al–(2.5, 3.5, 4.5%)Cu alloys on the solidification condition, microstructure, hardness, and linear reciprocating sliding wear response was investigated. Upward directional solidification was applied to minimize natural convection and solute segregation due to different densities between elements to be minimized, as well as to obtain a high spectrum of cooling rate during solidification, inducing diverse microstructural formation. Based on the results, interrelationships between microstructure features and mechanical properties are discussed.

2. Materials and Methods

The proposed Al–Cu–Cr alloys investigated in this work are listed in Table 1. The alloys containing 2.5, 3.5, and 4.5%Cu and 0.25 and 0.50%Cr (wt.%) were prepared from 99.9% pure Al ingots, 99.99% electrolytic Cu wires, and 99.0% pure Cr chips. The metals were melted in an electric resistance soak furnace, using silicon carbide crucibles covered with boron nitride coating. Initially, pure Al was melted at 900 °C; subsequently, Cu was added to the melt, and after 5 min., Cr was added. The molten metal was kept for 3 h under mechanical stirring at intervals of 15 min to ensure the complete dissolution of solutes. No inert atmosphere was used. Approximately 4 kg of each alloy was produced. The chemical compositions were confirmed by an arc/spark optical emission spectrometry (OES) analyzer (SpectroMaxx, Spectro Ametek, Kleve, Germany), and the average values of six measurements are presented in Table 1.

Table 1. Chemical composition of the alloys (wt.%).

Alloys	Cu	Cr	Fe	Others	Al
2.5Cu	2.57	-	0.057	0.072	97.3
2.5Cu–0.25Cr	2.48	0.264	0.060	0.095	97.1
2.5Cu–0.50Cr	2.55	0.464	0.070	0.115	96.8
3.5Cu	3.56	-	0.062	0.177	96.2
3.5Cu–0.25Cr	3.49	0.255	0.063	0.191	96.0
3.5Cu–0.50Cr	3.52	0.490	0.084	0.105	95.8
4.5Cu	4.54	-	0.065	0.094	95.3
4.5Cu–0.25Cr	4.48	0.247	0.062	0.110	95.1
4.5Cu–0.50Cr	4.58	0.485	0.074	0.160	94.7

Differential thermal analyzes at heating and cooling rates of 10 °C/min were carried out using a simultaneous thermal analyzer (SDT 650 Discovery, TA Instruments) in samples extracted from the alloys. The analyses were performed using alumina crucibles 90 µg, heating/cooling steps in the ranges of 40–750 °C and 750–40 °C, respectively, under a protective N₂ atmosphere with a 100 mL/min flow rate. TRIOS 5.2 software (TA Instruments, New Castle, DE, USA) was used for processing the results. Liquidus temperatures (T_L) and transformation enthalpies (ΔH) were determined from the cooling curves.

Subsequently, the alloys were directionally solidified in the solidification apparatus shown in Figure 1a, which consists of a resistive tubular furnace having two independent heating zones, a cylindrical AISI 1020 carbon steel mold instrumented with six type-K thermocouples (1.6 mm diameter) positioned along the height of the mold cavity, and a water jet cooling system with a flow rate of 3 L/min located at the bottom of the mold. Our previous works present details about the solidification experimental system [19,22,23].

The alloys were melted at about 720 °C (approximately 10% above the alloy's Liquidus temperatures). The liquid cooling rates (\dot{T}_L) were determined from the cooling curves acquired by the thermocouples, as described in [24,25].

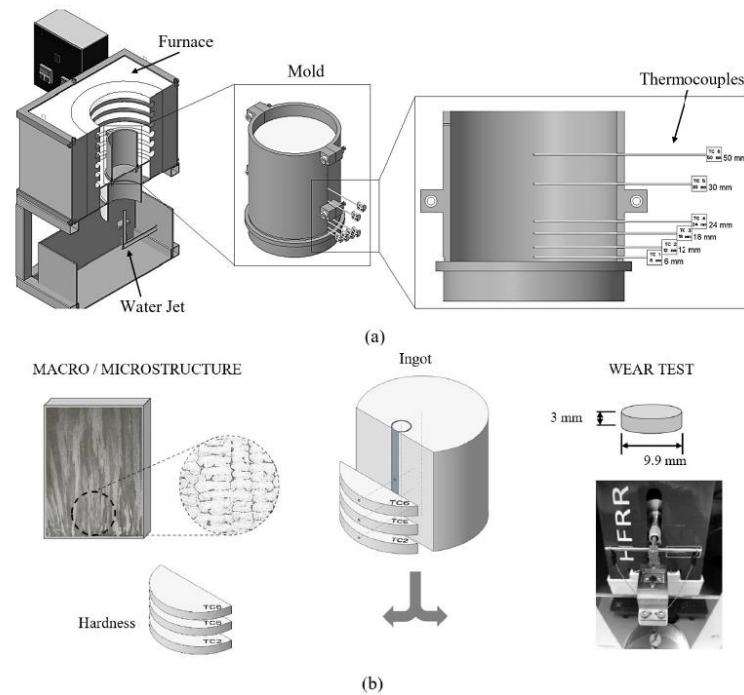


Figure 1. Schematic representation of: (a) solidification apparatus and (b) samples extracted for microstructural analysis and wear test.

Macrostructure and microstructure analyses were performed following the recommendation of ASTM E3 and E407 standard methods [26,27]. For longitudinal macrostructure revelation, the samples were etched with a fluorite aqua regia solution (270 mL DI H₂O + 20 mL HNO₃ + 60 mL HCl + 10 mL HF). The electro polisher/etcher power supply (ElectroMet 4, Buehler) was used with an electrolyte (800 mL ethanol 95% + 140 mL DI H₂O + 60 mL HClO₄ 60%), 1.8 A current, and 25–30 s dwell time to reveal the microstructures. The microstructures were analyzed along the length of the ingots at 12, 30, and 50 mm distant from the bottom of the ingots, corresponding to the TC2, TC5, and TC6 thermocouple locations, respectively, as illustrated in Figure 1b, using an optical microscope (PMG, Olympus, Tokyo, Japan). The primary dendrite arm spacings (λ_1) were measured at these positions (at least 15 measurements for each position) to estimate the evolution of the dendritic length scale. For the linear reciprocating sliding wear tests, disks of 9.9 mm diameter and 3.0 mm thickness were transversally extracted from the ingots at the same positions where TC2, TC5, and TC6 were located. All disc specimens were ground on one face using sandpapers (#220, 320, 400, 600, 1200 grit meshes), polished with alumina solutions (1.0 and 0.25 μ m), cleaned in an ultrasonic bath for 3 min using ethanol, and dried using a hand-held hot-air device. The surface finish of the discs was measured with the surface roughness micrometer (Mitutoyo, Kawasaki, Japan, SJ-210 model, 0.002 μ m precision), resulting in a superficial roughness <0.6 μ m. Brinell hardness measurements, as recommended by the ASTM E10 standard test method [28], were carried in the transverse section of the ingots at the same

thermocouple positions, using 2500 N test load, 5 mm ball diameter, and 30 s dwell time. The average values and standard deviations of six measurements are presented. Linear reciprocating sliding wear tests were performed according to the ASTM G133 standard test method [29] using 2 N normal applied load, 6 mm diameter counter body sphere (Zr-Y material, 1200 HV surface hardness), 50 Hz frequency, 1 mm stroke, 250 mm total sliding distance, 25 °C room temperature, and 60% humidity using a high-frequency reciprocation rig tribometer (HFRR 4.2, Ducom, Bangalore, India). All wear tests were performed in duplicate for each alloy and position (on the same face of the discs) and the average values of the coefficient of friction (COF) were determined.

3. Results and Discussion

3.1. Solidification Thermal Parameters

The thermal curves obtained from DTA analyses for the binary alloys are presented in Figure 2. During the heating of the alloys (red curves), it was noted one slight first peak at 544.7 °C for the Al–2.5Cu alloy (Figure 2a), corresponding to the temperature for the start of melting (Solidus temperature). This peak was observed for the Al–3.5Cu alloy at 544.1 °C (Figure 2b), while the Al–4.5Cu alloy showed this transformation at 543.1 °C (Figure 2c). Still considering the heating curves, the end of melting (corresponding to the Liquidus temperature) was given at 653.7, 649.6, and 648.0 °C for the Al–2.5Cu, Al–3.5Cu, and Al–4.5Cu alloys, respectively. As these curves are related to the heating step, the lowest endothermic peaks correspond to the melting point of the alloys. In all curves, the onset of these peaks ranging from 600 to 610 °C, which represents the temperature at which the material starts to melt. During the cooling of the alloys (blue curves), T_L was determined at 650.7, 647.5, and 644.6 °C for the Al–2.5Cu, Al–3.5Cu, and Al–4.5Cu alloys, respectively. For the Al–3.5Cu alloy, an isolated unexpected peak was observed at 568.1 °C. Related to the Solidus temperature determined in the cooling curve (indicated by the second peak), the values were 544.4, 544.2, and 537.2 °C for the alloys with 2.5, 3.5, and 4.5%Cu contents, respectively. As mentioned by Jaradeh and Carlberg [30], it is typical to determine the Solidus temperature from the heating curve and the Liquidus temperature from the cooling curve due to the accuracy of the obtained values. However, in the present results insignificant differences between T_L (<4 °C) and T_S (<6 °C) during heating and cooling conditions were observed. The two transition points observed in the curves correspond to the formation of the primary α -Al phase (matrix) at T_L and the eutectic microconstituent (α -Al + θ) at T_S . In summary, for the binary alloys, the increase of alloy Cu content decreases both T_L and T_S .

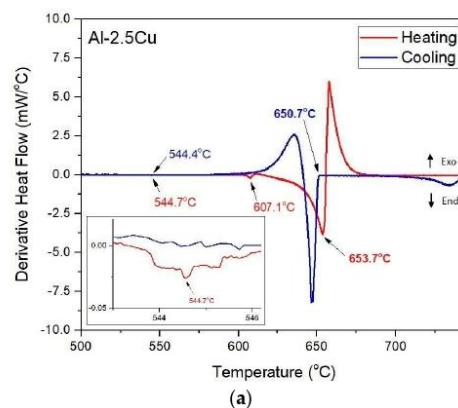


Figure 2. Cont.

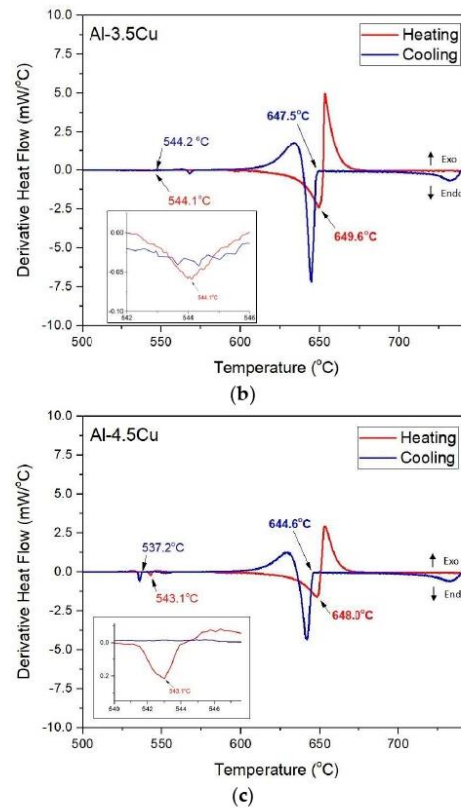


Figure 2. DTA curves during heating and cooling: (a) Al–2.5Cu; (b) Al–3.5Cu; (c) Al–4.5Cu binary alloys.

Figure 3a–f show the results of the ternary alloys with 0.25 and 0.50%Cr contents. The alloys with 2.5%Cu indicated Liquidus temperature values of about 648.9 and 647.4 °C for the alloys with 0.25 and 0.50%Cr contents, respectively (Figure 3a,b). With the increase of the alloy Cu content to 3.5% (Figure 3c,d), the Liquidus temperature decreased from 646.8 to 643.3 °C to those alloys with 0.25 and 0.50%Cr, while the alloys with 4.5%Cu showed values of 644.8 and 643.9 °C with 0.25 and 0.50%Cr, respectively (Figure 3e,f). As observed, the temperature at the beginning of solidification (Liquidus temperature) decreased with the increase of Cu and Cr contents in the alloys. The influence of alloying elements on the Liquidus temperatures was more influenced in the case of Cu addition as compared to the addition of Cr.

As observed in Figure 3, additional peaks were detected in the solidification intervals. For the alloys with 2.5%Cu, during the heating step (red curves), peaks appeared at 607.1 and 604.7 °C when the alloy Cr content was 0.25 and 0.50%, respectively. For the alloys with 3.5%Cu, heating curves showed intermediate peaks at 606.4 and 597.5 °C for the alloys with 0.25 and 0.50%Cr. With 4.5%Cu content, the alloys with 0.25 and 0.50%Cr showed quasi-identical peaks to those alloys with lower Cu contents, with peaks at 603.7 and 601.5 °C in the heating curves. When considering the cooling curves, intermediate peaks were only observed for the Al–3.5Cu–0.25Cr, Al–4.5Cu–0.25Cr, and Al–4.5Cu–0.50Cr alloys, at 573.3, 561.1, and 565.3 °C, respectively. This can be attributed to the diffusion of alloying elements during cooling when the amount of Cu and Cr is higher than a critical value. Aluminum alloys with small Cu and Cr additions can precipitate secondary phases

or intermetallic compounds at low temperatures, such as Al–Cr and Al–Cu–Cr, and if the Fe is present, Al–Fe–Cr and Al–Cu–Fe–Cr. However, the formation of these precipitates depends on the solidification conditions and solute diffusion characteristics [17,31].

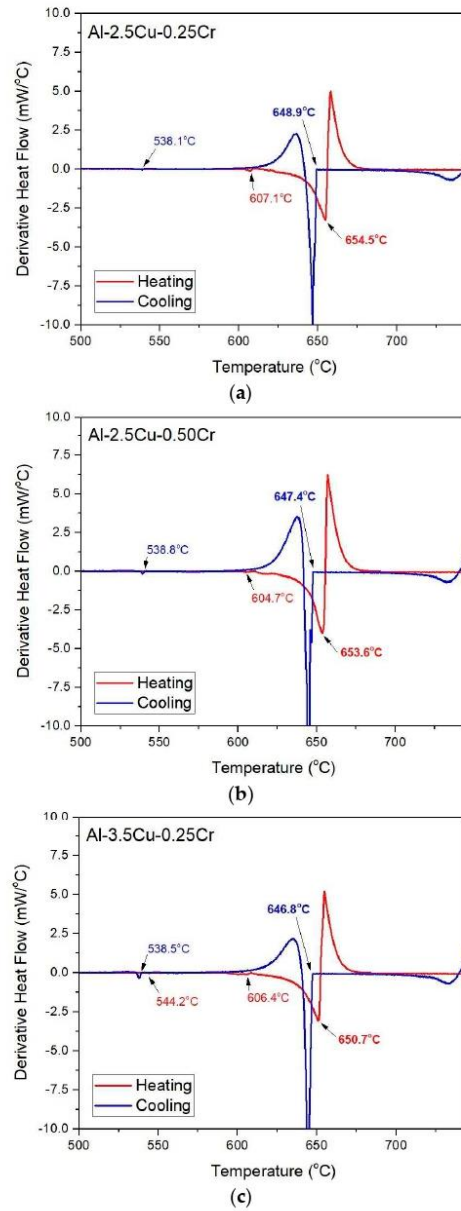


Figure 3. Cont.

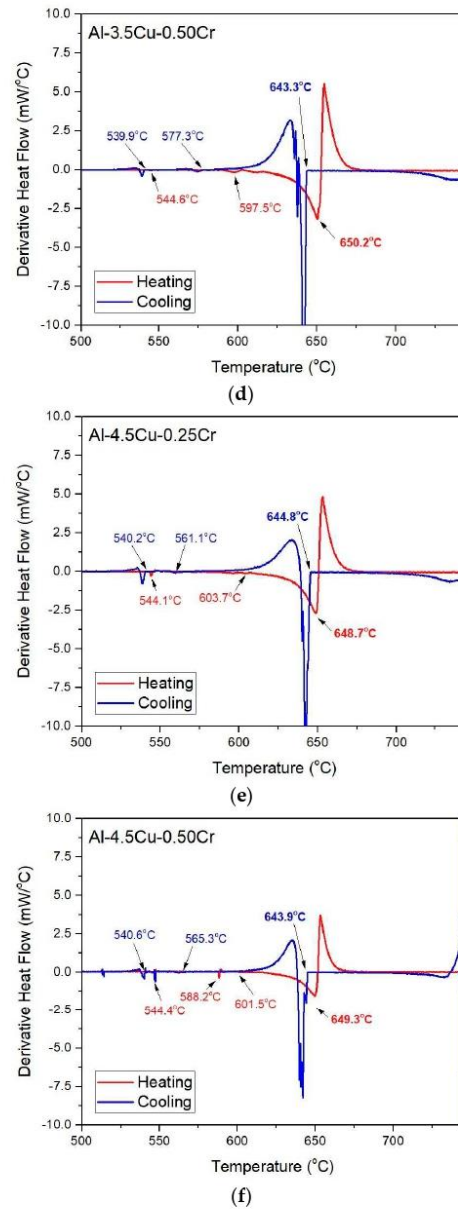


Figure 3. DTA curves during heating and cooling: (a) Al-2.5Cu-0.25Cr; (b) Al-2.5Cu-0.50Cr; (c) Al-3.5Cu-0.25Cr; (d) Al-3.5Cu-0.50Cr; (e) Al-4.5Cu-0.25Cr; (f) Al-4.5Cu-0.50Cr ternary alloys.

The transformation enthalpies (ΔH) determined on the cooling curves are shown in Figure 4a–c. The values were calculated using the TRIOS software and considering the baseline type linear, onset type inflection, applying the command “Execute—Intelligent”

in the tool “Analysis”. For the Al–2.5Cu–xCr alloys (Figure 4a), the observed values were 313.07, 334.92, and 341.02 J/g for those alloys with 0, 0.25, and 0.50%Cr, respectively, indicating an increase in enthalpy transformation during solidification with the increase of the alloy Cr content. The alloy with 0.50%Cr showed a second peak closed at 533 °C with an enthalpy value of about 2.06 J/g, demonstrating that this transformation is related to a small amount of the transformed material. The alloys with 3.5%Cu presented values of 307.28 J/g, with 0.25 and 0.50%Cr the values were 332.13, and 313.06 J/g, respectively (Figure 4b). Once again, secondary peaks were observed at temperatures of 537 °C indicating transformations with a small amount of the phases. For the Al–3.5Cu–xCr alloys, the enthalpies did not demonstrate a tendency as a function of the alloy Cr content. As the alloy Cu content increased to 4.5% (Figure 4c), the enthalpy value decreased to 188.84 J/g, and 326.41 and 283.36 J/g with 0.25 and 0.50%Cr, respectively. In general, the enthalpy values decreased more significantly with the increase of the alloy Cu content, and less with the alloy Cr content variation.

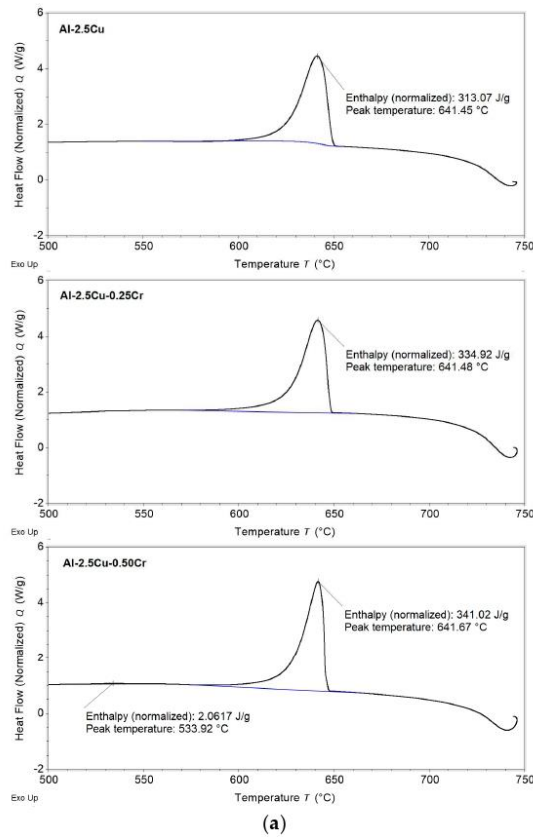


Figure 4. Cont.

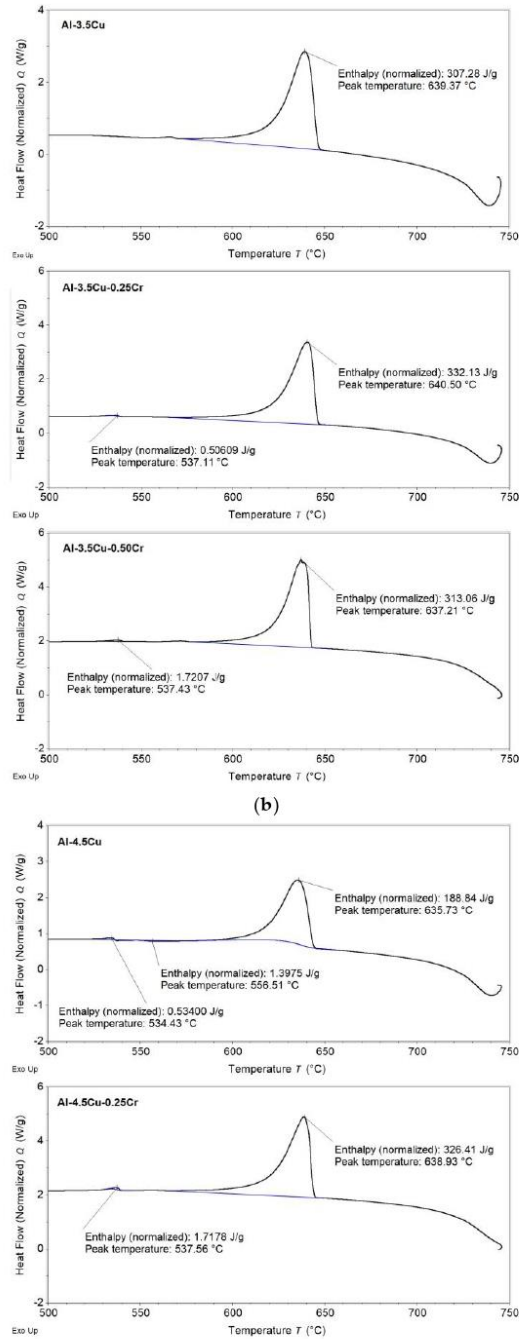


Figure 4. Cont.

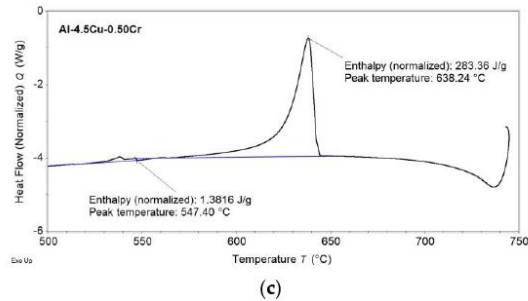


Figure 4. Transformation enthalpies obtained from DTA curves during cooling: (a) Al-2.5Cu-xCr; (b) Al-3.5Cu-xCr; (c) Al-4.5Cu-xCr alloys. Blue lines: baseline.

3.2. Directional Solidification

Figure 5a,b show examples of the thermal profiles obtained during directional solidification of the Al-3.5Cu binary alloy and Al-3.5Cu-0.50Cr ternary alloy, respectively. Liquidus temperatures determined from DTA data during the cooling step are indicated by horizontal dashed lines on the graphs. The cooling rates ($\dot{T} = dT_L/t_L$) for each thermocouple were determined in the time corresponding to the Liquidus temperature.

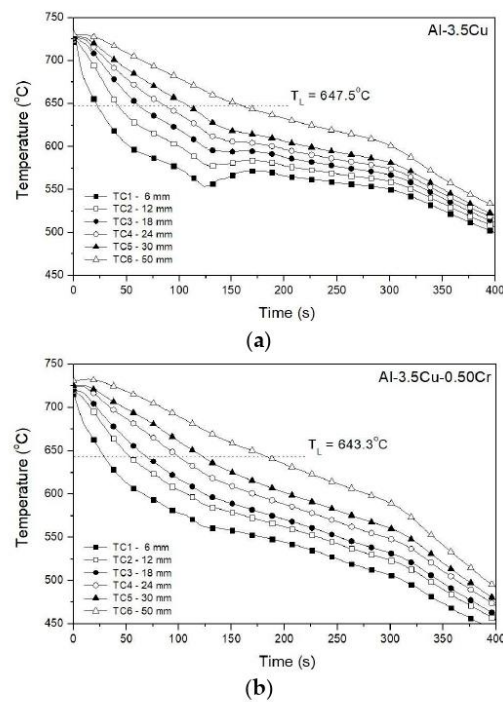


Figure 5. Solidification thermal profiles: (a) Al-3.5Cu; (b) Al-3.5Cu-0.50Cr alloys.

The cooling rates determined during the solidification of ternary alloys with 0.25 and 0.50%Cr are shown in Figure 6a,b, respectively. The results showed that the variation of the alloy Cu content influences the cooling rate, decreasing as the Cu concentration increases.

However, the cooling rate is slightly affected by the alloy Cr content, showing a tendency to increase as the Cr concentration increases from 0.25 to 0.50%. These observations agree with those reported in the literature for Al–Cu–Cr, Al–Fe–Cr, and Al–Si–Cr alloys with different Cr contents. With Al–3.8%Cu–(0.25 and 0.50)%Cr alloys, Ribeiro et al. [19] observed an increase in the liquid cooling rate with increasing Cr content. For Al–Fe alloys with 1, 2, and 3% Cr additions, Liu et al. [31] found that small additions of Cr increased both the cooling rate and the compositional undercooling during solidification. In the work reported by Rosso et al. [23] with hypoeutectic Al–Si alloys with small Cr additions (0.25 and 0.40%), it was observed that the cooling rates increased with the increase in the addition of Cr for alloys with lower Si content. However, it is important to note that the cooling rate during solidification depends not only on the chemical composition of the metal, but also on thermal parameters such as the liquid growth rate and liquid thermal gradient, the thermophysical properties of the metal and mold, the conditions of the metal/mold interface, and others [32–39].

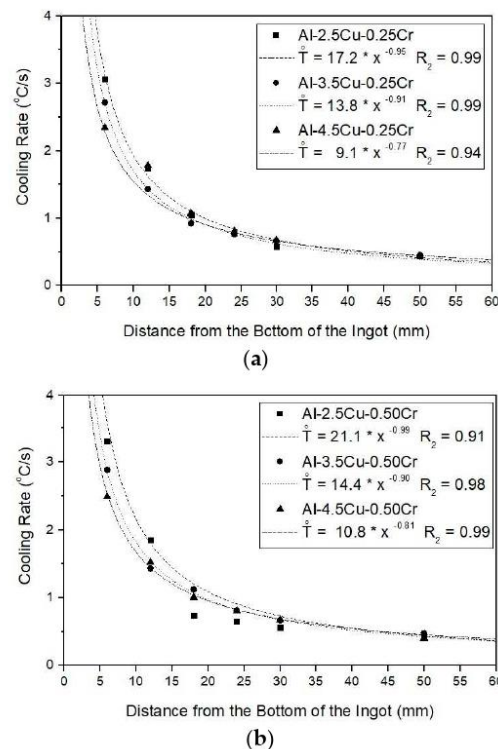


Figure 6. Liquid cooling rates: (a) Al–xCu–0.25Cr; (b) Al–xCu–0.50Cr alloys.

3.3. Microstructure and Hardness

Longitudinal section macrographs of the ingots showed a complete columnar macrostructure in all alloys, with fine grains at the bottom of the ingots (under high cooling rates) and coarse grains close to the top of the ingots (under low cooling rates). An example is shown in Figure 7a for the Al–4.5Cu–0.50Cr alloy, which is the most critical alloy composition for exhibiting a columnar-to-equiaxed transition in the macrostructure. In Figure 7b, the microstructures of the Al–3.5Cu–0.25Cr alloy at the positions corresponding to the thermocouples TC2, TC5, and TC6 (located at 12, 30, and 50 mm from the bottom of the ingot, respectively) are shown.

The solidified microstructure is composed of a directional cellular/dendritic matrix (primary α -Al phase) and a eutectic microconstituent (α -Al phase + θ) in the interdendritic regions. At high cooling rates (near the bottom of the ingot) the microstructure is predominately cellular. As the distance from the bottom increases (with low cooling rates), the microstructure changes to a dendritic morphology. Isolated Al-Cr particles were not observed in all samples, evidencing that the Cr concentration of the investigated alloys was insufficient to precipitate this type of compound. This behavior is similar to that reported by Liu et al. [31] with Al-Fe-Cr alloys.

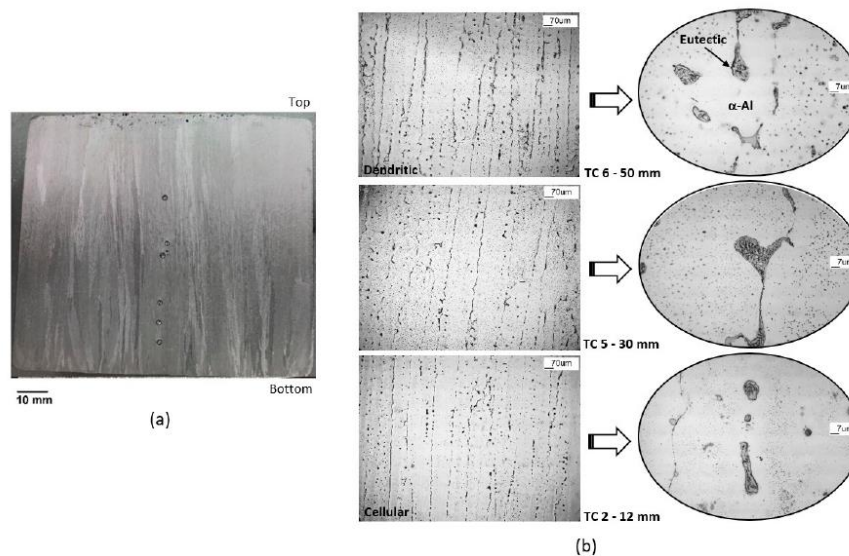


Figure 7. (a) Macrostructure of the Al-4.5Cu-0.50Cr alloy, and (b) microstructures of the Al-3.5Cu-0.25Cr alloy at 12 mm, 30 mm, and 50 mm from the bottom of the ingot: left side (100 \times), right side (500 \times).

Figure 8 shows typical microstructures of the other alloys, at different magnifications to emphasize microstructure details. As observed, the solidified microstructure becomes more dendritic as alloying elements and cooling rates increase, as well as the distance from the bottom of the ingots. For the Al-2.5Cu-xCr alloys, a predominantly cellular microstructure was observed up to 30 mm (TC2 and TC5 positions), with a cellular/dendritic transition at 50 mm from the bottom of the ingot. When the alloy Cu contents were increased to 3.5% and 4.5%, the cellular/dendritic transition occurred at 30 mm, with complete cellular microstructure up to 12 mm and predominant dendritic microstructure after 30 mm. In all alloys, no evidence of macrosegregation was detected in the Cu and Cr profiles, since the chemical composition measurements carried out in the positions corresponding to the thermocouples TC2, TC5, and TC6 showed similar values.

In order to correlate the as-cast microstructures with the cooling rates, the primary dendrite arm spacings (λ_1) as a function of the cooling rates were plotted in Figure 9a,b for the ternary alloys with 0.25 and 0.50%Cr contents, respectively. A trend of increasing λ_1 with decreasing cooling rate and increasing alloying elements was noted, especially for alloys with 0.25%Cr. The highest value of λ_1 was observed at the lowest cooling rate (~ 0.4 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$) for all alloys. Furthermore, alloys with 0.50%Cr showed a smaller variation of λ_1 when compared to alloys with 0.25%Cr.

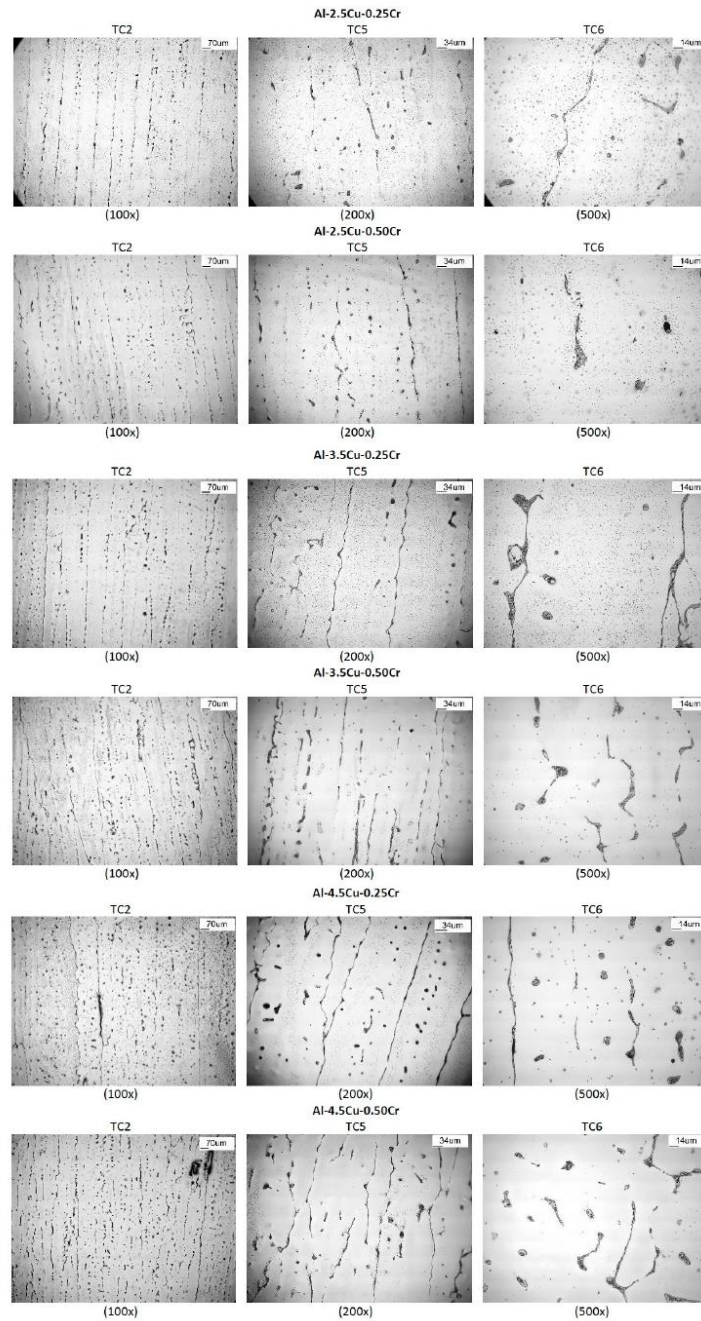


Figure 8. Optical micrographs of the alloys at different magnifications.

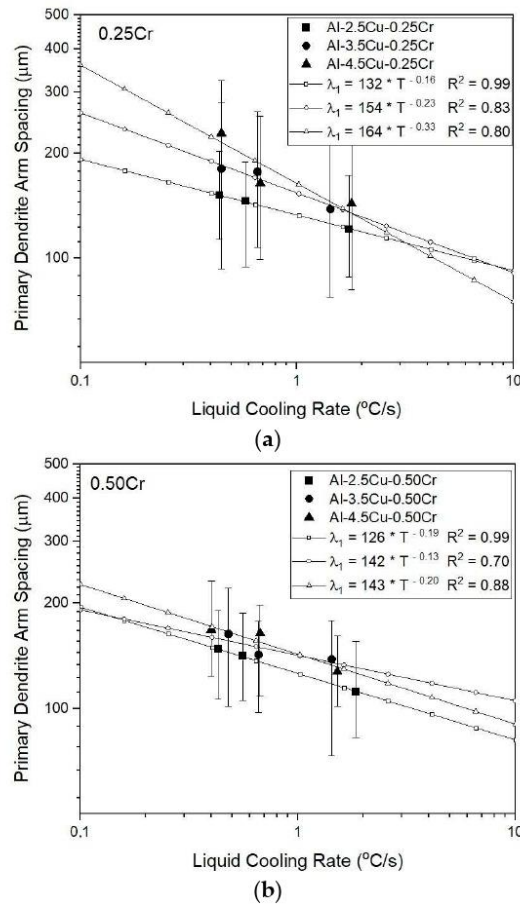


Figure 9. Primary dendrite arm spacing as a function of the liquid cooling rate of the alloy ingots: (a) Al-xCu-0.25Cr; (b) Al-xCu-0.50Cr.

Brinell hardness measurements obtained along the length of the ingots are shown in Figure 10a–c. All alloys showed similar behavior, with an increase in hardness with an increase in Cu and Cr alloying elements and a decrease with an increase in the distance from the bottom of the ingots. This behavior may be associated with the refinement of the dendritic arm spacing, which minimizes dislocation movement during plastic deformation and improves mechanical strength. The Brinell hardness of the alloys with 2.5%Cu reached the maximum value of 47 HB for the alloy with 0.50%Cr in the position close to the bottom of the ingot, while the minimum value was observed for the binary Al–2.5%Cu alloy at the 50 mm position, with a value of 37.5 HB. The addition of Cu and Cr alloying elements increased the hardness of the alloys, with the maximum value observed for the alloy with 4.5%Cu and 0.50%Cr.

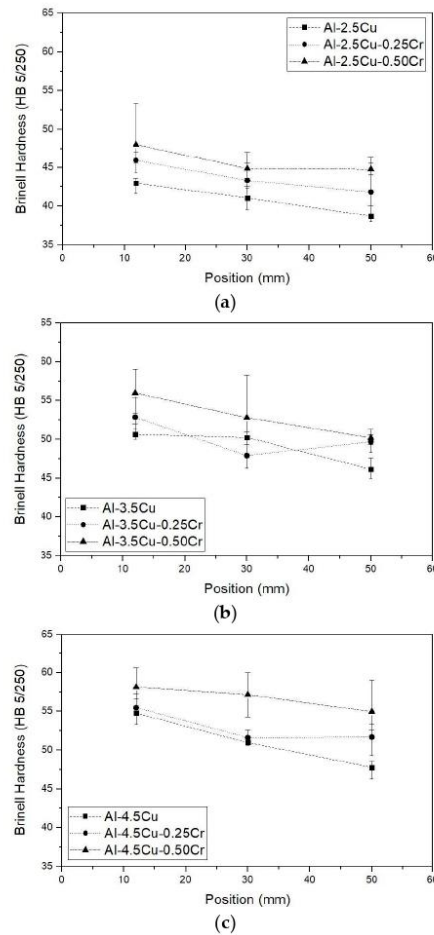


Figure 10. Variation of Brinell hardness with position along the length of the alloy ingots: (a) Al-2.5Cu-xCr; (b) Al-3.5Cu-xCr; (c) Al-4.5Cu-xCr.

3.4. Sliding Wear Responses

The wear tests were performed in duplicate. As examples, Figure 11a shows the duplicate results obtained for the binary Al-2.5Cu alloy, in the position corresponding to the thermocouple TC2 (12 mm from the bottom of the ingot), while Figure 11b presents the behavior of the ternary Al-4.5Cu-0.25Cr alloy at 50 mm from the bottom, corresponding to the position of TC6. The results exhibited similar behavior in both runs with some fluctuation during testing. An initial transient regime was observed at the first sliding distance, followed by a quasi-steady-state behavior until the end of the test. In general, the additions of Cu and Cr to the alloys resulted in a decrease in COF, regardless of the positions. As noted, the results showed that repeatability was achieved, with result variations of less than 5% for different alloys and test conditions.

Figure 12 shows a summary of the COF results obtained for the binary alloys, while the results for the ternary alloys are depicted in Figure 13. As observed in Figure 12, the Al-2.5Cu alloy showed an increased COF as the distance from the bottom of the ingot

increased, as a consequence of the coarsening of the microstructure. Furthermore, a higher variation during the tests was noted for those positions near the top of the ingot. For the Al-3.5Cu alloy, the initial transient regime was observed with lower COF values in relation to the Al-2.5Cu alloy, increasing slightly during the tests and with the distance. As the alloy Cu content increased to 4.5%, the COF decreased for all thermocouple positions, with similar values and reduced variation during the tests.

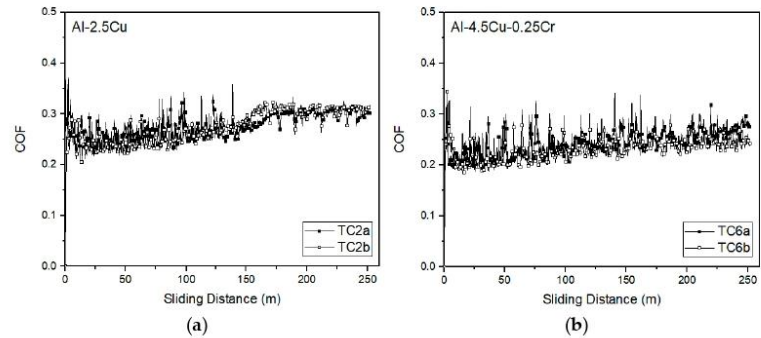


Figure 11. Coefficient of friction (COF) as a function of sliding distance and thermocouple position: (a) Al-2.5Cu alloy—TC2 (thermocouple at 12 mm); (b) Al-4.5Cu-0.25Cr alloy—TC6 (thermocouple at 50 mm).

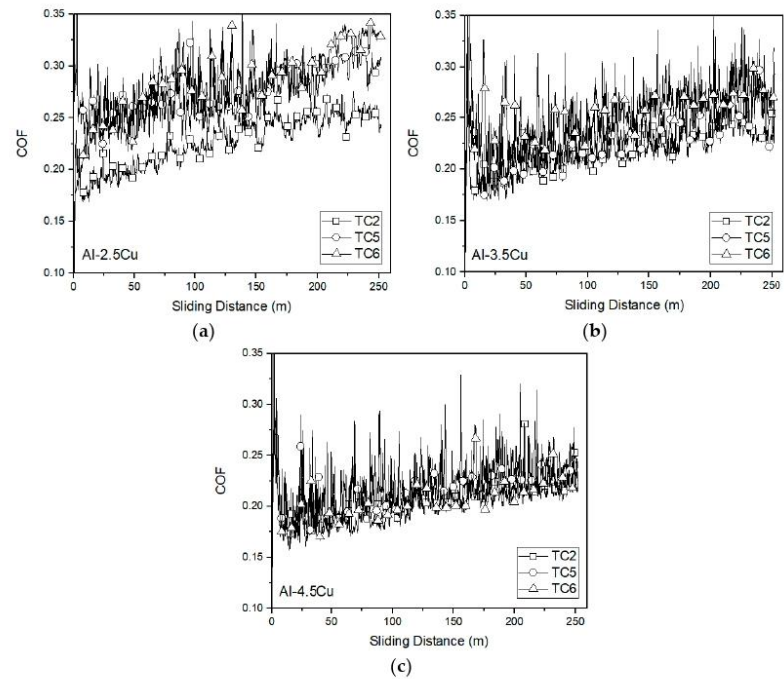


Figure 12. Coefficient of friction (COF) as a function of sliding distance for binary alloys: (a) Al-2.5Cu; (b) Al-3.5Cu; (c) Al-4.5Cu.

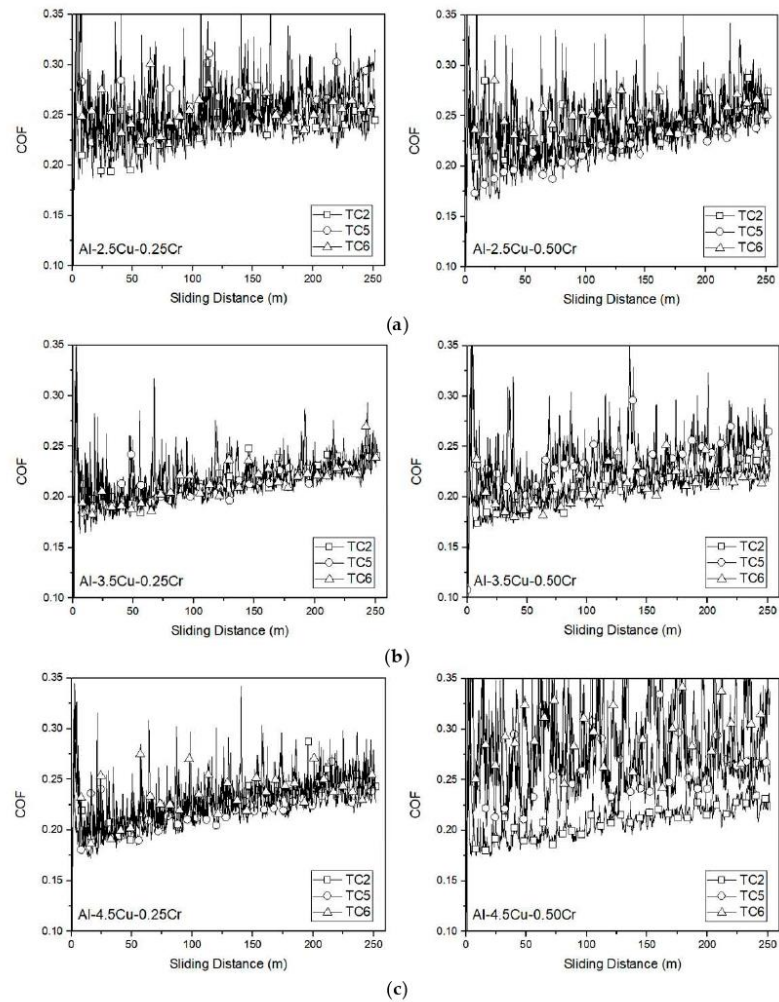


Figure 13. Coefficient of friction (COF) as a function of sliding distance for ternary alloys: (a) Al-2.5Cu-0.25Cr and Al-2.5Cu-0.50Cr; (b) Al-3.5Cu-0.25Cr and Al-3.5Cu-0.50Cr; (c) Al-4.5Cu-0.25Cr and Al-4.5Cu-0.50Cr.

With Cr additions (Figure 13), COF decreased with the increase in the Cr content for the alloys with higher Cu content and remained almost constant for the lower Cu-containing alloys. As also observed during the tests with the binary alloy, there were some fluctuations due to the heterogeneous as-cast microstructure, with the presence of interdendritic microporosity and precipitates. The highest COF fluctuation was observed in the alloy with 4.5%Cu and 0.50%Cr in positions with coarser microstructures.

The calculated wear volume loss at different thermocouple positions is shown in Figure 14. An image analyzer was used to determine the average cross-sectional area of the ellipsoid wear track and to calculate the wear volume considering the length of the stroke, as suggested in ASTM G 133 standard test method [29]. These values are the average of duplicate tests. Analyzing the results in Figure 14b–d, it can be noted that the

alloys with 2.5% Cu showed a slight increase in the wear volume along the length of the ingots. An exceptionally high value was observed for the binary Al–2.5Cu alloy at the position corresponding to the TC2 thermocouple (30 mm) probably due to the presence of microporosity. In the alloys with 3.5%Cu, regardless of the percentage of Cr, the wear volume showed similar values in all positions. In the 4.5% Cu alloys, a tendency to decrease the wear volume loss was observed as the percentage of Cr and the distance from the bottom of the ingot increased.

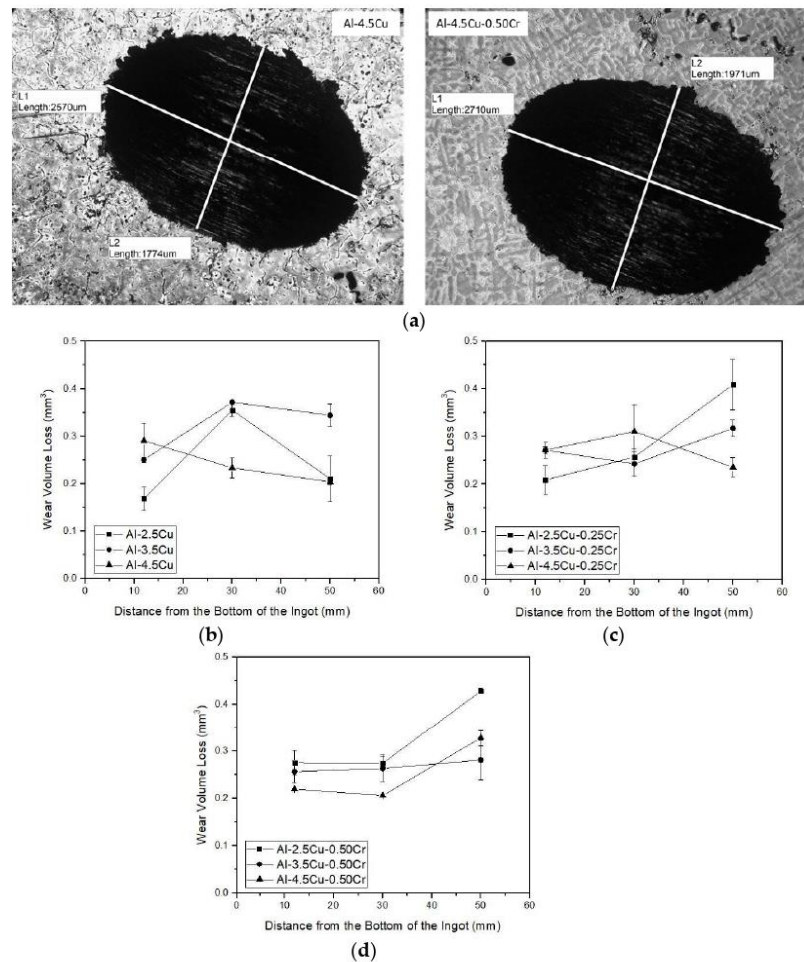


Figure 14. (a) Examples of wear track surfaces of the Al–4.5Cu and Al–4.5Cu–0.50Cr alloys; average wear volume loss as a function of the distance of the bottom of the ingots for all alloys: (b) Al–xCu, (c) Al–xCu–0.25Cr, and (d) Al–xCu–0.50Cr.

Since hypoeutectic Al–Cu alloys with a Cu content lower than 5.65 (wt.%) can be subjected to precipitation-hardening heat treatments (solutioning and natural or artificial aging steps), improved mechanical, corrosion, wear, and thermal properties can be achieved [40] with the use of small Cr additions to form new secondary phases or in-

intermetallic precipitates depending on the Cu–Cr ratios. The present results provide an insight into the correlation between solidification conditions, microstructural formation and some mechanical properties, allowing for future investigations of the behavior after heat treatments.

4. Conclusions

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

- Additions of Cu and Cr decreased the Liquidus temperatures (from 648.9 and 647.4 °C for the Al–2.5Cu alloys with 0.25 and 0.50%Cr, respectively, to 644.8 and 643.9 °C for the Al–4.5Cu alloys with 0.25 and 0.50%Cr, respectively) and the enthalpies of transformation of the alloys;
- The addition of Cu significantly affected cooling rates, decreasing as the Cu content increased, from 3.1 °C/s (Al–2.5Cu–0.25Cr alloy) to 2.3 °C/s (Al–4.5Cu–0.25Cr alloy), and from 3.3 °C/s (Al–2.5Cu–0.50Cr alloy) to 2.5 °C/s (Al–4.5Cu–0.50Cr alloy) at those positions close to the bottom of the ingots). On the other hand, higher Cr contents increased cooling rates;
- When comparing alloys with the same Cu content, Cr addition improved hardness, especially for lower Cu-containing alloys ($\cong 10\%$ at those positions near the bottom of the ingots). In all alloys, hardness decreased with increasing λ_1 ;
- Additions of Cu and Cr to the alloys resulted in a slight decrease in COF, with average values ranging from 0.30 to 0.20. Analyzing individually the effect of Cu and Cr additions on the wear volume loss, insignificant changes were observed, regardless of microstructure refinement. However, it is important to note that, when analyzed together, there is a tendency of decreasing wear volume loss with the coarsening of the microstructure.

Author Contributions: Conceptualization, C.A.d.S.; methodology, R.V.L., A.M.S.M. and T.V.P.; investigation, R.V.L., A.M.S.M., T.V.P., E.M.d.C. and C.A.d.S.; writing—original draft preparation, R.V.L., A.M.S.M., T.V.P., E.M.d.C. and C.A.d.S.; writing—review and editing, E.M.d.C. and C.A.d.S.; funding acquisition, C.A.d.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by CNPq (National Council for Scientific and Technological Development: grant: 403303/2016-8) and FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos: grant: 0082/16).

Data Availability Statement: No new data were created or analyzed in this study. Data sharing is not applicable to this article.

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

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Mondolfo, L.F. *Aluminum Alloys: Structure and Properties*, 1st ed.; Butterworth-Heinemann: Oxfordshire, UK, 1976; 971p.
2. Kim, H.T.; Nam, S.W.; Hwang, S.H. Study on the solidification cracking behaviour of high strength aluminum alloy welds: Effects of alloying elements and solidification behaviours. *J. Mater. Sci.* **1996**, *31*, 2859–2864. [[CrossRef](#)]
3. Rana, R.S.; Purohit, R.; Das, S. Reviews on the Influences of Alloying elements on the Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum Alloys and Aluminum Alloy Composites. *Int. J. Sci. Res. Publ.* **2012**, *2*, 1–7.
4. Razumovskiy, V.I.; Ruban, A.V.; Razumovskii, I.M.; Lozovoi, A.Y.; Butrim, V.N.; Vekilov, Y.K. The effect of alloying elements on grain boundary and bulk cohesion in aluminum alloys: An ab initio study. *Scr. Mater.* **2011**, *65*, 926–929. [[CrossRef](#)]
5. Zakharov, V.V. About alloying of aluminum alloys with transition metals. *Met. Sci. Heat Treat.* **2017**, *59*, 67–71. [[CrossRef](#)]
6. Dorin, T.; Ramajayam, M.; Lamb, J.; Langan, T. Effect of Sc and Zr additions on the microstructure/strength of Al–Cu binary alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **2017**, *707*, 58–64. [[CrossRef](#)]

7. Kaufman, J.G.; Rooy, E.L. *Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes, and Applications*, 1st ed.; ASM International: Novelt, OH, USA, 2004.
8. Kimura, T.; Nakamoto, T.; Ozaki, T.; Miki, T. Microstructures and mechanical properties of aluminum-transition metal binary alloys (Al-Fe, Al-Mn, and Al-Cr) processed by laser powder bed fusion. *J. Alloys Compd.* **2021**, *872*, 159680. [[CrossRef](#)]
9. Predel, B. Al-Cr (Aluminum-Chromium) Datasheet from Landolt-Börnstein-Group IV Physical Chemistry. In “Ac-Ag... Au-Zr”-Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys; Springer Materials: Cham, Switzerland, 2006; Volume 12A. [[CrossRef](#)]
10. Chen, H.; Wang, Q.; Wang, Y.; Qiang, J.; Dong, C. Composition rule for Al-transition metal binary quasicrystals. *Philos. Mag.* **2010**, *90*, 3935–3946. [[CrossRef](#)]
11. Grushko, B.; Przepiórzyński, B.; Pavlyuchkov, D.; Mi, S.; Kowalska-Strzęciwilk, E.; Surowiec, M. Complex intermetallics in Al-Cu-Cr system. *J. Alloys Compd.* **2007**, *442*, 114–116. [[CrossRef](#)]
12. Sugiyama, K.; Saito, H.; Hiraga, K. On the crystal structures of the Al-Cu-Cr alloy system. *J. Alloys Compd.* **2002**, *342*, 148–152. [[CrossRef](#)]
13. Grushko, B. A contribution to the Al-Cu-Cr phase diagram. *J. Alloys Compd.* **2017**, *729*, 426–437. [[CrossRef](#)]
14. Sviridova, T.A.; Schevchukov, A.P.; Shelekhov, E.V.; Diakonov, D.L.; Tcherdyntsev, V.V.; Kaloshkin, S.D. The quasicrystalline phaseformation in Al-Cu-Cr alloys produced by mechanicalalloying. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509S*, S299–S303. [[CrossRef](#)]
15. Fu, Y.; Kang, N.; Liao, H.; Gao, Y.; Coddet, C. An investigation onselective laser melting of Al-Cu-Fe-Cr quasicrystal: Fromsingle layer to multilayers. *Intermetallics* **2017**, *86*, 51–88. [[CrossRef](#)]
16. Salimon, A.L.; Shevchukov, A.P.; Stepashkin, A.A.; Tcherdyntsev, V.V.; Olifirov, L.K. Mechanical alloying as a solid state route forfabrication of Al-Cu-M(=Fe, Cr) quasicrystalline phases. *J. Alloys Compd.* **2017**, *707*, 315–320. [[CrossRef](#)]
17. El-Nasser, G.A.; Samy, S.M.; Nassef, A. Effect of chromium additions on formability and mechanical behavior of Al-Cu alloy. In Proceedings of the 10th International Mining, Petroleum, and Metallurgical Engineering Conference, Suez, Egypt, 6–8 March 2007; pp. 84–94.
18. 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.* **2016**, *9*, 34. [[CrossRef](#)]
19. Ribeiro, T.M.; Catellan, E.; Garcia, A.; Santos, C.A. The effects of Cr addition on microstructure, hardness and tensile properties of as-cast Al-3.8wt.%Cu-(Cr) alloys. *J. Mater. Res. Technol.* **2020**, *9*, 6620–6631. [[CrossRef](#)]
20. Amer, S.M.; Glavatskikh, M.V.; Barkov, R.Y.; Loginova, I.S.; Pozdniakov, A.V. Effect of Cr on the Microstructure and Mechanical Properties of the Al-Cu-Y-Zr Alloy. *Metals* **2023**, *13*, 349. [[CrossRef](#)]
21. Monti, C.; Turani, M.; Papis, K.; Bambach, M. A new Al-Cu alloy for LPBF developed via ultrasonic atomization. *Mater. Des.* **2023**, *229*, 111907. [[CrossRef](#)]
22. Ache, C.T.; Lopes, M.M.; Reis, B.P.; Garcia, A.; Santos, C.A. 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. Technol.* **2020**, *22*, 1901145. [[CrossRef](#)]
23. Rosso, E.; Santos, C.A.; 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.* **2021**, *24*, 2001552. [[CrossRef](#)]
24. Quaresma, J.M.V.; Santos, C.A.; Garcia, A. Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings, and mechanical properties of Al-Cu alloys. *Metall. Mater. Trans. A* **2000**, *31*, 3167–3178. [[CrossRef](#)]
25. Reis, B.P.; Lopes, M.M.; Garcia, A.; 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.* **2018**, *764*, 267–278. [[CrossRef](#)]
26. ASTM E3; Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2017. [[CrossRef](#)]
27. ASTM E407; Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2015. [[CrossRef](#)]
28. ASTM E10; Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2018. [[CrossRef](#)]
29. ASTM G133; Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2010. [[CrossRef](#)]
30. Jaradeh, M.; Carlberg, T. Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry studies of aluminum 3003 alloys with Zn and Cu additions. *Metall. Mater. Trans. A* **2007**, *38*, 2138–2147. [[CrossRef](#)]
31. Liu, B.; Yang, X.G.; Huang, H.J.; Guo, Z. The effect of alloying elements on the microstructure of Al-5Fe alloys. *J. Miner. Metals Mater. Soc.* **2012**, *64*, 316–322. [[CrossRef](#)]
32. Santos, C.A.; Quaresma, J.M.V.; Garcia, A. Determination of transient interfacial heat transfer coefficients in chill mold castings. *J. Alloys Compd.* **2001**, *319*, 174–186. [[CrossRef](#)]
33. Santos, C.A.; Siqueira, C.A.; Garcia, A.; Quaresma, J.M.V.; Spim, J.A. Metal-mold heat transfer coefficients during horizontal and vertical Unsteady-State solidification of Al-Cu and Sn-Pb Alloys. *Inv. Probl. Sci. Eng.* **2004**, *12*, 279–296. [[CrossRef](#)]
34. Souza, E.N.; Cheung, N.; Santos, C.A.; Garcia, A. Factors affecting solidification thermal variables along the cross-section of horizontal cylindrical ingots. *Mater. Sci. Eng. A* **2005**, *397*, 239–248. [[CrossRef](#)]

35. Alfaia, M.Â.O.; Oliveira, R.; Lima, T.S.; Mariani, F.E.; Casteletti, L.C.; Cheung, N.; Garcia, A. Effects of cooling rate and microstructure scale on wear resistance of unidirectionally solidified Al-3.2wt.%Bi-(1; 3) wt.%Pb alloys. *Mater. Today Comm.* **2020**, *25*, 101659. [[CrossRef](#)]
36. He, C.; Yu, W.; Li, Y.; Wang, Z.; Wu, D.; Xu, G. Relationship between cooling rate, microstructure evolution, and performance improvement of an Al-Cu alloy prepared using different methods. *Mater. Res. Express* **2020**, *7*, 116501. [[CrossRef](#)]
37. Júnior, P.F.; de Olivé Ferreira, L.; Garção, W.J.L.; de Paula Almeida, R.; Melo, C.M.; Ferreira, A.F. Heat-flow parameters affecting microstructure and mechanical properties of Al-Cu and Al-Ni alloys in directional solidification: An experimental comparative study. *Int. J. Mater. Res.* **2022**, *113*, 181–193. [[CrossRef](#)]
38. Stápori, S.; Górný, M.; Kawalec, M.; Gracz, B. Effect of manganese content on microstructure of Al-Cu alloys. *Arch. Metall. Mater.* **2020**, *65*, 1377–1383. [[CrossRef](#)]
39. Wang, J.; Yang, Z.; Ma, Z.; Bai, Y.; Duan, H.; Tao, D.; Shi, G.; Zhang, J.; Wang, Z.; Li, J. Influence of cerium content on the microstructure and thermal expansion properties of suction cast Al-Cu-Fe alloys. *R. Soc. Open Sci.* **2021**, *8*, 210584. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
40. Czerwinski, F. Thermal stability of aluminum alloys. *Materials* **2020**, *13*, 3441. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

6. DISCUSSÕES

Quando analisados os resultados do estudo relativos aos objetivos determinados, perceberam-se os seguintes pontos importantes:

- **Análise Térmica:**

- Ligas Binárias:

- Durante o aquecimento das ligas, um leve primeiro pico correspondente à temperatura de início da fusão (temperatura Solidus, TS) e no final da fusão (temperatura Liquidus, TL).
- Durante o resfriamento das ligas, para a liga Al-3,5Cu, um pico inesperado isolado foi observado em 568,1°C.
- Nos resultados diferenças insignificantes entre TL (< 4°C) e TS (< 6°C) durante as condições de aquecimento e resfriamento.
- Os dois pontos de transição observados nas curvas correspondem à formação da fase α - Al primária (matriz) em TL e do microconstituente eutético (α -Al + Θ) em TS.
- Aumento do teor de Cu na liga diminui tanto TL quanto TS.

- Ligas Ternárias:

- Considerando as curvas de resfriamento, picos intermediários foram observados apenas para as ligas:
 - Al-3,5Cu-0,25Cr - 573,3°C
 - Al-4,5Cu-0,25Cr - 561,1°C
 - Al-4,5Cu-0,50Cr - 565,3°C
 - Isso pode ser atribuído à difusão dos elementos de liga durante o resfriamento, quando a quantidade de Cu e Cr é maior que um valor crítico.
- Ligas de alumínio com pequenas adições de Cu e Cr podem precipitar fases secundárias ou compostos intermetálicos a baixas temperaturas, como AlCr e AlCuCr, e se o Fe estiver presente, AlFeCr e AlCuFeCr. No

entanto, a formação desses precipitados depende das condições de solidificação e das características de difusão do soluto.

- A temperatura no início da solidificação (T_L) diminuiu com o aumento dos teores de Cu e Cr nas ligas.
- A influência dos elementos de liga nas temperaturas do *Liquidus* foi mais influenciada no caso da adição de Cu do que na adição de Cr.
- Para as ligas Al-2,5Cu-xCr os valores observados indicaram um aumento na entalpia de transformação durante a solidificação com o aumento do teor de Cr na liga.
 - A liga com 0,50%Cr apresentou um segundo pico em 533°C com valor de entalpia de cerca de 2,06 J/g, demonstrando que esta transformação está relacionada a uma pequena quantidade de fases formadas.
- As ligas com 3,5%Cu apresentaram mais uma vez, picos secundários foram observados em temperaturas de 537 °C indicando transformações com uma pequena quantidade das fases.
 - Para as ligas Al-3,5Cu-xCr as entalpias não apresentaram tendência em função do teor de Cr na liga.
- À medida que o teor de Cu da liga aumentou para 4,5% o valor de entalpia diminuiu.
- Em geral, os valores de entalpia diminuíram mais significativamente com o aumento do teor de Cu na liga, e menos com a variação do teor de Cr na liga.

- **Solidificação Direcional**

- As temperaturas *Liquidus* são determinadas a partir dos dados DTA durante a etapa de resfriamento são indicadas por linhas tracejadas horizontais nos gráficos.
- As taxas de resfriamento ($\dot{T} = dT_L/t_L$) para cada termopar foram determinadas no tempo correspondente à temperatura *Liquidus*.
- Variação do teor de Cu da liga influencia a taxa de resfriamento, diminuindo à medida que a concentração de Cu aumenta.

- Taxa de resfriamento é levemente afetada pelo teor de Cr da liga, apresentando uma tendência a aumentar à medida que a concentração de Cr aumenta de 0,25 para 0,50%.

- **Microestrutura e Dureza**

- Observou-se macroestrutura colunar completa em todas as ligas.
- Grãos mais finos na parte inferior dos lingotes (sob altas taxas de resfriamento)
- Grãos mais grosseiros próximos ao topo dos lingotes (sob baixas taxas de resfriamento).
- A microestrutura solidificada é composta por uma matriz celular/dendrítica direcional (fase α - Al primária) e um microconstituente eutético (fase α - Al + Θ) nas regiões interdendríticas.
- Em altas taxas de resfriamento (perto da base do lingote), a microestrutura é predominantemente celular. À medida que a distância da base aumenta (com baixas taxas de resfriamento), a microestrutura muda para uma morfologia dendrítica.
- Partículas isoladas de Al-Cr não foram observadas em todas as amostras, evidenciando que a concentração de Cr das ligas investigadas foi insuficiente para precipitar este tipo de composto.
- Identificou-se que a microestrutura solidificada se torna mais dendrítica à medida que aumentam os elementos de liga e as taxas de resfriamento, bem como a distância da base dos lingotes.
- Para as ligas Al-2,5Cu-xCr, observou-se microestrutura predominantemente celular até 30 mm (posições TC2 e TC5), com transição celular/dendrítica a 50 mm da base do lingote.
- Quando os teores de Cu da liga foram aumentados para 3,5% e 4,5%, a transição celular/dendrítica ocorreu em 30 mm, com microestrutura celular completa até 12 mm e microestrutura dendrítica predominante após 30 mm

- Tendência de aumento de λ_1 com a diminuição da taxa de resfriamento e aumento dos elementos de liga, principalmente para ligas com 0,25%Cr.
- O maior valor de λ_1 foi observado na menor taxa de resfriamento ($\sim 0,4$ °C/s) para todas as ligas.
- As ligas com 0,50 %Cr apresentaram uma variação menor de λ_1 quando comparadas às ligas com 0,25 %Cr.
- Todas as ligas apresentaram aumento da dureza com o aumento dos elementos de liga Cu e Cr e diminuição com o aumento da distância da base dos lingotes.
 - Dureza máxima obtida: 58 HB, 4,5%Cu-0,50%Cr
 - Dureza mínima obtida: 37,5 HB, 2,5%Cu
- Comportamento pode estar ligado ao refinamento do espaçamento dos braços dendríticos, que minimiza o movimento de deslocamento durante a deformação plástica e melhora a resistência mecânica.

- **Respostas de desgaste deslizante**

- Foi realizada verificação de repetibilidade e os resultados convergiram
- Liga Al-2,5Cu apresentou COF aumentado conforme a distância do base do lingote aumentou, como consequência do engrossamento da microestrutura.
- Variação maior durante os testes foi notada para aquelas posições próximas ao topo do lingote.
- Liga Al-3,5Cu, o regime transiente inicial foi observado com valores de COF menores em relação à liga Al-2,5Cu, aumentando ligeiramente durante os ensaios e com a distância.
- Liga Al-4,5Cu, COF diminuiu para todas as posições do termopar, com valores semelhantes e variação reduzida durante os testes.

- O COF diminuiu com o aumento do teor de Cr para as ligas com maior teor de Cu e permaneceu quase constante para as ligas com menor teor de Cu.
- Como também observado durante os testes com a liga binária, houve algumas flutuações devido à microestrutura heterogênea do fundido, com presença de microporosidade interdendrítica e precipitados.
- A maior flutuação do COF foi observada na liga com 4,5%Cu e 0,50%Cr nas posições com microestruturas mais grossas.
- Um regime transiente inicial foi observado na primeira distância de deslizamento, seguido por um comportamento quase estacionário até o final do teste.
- Em geral, as adições de Cu e Cr às ligas resultaram em diminuição do COF, independentemente das posições.
- As ligas com 2,5% Cu apresentaram um leve aumento no volume de desgaste ao longo do comprimento dos lingotes. Um valor excepcionalmente alto foi observado para a liga binária Al-2,5Cu na posição correspondente ao termopar TC2 (30 mm), provavelmente devido à presença de microporosidade.
- Nas ligas com 3,5%Cu, independente do percentual de Cr, o volume de desgaste apresentou valores semelhantes em todas as posições.
- Nas ligas com 4,5% de Cu, observou-se uma tendência de diminuição da perda de volume por desgaste à medida que aumentava a porcentagem de Cr e a distância da base do lingote.

7. CONCLUSÕES

As seguintes conclusões puderam ser extraídas com base nos resultados experimentais obtidos neste estudo:

Adições de Cu e Cr diminuíram as temperaturas *Liquidus* (de 648,9 e 647,4 °C para as ligas Al-2,5Cu com 0,25 e 0,50%Cr, respectivamente, para 644,8 e 643,9 °C para as ligas Al-4,5Cu com 0,25 e 0,50% Cr, respectivamente) e as entalpias de transformação das ligas;

A adição de Cu afetou significativamente as taxas de resfriamento, diminuindo conforme o teor de Cu aumentou, de 3,1 °C/s (liga Al-2,5Cu-0,25Cr) para 2,3 °C/s (liga Al-4,5Cu-0,25Cr) e de 3,3 °C/s (liga Al-2,5Cu-0,50Cr) a 2,5 °C/s (liga Al-4,5Cu-0,50Cr) nas posições próximas a base dos lingotes. Por outro lado, maiores teores de Cr aumentaram as taxas de resfriamento;

Ao comparar ligas com o mesmo teor de Cu, a adição de Cr melhorou a dureza, especialmente para ligas contendo menor teor de Cu ($\cong 10\%$ nas posições próximas a base dos lingotes). Em todas as ligas, a dureza diminuiu com o aumento dos espaçamentos dendríticos;

Adições de Cu e Cr às ligas resultaram em uma leve diminuição do coeficiente de atrito por fricção, com valores médios variando de 0,30 a 0,20. Analisando individualmente o efeito das adições de Cu e Cr na perda de volume de desgaste, foram observadas mudanças insignificantes, independentemente do refinamento da microestrutura. Porém, é importante observar que, quando analisados em conjunto, há uma tendência de diminuição da perda de volume por desgaste com o engrossamento da microestrutura.

Por fim, destaca-se que foram obtidos resultados relevantes para o seguimento do tema da pesquisa em desenvolvimento, estimulando a evolução de novos trabalhos. Como conclusão desta pesquisa, os objetivos específicos foram todos alcançados.

8. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Como proposta para trabalhos futuros, tem-se algumas sugestões que foram surgindo ao longo do desenvolvimento da pesquisa:

- Realizar tratamentos térmicos nas ligas e comparar os resultados obtidos;

- Avaliar a influência de diferentes concentrações de elementos de liga e analisar a implementação de outros;

- Utilizar outros métodos de análise de desgaste, como Pino sobre Disco da ASTM G-99, e analisar os resultados, comparando-os com o método HFRR da ASTM G-133;

- Avaliar o desempenho com diferentes parâmetros e condições de ensaios, como variação de carga no HFRR.

- Analisar as superfícies das amostras friccionadas com auxílio de MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura).

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARANDA, A. Victor; FIGUEROA, Ignacio A.; GONZÁLEZ, Gonzalo; GARCÍA-HINOJOSA, J. Alejandro; LARA-RODRÍGUEZ, Gabriel A. Effect of Small Additions of Cr, Ti, and Mn on the Microstructure and Hardness of Al–Si–Fe–X Alloys. **Metals**, Basel, Suíça, v. 9, n. 2, p. 136, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-4701/9/2/136>. DOI: <https://doi.org/10.3390/met9020136>. ISSN: 2075-4701. Acesso em: 30 julho 2020.

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

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

ASM, **Specialty Handbook: Aluminum and Aluminum Alloys**, ASM International, 1993. ISBN: 0-87170496-X.

ASTM E 10-18, Standard Test Methods for Brinell Hardness of Metallic Materials, ASTM International. West Conshohocken, PA: 2018.

ASTM E 3-11, Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, ASTM International. West Conshohocken, PA: 2017.

ASTM E 407-07, Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, ASTM International. West Conshohocken, PA: 2015.

ASTM E 92-17 Standard test methods for Vickers hardness and Knoop hardness of metallic materials. ASTM International. West Conshohocken, PA: 2017.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5a ed. Rio de Janeiro. LTC Editora S.A., 2002.

CHIAVERINI, Vicente. **Tecnologia Mecânica: Materiais de Construção Mecânica**. Vol. II, 1978. 360 p.

DAVIS, J. R.; **Alloying**: Understanding the Basics. Ohio: ASM International, 2001. ISBN: 0-87170-744-6

DIAS FILHO, José Marcelino da Silva; **Análises Térmica e Microestrutural na Solidificação de Ligas Monofásica e Peritéticas do Sistema Zn-Ag**. 2013. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Mecânica) – UNICAMP, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, 2013. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/263133>. Acesso em: 17 agosto 2021.

EDAGAWA, K.; KAMIMURA, Y.; ISKANDAROV, A.M.; UMENO, Y.; TAKEUCHI, S.; Peierls stresses estimated by a discretized Peierls–Nabarro model for a variety of crystals. **Materialia**, v. 5, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589152919300134>. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100218>. ISSN: 2589-1529. Acesso em: 29 setembro 2021.

EL-NASSER, G. A.; SAMY, S. M.; NASSEF, Ahmed. Effect Of Chromium Additions On Formability And Mechanical Behavior Of Al-Cu Alloy. The International Mining, Petroleum, and Metallurgical Engineering Conference, 10 ed., 2007, Assiute. **Anais** [...]. Assiute: Assiut University, 2007. p. 85-94. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/304541365_effect_of_chromium_additions_on_formability_and_mechanical_behavior_of_al-cu_alloy. Acesso em: 14 setembro 2021.

GASIK, Michael M.; MAZUR, Vladislav I.; **Creation of Master Alloys for Aluminum**. In: TOTTEN, George. E.; TIRYAKIOĞLU, M.; KESSLER, O. (ed.). Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys. Flórida: CRC Press, 2019. Bibliografia: p. 473. ISBN: 978-1-4665-1080-7.

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>. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.116>. Acesso em: 30 outubro 2021.

HARDOUIN DUPARC, Olivier. **Alfred Wilm and the beginnings of Duralumin**. *Zeitschrift für Metallkunde*. *Zeitschrift für Metallkund*. 2005. 96 (4): 398–404. ISSN 0044-3093.

HATCH, John E.; **Aluminum Properties and Physical Metallurgy**. 1984. DOI: 10.1361/appm1984p001. ISBN: 978-0-87179-176-3.

JIN QIN, Pan Tan, Xiang Quan, Zhengqing Liu, Danqing Yi, Bin Wang. **The effect of sc addition on microstructure and mechanical properties of as-cast Zr containing Al-Cu alloys**. *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 909, 15 de Julho de 2022, 164686

KASHKAROV, M.S. & Filatov, Oleksandr & Pogorelov, O.E.. (2017). **Laser Solid-Phase Alloyage of Aluminium with Chromium**. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 39. 83-91. 10.15407/mfint.39.01.0083.

KAUFMAN, J. Gilbert; ROOY, Elwin L.; **Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes, and Applications**. 2004. Bibliografia: p. 13-15. DOI: 10.1361/appm1984p001. ISBN: 978-0-87179-176-3.

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

NAKASHIMA, Philip N. H. **The Crystallography of Aluminum and Its Alloys**. *In*: TOTTEN, G. E.; TIRYAKIOĞLU, M.; KESSLER, O. (ed.). *Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys*. Flórida: CRC Press, 2019. Bibliografia: p. 488-586.

POLMEAR, Ian; STJOHN, David; NIE, Jian-Feng; QIAN, Ma. **Light Alloys Metallurgy of the Light Metals**. 5. ed. Kidlington: Butterworth-Heinemann, 2017. Bibliografia: p. 32. ISBN: 978-0-08-099431-4.

PORTER, David A.; EASTERLING, Kenneth E.; SHERIF, Mohamed Y. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 3. ed. Boca Raton, Flórida: CRC Press,

2009. ISBN: 978-1-4398-8357-0.

PRACH, O.; TRUDONOSHYN, O.; RANDELZHOFFER, P.; Körner C.; K. Durst; Effect of Zr, Cr and Sc on the Al–Mg–Si–Mn high-pressure die casting alloys. **Materials Science & Engineering: A**. v. 759, p. 603-612, jun 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921509319306604?via%3Dihub>. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.05.038>. ISSN: 0921-5093. Acesso em: 8 agosto 2021.

QUARESMA, J. M. V. **Correlação entre condições de Solidificação, Microestrutura e Resistência Mecânica**. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, 1999

QUARESMA, J. M. V.; 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., 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>. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.075>. ISSN: 0925-8388. Acesso em: 30 julho 2020.

RIBEIRO, Thiago M.; CATELLAN, Eduardo; GARCIA, Amauri; DOS SANTOS, Carlos 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?via%3Dihub>. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.04.054>. ISSN: 0921-5093. 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. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(99\)00051-0](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(99)00051-0). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580399000510>. ISSN: 1044-5803. Acesso em: 12 outubro 2021.
- ROCHA, Otávio Lima; SIQUEIRA, Cláudio Alves; GARCIA, Amauri. 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>. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00581-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00581-6). ISSN: 0921-5093. Acesso em: 17 agosto 2021.
- RONDON, V.; NETO, C. M. **Correlação entre Microestrutura e Propriedades Mecânicas, Estáticas e Dinâmicas, da Liga Fundida AL-SI-MG-E357 envelhecida**. In: 60 CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, 2011
- ROSA, Daniel Monteiro. **Estruturas Celulares, Transição Celular/Dendrítica e Estruturas Dendríticas na Solidificação Unidirecional Transitória**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, Campinas, 2007.
- ŠKOLÁKOVÁ, Andrea; NOVÁK, Pavel; MEJZLÍKOVÁ, Lucie; PRŮŠA, Filip; SALVETR, Pavel; VOJTĚCH, Dalibor. 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>. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma10111269>. ISSN: 2075-4701. 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. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00161-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00161-5). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838802001615>. 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/Teal%20Sheet.pdf>

THE ALUMINUM ASSOCIATION. **The Aluminum Association Alloy and Temper System.** Virgínia: The Aluminum Association, 2016. Disponível em:

<https://www.aluminum.org/sites/default/files/AEC%20presentation%20160224.pdf>.

TIRYAKIOĞLU, Murat; STALEY, James T.; Physical Metallurgy and the Effect of Alloying Additions in Aluminum Alloys. *In*: TOTTEN, George E.; MACKENZIE, D. Scott (ed.). **Handbook of Aluminum: Volume 1 Physical Metallurgy and Processes.** Nova Iorque: Marcel Dekker, Inc., 2003. Bibliografia: p. 143. ISBN: 0-8247-0494-0

TIRYAKIOĞLU, Murat; STALEY, James T.; Physical Metallurgy and the Effect of Alloying Additions in Aluminum Alloys. *In*: TOTTEN, George E.; MACKENZIE, D. Scott (ed.). **Handbook of Aluminum: Volume 1 Physical Metallurgy and Processes.** Nova Iorque: Marcel Dekker, Inc., 2003. Bibliografia: p. 121-126. ISBN: 0-8247-0494-0

VOORT, George F. Vander. **Atlas of Aluminum Microstructures.** *In*: MACKENZIE, D. Scott; TOTTEN, George E. (ed.). Analytical Characterization of Aluminum, Steel, and Superalloys. Florida: CRC Press, 2006. Bibliografia: p. 55-156. ISBN: 978-0-8247-5843-1.

YAN, Shi. **Strengthening Aluminum By Zirconium and Chromium.** 2013. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Worcester Polytechnic Institute, Worcester, 2013. Disponível em: <https://digital.wpi.edu/show/np193937d>. Acesso em: 21 maio 2021.

YANG Y, Chen H, Feng W, Xu S, Li Y, Zhang R. **Fatigue life analysis for 6061-T6 aluminum alloy based on surface roughness.** PLoS One. (2021);16(6):e0252772. 2021. doi:10.1371/journal.pone.0252772

YONG Li, Yin Wang, Yong Li, Yin Wang, Bing Lu, Wei Yu, Haiyao Wang, Guangming Xu, Zhaodong Wang. **Effect of Cu content and Zn/Mg ratio on microstructure and mechanical properties of Al–Zn–Mg–Cu alloys.** Journal of Materials

Research and Technology, Volume 19, 2022. p.3451-3460. ISSN 2238-7854

YONGXING Zhao, Hao Li, Yu Liu, Yuanchun Huang, **The microstructures and mechanical properties of a highly alloyed Al-Zn-Mg-Cu alloy: The role of Cu concentration.** Journal of Materials Research and Technology, Volume 18, 2022,p.122-137, ISSN 2238-7854.

ANEXO A – Composições Químicas das Ligas

Tabela A.1. Composição química obtida da liga mãe de Al-2,5%Cu.

Medição	Elemento (% de massa)							
	Al	Cu	Fe	Si	Pb	Sn	Ti	V
1	97,2	2,63	0,0612	0,0264	0,0037	<0,0010	0,0053	0,0111
2	97,3	2,56	0,0571	0,0245	0,0043	0,0027	0,0058	0,0110
3	97,4	2,51	0,0558	0,0241	0,0051	0,0060	0,0069	0,0118
4	97,3	2,63	0,0588	0,0247	0,0042	<0,0010	0,0056	0,0109
5	97,3	2,56	0,0565	0,0243	0,0052	0,0053	0,0066	0,0114
6	97,3	2,56	0,0559	0,0242	0,0057	0,0079	0,0071	0,0117
7	97,3	2,53	0,0555	0,0242	0,0060	0,0061	0,0076	0,0114
8	97,2	2,65	0,0626	0,0294	0,0052	<0,0010	0,0062	0,0112
9	97,4	2,53	0,0552	0,0261	0,0046	<0,0010	0,0055	0,0109
Média	97,3	2,57	0,0576	0,0253	0,0049	0,0036	0,0063	0,0113
Desvio Padrão	0,0707	0,0507	0,0027	0,0018	0,0007	0,0019	0,0008	0,0003
Massa	2220 g							

Tabela A.2. Composição química obtida da liga mãe de Al-3,5%Cu.

Medição	Elemento (% de massa)							
	Al	Cu	Fe	Li	V	Pb	Sn	Ti
1	96,2	3,60	0,0639	0,0223	0,0128	0,0152	0,0113	0,0088
2	96,3	3,56	0,0629	<0,0001	0,0118	0,0075	0,0065	0,0061
3	96,2	3,55	0,0620	0,0234	0,0133	0,0127	0,0166	0,0088
4	96,2	3,63	0,0632	<0,0001	0,0123	0,0120	0,0106	0,0077
5	96,1	3,62	0,0640	0,0709	0,0138	0,0173	0,0229	0,0116
6	96,3	3,55	0,0648	<0,0001	0,0108	0,0040	<0,0010	0,0038
7	96,4	3,43	0,0587	<0,00010	0,0117	0,0075	0,0076	0,0062
Média	96,2	3,56	0,0628	0,0167	0,0123	0,0109	0,0109	0,0076
Desvio Padrão	0,0976	0,0673	0,0020	0,0277	0,0010	0,0047	0,0062	0,0025
Massa	2100 g							

Tabela A.3. Composição química obtida da liga mãe de Al-4,5%Cu.

Medição	Elemento (% de massa)							
	Al	Cu	V	Na	Si	B	Ti	Fe
1	94,9	4,92	0,0102	0,0201	0,0455	0,0109	0,0066	0,0796
2	95,4	4,45	0,0103	0,0068	0,0308	0,0041	0,0061	0,0640
3	94,8	4,94	0,0112	>0,0220	0,0452	0,0139	0,0076	0,0782
4	95,5	4,30	0,0109	0,0083	0,0303	0,0047	0,0062	0,0604
5	95,2	4,69	0,0104	0,0056	0,0333	0,0030	0,0056	0,0675
6	95,6	4,27	0,0105	0,0020	0,0257	0,0011	0,0052	0,0568
7	95,2	4,67	0,0103	0,0035	0,0347	0,0028	0,0050	0,0663
8	95,5	4,35	0,0099	0,0016	0,0272	0,00094	0,0046	0,0580
9	95,6	4,28	0,0104	0,0011	0,0252	0,00083	0,0052	0,0559
Média	95,3	4,54	0,0105	0,0079	0,0331	0,0047	0,0058	0,0652
Desvio Padrão	0,2958	0,2707	0,0004	0,0062	0,0076	0,0046	0,0009	0,0088
Massa	2450 g							

Tabela A.4. Composição química obtida da liga mãe Al-2,5%Cu-0,25%Cr.

Medição	Elemento (% de massa)							
	Al	Cu	Cr	Fe	Si	Ti	Pb	V
1	97,2	2,44	0,266	0,0633	0,0298	0,0060	0,0079	0,0117
2	97,2	2,36	0,260	0,0603	0,0273	0,0058	0,0082	0,0113
3	97,0	2,52	0,274	0,0677	0,0347	0,0096	0,0151	0,0127
4	97,2	2,37	0,263	0,0608	0,0295	0,0078	0,0081	0,0114
5	97,2	2,44	0,261	0,0628	0,0289	0,0054	0,0077	0,0113
6	97,1	2,50	0,260	0,0640	0,0374	0,0052	0,0072	0,0110
7	96,9	2,53	0,277	0,0714	0,0310	0,0111	0,00184	0,0130
Média	97,1	2,45	0,266	0,0643	0,0312	0,0073	0,0104	0,0118
Desvio Padrão	0,1215	0,0689	0,0070	0,0039	0,0036	0,0023	0,0039	0,0008
Massa	4010 g							

Tabela A.5. Composição química obtida da liga mãe Al-2,5%Cu-0,5%Cr.

Medição	Elemento (% de massa)							
	Al	Cu	Cr	Fe	Si	Ti	Pb	V
1	96,8	2,59	0,471	0,0623	0,0299	0,0056	0,0115	0,0115
2	96,8	2,55	0,479	0,0624	0,0303	0,0063	0,0130	0,0119
3	96,8	2,57	0,482	0,0633	0,0303	0,0068	0,0145	0,0120
4	96,8	2,55	0,488	0,0628	0,0304	0,0068	0,0159	0,0121
5	96,8	2,54	0,486	0,0626	0,0302	0,0070	0,0161	0,0123
6	96,8	2,58	0,482	0,0624	0,0299	0,0064	0,0163	0,0120
Média	96,8	2,57	0,481	0,0626	0,0302	0,0065	0,0146	0,0120
Desvio Padrão	0	0,0197	0,0060	0,0004	0,0002	0,0005	0,0019	0,0003
Massa	4300 g							

Tabela A.6. Composição química obtida da liga mãe Al-3,5%Cu-0,25%Cr.

Medição	Elemento (% de massa)							
	Al	Cu	Cr	Fe	Si	Pb	Sr	V
1	96,1	3,52	0,245	0,0651	0,0394	0,0056	<0,00010	0,0107
2	96,0	3,51	0,255	0,0643	0,0478	0,00102	<0,00010	0,0123
3	96,1	3,46	0,247	0,0614	0,0395	0,0063	<0,00010	0,0114
4	96,2	3,41	0,249	0,0638	0,0387	0,0089	<0,00010	0,0118
5	96,9	3,46	0,260	0,0604	0,0378	0,0085	0,187	0,0109
6	96,9	3,45	0,264	0,0614	0,0371	0,0094	0,220	0,0114
7	96,1	3,45	0,257	0,0631	0,0381	0,0069	<0,00010	0,0104
8	96,9	3,68	0,266	0,0685	0,0409	0,0095	<0,00010	0,0113
Média	96,0	3,49	0,255	0,0635	0,0399	0,0082	0,0510	0,0113
Desvio Padrão	0,4175	0,0835	0,0078	0,0026	0,0034	0,0028	0,0233	0,0006
Massa	3000 g							

Tabela A.7. Composição química obtida da liga mãe Al-3,5%Cu-0,5%Cr.

Medição	Elemento (% de massa)							
	Al	Cu	Cr	Fe	Si	Pb	Ti	V
1	96,0	3,34	0,466	0,0784	0,0345	0,0093	0,0045	0,0108
2	95,8	3,51	0,493	0,0827	0,0342	0,0102	0,0041	0,0106
3	95,8	3,56	0,495	0,0834	0,0349	0,0104	0,0041	0,0107
4	95,8	3,56	0,494	0,0835	0,0427	0,0103	0,0039	0,0108
5	95,7	3,64	0,497	0,0991	0,0341	0,0108	0,0041	0,0104
6	95,8	3,55	0,493	0,0824	0,0456	0,0120	0,0051	0,0108
7	95,8	3,51	0,492	0,0811	0,0448	0,0116	0,0044	0,0106
Média	95,8	3,52	0,490	0,0844	0,0387	0,0107	0,0043	0,0107
Desvio Padrão	0,0900	0,0922	0,0107	0,0067	0,0054	0,0009	0,0004	0,0001
Massa	3080 g							

Tabela A.8. Composição química obtida da liga mãe Al-4,5%Cu-0,25%Cr.

Medição	Elemento (% de massa)							
	Al	Cu	Cr	Fe	Si	Pb	Ti	V
1	94,9	4,70	0,246	0,0686	0,0298	0,0073	0,0056	0,0104
2	95,3	4,33	0,245	0,0607	0,0269	0,0078	0,0060	0,0109
3	95,2	4,43	0,241	0,0610	0,0291	0,0060	0,0058	0,0102
4	95,4	4,26	0,235	0,0572	0,0270	0,0061	0,0047	0,0101
5	95,3	4,30	0,241	0,0575	0,0288	0,0065	0,0053	0,0103
6	95,0	4,59	0,248	0,0633	0,0306	0,0064	0,0058	0,0107
7	94,8	4,74	0,271	0,0700	0,0323	0,0075	0,0075	0,0120
Média	95,1	4,48	0,247	0,0626	0,0292	0,0068	0,0058	0,0107
Desvio Padrão	0,2289	0,1974	0,0115	0,0050	0,0019	0,0007	0,0009	0,0007
Massa	4080 g							

Tabela A.9. Composição química obtida da liga mãe Al-4,5%Cu-0,5%Cr.

Medição	Elemento (% de massa)							
	Al	Cu	Cr	Fe	Si	Pb	Ti	V
1	94,8	4,47	>0,500	0,0804	0,0342	0,0141	0,0060	0,0110
2	94,8	4,58	>0,500	0,0813	0,0350	0,0108	0,0039	0,0101
3	94,9	4,47	>0,500	0,0800	0,0340	0,0113	0,0042	0,0102
4	94,6	4,71	0,485	0,0670	0,0390	0,0123	0,0142	0,0122
5	94,7	4,65	0,459	0,0688	0,0379	0,0088	0,0175	0,0128
6	94,5	4,60	0,464	0,0671	0,0354	0,0334	0,0122	0,0137
Média	94,7	4,58	0,485	0,0741	0,0359	0,0151	0,0097	0,0117
Desvio Padrão	0,1472	0,0963	0,0138	0,0071	0,0021	0,0091	0,0057	0,0015
Massa	2840 g							



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