



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS
NATURAIS DA AMAZÔNIA

AÇO INOXIDÁVEL NANOESTRUTURADO PRODUZIDO VIA SOLDAGEM A
ARCO ELÉTRICO

Cristhian Ricardo Loayza Loayza

BELÉM

2021

AÇO INOXIDÁVEL NANOESTRUTURADO PRODUZIDO VIA SOLDAGEM A ARCO ELÉTRICO

Cristhian Ricardo Loayza Loayza

Proposta de Tese de Doutorado/Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo de Magalhães Braga.

BELÉM
Julho 2021

AÇO INOXIDÁVEL NANOESTRUTURADO PRODUZIDO VIA SOLDAGEM A ARCO ELÉTRICO

Cristhian Ricardo Loayza Loayza

PROPOSTA DE TESE/TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:

Orientador: Prof. Dr. Eduardo de Magalhães Braga
PRODERNA/ITEC/UFPA

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis
PRODERNA/ITEC/UFPA

Membro Interno: Prof. Dra. Simone Patrícia Aranha Paz
PRODERNA/ITEC/UFPA

Membro Externo ao Programa: Prof. Dr. Paulo Cordeiro Machado
PPGEI/ITEC/UFPA

Membro Externo à Instituição: Prof. Dr. Ivan Guillermo Solórzano-Naranjo
DEQM/PUC-Rio

Membro Externo: Prof. Dra. Sonia Luisa dos Santos Simões
DEMM/FEUP/Universidade de Porto

BELÉM, PA - BRASIL
Julho 2021

Loayza Loayza, Cristhian Ricardo
Aço Inoxidável Nanoestruturado Produzido Via Soldagem
A Arco Elétrico/Cristhian Ricardo Loayza Loayza. -
Belém: UFPA/PRODERNA, 2021.
XIII, 177 p.: il.; 29,7 cm.
Orientador: Eduardo de Magalhães Braga
Tese (doutorado) – UFPA/ITEC/Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, 2010.
Referências Bibliográficas: p. 135-165.
1. NTC. 2. Soldagem. 3. DRX. 4. MEV 5. Raman
I. Braga, Eduardo de Magalhães. II. Universidade Federal do Pará,
ITEC, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos
Naturais da Amazônia.
III. Título.

Una persona no puede hacer
todo, pero todas podemos hacer
algo.

Yakylo

Para Rosa Lida Romero Ramirez

Quiero hacer está homenaje para usted, para demostrar lo importante que es y la enorme gratitud por haberme criado, y enseñado tanto, desde hacer arroz, coger café, ordeñar, hacer queso y tantas otras cosas que marcaran mi infancia, ese amor es tan puro y sincero que meras palabras son insuficientes para describirlo. Te quiero mucho mamita.

AGRADECIMENTOS

Vou-me permitir me estender nestes agradecimentos, dado que uma página não conseguiria expressar o tamanho da minha gratidão, motivo pelo qual preciso contar uma história. Quando recebi a notícia que tinha sido escolhido para participar de um mestrado no Brasil por parte da OEA, senti que um sonho estava acontecendo, sempre foi um anelo conhecer este país. Desde criança ficava curioso pela sua cultura, pessoas, costumes e paisagens. Isso se juntou com o desejo de aprender, uma paixão que ainda me movimenta. Fico muito grato com o programa PAEC por me ter dado essa oportunidade, não só de aprimorar minhas habilidades profissionais, mas também de viver as mais diversas experiências que me transformaram no decorrer destes anos.

Sempre falo que a UFPA foi que me escolheu e, ainda mais, me acolheu. Quando fiz minha inscrição, teve que escolher três programas de pós-graduação em três regiões diferentes, foi aí que comecei minha viagem e fiquei ciente da minha grande ignorância. Não tinha uma noção do tamanho e diversidade do Brasil, todos os programas e regiões se mostravam maravilhosos, e era difícil decidir. Mas descobrindo que existia uma Cidade chamada Belém, no final do Rio Amazonas, fiquei desejoso de poder conhecer, dado que a região amazônica faz parte de mim desde criança e era o lugar onde morava no Equador, o que a torna muito especial. Mal sabia eu que após oito meses, quando tinha até esquecido da minha candidatura, chegaria a notícia que tinha uma bolsa para mim no PPGEM/UPFA com prazo dez dias para aceitar ou não aceitar. Não precisei de tanto tempo, na mesma tarde estava renunciando ao meu trabalho e me inscrevendo em um curso de português, e quatro meses depois estava chegando em Belém para começar uma nova vida.

Em Belém não encontrei só um excelente grupo de trabalho e laboratório de alta qualidade como também pessoas que considero muito mais que amigos, uma família na realidade. O LCAM tem a melhor infraestrutura de caracterização de materiais da Região Norte do Brasil, sem ela, este trabalho e diversos outros não seriam possíveis. Quero destacar que o professor Eduardo Braga teve o maior esforço para montar este laboratório do zero. O professor Eduardo é muito mais que um orientador e excelente profissional, ele dá conselhos que fogem da área academia e se aplicam na vida, a flexibilidade e oportunidades cada um que aproveita; porém, não existem restrições nem falta de apoio tanto moral como financeiro para poder realizar o desenvolvimento de pesquisa e tecnologia por parte do professor, isso

não é fácil acontecer e merece destaque. O LCAM formou inclusive conexões com as mais diversas Universidades e grupos de pesquisa do mundo.

Como parte desses grupos de pesquisa, pude conhecer o professor Marcos Allan, quem me soube orientar em uma área que sempre fiquei interessado, mas que olhava muito distante e por acima das minhas capacidades que é o “grande” campo da nanotecnologia. Ele desenvolve pesquisa do mais alto nível, sendo referência na área dos compósitos metálicos nanoestruturados, e sem suas acertadas orientações este trabalho não seria possível. Adicionalmente, gostaria recalcar que me apresentou com a escrita científica e o depósito de patentes, sem suas constantes observações não poderia ter evoluído nestes quesitos.

Dentro do grupo de pesquisa tem pessoas que se destacaram, logo em um início o Doutor Paulo D’Angelo me fez entender o que significa pesquisar, conjuntamente com o esforço, dedicação, e constância que isso requer, bem como a idealização do processo para conseguir solucionar um problema de engenharia, obrigado por esse entendimento. Nesse processo, orientar outras pessoas é de vital importância, assim, conheci três seres que viraram parte integral não somente deste trabalho como parte da minha vida, que são Diego, Danyella e Victor, cada um dos quais aportou de maneira vital para que este trabalho seja realizado cuidando padrões adequados de qualidade.

De Diego tenho que falar que virou uma grande surpresa, logo em um início não imaginei que se poderia formar um nexo tão grande, devido particularmente a grandes similitudes de pensamento, valores e formação que caracterizam a gente. Tentar orientar ele me ajudou a me orientar e centralizar no verdadeiramente importante. Juntos fomos aprendendo devagar o grande tema de pesquisa, e muito provavelmente sem ele e suas importantes contribuições este trabalho e muitos outros não atingiria mínimos permissíveis de qualidade. Sua importância no tange somente na área acadêmica, acredito que construímos uma relação que vai perdurar pelo resto de nossas vidas. Minha grande amiga Danyella tem um entusiasmo contagiante, ela acreditou desde o início no trabalho, e sem essa fé e dedicação provavelmente este não teria saído, mesmo quando os resultados não eram tão promissores. Ela passava uma confiança tão grande que permitiu manter foco e conseguir aperfeiçoar os métodos atingindo resultados promissores. Victor é uma dessas pessoas que aparecem pouco, digno de uma disciplina forte e enorme determinação ele adicionalmente possui uma grande ética profissional, e qualidade humana invejável, ele me ensinou demais tanto de química como de vida, seus aportes foram tão significativos e suas ideias tão

importantes que uma boa parte deste trabalho foram resultado das suas ideias, por estes enormes motivos agradeço por ser parte da minha vida neste período.

Não posso esquecer meus colegas e amigos do laboratório que enfrentaram cada perrengue comigo durante diversas situações, desde que cheguei para cursar o mestrado até finalizar o doutorado. Estes amigos foram o melhor soldador de revestimentos de aços inoxidáveis nanoestruturados o Angelo Gordinho, e o melhor churrasqueiro da UFPA o Doutor Tércio dos Santos Cabral, ambos são a base do LCAM sempre prestes para resolver qualquer problema e apoiar com diversas soluções. De amigos como Francisco, com sua enorme capacidade de assimilação; Deyse, com sua garra; Alberto com seu talento e Paola, com todas suas habilidades e potencial para transformar o mundo; posso afirmar que para eles que “o céu é o limite e olha lá”. Eles foram importantes e poder orientara-os me ensinou muito, gerando um processo de aprendizagem mútua. Teve muitos amigos, colegas e seres queridos também foram importantes nesta jornada que me permitiu tanto poder desenvolver minha pesquisa quanto evoluir pessoalmente, agradeço à vida por ter tido a oportunidade de conhecer cada um destes seres maravilhosos.

Teve vários laboratórios e Universidades que viabilizaram a realização deste trabalho, como o Labnano-Amazon com os colegas Graziela, Professor Waldeci Paraguassu e Kelly; o CBPF com o professor Andre Rossi; o LRSS/UFMG com os professores Gedael Fagundes e Alexandre Queiroz Bracarence; a UFRN, com o Professor Marconi; e a UFES, com o professor Antônio Bozzi. Todos eles colaboraram direta e indiretamente através da infraestrutura de seus laboratórios ou suas colaborações na parte escrita para poder realizar as diversas análises que foram necessárias neste trabalho. Um destaque para o professor Guillermo Solórzano quem me orientou acertadamente no período final do trabalho e me abriu as portas de entrada para o CBPF e o mundo da Microscopia Eletrônica de Transmissão. Um agradecimento especial para o eterno professor e amigo Nielson Fernando da Paixão Ribeiro, quem além de um excelente profissional, foi um excelente ser humano, tenho certeza de que todos seus amigos, conhecidos e alunos sentimos sua falta.

Não posso esquecer da minha mais Linda surpresa, obrigado por estar de meu lado e compartilhado tantos momentos inesquecíveis.

Finalmente, para conseguir terminar esta jornada, quero fazer uma homenagem a dois pessoas que sempre me deram asas e me deixaram voar, mis padres. Ellos son las personas más importantes y mi fuente de motivación.

Resumo da Tese apresentada no modo de agregação de artigos científicos ao PRODERNA/UFGA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

AÇO INOXIDÁVEL NANOESTRUTURADO FABRICADO VIA SOLDAGEM A ARCO ELÉTRICO

Cristhian Ricardo Loayza Loayza

Maio/2021

Orientador: Eduardo de Magalhães Braga

Área de concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

Linha de pesquisa: Materiais e processos de Fabricação

Métodos de fabricação de compósitos de aço inoxidável nanoestruturados (CAIN) ainda não foram desenvolvidos com aplicabilidade industrial. Para corrigir tal carência, investigou-se a possibilidade de incorporar nanopartículas por soldagem a arco elétrico, usando uma vareta tubular preenchida com fluxo nanoestruturado composto de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) e partículas de aço inoxidável 304L. Este fluxo foi fabricado por dois métodos diferentes: síntese mecânica (SM) e tratamento químico (TQ) com peróxido de hidrogênio. O segundo mostrou resultados mais promissores usando controle dos parâmetros cinéticos de tempo e temperatura, obtendo um menor grau de carbono amorfo, impurezas e defeitos, incrementando por sua vez a cristalinidade e interação dos nanotubos com a matriz metálica. A adição de NTCPM diminuiu em 64% o tamanho do grão, quando comparado com o revestimento de aço inoxidável, possuindo uma matriz austenítica com precipitação de carbonetos nos espaços interdendríticos e contornos do grão. A microdureza incrementou 45% e a taxa de erosão por cavitação vibratória decresceu 64%, em relação ao revestimento de AISI 304L. Adicionalmente, as análises por raios X mostraram uma redução da fase $\gamma(200)$ e um crescimento da $\gamma(111)$, após o processo de cavitação. O método de fabricação dos nanocompósitos se mostrou viável economicamente e com possibilidade de imediata aplicação a grande escala.

Palavras-chave: Aço inoxidável, Nanotubos de Carbono, Compósitos, DRX, MEV, EBSD.

Abstract of Thesis presented no way of scientific papers aggregation to PRODERNA/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

STAINLESS STEEL NANOESTRUCTURED MANUFACTURE VIA ARC WELDING

Cristhian Ricardo Loayza Loayza

May/2021

Advisor: Eduardo de Magalhães Braga

Research Area: Transformation of Natural Resources

Research line: Materials and Manufacturing Processes

Manufacturing methods of nanostructured stainless-steel composites (NSSC) have not yet been developed with industrial applicability. To overcome this shortage, the possibility of incorporating nanoparticles by electric arc welding was investigated, using a tubular rod filled with nanostructured flux composed of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and 304L stainless steel particles. This flux was manufactured by two different methods: mechanical alloying (MA) and chemical treatment (CT) with hydrogen peroxide. The second showed more promising results using control of kinetic parameters of time and temperature, obtaining a lower degree of amorphous carbon, impurities, and crystalline defects, increasing their crystallinity and interaction of the nanotubes with the metallic matrix. MWCNT incorporation decreased the grain size by 64% when compared to the stainless-steel coating, possessing an austenitic matrix with carbide precipitation in the interdendritic spaces and grain boundaries. The microhardness increased 45% and the rate of erosion by vibratory cavitation decreased 64%, in relation to the AISI 304L coating. Additionally, XRD analyses showed a reduction of the $\gamma\{200\}$ phase and a growth of $\gamma\{111\}$ after the cavitation process. The method of manufacture of the nanocomposites proved to be economically viable and with the possibility of immediate application on a large scale.

Key words: Stainless-steel, Carbon nanotubes, Composites, XRD, SEM, EBSD.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 Ilustração esquemática da incorporação de NTC na poça de fusão de aço inoxidável. (a) Elementos principais do processo de soldagem, (b) (c) imagens de MEV dos NTC incorporados no metal de adição de aço inoxidável através do processo de síntese mecânica em 60 minutos de mistura e (d) arame tubular com fluxo interno de pó de aço inoxidável AISI 304L e NTC (e) desenho esquemático dos NTC distribuídos na superfície do pó, (f) junta de solda e (g) imagem de MEV dos NTC na fratura do metal de solda.	20
Figura 2-2 Esquema do processo de mistura de 5 wt.% NTC/AISI 304L. (a) Aglomerados de NTC e pó de aço inoxidável AISI 304L, (b) mistura com 40 ml de álcool isopropílico, (c) Secagem da solução por aquecimento, (d) Síntese mecânica a 200 rpm, (e) retiro de amostras e caracterização por DRX, espectroscopia Raman e MEV e (f) determinação do melhor estado de agregação.	21
Figura 2-3 Difração de raios X (2θ K α Cu) para (a) AISI 304L e (b) NTC, como recebidos. Mistura NTC/AISI 304L a (c) 0 min, (d) 30 min, (e) 60 min e (f) 90 min.	23
Figura 2-4 Análises de espectroscopia Raman indicando as bandas D e G e sua variação de posição com o tempo de mistura, mostrando ademais a relação de intensidades I_D/I_G para (a) nanotubos de carbono como recebidos, (b) 0 min, (c) 30 min de SM, (d) 60 min de SM e (e) 90 min de SM.	24
Figura 2-5 a) MM AISI 304L, b) aglomerações de NTC e c) 0 min de SM, mostrando como existem aglomerações de NTC em regiões aleatórias, apresentando diversas regiões sem presença de NTCPM.	25
Figura 2-6 Síntese mecânica com (a) 30 min de SM, (e) 60 min de SM e (g) 90 min de SM.	26
Figura 2-7 Síntese mecânica com (a) 30 min de SM com 20 μ m mostrando diferentes regiões da imagem com uma dispersão e agregação homogênea dos NTC na matriz metálica (b) e (c).	26
Figura 2-8 Seção transversal das amostras soldadas mostrando usando uma vareta tubular com fluxo interno de (a) partículas de pó de AI 304L, (b) partículas de pó nanoestruturado 304LSS-NTC com 0 min de SM, (c) 304LSS-NTC com 60 min de SM, 1) microestrutura do AI 304L, 2) 304LSS-NTC com 0 min de SM, e 3) 304LSS-NTC com 60 min de SM.	27
Figura 2-9 Superfície de fratura do nanocompósito, com diferentes ampliações, (a) 2000 μ m, (b) 500 μ m, (c) 100 μ m e (d) 2 μ m.	28
Figura 2-10 Mapeamento de microdureza lateral do metal de solda com (a) Pó de aço inoxidável AISI 304L, (b) pó de aço inoxidável AISI 304L nanoestruturado com 5 wt.% de NTC a 0 min de SM e (c) pó de aço inoxidável AISI 304L nanoestruturado com 5 wt.% de NTC a 60 min de SM.	28
Figura 2-11 Microdureza superior para o metal de solda com pó de inox AISI 304L, pó nanoestruturado a 0 min, síntese mecânica a 60 min, AWS 316L comercial soldado com GTAW e AWS 316L comercial soldado com SMAW.	29
Figura 3-1 Ilustração esquemática do procedimento experimental. (a) Mistura de partículas de AI AISI 304L com aglomerados de NTCPM, (b) Ultrassonicação da mistura por 15 min em álcool isopropílico, (c) Tratamento químico com H ₂ O ₂ variando temperatura e tempo, (d) Secagem por 1,5 horas a 130 °C para finalizar a reação do H ₂ O ₂ , e (e) micrografias de MEV mostrando uma partícula de AI AISI 304L com NTC ligados na sua superfície.	38

Figura 3-2 Processo esquemático, mostrando os procedimentos para as diferentes amostras e sua nomenclatura.	39
Figura 3-3 Os resultados de raios X em vários tempos e temperaturas de tratamento. Este identifica a assinatura típica do aço inoxidável AISI 304L, e as assinaturas das diversas amostras como claramente se identificam.	40
Figura 3-4 Razão ID/IG e Grau de Carbono Amorfo (GCA) obtido para as diferentes amostras.	44
Figura 3-5 Razões de intensidades dos picos: modos de primer e segundo ordem (D_r , D_{middle} , e D'), onde os I_{Dx} e I_{Gx} correspondem as intensidades para cada sub banda Raman.	47
Figura 3-6 Primeira ordem: (a) apresenta a razão IG_{outer}/IG_{inner} e a posição de G. (b) LAMA para as várias amostras e ΔG da sua posição ($G_{outer} - G_{inner}$).	49
Figura 3-7 Razões de intensidades dos picos: modos de segundo ordem ($2D_l$ e $2D_r$), onde os I_{2Dx} e I_{2Gx} correspondem as intensidades para cada sub banda Raman.	50
Figura 3-8 Sub bandas de segundo ordem: (a) apresenta a razão I_{2Dr}/I_{2Dl} e a posição de $2D$. (b) LAMA para as várias amostras e $\Delta 2D$ da sua posição ($2D_r - 2D_l$).	52
Figura 3-9 Micrografias de MEV das partículas nanoestruturadas de AI AISI 304L com NTCPMs tratadas quimicamente. (a) baixa magnificação, (b, c, d) magnificação das partículas com diferentes formas e fortemente ligadas com os nanotubos, e (d, f) alta magnificação mostrando a interfase dos nanotubos de carbono com a MM.	53
Figura 3-10 Micrografias de MET para os NTCPMs como recebidos (a, b), onde se identificam os aglomerados de nanotubos (<i>clusters</i>) e depois do tratamento químico N10:20 (c, d). Estas micrografias ajudam a identificar diversas mudanças estruturais como exfoliação (setas brancas), compressão (vermelhas), dobramento (amarelas), carbono amorfo -CA- (pretas), aglomerados e torção (verdes).	55
Figura 4-1 Esquema do processo de soldagem do revestimento para ambos os materiais (a). Explica-se a região de análises do EBSD para os revestimentos de AISI 304L (b) e 304L-NTC (c). Observa-se que a altura do revestimento de aço inoxidável austenítico (H_{AI}) foi maior que o compósito nanoestruturado (H_{CAIN}).	64
Figura 4-2 a) Espectroscopia Raman dos NTC como recebidos, b) partículas de 304L-NTC com Tratamento Químico por 25 min. c) Ilustra a posição de G e a relação IG_0/IG_i e d) as razões I_{Dx}/I_{Gx} para a banda D e sub banda D'	67
Figura 4-3 Micrografias de MEV de partículas de AI 304L e NTC misturados a) como recebidos e b) tratados quimicamente. Micrografias de MET de (c, e) NTC como recebidos, e (d, f) NTC tratados quimicamente. Estas micrografias permitem a clara identificação de vários defeitos e deformações como exfoliação (setas brancas), compressão (vermelhas), dobramentos (amarelas), carbono amorfo (pretas), e torsão (verdes).	68
Figura 4-4 Montagem tridimensional de imagens indicando a seção longitudinal, transversal e superior da região do metal de solda para a) aço inoxidável austenítico AISI 304L, b) compósito 304L-NTC.	69
Figura 4-5 (a) AISI 304L com ampliação de 50x, mostrando as fases presentes junto com o contraste dos grãos, fases, CSL ($\Sigma 5$ -vermelho-, $\Sigma 7$ -azul-, $\Sigma 13b$ -laranja-) e medição das porcentagens de baixos (verde), médios (preto) e altos ângulos (branco); (b) KAM; (c) Grão EDM; figuras inversas de polos -FIP- com seu respetivo conjunto de figuras inversas de polos para X (d, g), Y (e, h), e Z (f, i).	73
Figura 4-6 CAIN 304L-NTC com ampliação de 100x, mostrando as fases presentes junto com o contraste dos grãos, fases, CSL ($\Sigma 5$ -vermelho-, $\Sigma 7$ -azul-, $\Sigma 13b$ -laranja-) e medição	

das porcentagens de baixos (verde), médios (preto) e altos ângulos (branco); (b) KAM; (c) Grão EDM; figuras inversas de polos -FIP- com seu respectivo conjunto de figuras inversas de polos para X (d, g), Y (e, h), e Z (f, i).....	73
Figura 4-7 Distribuição dos ângulos de desorientações para o AISI 304L (a) e o CAIN 304L-NTC (b). Conjuntos dos eixos de desorientação para o AISI 304L (c, d, e, f) e o CAIN 304L-NTC (g, h, i, j) mostrando ultrabaixas desorientações (0° - 2°), baixas desorientações (2° - 5°), médias desorientações (5° - 15°) e altas desorientações (15° - 60°).	74
Figura 4-8 Funções de distribuição de orientações (FDO) com $\phi_2 = 0^{\circ}$, 45° e 65° para os revestimentos (a, b, c) 304L e (d, e, f) CAIN 304L-NTC. (g) Principais orientações para $\phi_2 = 0^{\circ}$, 45° e 65° em aços inoxidáveis austeníticos, posições e fibras observadas nas FDO. (h) Símbolos, nomenclaturas e siglas das principais direções cristalográficas encontradas no material.	76
Figura 4-9 CAIN 304L-NTC onde se mostra a (a) Micrografia de dispersão de elétrons frontais (DEF), (b) fase austenítica e carbonetos M_7C_3 , (c) KAM, (d, e, f) FIP e (g, h, i) conjunto de figuras inversas de polo para X, Y e Z, respectivamente.	78
Figura 4-10 Micrografias de microscopia eletrônica de varredura usando a técnica de elétrons retroespalhados (BSE) para o revestimento de (a) AISI 304L e o (b) CAIN 304L-NTC. Mapas das análises de Espectroscopia de Energia dispersiva por Fluorescência de Raios X (EDS), mostrando os principais elementos de liga como Fe, Cr, Ni, Mn e C para o AISI 304L (a1 até a5), e o compósito 304L-NTC (b1 até b5).....	79
Figura 4-11 Perda de massa acumulada vs. Tempo (a) e a taxa de erosão vs. Tempo (b) para o AISI 304L e o CAIN 304L-NTC.....	80
Figura 4-12 Micrografia da superfície do CAIN 304L-NTC antes do processo de erosão cavitacional com aumento de 500x, mostrando (a) BSE, (b) SE e os mapas de composição química.	81
Figura 4-13 Micrografia da superfície do CAIN 304L-NTC após do processo de erosão cavitacional por 20 horas com aumento de 500x, mostrando (a) BSE, (b) SE e os mapas de composição química.	82
Figura 4-14 Resumo da taxa máxima de erosão, taxa de perda acumulada e dureza para as amostras analisadas, sendo comparadas com a liga comercial Stellite 21.	83
Figura 4-15 Difração de raios X dos revestimentos AISI 304L e o CAIN 304L-NTC, e do revestimento 304L-NTC depois de 20 horas de erosão cavitacional. Antes da Cavitação (AC), Depois da Cavitação (DC).	84
Figura 4-16 (a, b) Esquema da remoção dos grãos com planos cristalinos principalmente do tipo $\{200\}$ quando submetido ao processo de cavitação, e (c) uma possível transformação da fase $\gamma\{200\}$ para $\gamma\{111\}$	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1 Composição química do material base e arame de adição	20
Tabela 2-2 Propriedades mecânicas do material base e metal de adição	22
Tabela 3-1 Resumo das posições dos picos Raman obtidos da deconvolução Lorentziana das bandas D, G e 2D.....	41
Tabela 4-1 Propriedades Mecânicas da Matriz Metálica e dos NTCPM.....	63
Tabela 4-2 Composição química do AISI 304L e o compósito 304L-NTC.....	64
Tabela 4-3 Número de Ferrita calculado com vários modelos para o AISI 304L.....	69
Tabela 4-4 Média pontual da composição química obtida por Espectroscopia de Dispersão de Fluorescência de Raios X (EDS) para as três regiões encontradas no compósito 304L-NTC.	80

LISTA DE ABREVIATURAS

CAIN	-Compósito de Aço Inoxidável Nanoestruturado
CCC/BCC	-Cúbica de corpo centrado
CFC/FCC	-Cúbica de face centrada
CMN	-Compósito Metálico Nanoestruturado
Co	-Cobalto
CONAN	-Compósitos Nanoestruturados
Cu	-Cobre
DWCNT	-Nanotubos de carbono de duplas paredes
DRX/XDR	-Difração de raios X
EBSD	-Difração de elétrons retroespalhados
EDM	-Matriz de Distâncias Euclidianas
EDS	-Energia de dispersão espectrometria
FDO/ODF	-Função de distribuição de orientações
Fe	-Ferro
FIP/IFP	-Figura Inversa de Polos
FSE	-Dispersão de Elétrons Frontais
HC	-Hexagonal compacta
HV	-Dureza Vickers
KAM	-Desorientação Média de Kernel
LAMA/FWHM	-Largura a média altura
MEV/SEM	-Microscópio eletrônico de varredura
MET/TEM	-Microscópio eletrônico de transmissão
Ni	-Níquel
NTC/CNT	-Nanotubos de carbono
NTCPM/MWCNT	-Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
P-GTAW	-Soldagem a arco com eletrodo não consumível de tungstênio pulsado
Si	-Silício
SMAW	-Soldagem com eletrodo revestido

LISTA DE SÍMBOLOS

HV	-Dureza Vickers
γ	-Austenita
α	-Ferrita
δ	-Ferrita Delta
ε	-Martensita
H_{AI}	-Altura do Revestimento de Aço Inoxidável
H_{CAIN}	-Altura do Revestimento do CAIN
mm	-Milímetro
μm	-Micrometro
nm	-Nanômetro

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	MOTIVAÇÃO.....	4
1.2	OBJETIVOS.....	5
1.1.1	<i>Objetivo geral</i>	5
1.1.2	<i>Objetivos específicos</i>	5
1.3	ORGANIZAÇÃO DA TESE	6
1.4	REFERÊNCIAS	7
2	ARTIGO 1: UM NOVO ENFOQUE PARA O REFORÇO DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 304L ATRAVÉS DE ARCO ELÉTRICO: USANDO UM ELETRODO TUBULAR COM FLUXO NANOESTRUTURADO.....	16
2.1	INTRODUÇÃO.....	17
2.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
2.3.1	<i>Difração de raios X</i>	22
2.3.2	<i>Espectroscopia Raman</i>	23
2.3.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	24
2.3.4	<i>Microdureza</i>	28
2.4	CONCLUSÕES	29
2.5	REFERÊNCIAS	30
3	ARTIGO 2: PARTÍCULAS DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 304L LIGADAS COM NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS: EFEITO DO TRATAMENTO QUÍMICO USANDO H₂O₂.	35
3.1	INTRODUÇÃO.....	36
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
3.2.1	<i>Materiais</i>	37
3.2.2	<i>Métodos</i>	38
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
3.3.1	<i>Resultados de DRX</i>	39
3.3.2	<i>Análises de Espectroscopia Raman</i>	41

3.3.3	<i>Análise Morfológica</i>	53
3.3.3.1	Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	53
3.3.3.2	Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) ..	54
3.4	CONCLUSÕES	55
3.5	REFERÊNCIAS	56
4	ARTIGO 3: COMPÓSITO DE AÇO INOXIDÁVEL COM INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS VIA SOLDAGEM A ARCO.	61
4.1	INTRODUÇÃO	62
4.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	63
4.2.1	<i>Fluxo nanoestruturado</i>	63
4.2.2	<i>Materiais</i>	63
4.2.3	<i>Procedimento de Soldagem</i>	63
4.2.4	<i>Caracterização dos revestimentos</i>	64
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
4.3.1	<i>Caracterização do Fluxo Nanoestruturado</i>	65
4.3.2	<i>Caracterização dos revestimentos</i>	68
4.3.2.1	Análise microestrutural	68
4.3.2.2	Análises de EBSD	71
4.3.2.3	Mapa composicional: microanálises EDS	78
4.3.2.4	Ensaio tribológico por cavitação vibratória	80
4.3.2.5	Ensaio de Microdureza	82
4.3.2.6	Análises de raios X	83
4.3.2.7	Viabilidade econômica	85
4.4	CONCLUSÕES	85
4.5	REFERÊNCIAS	86
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	92
7	TRABALHOS FUTUROS	93
8	APÊNDICE A: PUBLICAÇÕES EM REVISTAS	95
8.1	PUBLICAÇÕES REFERENTES AO DOUTORADO:	95

8.2	PUBLICAÇÕES COMPLEMENTARES À TESE	95
8.3	OUTRAS PUBLICAÇÕES FEITOS NO PERÍODO DO DOUTORADO	95
8.4	TRABALHOS DE CONCLUSÃO DE CURSO REFERENTES À TESE	96
8.5	DISSERTAÇÕES DE MESTRADO REFERENTES À TESE	96
8.7	APENDICE B: PATENTES DEPOSITADAS	97
9	APÊNDICE C: MATERIAL SUPLEMENTAR	98
9.1	MATERIAL SUPLEMENTAR CAPÍTULO 3	98
9.1.1	<i>Análises de difração de raios X.....</i>	98
9.1.2	<i>Análises de Espectroscopia Raman.....</i>	99
9.1.3	<i>Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura.....</i>	102
9.1.4	<i>Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	102
9.2	MATERIAL SUPLEMENTAR CAPÍTULO 4	104
9.2.1	<i>Caracterização do FLUXO INTERNO.....</i>	104
9.2.2	<i>Caracterização do CAIN 304L-NTC</i>	105
9.2.2.1	Análise de MO.....	105
9.2.2.2	Análise de MEV	106
9.2.2.3	Análise de EBSD	106
9.2.2.4	Ensaio Tribológico por Cavitação Vibratória.....	111
9.2.3	<i>Determinação do custo de fabricação.....</i>	112
10	COLETÂNEA DE ARTIGOS.....	113

1 INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos com incorporação de nanopartículas são considerados pela academia como a resposta às adversidades encontradas na engenharia convencional nas distintas áreas do conhecimento, onde, destaca-se o grande campo da ciência dos materiais [1]. Os nanomateriais podem transformar os sistemas produtivos atuais, perfilando-se como substitutos de produtos primordiais para o benefício da sociedade, com capacidade para gerar novas tecnologias que melhorem a qualidade de vida das pessoas [2]. Nesse quesito, os alotrópicos do carbono produzidos artificialmente levam vantagem, contando com inúmeras aplicações de vital importância para as necessidades atuais, com um especial realce para os fulerenos [3][4], grafeno [5] [6] e nanotubos de carbono [7].

Os nanotubos de carbono (NTC) têm características de uma nanofibra ideal, dado que podem ser dobrados, aplanados, torcidos, e inclusive quebrados, sem perder suas propriedades intrínsecas, como resistência a tração de 100 GPa, módulo de elasticidade de 1,28 TPa, condutividade térmica de aproximadamente $2000 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$, condutividade elétrica de 60 S/m, dentre outras propriedades [8] [9] [10]. Porém, estas propriedades estão diretamente influenciadas pelos defeitos encontrados em escala atômica, os quais são inerentes em qualquer tipo de material [11], dado o acúmulo de vacâncias atômicas, defeito os topológicos, defeitos estruturais helicoidais, e defeitos de Stone-Wales [12]; inviabilizando sua aplicação para fabricar integralmente partes e componentes de grande porte. Adicionalmente, seu elevado custo de fabricação também é um limitante, todavia, este vem diminuindo drasticamente nos últimos anos [13], passando de 1000 USD/grama, em 1993, para 50 USD/kg, em 2018 [14], tornando-os atrativos para o reforço de compósitos nanoestruturados (CONAN) de matrizes poliméricas, cerâmicas e metálicas; devido principalmente a novos processos de produção dos nanotubos de carbono.

Por todos estes motivos, os CONANs de matriz metálica (MM) deixaram de ser uma promessa e viraram uma realidade, obtendo melhoras significativas em suas propriedades físicas e mecânicas com relação aos materiais convencionais. No que tange a utilização de NTCs como reforços em matrizes metálicas, numerosos estudos foram desenvolvidos, como por exemplo alumínio [15]–[21], cobre [22], titânio [23], magnésio [24], [25] e ligas de elevada entropia [26]. Contudo, nestas pesquisas se utilizaram de

equipamentos com elevado custo e pouca versatilidade, tais como eletrodeposição química, aspersão térmica [23], [27], mistura a nível molecular [28], metalurgia do pó [29], [30], infiltração química de vapor [31], sinterização e processamento químico, entre outros [1]. Não obstante, os principais desafios a serem superados para usar eficientemente os NTC como reforço de matrizes metálicas são: uma adequada dispersão, um controle minucioso do alinhamento e o tamanho das nanopartículas [6], [25], [32], [33], controle adequado da sua pureza e cristalinidade [34] [35], assim como melhorar sua ligação interfacial com a matriz metálica, entre outros [36].

Os aços inoxidáveis são de grande interesse pela sua combinação de elevada resistência mecânica e corrosão, motivando seu grande uso em diversos setores críticos, como o campo de energia nuclear, e na geração de energias sustentáveis, principalmente em componentes de turbinas de centrais hidrelétricas [37]. Embora seja amplamente conhecido que o excesso de carbono em aços inoxidáveis pode produzir detrimento das suas propriedades de resistência a corrosão em altas temperaturas -sensitização- [38], a adição de nanotubos de carbono demonstrou o contrário, sendo benéfica [39]–[41], e inclusive com grandes capacidade de absorção de radiação sem apresentação de efeitos adversos [42]. Contudo, as pesquisas sobre CONANs de aços inoxidáveis são recentes e envolvem um tratamento de sinterização posterior, o que incrementa sua dificuldade de aplicação em grande escala. Por outro lado, técnicas usadas convencionalmente na indústria, como fundição e soldagem [43], tornaram-se inviáveis pela grande degradação que podem ocasionar nas nanopartículas, produzindo segundas fases indesejáveis, restringindo sua utilização em escala industrial.

Existem diversos métodos para incorporar nanomateriais em matrizes metálicas [44], sendo a síntese mecânica (SM) o mais amplamente difundido pela suas vantagens, como economia e versatilidade, onde adicionalmente os materiais são mantidos em estado sólido evitando transformações de fases indesejadas. Porém, precisa-se controlar a degradação dos NTC, devido à geração de defeitos e o incremento do grau de carbono amorfo. Motivo pelo qual, entre os compósitos nanoestruturados fabricados por este processo, existem ligas com grande trabalhabilidade como silício [45], cobre [22] e principalmente alumínio [18]–[20], [32], [46], [47]. Entretanto, estudos relacionados usando matrizes metálicas ferrosas ainda estão pouco desenvolvidos [48], tendo em vista problemas perenes relacionados a altas temperaturas de fusão, transformação de fases e principalmente à rápida oxidação de partículas micrométricas de ferro, o que motivou

uma investigação minuciosa de matrizes de aço inoxidável [31], [49], [50], mas que ainda precisam de um estudo mais detalhado.

Outro processo interessante é a oxidação seletiva usando peróxido de hidrogênio (H_2O_2), um método de tratamento químico (TQ) que aparece como uma abordagem alternativa por ser um reagente suave, danificando minimamente a estrutura hexagonal cristalina dos NTCPM [51]–[53], quando comparado a compostos como HCl [34] e NaOH [35]. Sendo que curtos períodos de oxidação com H_2O_2 tendem a melhorar a grafitização dos nanotubos, mas um período de exposição prolongado pode danificá-los [54]; a luz ultravioleta (UV) também ajuda no tratamento destes materiais, permitindo a criação de radicais oxidantes do tipo OH, que ajudam na dispersão e evitam as aglomerações quando se encontram em um surfactante, como álcool isopropílico [55]. Demonstrou-se também que o H_2O_2 atua atacando preferencialmente os defeitos presentes na estrutura cristalina dos nanotubos, os quais servem como sítios de reação ao facilitar o processo de oxidação e a remoção de camadas defeituosas [56].

Dadas as vantagens de ambos os métodos, comparou-se os processos de síntese mecânica e o tratamento químico, com o intuito de avaliar o que oferece melhor performance na hora de fabricar pós nanoestruturados, conformados por partículas micrométricas de aço inoxidável (AI) AISI 304L e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM). Uma vez que o tratamento químico (TQ) apresentou melhores resultados e tem uma maior viabilidade de aplicação em processos industriais, procurou-se avaliar os efeitos da temperatura e tempo de reação (parâmetros cinéticos) do peróxido de hidrogênio sobre o pó nanoestruturado. Esses resultados foram usados para a fabricação do fluxo de varetas tubulares que se fundiram usando o processo de soldagem a arco para obter revestimentos de compósitos de aço inoxidável nanoestruturados.

No que diz respeito à introdução de NTC na soldagem, o processo por fricção linear (FSW) é o mais amplamente usado, com resultados satisfatórios em propriedades físicas e mecânicas [57]–[62], mas que ainda tem poucas aplicações dadas as limitações próprias do processo. Diversas pesquisas foram desenvolvidas sobre soldagem de estanho adicionando NTC para utilização em juntas de dispositivos eletrônicos, os quais mostraram uma significativa evolução na condutividade elétrica e molhabilidade das ligas nanoestruturadas [63]–[67]. Nos últimos anos, foram adicionadas nanopartículas no metal de solda da soldagem por fusão usando arco elétrico, o que permitiu um incremento significativo das suas propriedades [68]–[74], embora utilizando materiais base de baixo ponto de fusão, como por exemplo o alumínio. Recentemente, foi demonstrada a

possibilidade de incorporação de NTC em aço inoxidável austenítico AWS 316L por meio da Soldagem por Eletrodo Não Consumível de Tungstênio Pulsado (do inglês, P-GTAW), utilizando-se de uma vareta nanoestruturada (NTC/Níquel) fabricada por eletrodeposição química [43]. Ainda que com uma dispersão no metal de solda não uniforme, constatou-se melhorias na microdureza superficial. Finalmente, uma pesquisa em aços de baixo conteúdo de carbono ao incorporar nanopartículas de grafeno na MM, tanto no eletrodo revestido como no chanfro, incrementou a resistência à tração e a tenacidade [75], propriedades que são inversamente proporcionais nos materiais convencionais.

Estas pesquisas demonstraram o potencial dos nanomateriais, em especial o grafeno e os nanotubos de carbono, para reforçar juntas soldadas, revestimentos e componentes produzidos usando manufatura aditiva por arco elétrico, um processo que tem uma taxa de deposição maior que os métodos por laser [76]. Por esses quesitos, esta Tese aborda a possibilidade da fabricação de compósitos de aços inoxidáveis nanoestruturados (CAIN) por processos de soldagem a arco elétrico através do uso de uma vareta tubular como material de adição, preenchida com fluxo interno nanoestruturado. Este fluxo foi avaliado por espectroscopia Raman, DRX, MEV e MET, onde se demonstrou que as melhores condições escolhidas incrementam sua dopagem, cristalinidade, pureza e interação dos NTC com a matriz metálica, na vez que diminuíram seus defeitos e grau de carbono amorfo. O CAIN teve mudanças microestruturais que foram avaliadas através de microscopia ótica, EBSD e DRX, e aumentou tanto sua dureza como sua resistência à cavitação vibratória. Os resultados satisfatórios motivaram o pedido de patente BR 10 2017 014492-5 [77], abrindo uma nova linha de pesquisa com um grande potencial, mas que ainda precisa ser profundamente explorada.

1.1 MOTIVAÇÃO

As turbinas hidráulicas sofrem de processos de erosão pelos fenômenos de corrosão, abrasão e, principalmente, cavitação. Dado as dimensões, localização e peso destes componentes, sua recuperação deve ser realizada *in situ*, geralmente usando processos de soldagem de arco, pelas suas vantagens de portabilidade e economia. Os principais materiais de adição usados para a recuperação das turbinas hidráulicas são ligas com matriz metálica base de cobalto (Co) como Cavitec® e Stellite®, os quais já atingiram estágios de maturidade há décadas no mercado. Dados seus elementos de liga (principalmente o Co) estes possuem perdas mínimas de material, porém, com um alto custo de aquisição. Um dos métodos para minimizar estas perdas é a aplicação de

tratamentos superficiais posteriores como nitretação, solubilização e aspersão térmica; porém, quando estas camadas finas são erodidas o processo de perda de material se acelera, o que implica em despesas de lucro cessante para recuperação do perfil hidráulico, que se estimam pelo potencial perdido de energia diário que se deixa de produzir. Dependendo do tamanho das turbinas, isto pode implicar em milhões de reais por dia perdidos para realizar a manutenção.

Nesse sentido, o uso de nanomateriais como reforços pode ser uma abordagem utilizada para substituir os elementos de liga de elevado valor, uma vez que reduziriam ainda mais as perdas por cavitação, e consequentemente minimizariam os custos por tempo morto. Isto se estima dado o enorme potencial demonstrado da adição de nanopartículas no incremento das propriedades mecânicas em diversos tipos de matrizes. Esta pesquisa procurou encontrar formas de incorporar nanotubos de carbono homogeneamente na matriz metálica de aço inoxidável AISI 304L através de processos de soldagem a arco elétrico. Este aço inoxidável, de uso comum na indústria, foi escolhido por combinar resistência à corrosão, baixo custo, desempenho, bem como uma microestrutura austenítica, o que facilita a avaliação das mudanças obtidas. Esta pesquisa conta com grande potencial para desenvolver revestimentos que poderiam ser usados no reparo de turbinas hidráulicas, onde a dureza, resistência à corrosão e à cavitação vibratória são propriedades desejáveis. Além de mais, este estudo tem o potencial para reforçar inúmeros tipos de matrizes metálicas, bem como uma grande diversidade de outras possíveis aplicações.

A premissa principal desta pesquisa propõe responder as seguintes questões: Podem os nanotubos de carbono ser incorporados homogeneamente em matriz metálica de aço inoxidável através de soldagem? Como mudam as propriedades mecânicas e microestruturais da matriz metálica nanoestruturada?

1.2 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Produzir compósitos de aço inoxidável nanoestruturados usando o processo de soldagem a arco elétrico.

1.1.2 Objetivos específicos

Tomando em consideração que os nanotubos de carbono têm sido usados nos últimos anos como reforços de matrizes metálicas com excelentes resultados, porém, com

técnicas ainda complexas e de difícil aplicação em escala industrial, os objetivos desta pesquisa são dois:

I. Do ponto de vista da ciência aplicada:

- Incorporar nanotubos de carbono em metal de solda de aço inoxidável determinando condições ótimas para a fabricação de um fluxo nanoestruturado com partículas de pó de aço inoxidável através de síntese mecânica e tratamento químico com peróxido de hidrogênio;
- Comparar o efeito do método usado na produção do fluxo nanoestruturado sobre o metal de solda;
- Determinar o efeito das condições cinéticas no tratamento químico usadas na fabricação do fluxo sobre a cristalinidade, defeitos cristalinos e impurezas preexistentes nas nanopartículas, bem como a interação entre os nanotubos e a matriz metálica.

II. Do ponto de vista da ciência fundamental:

- Caracterizar o efeito dos nanotubos de carbono como elemento de liga na matriz metálica com diferentes técnicas avaliando as possíveis variações microestruturais,
- Conferir microdureza e resistência a cavitação vibratória dos revestimentos nanoestruturados.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE

A Tese está dividida em duas partes principais, onde na parte I se determinam os sistemas de mistura de NTC com partículas de MM com maior eficácia e praticidade entre os encontrados na literatura, e na parte II se trata da incorporação dos NTC na MM através dos processos de soldagem usando a caracterização dos nanocompósitos obtidos, por meio de metalografia convencional, DRX, microscopia eletrônica de varredura usando EDS e EBSD, e de suas propriedades mecânicas por meio de ensaio de dureza e cavitação vibratória. Assim, na parte I são realizadas análises comparativas dos mecanismos usados para dispersar NTC em MM, confrontando-os com os comumente encontrados na literatura e procurando mudanças leves para melhorar sua homogeneização na matriz, estando distribuída em dois artigos. Dessa forma, escolheu-se dois métodos, a síntese mecânica por ser a mais usada na dispersão de NTC e a funcionalização química com peróxido de hidrogênio, estudada nos últimos anos como uma alternativa. A primeira é analisada no capítulo 2, enquanto a segunda é estudada no

capítulo 3, onde se encontraram parâmetros adequados para agregação das partículas de matriz metálica com os NTCPM.

Posteriormente, na parte II, se realiza uma aplicação dos pós nanoestruturados obtidos, incorporando-os na matriz metálica, através de processos de soldagem e uma caracterização das propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis nanoestruturados, formando um artigo. Assim, no capítulo 4 se usa o melhor resultados decorrente das pesquisas anteriores para incorporar nanotubos em matriz metálica de aço inoxidável austenítico 304L através do processo de soldagem a arco por eletrodo de tungstênio não consumível pulsado (P-GTAW). Neste capítulo se avaliaram mais detalhadamente suas mudanças microestruturais, bem como sua dureza e resistência a cavitação vibratória. No capítulo 5 se encontram as considerações finais, no capítulo 6 se descrevem os possíveis trabalhos futuros a serem desenvolvidos usando como base esta pesquisa básica, e no capítulo 7 finalmente se mostraram os apêndices com o resumo das publicações realizadas, os artigos originais que já foram publicados, bem como as patentes depositadas que o autor desenvolveu durante o período de realização da Tese. No apêndice 3, adicionou-se o material suplementar de cada capítulo. Na parte final do trabalho, agregam-se os artigos publicados e submetidos que conformam este trabalho.

1.4 REFERÊNCIAS

- [1] Agarwal, A. *et al.*, “Carbon Nanotubes”, *Nano Lett.*, vol. 4, p. 316, 2011.
- [2] Martin, C. R. e Kohli, P., “The emerging field of nanotube biotechnology”, *Nat. Rev. Drug Discov.*, vol. 2, nº 1, p. 29–37, 2003, doi: 10.1038/nrd988.
- [3] Guo, T. *et al.*, “Self-Assembly of Tubular Fullerenes”, *J. Phys. Chem.*, vol. 99, nº 27, p. 10694–10697, 1995, doi: 10.1021/j100027a002.
- [4] C, F. N. *et al.*, “Fullerene Nanotubes: C1,000,000 and Beyond”, *Am. Sci. Online*, p. 1–11, 2005.
- [5] Stankovich, S. *et al.*, “Graphene-based composite materials”, *Nature*, vol. 442, nº 7100, p. 282–286, 2006, doi: 10.1038/nature04969.
- [6] Zhang, J. *et al.*, “Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives”, *Carbon N. Y.*, vol. 98, p. 708–732, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2015.11.060.
- [7] Iijima, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, vol. 353, p. 412–414, 1991.
- [8] Eatemadi, A. *et al.*, “Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications”, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, nº 1, p. 393, 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-393.

- [9] Tiwari, S. K. *et al.*, “Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications”, **Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.**, vol. 41, n° 4, p. 257–317, 2016, doi: 10.1080/10408436.2015.1127206.
- [10] Ajayan, P. M. e Tour, J. M., “Materials Science: Nanotube composites”, **Nature**, vol. 447, n° June, p. 1066, 2007, doi: 10.1038/4471066a.
- [11] Bhadeshia, H. K. D. H. e Honeycombe, R. W. K., *Steels and Properties*. 2017.
- [12] Takakura, A. *et al.*, “Strength of carbon nanotubes depends on their chemical structures”, **Nat. Commun.**, vol. 10, n° 1, p. 1–7, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-10959-7.
- [13] Chin, S., “Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets”, vol. 74, p. 281–350, 2013.
- [14] Douglas, A. *et al.*, “Toward Small-Diameter Carbon Nanotubes Synthesized from Captured Carbon Dioxide: Critical Role of Catalyst Coarsening”, **ACS Applied Materials and Interfaces**, vol. 10, n° 22. p. 19010–19018, 2018. doi: 10.1021/acsami.8b02834.
- [15] Marcos Allan Leite dos Reis *et al.*, “One-Step Synthesis and Characterization of a Nanocomposite Based on Carbon Nanotubes/Aluminum and Its Reinforcement Effect on the Metal Matrix”, **J. Mater. Sci. Eng. B**, vol. 5, n° 8, p. 311–319, 2015, doi: 10.17265/2161-6221/2015.7-8.009.
- [16] Simões, S. *et al.*, “INFLUENCE OF DISPERSION / MIXTURE TIME IN MECHANICAL PROPERTIES OF Al-CNT COMPOSITES”, vol. 126, p. 114–122, 2013.
- [17] Simões, S. *et al.*, “Improved dispersion of carbon nanotubes in aluminum nanocomposites”, **Compos. Struct.**, vol. 108, n° 1, p. 992–1000, 2014, doi: 10.1016/j.compstruct.2013.10.043.
- [18] Simões, S. *et al.*, “Microstructural Characterization of Aluminum-Carbon Nanotube Nanocomposites Produced Using Different Dispersion Methods.”, **Microsc. Microanal.**, p. 1–8, 2016, doi: 10.1017/S143192761600057X.
- [19] Simões, S. *et al.*, “Aluminum and Nickel Matrix Composites Reinforced by CNTs: Dispersion/Mixture by Ultrasonication”, **Metals (Basel)**, vol. 7, n° 7, p. 279, 2017, doi: 10.3390/met7070279.
- [20] Araujo, P. T. *et al.*, “Multiwall carbon nanotubes filled with Al₄C₃: Spectroscopic signatures for electron-phonon coupling due to doping process”, **Carbon N. Y.**,

- vol. 124, p. 348–356, 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.08.041.
- [21] Rodrigues, F. A. dos S. *et al.*, “Electrical and Tensile Properties of Carbon Nanotubes-Reinforced Aluminum Alloy 6101 Wire”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 17, n° 7, p. 4837–4841, 2017, doi: 10.1166/jnn.2017.13429.
 - [22] Kim, K. T. *et al.*, “Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 430, n° 1–2, p. 27–33, 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.04.085.
 - [23] Li, S. *et al.*, “Powder metallurgy titanium metal matrix composites reinforced with carbon nanotubes and graphite”, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 48, n° 1, p. 57–66, 2013, doi: 10.1016/j.compositesa.2012.12.005.
 - [24] Goh, C. S. *et al.*, “Development of novel carbon nanotube reinforced magnesium nanocomposites using the powder metallurgy technique”, *Nanotechnology*, vol. 17, n° 1, p. 7–12, 2006, doi: 10.1088/0957-4484/17/1/002.
 - [25] Han, G. Q. *et al.*, “The influence of CNTs on the microstructure and ductility of CNT/Mg composites”, *Mater. Lett.*, vol. 181, p. 300–304, 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2016.06.021.
 - [26] Rogal, Ł. *et al.*, “CoCrFeMnNi high entropy alloy matrix nanocomposite with addition of Al₂O₃”, *Intermetallics*, vol. 86, p. 104–109, 2017, doi: 10.1016/j.intermet.2017.03.019.
 - [27] Cavaliere, P. *et al.*, “Carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites produced by spark plasma sintering”, *J. Mater. Sci.*, vol. 52, n° 14, p. 1–12, 2017, doi: 10.1007/s10853-017-1086-6.
 - [28] Cha, S. I. *et al.*, “Extraordinary strengthening effect of carbon nanotubes in metal-matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing”, *Adv. Mater.*, vol. 17, n° 11, p. 1377–1381, 2005, doi: 10.1002/adma.200401933.
 - [29] Esawi, A. e Morsi, K., “Dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in aluminum powder”, vol. 38, p. 646–650, 2007, doi: 10.1016/j.compositesa.2006.04.006.
 - [30] Chen, B. *et al.*, “An approach for homogeneous carbon nanotube dispersion in Al matrix composites”, *Mater. Des.*, vol. 72, p. 1–8, 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.02.003.
 - [31] Patel, R. B. *et al.*, “Formation of stainless steel-carbon nanotube composites using a scalable chemical vapor infiltration process”, *J. Mater. Sci.*, vol. 48, n° 3, p. 1387–1395, 2013, doi: 10.1007/s10853-012-6885-1.
 - [32] Morsi, K. e Esawi, A., “Effect of mechanical alloying time and carbon nanotube

- (CNT) content on the evolution of aluminum (Al)-CNT composite powders”, *J. Mater. Sci.*, vol. 42, n° 13, p. 4954–4959, 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0699-y.
- [33] Chen, B. *et al.*, “An approach for homogeneous carbon nanotube dispersion in Al matrix composites”, *Mater. Des.*, vol. 72, p. 1–8, 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.02.003.
- [34] Taylor, P. *et al.*, “Reducing defects on multi-walled carbon nanotube surfaces induced by low-power ultrasonic-assisted hydrochloric acid treatment”, *J. Exp. Nanosci.*, n° May 2013, p. 37–41, 2010, doi: 10.1080/17458080903536541.
- [35] Kabel, K. I. *et al.*, “Removal of Oxidation Fragments from Multi-walled Carbon Nanotubes Oxide Using High and Low Concentrations of Sodium Hydroxide”, *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 41, n° 6, p. 2211–2220, 2016, doi: 10.1007/s13369-015-1897-1.
- [36] Bianco, A. *et al.*, “Carbon science perspective in 2020: Current research and future challenges”, *Carbon*, vol. 161, p. 373–391, 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.01.055.
- [37] Santa, J. F. *et al.*, “Cavitation erosion of martensitic and austenitic stainless steel welded coatings”, *Wear*, vol. 271, n° 9–10, p. 1445–1453, 2011, doi: 10.1016/j.wear.2010.12.081.
- [38] Kou, S., *Welding Metallurgy*. WILEY INTERSCIENCE, 2002.
- [39] Radhamani, A. V *et al.*, “Progress in Natural Science : Materials International Structural , mechanical and corrosion properties of CNT-304 stainless steel nanocomposites”, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 29, n° 5, p. 595–602, 2019, doi: 10.1016/j.pnsc.2019.09.007.
- [40] Ramakrishna, S., “Nanocomposite coatings on steel for enhancing the corrosion resistance : A review”, 2020, doi: 10.1177/0021998319857807.
- [41] Lau, H. C. *et al.*, “OTC-30087-MS Carbon Nanotubes Reinforced Stainless Steel Composites for Offshore Applications CNT-Stainless Steel Composites”, 2020.
- [42] Shahin, M. *et al.*, “Irradiation Effects on Mechanical and Physical Properties of SS304L-Nanotube Composites Irradiation Effects on Mechanical and Physical Properties of SS304L-Nanotube Composites”, 2020.
- [43] Loayza, C. R. *et al.*, “Incorporation of AWS 316L wire nanostructured with nickel-carbon nanotube by arc welding”, *J. Compos. Mater.*, p. 002199831773588, 2017, doi: 10.1177/0021998317735880.
- [44] Kinloch, I. A. *et al.*, “Composites with carbon nanotubes and graphene: An

- outlook”. p. 547–553, 2018.
- [45] Eom, J. Y. *et al.*, “Electrochemical Insertion of Lithium into Multiwalled Carbon Nanotube/Silicon Composites Produced by Ballmilling”, **J. Electrochem. Soc.**, vol. 153, n° 9, p. A1678, 2006, doi: 10.1149/1.2213528.
 - [46] Esawi, A. M. K. *et al.*, “Fabrication and properties of dispersed carbon nanotube-aluminum composites”, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 508, n° 1–2, p. 167–173, 2009, doi: 10.1016/j.msea.2009.01.002.
 - [47] Simões, S. *et al.*, “Effect of dispersion method in the production of Al-CNTs nanocomposites”, **Microsc. Microanal.**, vol. 22, n° S4, p. 52–53, 2016, doi: 10.1017/S1431927616000453.
 - [48] Ferreira, T. J. J., “Microinjection Moulding of austenitic Stainless Steel Reinforced With Carbon Nanotubes”, University of Coimbra, 2018.
 - [49] Cho, H. H. *et al.*, “Microstructures and high-temperature tensile properties of mechanically alloyed and spark plasma-sintered 304SS-CNT composites”, **J. Compos. Mater.**, 2018, doi: 10.1177/0021998317753887.
 - [50] Jenei, P. *et al.*, “The influence of carbon nanotube addition on the phase composition, microstructure and mechanical properties of 316L stainless steel consolidated by spark plasma sintering”, **J. Mater. Res. Technol.**, vol. 8, n° 1, p. 1141–1149, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2018.07.019.
 - [51] Peng, Y. e Liu, H., “Effects of Oxidation by Hydrogen Peroxide on the Structures of Multiwalled Carbon Nanotubes”, **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 45, n° 19, p. 6483–6488, 2006, doi: 10.1021/ie0604627.
 - [52] Luque, G. L. *et al.*, “The origin of the catalysis of hydrogen peroxide reduction by functionalized graphene surfaces: A density functional theory study”, **Electrochim. Acta**, vol. 56, n° 1, p. 523–530, 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.09.016.
 - [53] Czech, B. *et al.*, “Advanced oxidation (H₂O₂ and/or UV) of functionalized carbon nanotubes (CNT-OH and CNT-COOH) and its influence on the stabilization of CNTs in water and tannic acid solution”, **Environ. Pollut.**, vol. 200, p. 161–167, 2015, doi: 10.1016/j.envpol.2015.02.020.
 - [54] Safo, I. A. *et al.*, “Oxidation and stability of multi-walled carbon nanotubes in hydrogen peroxide solution”, **Mater. Chem. Phys.**, vol. 214, p. 472–481, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.05.001.
 - [55] Martin, O. *et al.*, “An efficient method for the carboxylation of few-wall carbon

- nanotubes with little damage of their sidewalls”. p. 8, 2013.
- [56] González, V. J. *et al.*, “H₂O₂/UV layer-by-layer oxidation of multiwall carbon nanotubes: The ‘onion effect’ and the control of the degree of surface crystallinity and diameter”, **Carbon N. Y.**, vol. 139, p. 1027–1034, 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.07.062.
 - [57] Johannes, L. B. *et al.*, “Survivability of single-walled carbon nanotubes during friction stir processing”, **Nanotechnology**, vol. 17, n° 12, p. 3081–3084, 2006, doi: 10.1088/0957-4484/17/12/044.
 - [58] Lim, D. K. *et al.*, “Synthesis of multi-walled CNT reinforced aluminium alloy composite via friction stir processing”, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 507, n° 1–2, p. 194–199, 2009, doi: 10.1016/j.msea.2008.11.067.
 - [59] Khodabakhshi, F. *et al.*, “Reactive friction stir processing of AA 5052–TiO₂ nanocomposite: process–microstructure–mechanical characteristics”, **Mater. Sci. Technol.**, vol. 31, n° 4, p. 426–435, 2015, doi: 10.1179/1743284714Y.00000000573.
 - [60] Kim, J. *et al.*, “Fabrication of AZ31 / CNT Surface Composite by Friction Stir Processing”, p. 315–321, 2015.
 - [61] Sahraeinejad, S. *et al.*, “Fabrication of metal matrix composites by friction stir processing with different Particles and processing parameters”, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 626, p. 505–513, 2015, doi: 10.1016/j.msea.2014.12.077.
 - [62] Khodabakhshi, F. *et al.*, “Reactive friction-stir processing of an Al-Mg alloy with introducing multi-walled carbon nano-tubes (MW-CNTs): Microstructural characteristics and mechanical properties”, **Mater. Charact.**, vol. 131, n° July, p. 359–373, 2017, doi: 10.1016/j.matchar.2017.07.027.
 - [63] Nai, S. M. L. *et al.*, “Improving the performance of lead-free solder reinforced with multi-walled carbon nanotubes”, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 423, n° 1–2, p. 166–169, 2006, doi: 10.1016/j.msea.2005.10.072.
 - [64] Niranjani, V. L. *et al.*, “Influence of temperature and strain rate on tensile properties of single walled carbon nanotubes reinforced Sn–Ag–Cu lead free solder alloy composites”, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 529, p. 257–264, 2011, doi: 10.1016/j.msea.2011.09.026.
 - [65] Bukat, K. *et al.*, “SAC 305 solder paste with carbon nanotubes – part I: investigation of the influence of the carbon nanotubes on the SAC solder paste properties”, **Solder. Surf. Mt. Technol.**, vol. 24, n° 4, p. 267–279, 2012, doi:

10.1108/09540911211262557.

- [66] Bukat, K. *et al.*, “SAC solder paste with carbon nanotubes. Part II: carbon nanotubes’ effect on solder joints’ mechanical properties and microstructure”, **Solder. Surf. Mt. Technol.**, vol. 25, n° 4, p. 195–208, 2013, doi: 10.1108/SSMT-08-2012-0021.
- [67] Chantaramanee, S. *et al.*, “Development of a lead-free composite solder from Sn-Ag-Cu and Ag-coated carbon nanotubes”, **J. Mater. Sci. Mater. Electron.**, vol. 24, n° 10, p. 3707–3715, 2013, doi: 10.1007/s10854-013-1307-y.
- [68] Fattahi, M. *et al.*, “A new technique for the strengthening of aluminum tungsten inert gas weld metals: Using carbon nanotube/aluminum composite as a filler metal”, **Micron**, vol. 54–55, p. 28–35, 2013, doi: 10.1016/j.micron.2013.07.004.
- [69] Fattahi, M. *et al.*, “Effect of Ti-containing inclusions on the nucleation of acicular ferrite and mechanical properties of multipass weld metals”, **Micron**, vol. 45, p. 107–114, 2013, doi: 10.1016/j.micron.2012.11.004.
- [70] Fattahi, M. *et al.*, “Improved microstructure and mechanical properties in gas tungsten arc welded aluminum joints by using graphene nanosheets/aluminum composite filler wires”, **Micron**, vol. 64, n° March, p. 20–27, 2014, doi: 10.1016/j.micron.2014.03.013.
- [71] Fattahi, M. *et al.*, “Effect of TiC nanoparticles on the microstructure and mechanical properties of gas tungsten arc welded aluminum joints”, **J. Mater. Process. Technol.**, vol. 217, n° November, p. 21–29, 2015, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2014.10.023.
- [72] Sabetghadam-Isfahani, A. *et al.*, “Fabrication and properties of ZrO₂/AZ31 nanocomposite fillers of gas tungsten arc welding by accumulative roll bonding”, **Arch. Civ. Mech. Eng.**, vol. 16, n° 3, p. 397–402, 2016, doi: 10.1016/j.acme.2016.02.005.
- [73] Sabetghadam-Isfahani, A. *et al.*, “Microstructure and mechanical properties of carbon nanotubes/AZ31 magnesium composite gas tungsten arc welding filler rods fabricated by powder metallurgy”, **Diam. Relat. Mater.**, vol. 69, n° September, p. 160–165, 2016, doi: 10.1016/j.diamond.2016.08.017.
- [74] Ahmadi, E. *et al.*, “Microstructure and mechanical properties of Al/ZrC/TiC hybrid nanocomposite filler metals of tungsten inert gas welding fabricated by accumulative roll bonding”, **J. Manuf. Process.**, vol. 26, p. 173–177, 2017, doi: 10.1016/j.jmapro.2017.02.012.

- [75] Jafarlou, H. *et al.*, “Enhancement of mechanical properties of low carbon steel joints via graphene addition”, ***Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)***, vol. 34, n^o 4, p. 455–467, 2018, doi: 10.1080/02670836.2017.1407543.
- [76] Herzog, D. *et al.*, “Additive manufacturing of metals”, ***Acta Mater.***, vol. 117, 2016.
- [77] Leite dos Reis, M. A. *et al.*, “Produto de adição nanoestruturado e sua técnica de incorporação por soldagem a arco elétrico”, BR 102017014492-5 A2

**PARTE I: DESENVOLVIMENTO DO FLUXO INTERNO
NANOESTRUTURADO**

2 ARTIGO 1: UM NOVO ENFOQUE PARA O REFORÇO DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 304L ATRAVÉS DE ARCO ELÉTRICO: USANDO UM ELETRODO TUBULAR COM FLUXO NANOESTRUTURADO.

Os nanotubos de carbono (NTC) são materiais revolucionários e, desde sua descoberta, a comunidade científica procura formas para usar suas propriedades físicas, elétricas e mecânicas únicas como em nanocompósitos, incorporados em matrizes metálicas (MM) via processos como soldagem e aspersão térmica. Apesar do crescente desenvolvimento em pesquisas obtendo sucesso na incorporação de NTC em metais, como cobre e alumínio, o conhecimento em relação ao uso de aço inoxidável (AI) como matriz metálica ainda é pouco desenvolvido. Este trabalho usa o processo de síntese mecânica para incorporar nanotubos de carbono de paredes múltiplas em partículas de pó de aço inoxidável austenítico AISI 304L. A mistura do aço AISI 304L junto com NTC (5% em peso) foi colocada em um moinho planetário de bolas com uma relação de peso das esferas para o pó de 30:1, e rotacionados a 200 rpm. Amostras com 0, 30, 60 e 90 min foram coletados e caracterizados usando DRX, espectroscopia Raman e MEV. Os resultados indicaram que a amostra com 60 minutos conseguiu a melhor dispersão e agregação na MM, o que qualifica tais parâmetros para produzir os pós nanoestruturados de 304LSS-NTC. Em seguida, para a concepção do arame tubular com fluxo interno, uma vareta tubular foi preenchida com pó nanoestruturado de 0 min e 60 min de síntese mecânica (SM), as quais foram incorporadas na MM por soldagem a arco usando o processo de eletrodo não consumível de tungstênio pulsado (P-GTAW). Ensaios de microdureza Vickers analisaram as propriedades mecânicas, atingindo uma melhora de 25% e 30% em 60 min de mistura com relação às amostras sem moagem e o pó de aço inoxidável, respectivamente.

Palavras-Chave: 304L-NTC; Sínteses Mecânica; P-GTAW; Aço inoxidável; NTCPM; Dureza.



Resumo Gráfico

2.1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia vem sendo estudada intensamente nos últimos anos devido à oportunidade de fornecer respostas a problemas de limitações da engenharia convencional, como a criação de componentes menores e mais eficientes [1], assim como aprimorar reforços em materiais de diversas matrizes, especialmente, as metálicas. Isto foi possível devido ao descobrimento de materiais de dimensões nanométricas, principalmente as novas formas alotrópicas do carbono, como por exemplo os fulerenos, grafeno e nanotubos de carbono [2]. Estes últimos despertaram o interesse da comunidade científica como potenciais reforços de matrizes metálicas pelo fato de ser considerados um reforço único, sendo que a ligação carbono-carbono (C-C) é uma das mais fortes encontradas na natureza [3], apresentando melhores propriedades do que as fibras de carbono. Além disso, estes materiais podem ser dobrados, curvados, emaranhados, achatados e torcidos sem perder suas propriedades nem romper. Os NTC também possuem excelentes propriedades físicas e mecânicas, como resistência a tração de 100 GPa, módulo de elasticidade de 1,28 TPa [4]–[6], assim como condutividade térmica de 2000 W.m⁻¹.k⁻¹ e condutividade elétrica de 60 S/m. Contudo, sua aplicação em matrizes metálicas tem sido limitada devido à elevada complexidade dos métodos de incorporação de sucesso neste tipo de matrizes.

Para a incorporação de NTC em MM podem ser usados distintos métodos [1], entre os quais se destaca a síntese mecânica. Esta consiste na mistura de NTC com o pó da matriz desejada em um moinho de bolas, onde ambas são giradas a uma velocidade previamente determinada junto com esferas metálicas de igual ou maiores propriedades mecânicas, sendo um processo econômico e prático, preservando os materiais no estado sólido, prevenindo possíveis limitações como transformação de fases [7]. Alguns dos desafios que devem ser superados para sua utilização efetiva como reforços ao se buscar uma equalização entre um dano mínimo das suas paredes internas e uma forte interação com a matriz metálica são: uma dispersão homogênea dos NTC na matriz metálica, pouca danificação dos nanotubos no processo de dispersão, redução das forças de Van der Waals, as quais geram “clusters” e evitam sua agregação na MM [6], [8]–[11]. Os principais estudos foram desenvolvidos para silício [12], cobre [13] e alumínio [14]–[18]; sendo este último o mais amplamente estudado por apresentar baixos pontos de fusão e despertar grande interesse nas indústrias.

Fattahi et al. [19] usou a síntese mecânica para a incorporação de NTC em alumínio seguido de sinterização, para a construção de material de adição e posterior

soldagem através do processo de eletrodo não consumível de tungstênio (GTAW), com um aumento da resistência à tração de 59,8 MPa para 111,3 MPa. Neste sentido, foram desenvolvidos outros trabalhos de incorporação de nanopartículas na soldagem por arco [20]–[23], todos os que apresentam acréscimos nas propriedades mecânicas do CONAN obtido, como microdureza e resistência à tração, comprovando a viabilidade do uso de nanopartículas em processos de soldagem a arco para materiais com baixos pontos de fusão.

Aços inoxidáveis (AI) são amplamente usados na indústria devido a seus elementos de liga como ferro, cromo, níquel, manganês e silício [24]. Na presença de alto conteúdo de níquel e carbono, a microestrutura preferencial passa a ser austenítica; porém, quando carbono é adicionado em aços inoxidáveis acontece a sensitização, devido à formação de carbonetos de Cr que precipitam nos contornos dos grãos, produzindo corrosão intergranular [25]. A série 300 de AI merece destaque devido a sua elevada ductilidade, o que permite minimizar tensões residuais causadas pela soldagem, mas estas são menos resistentes que outros materiais de revestimento com menor resistência a cavitação e erosão. Neste contexto, é necessário encontrar novos materiais que combinem uma elevada dureza, resistência a tração e tenacidade. A microestrutura austenítica é ideal devido a sua elevada tenacidade, mas o principal problema são suas menores propriedades mecânicas se comparados com outros AI, como dureza e resistência a cavitação.

O aço inoxidável AISI 304L tem um baixo conteúdo de carbono (abaixo de 0,03%), facilitando a soldagem sem sensitização [25], [26], sendo o AI mais comum usado no mercado dada sua excelente relação entre preço, resistência a corrosão e propriedades mecânicas. Apesar das qualidades do AI 304L, também tem limitações como aumento do volume dos vazios (*void swelling*), condutividades elétrica e térmica baixas, e mesmo sendo suas propriedades mecânicas boas ainda estão longe dos materiais já estabelecidos no mercado [11], [27]. Neste quesito, os compósitos nanoestruturados de matrizes metálicas (CONANMM) são apontados como o caminho para conseguir o equilíbrio entre propriedades mecânicas e físicas. Existem poucos estudos sobre a incorporação de NTC em matrizes ferrosas ou materiais similares devido à degradação do carbono em temperaturas acima de 700 °C (no ambiente atmosférico), o que dificulta estudar o comportamento de compósitos metálicos nanoestruturados com altos pontos de fusão. Os NTC são uma alternativa para introduzir carbono em aço inoxidável dado seu elevado potencial de reforço, o qual poderia ter características de mecanismos de Orowan ou de transferência de carga, sem afetar suas propriedades inerentes.

Patel et al. [28] estudou sobre incorporação de NTC em aço inoxidável através do processo de vaporização química escalável, obtendo uma grande melhora nas propriedades mecânicas comparado com a amostra sem NTC. Porém, esta técnica é altamente complexa. Esta obteve um incremento de 103% nas propriedades mecânicas com a adição de NTC no pó de matriz metálica. Contudo, a amostra de controle teve um limite de elasticidade de 255 MPa enquanto o compósito teve 520 MPa, isto é, 104% de incremento, mas com adição de pó de ferro seco revestida com óxido de ferro. A medição de dureza foi 81,8 HRC, similar ao material convencional AISI 430. Esses resultados não mostraram nenhuma variação nesta propriedade, mas a melhora no limite de elasticidade foi um grande logro. Loayza et al. [29] demonstrou a possibilidade da incorporação de NTC em aço inoxidável AISI 316L via P-GTAW. Os arames nanoestruturados foram fabricados por deposição eletroquímica. Os resultados mostraram que a distribuição heterogênea e pobre ligação dos NTCPM no aço inoxidável resultaram em uma diminuição da dureza lateral, apesar de um incremento na dureza superficial.

Até agora, o CAIN 304LSS-NTC não havia sido manufaturado por soldagem a arco usando um fluxo interno nanoestruturado. Neste trabalho, o processo de SM foi usado para incorporar e dispersar NTCPM em AISI 304L, com variação dos tempos de mistura de 0, 30, 60, e 90 minutos, com o objetivo de determinar o melhor estado de agregação nas partículas MM de Al, e assim, obter um pó nanoestruturado 304LSS-NTC. Depois do processo de SM, o pó nanoestruturado foi usado para preencher uma vareta ou arame tubular, os quais foram soldados via o processo de eletrodo não consumível de tungstênio pulsado (P-GTAW); o processo esquemático é observado na Figura 2-1. Esta é uma nova metodologia para produzir um compósito nanoestruturado, dado que a síntese mecânica é um caminho simples para fabricar um fluxo nanoestruturado para arco elétrico, e o processo P-GTAW é uma rota econômica para fundir o arame em matrizes com elevada dureza. Para a análise do estado de agregação e quantificação do grau de defeitos dos NTC na matriz metálica, a espectroscopia Raman foi usada; as estruturas cristalinas foram identificadas via difração de raios X (DRX) e a dispersão foi verificada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A dureza Vickers caracterizou as propriedades mecânicas do CAIN.

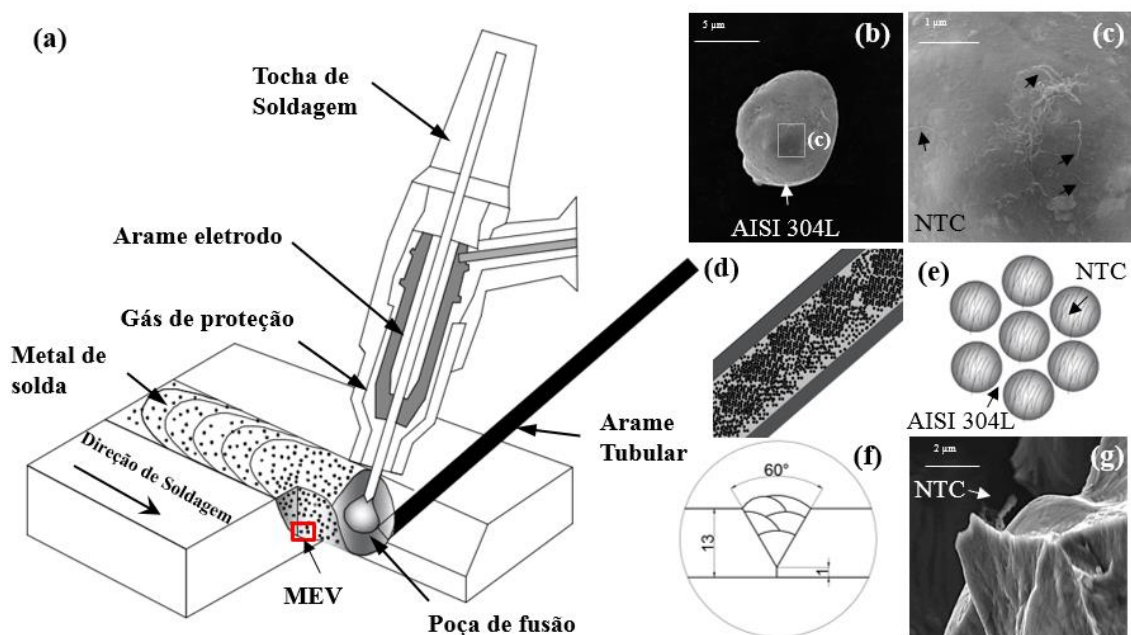


Figura 2-1 Ilustração esquemática da incorporação de NTC na poça de fusão de aço inoxidável. (a) Elementos principais do processo de soldagem, (b) (c) imagens de MEV dos NTC incorporados no metal de adição de aço inoxidável através do processo de síntese mecânica em 60 minutos de mistura e (d) arame tubular com fluxo interno de pó de aço inoxidável AISI 304L e NTC (e) desenho esquemático dos NTC distribuídos na superfície do pó, (f) junta de solda e (g) imagem de MEV dos NTC na fratura do metal de solda.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nanotubos de paredes de múltiplas foram obtidas de CTNano da Universidade Federal de Minas Gerais, fabricados por deposição química de vapor com um 95,7% de pureza. O pó do aço inoxidável AISI 304L com granulometria de 44 µm foi adquirido da companhia BRATS. A composição química e propriedades mecânicas do aço inox são mostradas na Tabela 2-1 e Tabela 2-2, respectivamente. Para avaliar o estado de agregação dos NTC na matriz metálica foi usado um equipamento de espectroscopia Raman Jobin Ivon, modelo T64000, conduzido com uma longitude de onda de 532 nm, três análises foram realizadas para validação dos resultados. Também, foram investigadas a estrutura cristalina da mistura, utilizando-se de um Difratorômetro de raios X Bruker, modelo 8 Advance com geometria de Bragg-Brentane, detector Lyns Eye, tubo de cobre, radiação de cobre ($K\alpha_1=1.540598 \text{ \AA}$) e filtro de Níquel $K\beta$, para identificar os picos característicos dos NTC e AI. Finalmente, para caracterizar o efeito da dispersão com diferentes tempos de mistura, bem como a incorporação dos NCT com a MM após a soldagem, foi empregado um microscópio eletrônico de varredura VEGA3 TESCAN com uma voltagem de aceleração do feixe de 20 KV.

Tabela 2-1 Composição química do material base e arame de adição

Tipo	Fe	C	Cr	Ni	Mn	Si
AISI 304L	64.9-74	≤ 0.03	18-20	8-12	≤ 2.00	≤ 1.00

Para obter os pós nanoestruturados, 5% em peso de NTCPM (para assegurar que a pesar das perdas no processo estes possam ser caracterizados) foram misturas com o pó do aço inoxidável austenítico 304L, junto com 40 ml de álcool isopropílico [16]–[18], [30], [31]. Posteriormente, a mistura foi submetida ao ultrassonicador (55 kHz, 120 W) por 30 minutos, para diminuir o carbono amorfo e desenrolar os nanotubos aglomerados (*clusters*) pelas forças de Van der Waals [6]. Após este processo, a mistura foi secada por 30 min a 350 °C, para garantir que toda a humidade seja evaporada e o pó seja adequadamente secado, como mostrado na Figura 2-2. Posteriormente, as amostras foram submetidas ao processo de síntese mecânica (SM), com uma relação de peso 30:1 das esferas para as partículas do pó de inox, e a uma velocidade de 200 rpm. Para evitar o sobreaquecimento da mistura, a cada 10 minutos de síntese havia intervalos de descanso do mesmo período. Amostras foram coletadas antes do início do processo de síntese e depois de 30, 60 e 90 minutos de mistura. A Figura 2-2 ilustra o processo para obter a mistura. Vale notar que todos os parâmetros acima mencionados foram adaptados de experimentos similares, variando os materiais devido à deficiência de estudos envolvendo a MM usada neste trabalho. Os resultados obtidos através de espectroscopia Raman e DRX confirmam a presença de NTC na matriz metálica de AISI 304L, o que foi adicionalmente corroborado com micrografias de MEV, marcadas assim por setas brancas.

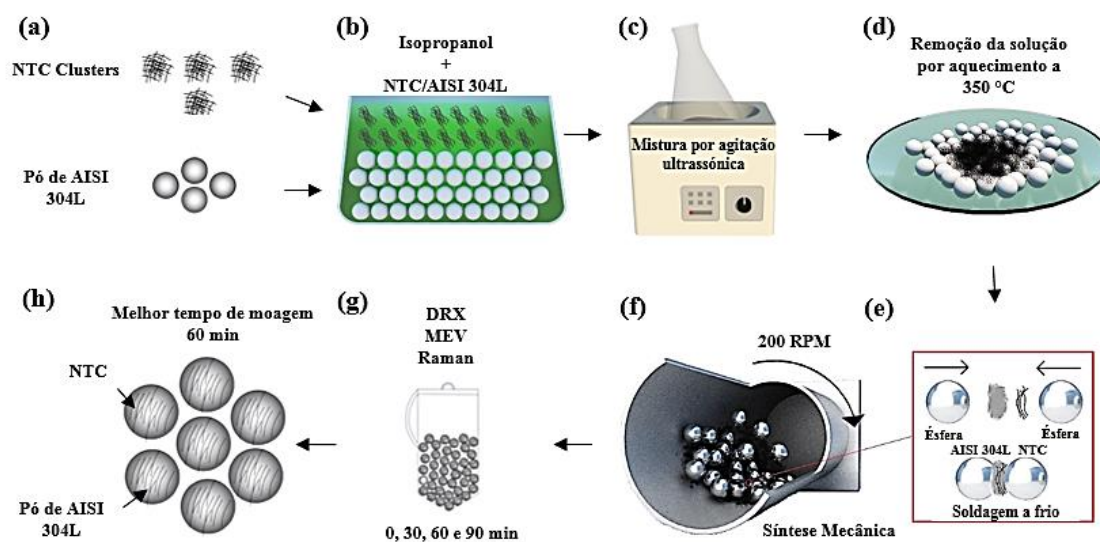


Figura 2-2 Esquema do processo de mistura de 5 wt.% NTC/AISI 304L. (a) Aglomerados de NTC e pó de aço inoxidável AISI 304L, (b) mistura com 40 ml de álcool isopropílico, (c) Secagem da solução por aquecimento, (d) Síntese mecânica a 200 rpm, (e) retiro de amostras e caracterização por DRX, espectroscopia Raman e MEV e (f) determinação do melhor estado de agregação.

Tabela 2-2 Propriedades mecânicas do material base e metal de adição

Tipo	Resistência à tração (MPa)	Modulo de elasticidade (MPa)	Elongação	Microdureza, Vickers (HV)
AISI 304L	564	210	58%	159

Para realizar a operação de soldagem P-GTAW, uma fonte Digital Plus A7 foi requerida. Os parâmetros de soldagem utilizados foram 200 A de corrente de pico, 150 A de corrente de base, 0,5 segundos de tempo de pico, 1 segundo de tempo de base, uma velocidade de soldagem de 15 cm/min e um ângulo de chanfro de 60°, como se observa na (f). A vareta tubular com fluxo interno foi mergulhada diretamente na poça de fusão evitando contato com as elevadas temperaturas geradas no arco elétrico, como foi estudado previamente [32]. Neste caso, foram usados três arames tubulares com fluxo interno contendo partículas de pó de aço inoxidável, pó nanoestruturado com NTC com 0 e 60 min de MA. Para analisar a influência do estado de agregação dos nanotubos no metal de solda, as amostras foram fraturadas e posteriormente analisadas via MEV. Para a avaliação da dureza foi utilizado um equipamento Mitutoyo com 10 N de carregamento.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.3.1 Difração de raios X

A Figura 2-3 exibe a análise de difração de raios X, que serve para comparar as amostras com diferentes períodos de misturas, além de mostrar os picos principais dos NTC e pó de aço inoxidável AISI 304L, tais como foram adquiridos. A difração característica principal dos NTC é dada pelo ângulo 25,4° [33], [34] correspondente à estrutura cristalina dos nanotubos de carbono C(002), os quais são relacionados à distância entre os planos da estrutura hexagonal anelar da folha do grafeno que forma os nanotubos. Além disso, apresentam-se as difrações características para o aço inoxidável AISI 304L [35] para a austenita $\gamma(111)$, $\gamma(200)$ e $\gamma(220)$, assim como ferrita $\alpha(110)$. Nota-se que a curva característica do NTC se suaviza à medida que o tempo de mistura se incrementa, chegando a desaparecer após o tempo de 90 minutos. Este fato pode ser ocasionado por diversos motivos, como o aumento do grau de amorfização dos nanotubos, ocasionados pelo processo de síntese que danifica sua estrutura, sendo que, quanto maior for o tempo de mistura, maior é a quantidade de danos ocasionados, assim como um incremento da dispersão dos NTC [15].

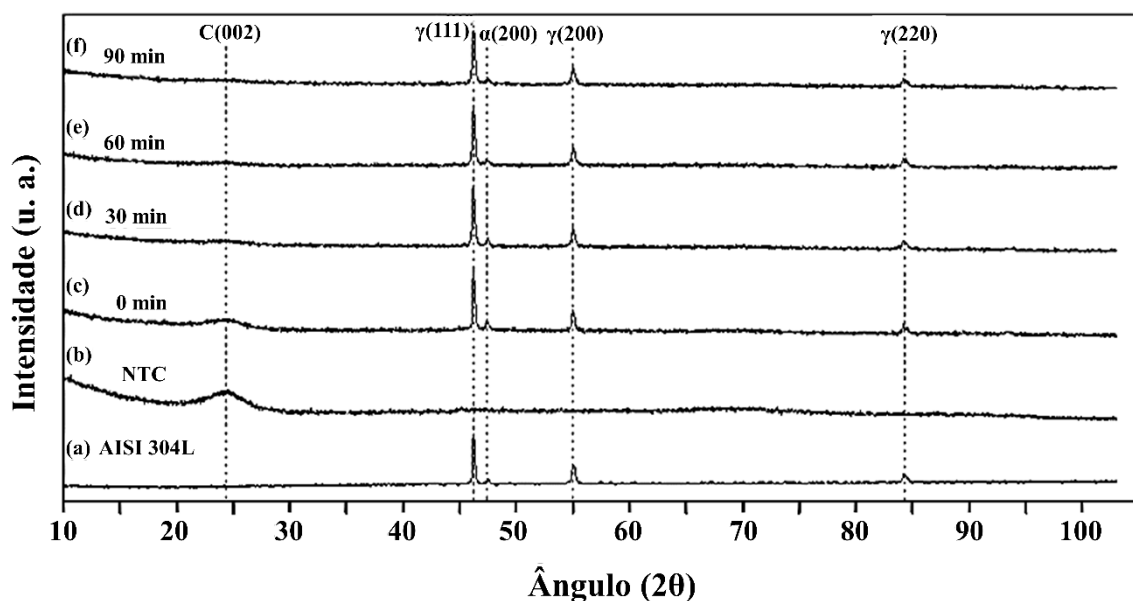


Figura 2-3 Difração de raios X (2θ Kα Cu) para (a) AISI 304L e (b) NTC, como recebidos. Mistura NTC/AISI 304L a (c) 0 min, (d) 30 min, (e) 60 min e (f) 90 min.

2.3.2 Espectroscopia Raman

Como se pode ver na Figura 2-4, os espectros das bandas D e G estão destacados em todas as amostras analisadas; isto confirma a presença de NTCPM [36], [37], tanto para os nanotubos prístinos como nos diferentes períodos de mistura. Essas bandas são evidências dos NTC na MM, onde a banda D representa a desordem da estrutura e densidade defeitos dos nanotubos [38], e a banda G, que indica a vibração tangencial sp^2 dos átomos de carbono, associados com sua grafitização e elevadas forças mecânicas [39]. A banda D varia da posição 1338 cm^{-1} para $1353,1\text{ cm}^{-1}$ e a banda G se movimenta de 1572 para $1594,3\text{ cm}^{-1}$, depois de 90 minutos de síntese mecânica. Esses resultados indicam um incremento da interação eletrônica entre os NTCPM e o AISI 304L, devido à maior tensão por deformação ocasionado pelo processo de SM [40]. Vale ressaltar que resultados similares também foram encontrados em outras pesquisas com diferentes matrizes metálicas, como alumínio [41] e magnésio [42]. Aliás, a banda D é ligeiramente maior do que a banda G, o qual indica um baixo nível de grafitização [43]. É também notório como para maiores períodos de SM, a posição da banda G desloca para a direita, o que significa que existe um incremento da interação eletrônica entre o aço AISI 304L e os NTC, provocada pela maior tensão causada pelo processo de SM [40].

Em adição, para determinar qual período de síntese mecânica proporciona menores danos de NTC, a relação de intensidades I_D/I_G foi calculada pela distribuição de análise Gaussiana. As análises de NTCPM sem processamento mostram uma razão de 1,10; depois do processo de moagem dos NTCPM com as partículas de AISI 304L, o

valor mudou para 1,11, e com SM a 30, 60 e 90 min, as razões foram de 1,10, 1,11 e 1,35, respectivamente. Esses resultados indicam que a amostra de 90 min teve 22% mais defeitos que o de 60 min, sugerindo que maiores períodos de SM tendem a causar maior danos nos NTCPM quando partículas micrométricas de inox são usadas como MM. Assim, não foram encontrados defeitos adicionais para os tempos de 30 e 60 min, o que poderia indicar um bom estado de agregação dos NTC na MM [6], [15], [43]. Os resultados Raman deste trabalho são mais profundamente discutidos por Reis et al. [44], o qual confirma que a amostra de 60 minutos teve o menor grau de carbono amorfo (GCA), mostrando a dupla transferência de carga que aconteceu entre as camadas mais externas dos NTCPM e a matriz metálica de aço inoxidável, com uma forte interação eletrônica.

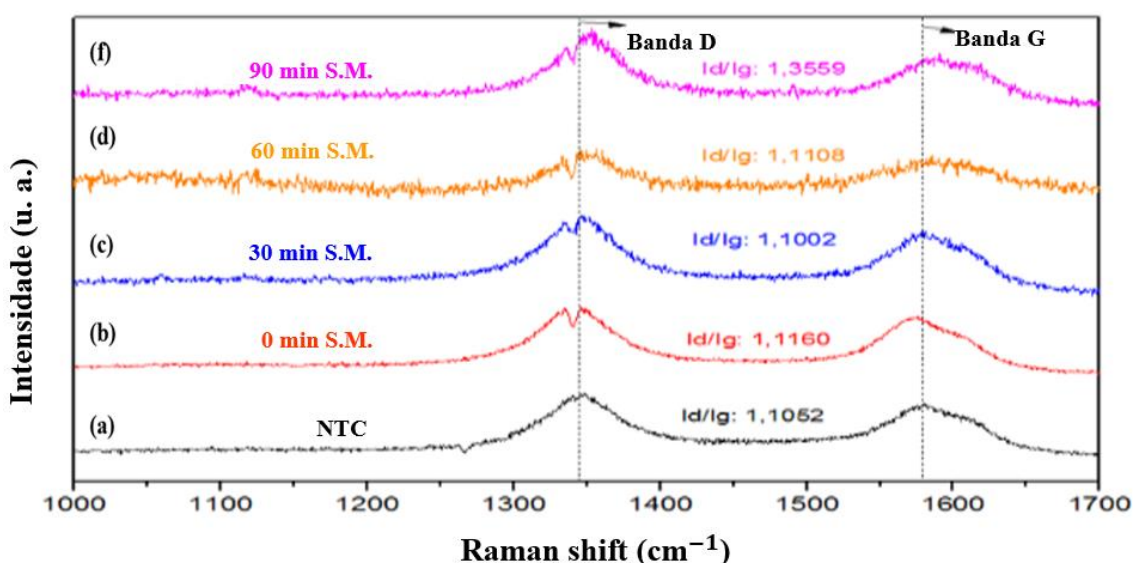


Figura 2-4 Análises de espectroscopia Raman indicando as bandas D e G e sua variação de posição com o tempo de mistura, mostrando ademais a relação de intensidades I_D/I_G para (a) nanotubos de carbono como recebidos, (b) 0 min, (c) 30 min de SM, (d) 60 min de SM e (e) 90 min de SM.

2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 2-5 (a) e (b) mostram o pó de aço inox 304L e os nanotubos, como recebidos. Depois da mistura, ultrassonicação e secagem, uma dispersão heterogênea é observada na Figura 2-5 (c), onde se encontram zonas com aglomeração de grupos de NTC e outras sem sua presença. Com 30 min de SM, as zonas com NTCPM dispersas ao longo da MM de AISI 304L são mais notáveis, indicando que o processo de mistura tem começado a fixar os NTCPM com a MM, como observado na Figura 2-6 (a); porém, em outras regiões nanotubos aglomerados ainda podem ser visualizados. Já na amostra seguinte, em 60 min de SM, como explicito na Figura 2-7, uma melhor dispersão e estado de agregação dos NTCPM com a MM pode ser observado; os nanotubos foram encontrados em diferentes lugares do pó, com uma agregação similar como visto na

Figura 2-6 (b). Finalmente, para 90 min de SM, é evidente como os NTC foram danificados devido ao repetido impacto das esferas [6], [14], [15], [45]. Na Figura 2-6 (c), observa-se que há nanotubos aglomerados, sem contato com a MM, problemas que não acontecem na amostra com 60 minutos de SM. Essas imagens permitem identificar *in situ* o estado de dispersão dos NTCPM comparando a resultados obtidos pela espectroscopia Raman e DRX. As principais dificuldades para incorporar NTC em matrizes metálicas são a dureza das MM e a baixa molhabilidade dos NTC, situação superada pelo processo de síntese mecânica, facilitando a ancoragem dos nanotubos no pó de aço inoxidável [11]. O próximo passo foi manufaturar uma vareta tubular com este fluxo interno nanoestruturado (304LSS-NTC) para a fundir via soldagem a arco elétrico. Isto é fundamental em relação à incorporação, uma vez que quase todos os processos usados para incorporar NTC são pressão a quente, fusão e sinterização por centelhamento, onde as altas temperaturas e o grande período de processamento poderiam contribuir para a degradação dos nanotubos, formando carbonetos nos contornos de grãos [11], [27]. A rápida solidificação do metal de solda poderia permitir a sobrevivência dos nanotubos em altas temperaturas. Os CNT tem uma elevada condutividade térmica, $2500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, e uma grande anisotropia da sua condutividade térmica entre seu comprimento e direção radial (quase 25 vezes) [46], [47]. Pode-se observar na Figura 2-9 que os NTC foram conservados durante o processo de soldagem, provavelmente por um curto tempo em temperaturas elevadas, o qual é ideal para fabricar revestimentos e juntas com melhores propriedades mecânicas e sem reduzir sua resistência à corrosão, devido ao incremento de nanotubos em vários tipos de materiais [8], [48].

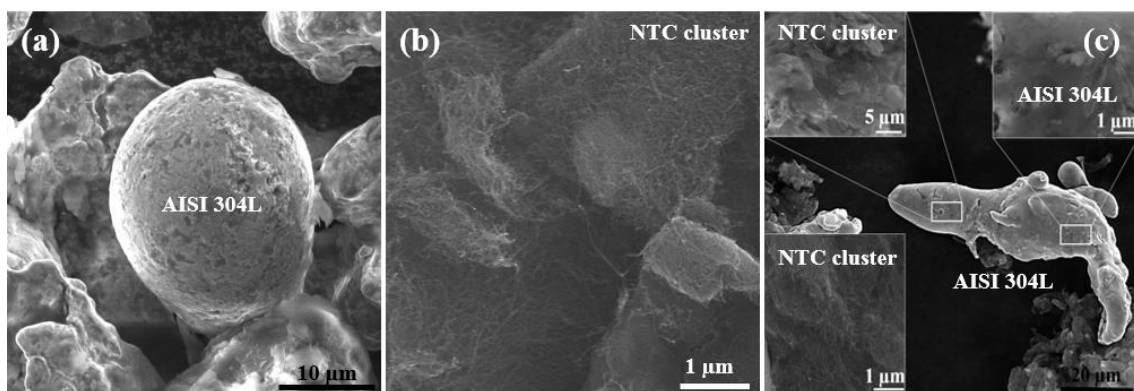


Figura 2-5 a) MM AISI 304L, b) aglomerações de NTC e c) 0 min de SM, mostrando como existem aglomerações de NTC em regiões aleatórias, apresentando diversas regiões sem presença de NTCPM.

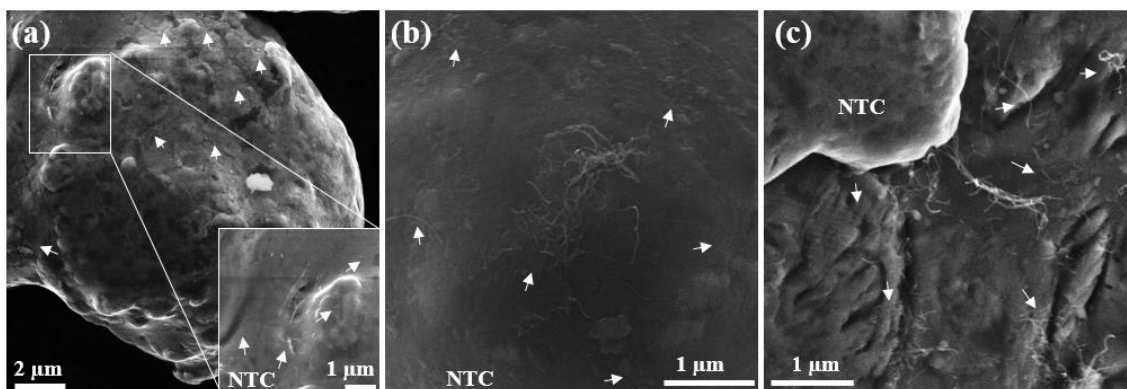


Figura 2-6 Síntese mecânica com (a) 30 min de SM, (e) 60 min de SM e (g) 90 min de SM.

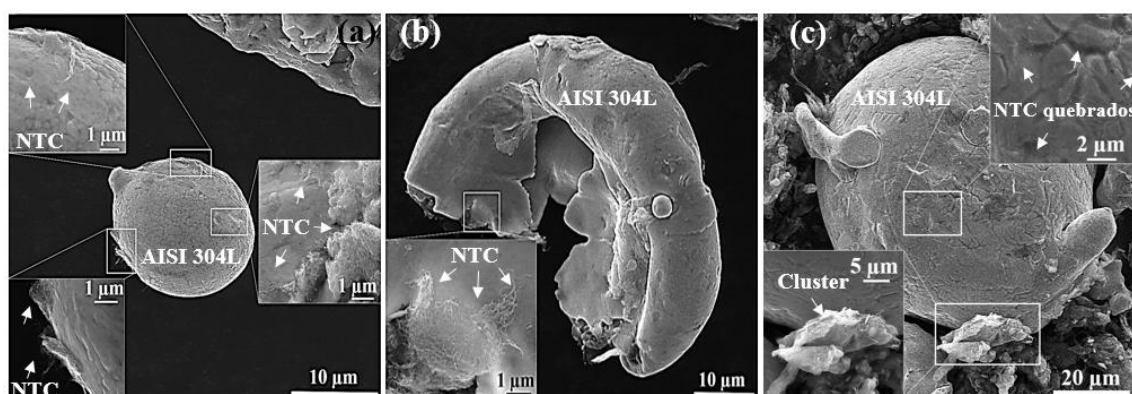


Figura 2-7 Síntese mecânica com (a) 30 min de SM com 20 µm mostrando diferentes regiões da imagem com uma dispersão e agregação homogênea dos NTC na matriz metálica (b) e (c).

A Figura 2-8 exibe as amostras soldadas usando como preenchimento o arame tubular nas três diferentes condições, isto é, o pó de AISI 304L e partículas de pó nanoestruturado 304LSS-NTC com 0 min e 60 min de SM. Não se apresentaram defeitos nem discontinuidades no centro do cordão. O CAIN foi exitosamente fabricado, mostrando um bom aspecto visual tanto em 0 min como em 60 min de SM. Na Figura 2-8 (a), a microestrutura típica do aço inoxidável austenítico 304L (austenita mais ferrita delta) foi observada. A adição de nanotubos gerou mudanças nesta microestrutura típica, onde a ferrita aparentemente decresceu e o contorno do grão é mais suscetível a aparecer. Para a vareta tubular preenchida com partículas de pó nanoestruturadas de 304LSS-NTC com 60 min de SM, a austenita é mais evidente e o efeito é similar a um tratamento de envelhecimento, encontrando possíveis fases de laves na microestrutura [49], [50]. Precipitados de partículas de fases de laves ajudam a fortalecer o material e isto poderia contribuir no incremento da dureza [51]. A precipitação de fases de laves intermetálicas ocorre durante exposição à fluência ou envelhecimento isotérmico a 600 °C, e seu efeito poderia ser mais profundamente estudado em testes futuros. Na Figura 2-9, a presença dos NTCPMs que foram incorporados por meio do processo de soldagem na MM são observados; embora, nota-se que existe uma grande quantidade de aglomerações de NTC

na região fraturada, podendo provocar uma diminuição de suas propriedades mecânicas. Similares resultados foram encontrados anteriormente [29], mas neste caso a distribuição dos NTC só foi atingida na superfície do metal de solda. Neste trabalho, em relação à zona fraturada, os resultados indicaram uma melhor distribuição dos nanotubos de carbono no metal de solda em um material com um elevado ponto de fusão. O processo P-GTAW geralmente usa eletrodos sólidos e somente o processo de soldagem por arco elétrico FCAW usa arame tubular com fluxo interno. Este último tem diferentes variáveis a serem controladas e, além disso, ainda não se tem relatos da incorporação de nanotubos via fluxo interno. Por outro lado, Fattahhi et al. [19] obteve a incorporação de NTC em uma junta soldada de alumínio com melhoras nas propriedades mecânicas [52]. Do mesmo modo, Sabetghadam-Isfahani et al. [21] incorporaram e caracterizaram NTC em ligas de magnésio AZ31, melhorando as propriedades mecânicas, todas elas pesquisas com materiais com um baixo ponto de fusão.

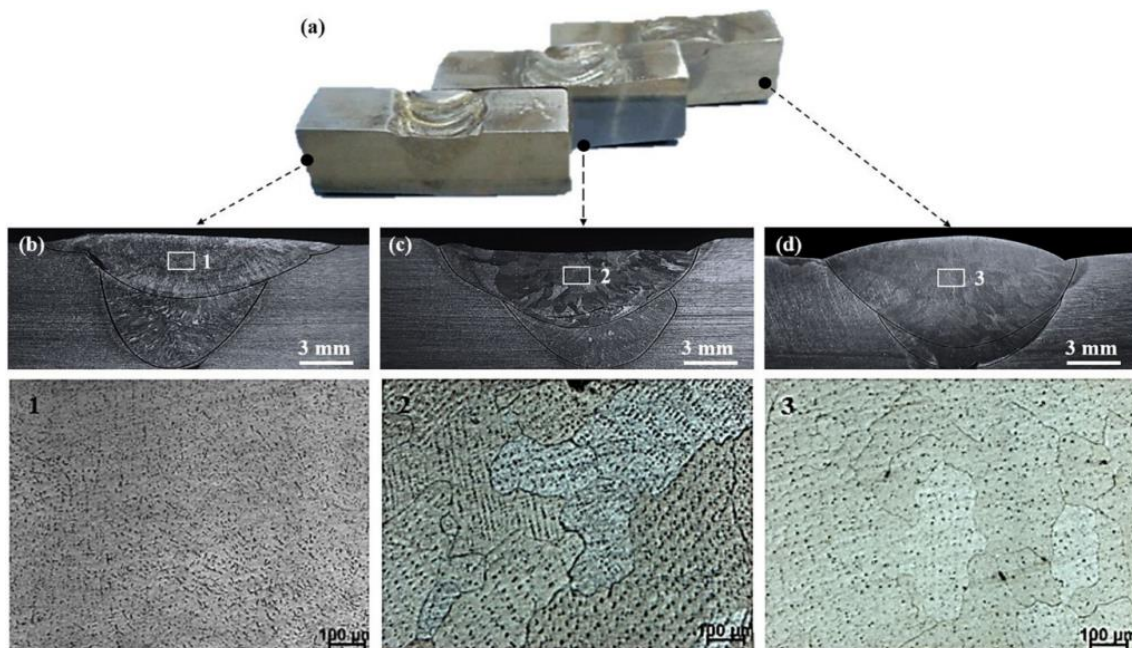


Figura 2-8 Seção transversal das amostras soldadas mostrando usando uma vareta tubular com fluxo interno de (a) partículas de pó de AI 304L, (b) partículas de pó nanoestruturado 304LSS-NTC com 0 min de SM, (c) 304LSS-NTC com 60 min de SM, 1) microestrutura do AI 304L, 2) 304LSS-NTC com 0 min de SM, e 3) 304LSS-NTC com 60 min de SM.

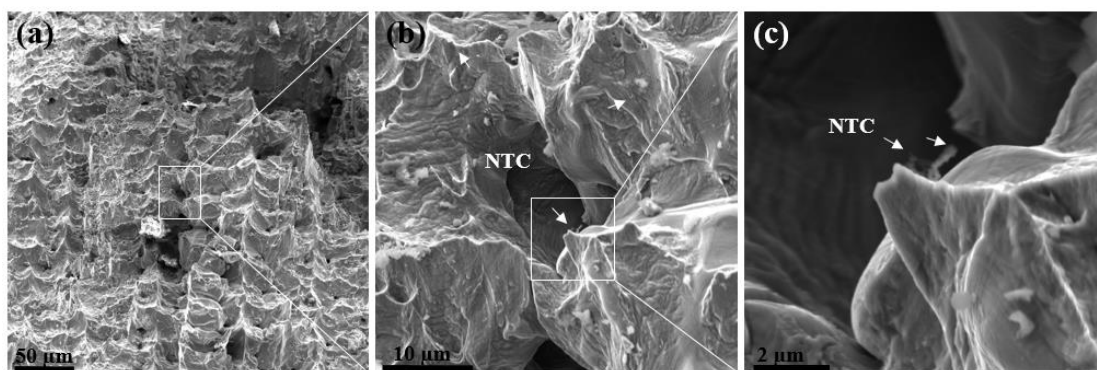


Figura 2-9 Superfície de fratura do nanocompósito, com diferentes ampliações, (a) 2000 µm, (b) 500 µm, (c) 100 µm e (d) 2 µm.

2.3.4 Microdureza

Os resultados da microdureza da seção transversal ao cordão de solda são observados na Figura 2-10. Se comparado ao arame preenchido somente com partículas de pó de aço inoxidável, o pó nanoestruturado com 5 % em peso de NTC com 0 min e 60 min de SM tiveram 5% e 30% de incremento na sua dureza da secção transversal, respectivamente. O metal de solda (MS) apresentou um incremento de 40% na sua dureza superficial com adição de nanotubos se comparado ao usado pó de AISI 304L, demonstrando a influência da SM na incorporação de NTC. A dureza superficial da amostra com 60 min de SM foi 27% maior que juntas de AWS 316L, estas consolidadas no mercado, como mostrado na Figura 2-11. Isto valida o processo como uma alternativa viável no lugar de algumas técnicas complexas com difícil aplicação industrial [28]. Ademais, os resultados obtidos estão em conformidade com outras pesquisas que usaram processos de soldagem a arco [19], [21], [29]. O incremento de dureza pode ser relacionado às características dos nanotubos de carbono para deter as deslocções dos planos e discordâncias, as quais tendem a incrementar a resistência à deformação plástica e melhorar sua ductilidade [53].

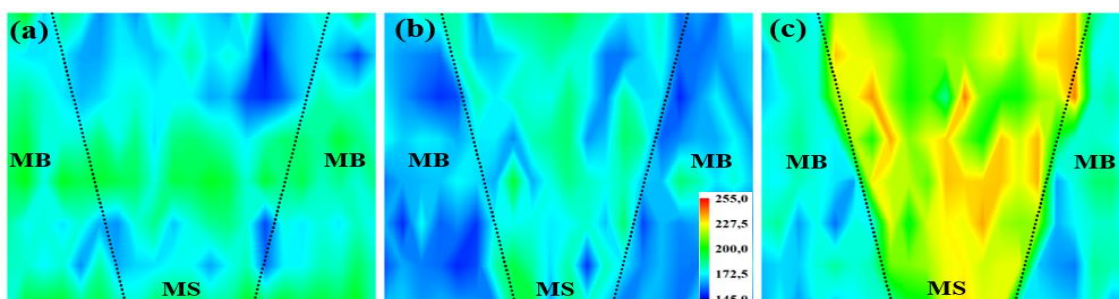


Figura 2-10 Mapeamento de microdureza lateral do metal de solda com (a) Pó de aço inoxidável AISI 304L, (b) pó de aço inoxidável AISI 304L nanoestruturado com 5 wt.% de NTC a 0 min de SM e (c) pó de aço inoxidável AISI 304L nanoestruturado com 5 wt.% de NTC a 60 min de SM.

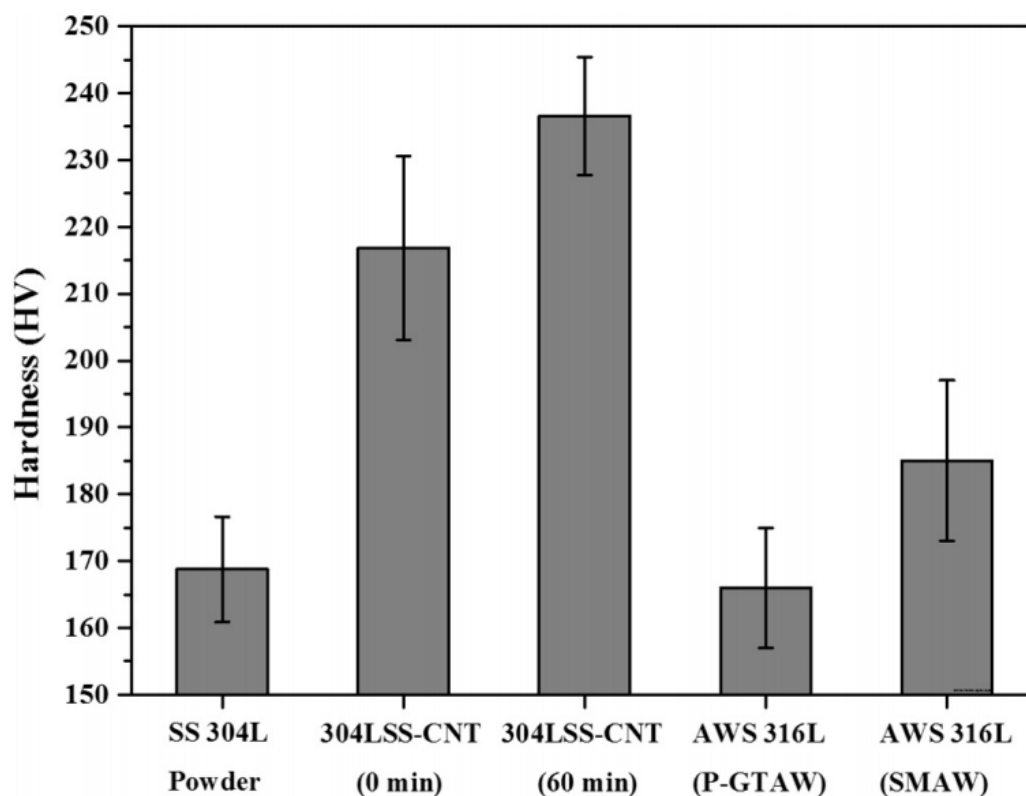


Figura 2-11 Microdureza superior para o metal de solda com pó de inox AISI 304L, pó nanoestruturado a 0 min, síntese mecânica a 60 min, AWS 316L comercial soldado com GTAW e AWS 316L comercial soldado com SMAW.

2.4 CONCLUSÕES

Os nanotubos de carbono foram misturados em aço inoxidável austenítico AISI 304L através de síntese mecânica. As caracterizações do pó nanoestruturado mostraram que um período de 60 min de moagem apresentou o melhor estado de agregação e dispersão dos NTCPM na matriz metálica, com redução dos defeitos cristalinos na sua estrutura.

O uso de síntese mecânica controlada permitiu uma soldagem a frio dos NTCPM, melhorando a dispersão e agregação com a matriz metálica. Este estudo encontrou o melhor tempo de síntese mecânica, com menor grau de carbono amorfo e forte interação eletrônica. Esta é uma grande novidade no campo de Nanocompósitos de Matriz Metálica usando metais de maior resistência. Assim, a metodologia para fabricar e incorporar um fluxo interno nanoestruturado usando soldagem a arco P-GTAW foi exitosamente desenvolvida.

A dureza da secção transversal melhorou 30% quando comparada ao arame convencional, e um aumento de 27% da dureza superior quando comparado as juntas de AWS 316L feitas por SMAW, comumente usadas em material industrial, qualificando o processo como simples e econômico para obter novos CONANs, os quais poderiam ser usados como revestimentos, juntas de solda ou componentes estruturais.

2.5 REFERÊNCIAS

- [1] Bakshi, S. R. *et al.*, “Carbon nanotube reinforced metal matrix composites - a review”, **Int. Mater. Rev.**, vol. 55, nº 1, p. 41–64, 2010, doi: 10.1179/095066009X12572530170543.
- [2] Iijima, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, **Nature**, vol. 353, p. 412–414, 1991.
- [3] Ajayan, P. M. e Tour, J. M., “Materials Science: Nanotube composites”, **Nature**, vol. 447, nº June, p. 1066, 2007, doi: 10.1038/4471066a.
- [4] Hong, S. e Myung, S., “NANOTUBE ELECTRONICS: A flexible approach to mobility”, **Nature**, vol. 2, nº April, p. 207–208, 2007.
- [5] Eatemadi, A. *et al.*, “Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications”, **Nanoscale Res. Lett.**, vol. 9, nº 1, p. 393, 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-393.
- [6] Chen, B. *et al.*, “An approach for homogeneous carbon nanotube dispersion in Al matrix composites”, **Mater. Des.**, vol. 72, p. 1–8, 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.02.003.
- [7] Chen, B. *et al.*, “Simultaneously enhancing strength and ductility of carbon nanotube/aluminum composites by improving bonding conditions”, **Scr. Mater.**, vol. 113, 2016, doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.11.011.
- [8] Bakshi, S. R. *et al.*, “Carbon nanotube reinforced metal matrix composites - a review”, **Int. Mater. Rev.**, vol. 55, nº 1, p. 41–64, 2010, doi: 10.1179/095066009X12572530170543.
- [9] Coleman, J. N. *et al.*, “Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites”, **Carbon N. Y.**, vol. 44, nº 9, p. 1624–1652, 2006, doi: 10.1016/j.carbon.2006.02.038.
- [10] Zhang, J. *et al.*, “Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives”, **Carbon N. Y.**, vol. 98, p. 708–732, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2015.11.060.
- [11] Massey, C. *et al.*, “Thermal and mechanical properties of mechanically alloyed 304LSS-CNT metal matrix composites”, 2017, doi: 10.1177/0021998316658535.
- [12] Eom, J. Y. *et al.*, “Electrochemical Insertion of Lithium into Multiwalled Carbon Nanotube/Silicon Composites Produced by Ballmilling”, **J. Electrochem. Soc.**, vol. 153, nº 9, p. A1678, 2006, doi: 10.1149/1.2213528.
- [13] Kim, K. T. *et al.*, “Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites”, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 430, nº 1–2, p.

- 27–33, 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.04.085.
- [14] Morsi, K. e Esawi, A., “Effect of mechanical alloying time and carbon nanotube (CNT) content on the evolution of aluminum (Al)-CNT composite powders”, **J. Mater. Sci.**, vol. 42, n° 13, p. 4954–4959, 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0699-y.
 - [15] Esawi, A. M. K. *et al.*, “Fabrication and properties of dispersed carbon nanotube-aluminum composites”, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 508, n° 1–2, p. 167–173, 2009, doi: 10.1016/j.msea.2009.01.002.
 - [16] Simões, S. *et al.*, “Effect of dispersion method in the production of Al-CNTs nanocomposites”, **Microsc. Microanal.**, vol. 22, n° S4, p. 52–53, 2016, doi: 10.1017/S1431927616000453.
 - [17] Simões, S. *et al.*, “Microstructural Characterization of Aluminum-Carbon Nanotube Nanocomposites Produced Using Different Dispersion Methods.”, **Microsc. Microanal.**, p. 1–8, 2016, doi: 10.1017/S143192761600057X.
 - [18] Simões, S. *et al.*, “Aluminum and Nickel Matrix Composites Reinforced by CNTs: Dispersion/Mixture by Ultrasonication”, **Metals (Basel)**, vol. 7, n° 7, p. 279, 2017, doi: 10.3390/met7070279.
 - [19] Fattahi, M. *et al.*, “A new technique for the strengthening of aluminum tungsten inert gas weld metals: Using carbon nanotube/aluminum composite as a filler metal”, **Micron**, vol. 54–55, p. 28–35, 2013, doi: 10.1016/j.micron.2013.07.004.
 - [20] Fattahi, M. *et al.*, “Improved microstructure and mechanical properties in gas tungsten arc welded aluminum joints by using graphene nanosheets/aluminum composite filler wires”, **Micron**, vol. 64, n° March, p. 20–27, 2014, doi: 10.1016/j.micron.2014.03.013.
 - [21] Sabetghadam-Isfahani, A. *et al.*, “Fabrication and properties of ZrO₂/AZ31 nanocomposite fillers of gas tungsten arc welding by accumulative roll bonding”, **Arch. Civ. Mech. Eng.**, vol. 16, n° 3, p. 397–402, 2016, doi: 10.1016/j.acme.2016.02.005.
 - [22] Sabetghadam-Isfahani, A. *et al.*, “Microstructure and mechanical properties of carbon nanotubes/AZ31 magnesium composite gas tungsten arc welding filler rods fabricated by powder metallurgy”, **Diam. Relat. Mater.**, vol. 69, n° September, p. 160–165, 2016, doi: 10.1016/j.diamond.2016.08.017.
 - [23] Ahmadi, E. *et al.*, “Microstructure and mechanical properties of Al/ZrC/TiC hybrid nanocomposite filler metals of tungsten inert gas welding fabricated by accumulative roll bonding”, **J. Manuf. Process.**, vol. 26, p. 173–177, 2017, doi:

10.1016/j.jmapro.2017.02.012.

- [24] David, S. A. *et al.*, “Effect of rapid solidification on stainless steel weld metal microstructures and its implications on the Schaeffler diagram”, 1987, doi: 10.2172/5957599.
- [25] Mulford, R. A. *et al.*, “Sensitization of austenitic stainless steels II . Commercial purity alloys”, **Corrosion**, vol. 39, p. 132–143, 1983, doi: 10.5006/1.3580828.
- [26] Armijo, J. S., “Intergranular Corrosion of Nonsensitized Austenitic Stainless Steels”, *Corrosion*, vol. 24, n° 1. p. 24–30, 1968. doi: 10.5006/0010-9312-24.1.24.
- [27] Cho, H. H. *et al.*, “Microstructures and high-temperature tensile properties of mechanically alloyed and spark plasma-sintered 304SS-CNT composites”, **J. Compos. Mater.**, 2018, doi: 10.1177/0021998317753887.
- [28] Patel, R. B. *et al.*, “Formation of stainless steel-carbon nanotube composites using a scalable chemical vapor infiltration process”, **J. Mater. Sci.**, vol. 48, n° 3, p. 1387–1395, 2013, doi: 10.1007/s10853-012-6885-1.
- [29] Loayza, C. R. L. *et al.*, “Incorporation of AWS 316L wire nanostructured with nickel-carbon nanotube by arc welding”, **J. Compos. Mater.**, vol. 52, n° 14, p. 1899–1906, 2018, doi: 10.1177/0021998317735880.
- [30] Simões, S. *et al.*, “Improved dispersion of carbon nanotubes in aluminum nanocomposites”, **Compos. Struct.**, vol. 108, n° 1, p. 992–1000, 2014, doi: 10.1016/j.compstruct.2013.10.043.
- [31] Simões, S. *et al.*, “INFLUENCE OF DISPERSION / MIXTURE TIME IN MECHANICAL PROPERTIES OF Al-CNT COMPOSITES”, vol. 126, p. 114–122, 2013.
- [32] Loayza, C. R. *et al.*, “Incorporation of AWS 316L wire nanostructured with nickel-carbon nanotube by arc welding”, **J. Compos. Mater.**, p. 002199831773588, 2017, doi: 10.1177/0021998317735880.
- [33] Chen, P. *et al.*, “Electronic Structure and Optical Limiting Behavior of Carbon Nanotubes”, 1999.
- [34] Bera, D. *et al.*, “A parametric study on the synthesis of carbon nanotubes through arc-discharge in water.”, **Nanotechnology**, vol. 17, n° 6, p. 1722–30, 2006, doi: 10.1088/0957-4484/17/6/030.
- [35] Jain, M. e Christman, T., “Processing of submicron grain 304 stainless steel”, **Mater. Res. Bull.**, vol. 11, p. 2677–2680, 1996.
- [36] Bokobza, L. e Zhang, J., “Raman spectroscopic characterization of multiwall

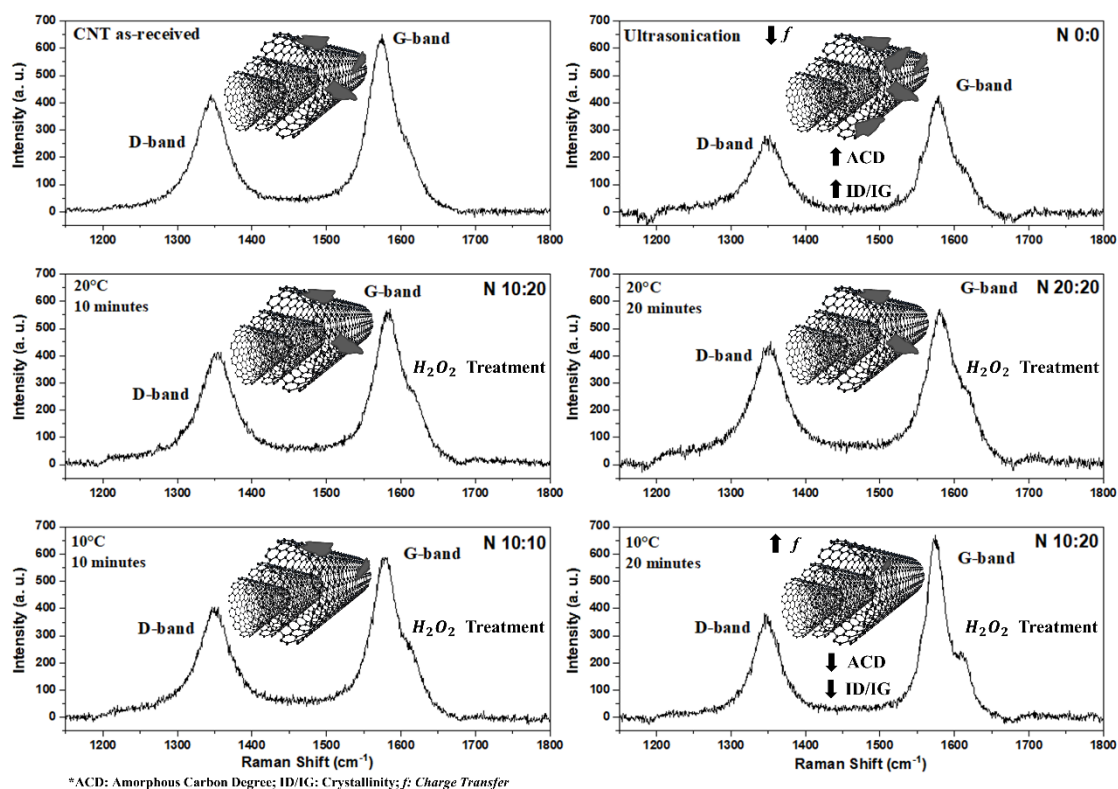
- carbon nanotubes and of composites”, *Express Polym. Lett.*, vol. 6, n° 7, p. 601–608, 2012, doi: 10.3144/expresspolymlett.2012.63.
- [37] Datsyuk, V. *et al.*, “Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes”, *Carbon N. Y.*, vol. 46, n° 6, p. 833–840, 2008, doi: 10.1016/j.carbon.2008.02.012.
- [38] C, F. N. *et al.*, “Fullerene Nanotubes: C1,000,000 and Beyond”, *Am. Sci. Online*, p. 1–11, 2005.
- [39] Dresselhaus, M. S. *et al.*, “Raman spectroscopy of carbon nanotubes”, *Phys. Rep.*, vol. 409, n° 2, p. 47–99, 2005, doi: 10.1016/j.physrep.2004.10.006.
- [40] Liao, J. Z. *et al.*, “Carbon Nanotube Evolution in Aluminum Matrix during Composite Fabrication Process”, *Mater. Sci. Forum*, vol. 690, p. 294–297, 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.690.294.
- [41] Zhu, X. *et al.*, “Fabrication of 2014 aluminum matrix composites reinforced with untreated and carboxyl-functionalized carbon nanotubes”, vol. 674, p. 145–152, 2016.
- [42] Han, G. Q. *et al.*, “The influence of CNTs on the microstructure and ductility of CNT/Mg composites”, *Mater. Lett.*, vol. 181, p. 300–304, 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2016.06.021.
- [43] Marcos Allan Leite dos Reis *et al.*, “One-Step Synthesis and Characterization of a Nanocomposite Based on Carbon Nanotubes/Aluminum and Its Reinforcement Effect on the Metal Matrix”, *J. Mater. Sci. Eng. B*, vol. 5, n° 8, p. 311–319, 2015, doi: 10.17265/2161-6221/2015.7-8.009.
- [44] Dos Reis, M. A. L. *et al.*, “Raman spectroscopy fingerprint of stainless steel-MWCNTs nanocomposite processed by ball-milling”, *AIP Adv.*, vol. 8, n° 1, 2018, doi: 10.1063/1.5018745.
- [45] Esawi, A. e Morsi, K., “Dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in aluminum powder”, vol. 38, p. 646–650, 2007, doi: 10.1016/j.compositesa.2006.04.006.
- [46] Deng, F. *et al.*, “Effects of anisotropy, aspect ratio, and nonstraightness of carbon nanotubes on thermal conductivity of carbon nanotube composites”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 2, p. 021914, 2007, doi: 10.1063/1.2430914.
- [47] Chen, J. *et al.*, “Strong anisotropy in thermoelectric properties of CNT/PANI composites”, *Carbon N. Y.*, vol. 114, p. 1–7, 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2016.11.074.
- [48] Karslioglu, R. e Akbulut, H., “Comparison microstructure and sliding wear properties of nickel-cobalt/CNT composite coatings by DC, PC and PRC current

- electrodeposition”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 353, p. 615–627, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.06.161.
- [49] Weiss, B. e Stickler, R., “Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel”, *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 3, n° 4, p. 851–866, 1972, doi: 10.1007/BF02647659.
- [50] Dimmler, G. *et al.*, “Quantification of the Laves phase in advanced 9-12% Cr steels using a standard SEM”, *Mater. Charact.*, vol. 51, n° 5, p. 341–352, 2003, doi: 10.1016/j.matchar.2004.02.003.
- [51] Korcakova, L. *et al.*, “Quantification of Laves phase particle size in 9CrW steel”, *Mater. Charact.*, vol. 47, n° 2, p. 111–117, 2001, doi: 10.1016/S1044-5803(01)00159-0.
- [52] Schnick, M. *et al.*, “Metal vapour causes a central minimum in arc temperature in gas–metal arc welding through increased radiative emission”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, n° 2, p. 022001, 2010, doi: 10.1088/0022-3727/43/2/022001.
- [53] So, K. P. *et al.*, “Ton-scale metal?carbon nanotube composite: The mechanism of strengthening while retaining tensile ductility”, *Extrem. Mech. Lett.*, vol. 8, p. 245–250, 2016, doi: 10.1016/j.eml.2016.04.002.

3 ARTIGO 2: PARTÍCULAS DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 304L LIGADAS COM NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS: EFEITO DO TRATAMENTO QUÍMICO USANDO H₂O₂.

Este artigo investigou o processo de oxidação seletiva de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) junto com partículas micrométricas de aço inoxidável (AI) AISI 304L. Para isso se usou peróxido de hidrogênio em temperaturas (10 e 20 °C) e tempos (10 e 20 min) de reação controlados. A amostra tratada a 10 °C por 20 minutos mostrou uma atenuação de 42% e 55% nas intensidades dos feixes de raios X nos picos de $\gamma(111)$ e $\alpha(110)$ das partículas metálicas, respectivamente. A deconvolução do espectro Raman revelou uma melhora de até 21% na cristalinidade ($I_D/I_G = 0,55$) das paredes dos nanotubos, logrando uma redução de 76% em seu grau de carbono amorfo, além de elevada dopagem com uma transferência de carga 0,0065 elétrons por átomo de carbono. Micrografias de MEV e MET mostraram a morfologia, dispersão, impurezas, defeitos e ligação das partículas junto os nanotubos de carbono. Tanto a temperatura como o tempo afetaram as condições cinéticas do tratamento químico de NTCPMs usando H₂O₂.

Palavras Chaves: Espectroscopia Raman; Nanopartículas; Peróxido de Hidrogênio; AISI 304L; NCMM; Compósito de NTCPM.



Resumo Gráfico

3.1 INTRODUÇÃO

Matrizes metálicas (MM) reforçadas com nanotubos de carbono (NTC) vem mostrando resultados promissores, especialmente em relação à melhora das propriedades mecânicas, físicas e elétricas [1]. Obter uma boa dispersão, alinhamento, forte ligação com a matriz metálica, pureza e cristalinidade são alguns dos objetivos para consolidar a produção de Compósitos de Aço Inoxidável com Nanotubos de Carbono (CAINs)- [2]. A maioria dos esforços em pesquisa estão concentrados em MM de alumínio, cobre e níquel devido a sua boa usinabilidade, o qual permite a produção de compósitos nanoestruturados usando metalurgia do pó, além de possuírem pontos de fusão menores que a maioria dos materiais, como por exemplo o aço, uma vez que os nanotubos de carbono tendem a degradar quando submetidos a altas temperaturas por períodos prolongados. Diversas técnicas têm sido usadas para superar esta limitação [3]–[5], mas a ligação dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) com a MM é uma deficiência a ser superada, dada a pouca molhabilidade que os nanotubos exibem. Outro impeditivo é o elevado custo de obtenção de NTCPMs puros, o que impulsiona o desenvolvimento de novos métodos combinando técnicas de purificação junto com intensa interação com a MM, sendo cruciais para o desenvolvimento de nanocompósitos mais fortes e baratos [6].

Há muitos métodos de purificação de NTCPM reportados na literatura [7], como filtração, cromatografia, centrifugação e tratamentos químicos. Este último usa ácidos fortes e alcalinos, como HCl [8] e NaOH [9], para oxidação seletiva de impurezas como carbono amorfo e resíduos da catálises. A sobre-exposição a esses reagentes danifica a estrutura dos NTCPM devido à carência do controle de seletividade da reação de oxidação e pH extremo, afetando sua cristalinidade e fazendo dos nanotubos inviáveis para diversas aplicações. Neste sentido, a oxidação seletiva usando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) aparece como uma abordagem alternativa como um reagente suave, danificando apenas a estrutura hexagonal cristalina dos NTCPM [10]–[12].

Safo et al. [13] investigou a oxidação e estabilidade dos NTCPM expostos em uma solução de 30% v/v de H_2O_2 à temperatura ambiente por oito semanas e a 80°C por 8 horas. A pesquisa observou que o processo de oxidação seletiva gerou grupos contendo oxigênio na superfície dos nanotubos, mas que também gerou alguns defeitos superficiais; os resultados de espectroscopia Raman mostraram que um curto período de oxidação pode melhorar o grau de grafitação, entanto que maiores períodos deterioram a estrutura dos NTCPM. Esse efeito também foi estudado usando H_2O_2 junto com radiação

ultravioleta, a qual ajuda a induzir fotólise no peróxido ao criar radicais oxidantes OH fortes [14], cujos defeitos atuam como sítios de reação iniciando com mais facilidade o processo de oxidação. O método também gerou um “efeito de cebola” (*onion effect*) onde as camadas defeituosas dos NTC foram retiradas pela ação do peróxido [15]. Borges et al. [16] empregou o H_2O_2 como tratamento químico (TQ) para estudar os efeitos da grafitação e dopagem em relação à mistura de NTCPM com partículas de pó de aço inoxidável AISI 304L, as quais foram usadas como fluxo em um vareta tubular usada na fabricação de revestimentos via soldagem a arco. A pesquisa provou que o TQ incrementou tanto a ligação quanto a dispersão dos nanotubos através da superfície da MM, mostrando os melhores resultados para fabricar o compósito nanoestruturado.

Por outro lado, a espectroscopia Raman é um método padrão para avaliar a interação molecular de nanoestruturas de carbono, constituindo umas das técnicas mais usadas para pesquisar os efeitos da oxidação seletiva em NTCPM. Esta técnica permite um estudo aprofundado dos aspectos estruturais dos NTCs como grafitação, pureza, funcionalização, interação com a MM, entre outros; através do estudo da Largura a Média Altura (LAMA), assim como da intensidade e posição dos principais picos do espectro. O uso de software permitiu fitar a banda D e G, e seus sobretons -*overtone*s- (D' , G' , 2D), investigando portanto o efeito de diversos tratamentos dados aos NTC [5], [17]. Deste modo, este trabalho mostra que o controle dos parâmetros cinéticos do tratamento químico usando peróxido de hidrogênio, influencia fenômenos como a dopagem eletrônica, pureza, cristalinidade, e interações entre os NTCPM e as partículas de pó da MM de AISI 304L, a qual tem a melhor relação custo-benefício entre os aços inoxidáveis. As investigações permitiram, portanto, estabelecer o melhor parâmetro, entre os estudados, em função da temperatura e tempo de duração da oxidação seletiva com H_2O_2 .

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Materiais

Neste experimento, NTCPMs com uma pureza de 95,7%, diâmetro exterior de 10-30 nm, longitude dos tubos de 5-30 μm , e área superficial específica de 100 m^2/g foram usados. Utilizou-se como MM partículas de aço inoxidável austenítico AISI 304L com tamanho de 44 μm . Álcool isopropílico puro e peróxido de hidrogênio - H_2O_2 - (30% v/v) foram o surfactante e o agente oxidante, respetivamente.

3.2.2 Métodos

Uma pesquisa prévia demonstrou o efeito do tratamento químico com peróxido de hidrogênio sobre o pó nanoestruturado (304L-NTC) à temperatura ambiente por 20 minutos [16], embora o efeito das variações da temperatura e tempo sejam desconhecidos até agora. O escopo deste trabalho foi controlar as condições cinéticas para tratar o pó nanoestruturado. Duas temperaturas foram testadas (10 e 20 °C) com dois tempos cada uma (10 e 20 min). A menor temperatura permitiu um melhor controle da reação, enquanto a maior apresenta-se próxima das condições ambientais habituais de trabalho. As amostras foram designadas como NX:Y, onde N se refere aos nanotubos, X sinala a temperatura (°C) e Y marca o tempo (minutos), nomeadas como N10:10, N10:20, N20:10, e N20:20. Estas foram preparadas individualmente em uma ordem aleatória para minimizar possíveis erros operacionais, evitando que perspectivas pessoais interferissem na interpretação dos resultados.

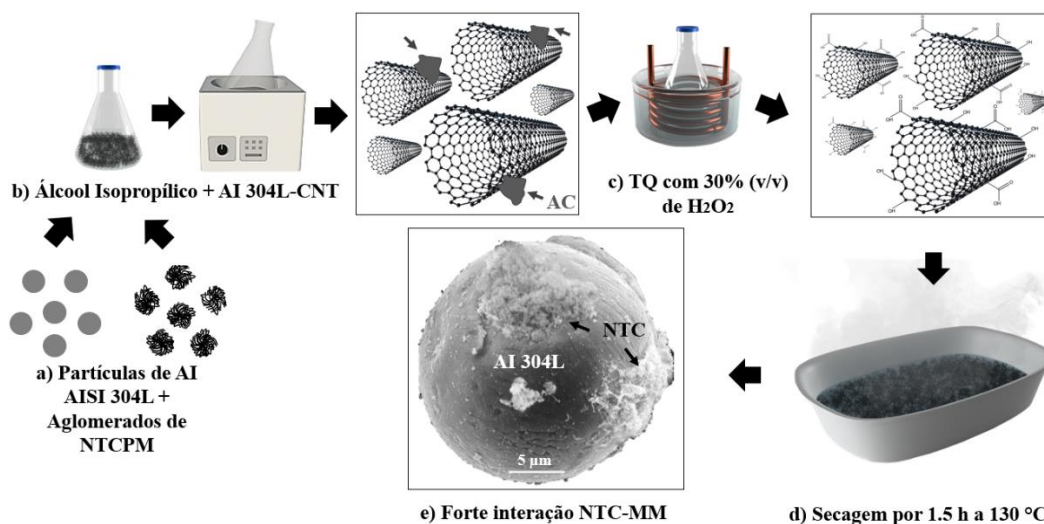


Figura 3-1 Ilustração esquemática do procedimento experimental. (a) Mistura de partículas de AI AISI 304L com aglomerados de NTCPM, (b) Ultrassonicação da mistura por 15 min em álcool isopropílico, (c) Tratamento químico com H_2O_2 variando temperatura e tempo, (d) Secagem por 1,5 horas a 130 °C para finalizar a reação do H_2O_2 , e (e) micrografias de MEV mostrando uma partícula de AI AISI 304L com NTC ligados na sua superfície.

A Figura 3-1 apresenta o esquema de todo o procedimento experimental e a Figura 3-2 revela os passos de sínteses e caracterização aplicados. Pesquisas anteriores demonstraram que 5 % em peso de NTC se dispersam eficientemente neste tipo partículas de AISI 304L (LOAYZA et al. 2019; BORGES et al. 2020). NTCPMs aglomerados foram misturados com partículas de AISI 304L em álcool isopropílico e ultrassonificados por 15 min [19]. A N0:0 foi extraída para ser secada, servindo como base de referência para verificar o efeito do tratamento com H_2O_2 . Depois da ultrassonicação, as quatro amostras foram tratadas com H_2O_2 empregando a variação dos parâmetros indicada anteriormente. A mistura do líquido foi depositada em um recipiente refratário com uma temperatura de

130 °C por 1,5 horas para parar a reação, após receber o tratamento específico variando tempo e temperatura.

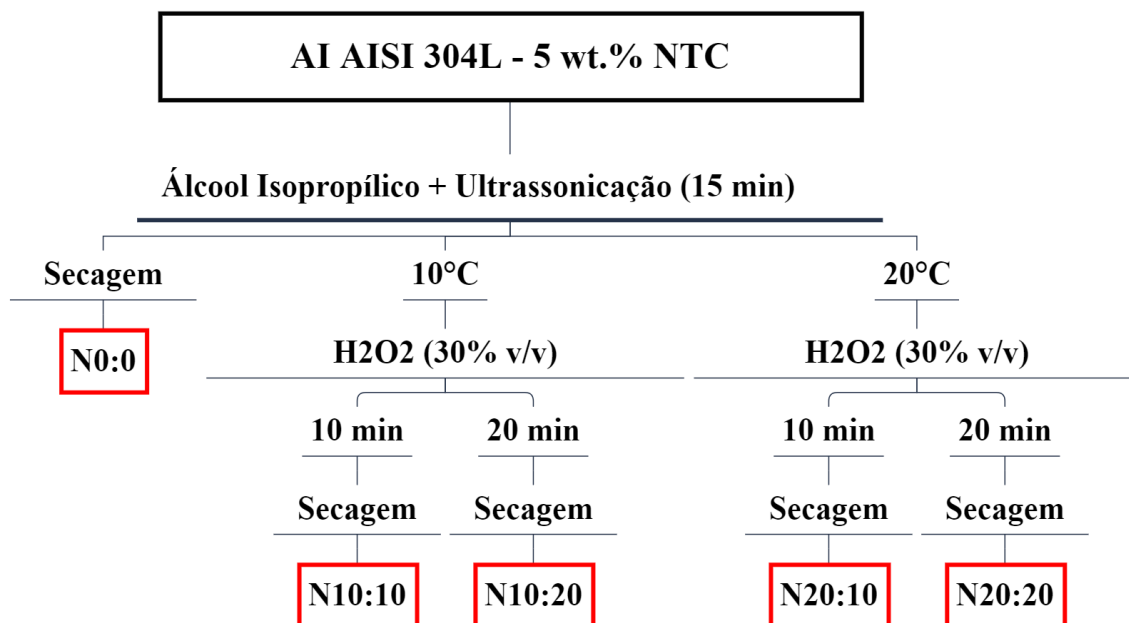


Figura 3-2 Processo esquemático, mostrando os procedimentos para as diferentes amostras e sua nomenclatura.

As análises de difração de raios X (DRX) foram efetuadas em um difratômetro de raios X Brand Bruker, modelo D8 Advance, geometria Bragg-Brentano, detector LynxEye, e radiação de Cu. As condições foram 40kV, 40 mA, uma fenda divergente de 0,6 mm, fenda Soller de 2,5°, entre os ângulos de 5° até 75°, com passo angular de 0,2 s (tempo total de 714,4 s). O software High Score Plus identificou as fases dos materiais. As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectroscópio Brand Jovin Ivon, modelo T64000, a 100 mW, feixe laser com longitude de onda de 514 nm, tempo de acumulação de 100 s, com quatro repetições. O software Peak Fit serviu para tratar os dados da espectroscopia Raman. A morfologia e ligação dos NTCs com as partículas da MM foi caracterizada através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Veja3 Tescan operando a 20 kV. O efeito sobre a estrutura cristalina dos nanotubos foi estudada usando um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL 2100F operando a 200 kV sob contraste de difração e modos de contraste de fase. Este último permitiu atingir um alto desempenho de resolução (HRMET) nestas amostras.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.3.1 Resultados de DRX

A Figura 3-3 mostra as estruturas austenítica (JCPDS 33-0397), $\gamma(111)$, $\gamma(200)$, $\gamma(200)$ e ferrítica (ICSD-00-003-1044), $\alpha(111)$, representando o padrão típico do AISI

304L. Isto implica que as partículas de aço inoxidável têm diferentes planos de crescimento. Vale à pena notar que a assinatura foi comum para todas as amostras, o que sugere que os tratamentos não produziram uma mudança de fase nas partículas de matriz metálica. Os NTCs atenuaram a intensidade dos picos característicos da MM em todos os casos, o que está relacionado a sua elevada capacidade de absorção de raios X [20]–[23]; todavia, esta diminuição foi mais significativa nos tratados quimicamente a baixas temperaturas, com uma redução de 42% na intensidade do pico $\gamma(111)$ em ambos tempos com relação as partículas puras da matriz metálica. Com 20 °C, isto foi ainda mais notório para 10 minutos (46%) para a maioria dos picos austeníticos, mas o efeito se enfraqueceu com o tempo (20 minutos), o que sugere uma menor ligação dos nanotubos com a MM. As baixas temperaturas influenciaram mais significativamente o pico $\alpha(110)$, em torno de 55% para 20 minutos. A posição dos centros dos planos característicos se deslocou levemente para a esquerda com a adição de nanotubos, sendo um pouco mais notório na N10:20. Todos esses resultados indicaram que os parâmetros investigados influenciaram fortemente na interação entre as partículas e nanopartículas, onde as baixas temperaturas não tiveram uma variação significativa com o tempo, contrário ao ocorrido a 20 °C, em relação à amostra ultrassonicada. O resumo das principais características das curvas é fornecido no material suplementar S 9-1.

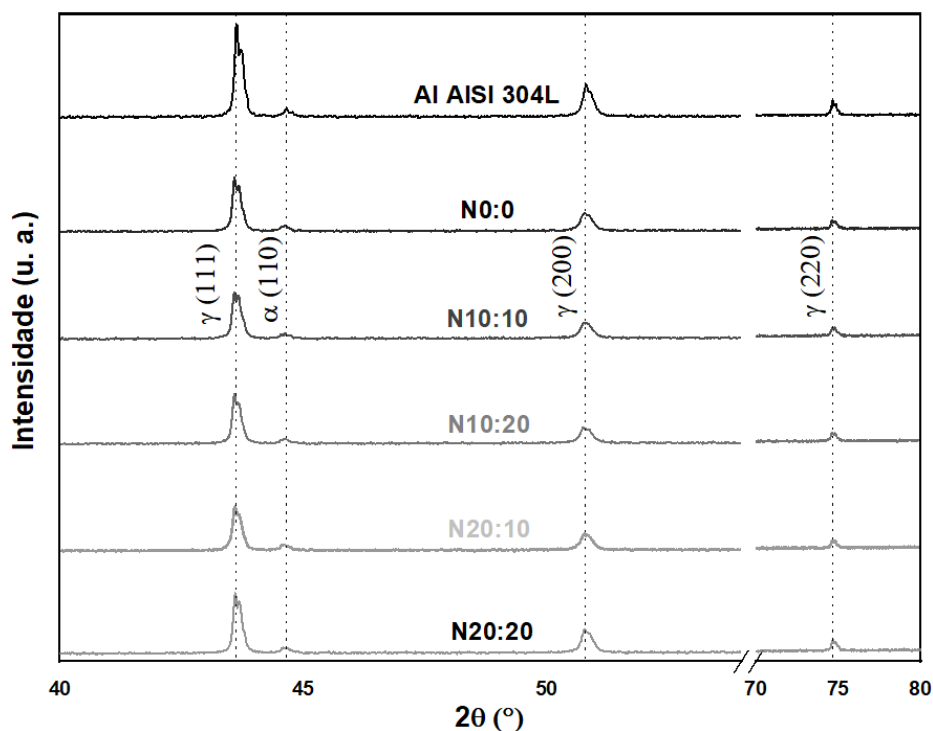


Figura 3-3 Os resultados de raios X em vários tempos e temperaturas de tratamento. Este identifica a assinatura típica do aço inoxidável AISI 304L, e as assinaturas das diversas amostras como claramente se identificam.

3.3.2 Análises de Espectroscopia Raman

Os espectros Raman deconvoluídos das amostras são apresentados no material suplementar (S 9-2 e S 9-3). A região entre 1100 e 2000 cm^{-1} provê informações das bandas D e G, as quais avaliam o desordem estrutural dada pela presença de carbono inativo -como carbono híbrido sp^3 ou outras impurezas derivadas da fabricação-, e a grafitização dos NTCPMs, respetivamente [24]. Os espectros das bandas D e G foram deconvoluídos em nove principais sub bandas Lorentzianas, nomeadas como S, D_l , D_r , D_{Middle} , Breit-Wigner-Fano Like (BWF_{like}), G_{inner} , G_{outer} e D' . N0:0 e N20:20 tiveram a presença de uma sub banda Satélite “S”. Na região 2550-2850 cm^{-1} a banda 2D, relacionada apenas à dopagem, foi deconvoluída em dois picos característicos 2D-esquerda (2D_l) e 2D-direita (2D_r). Tabela 3-1 detalha a posição do centro de cada sub banda encontrada.

Tabela 3-1 Resumo das posições dos picos Raman obtidos da deconvolução Lorentziana das bandas D, G e 2D.

Amostra	S	D_l	D_r	D_{Middle}	BWF_{like}	G_{inner}	G_{outer}	D'	2D_l	2D_r
NTC		1334	1350	1501	1562	1576	1593	1613	2670	2700
N0:0	1268	-	1350	1479	1555	1574	1589	1614	2682	2710
N10:10	-	-	1350	1475	1556	1573	1585	1613	2680	2710
N10:20	-	-	1348	1472	1557	1572	1583	1612	2676	2700
N20:10	-	-	1353	1488	1561	1579	1594	1619	2687	2717
N20:20	1260	-	1351	1475	1558	1578	1594	1618	2684	2715

Nos NTCPMs como recebidos, encontrou-se uma divisão da banda D em duas sub bandas denominadas D-esquerda (D_l) e D-direita (D_r). A posição do centro do pico D_l (1334 cm^{-1}) é relacionado ao carbono sp^3 achado no grafeno [25]; este pode ter aparecido pelos NTCs aglomerados, junto com defeitos estruturais e impurezas. Este comportamento é reforçado pela análise da sub banda BWF_{Like} , a qual é significativamente maior nos dados deconvoluídos desta amostra. Portanto, esta característica pode resultar da superposição entre BWF_{Like} e outros modos vibracionais de carbono híbrido sp^3 encontrados nas paredes mais externas dos NTC, como defeitos derivados do processo de fabricação. A sub banda BWF_{Like} aparece como uma consequência da transferência de carga de elétrons das paredes mais externas que geraram dopagem negativa (*n-doping*), devido às deformações presentes nos nanotubos como recebidos [5]. Os baixos níveis de Fermi das paredes mais externas produziram uma remoção dos elétrons, os quais são transferidos às paredes mais internas e impurezas presentes. A intensidade do BWF_{Like} dos nanotubos como recebidos foi 247% maior do que a mostra N0:0, indicando uma redução da transferência de elétrons para as impurezas

devido à desaglomeração. Esta intensidade aumentou depois do tratamento químico, independentemente do tempo e temperatura.

A N0:0 só teve um pico D_r , significando que a ultrassonicação fez uma aparente funcionalização devido à formação de estruturas policíclicas (picos satélite S) e removeu as sub bandas D_i . Além do mais, o processo exfolia as camadas defeituosas mais externas dos nanotubos. A redução do pico BWF_{Like} confirma o mesmo efeito. O pico Satélite S aparece depois da ultrassonicação, o que indica que a funcionalização já está presente como um produto da exfoliação das paredes mais externas, reconfigurando o carbono sp^2 em sp^3 , efeito similar ao encontrado por Dos Reis et al. [5]. O processo de ultrassonicação foi usado em várias pesquisas, provando-se eficaz na diminuição das aglomerações; entretanto, identificou-se o surgimento de danos nas paredes mais externas, o que está diretamente ligado ao incremento da intensidade da banda D (LU et al., 1996; YANG et al., 2006; ISMAIL et al., 2008). Rebelo et al. [29] também demonstrou, por XPS, que ao aplicar o oxidante HNO_3 , a funcionalização pode gerar picos S na banda D, localizados perto do pico S na N0:0, isto se deve ao fato deste oxidante ser um ácido forte com elevada reatividade, o que favorece a funcionalização via defeitos.

A razão ID/IG é o método mais comum de avaliação do nível de cristalinidade dos NTCs entre várias amostras pelo seu fácil entendimento e mensuração [30]. Uma vez que a sub banda G_o corresponde ao grau de grafitização (cristalinidade) das paredes mais externas dos NTC [5] e G_i indica a cristalinidade das paredes mais internas. A razão ID/IG_o expressa o nível de cristalinidade das paredes mais externas, e a razão ID/IG_i aborda as paredes mais internas. Por outro lado, a razão IG_i/IG_o expressa a similaridade na cristalinidade das paredes externas em relação às internas. A sub banda D' é um sobretom da desordem induzida referido à banda D, onde a razão ID'/IG_{inner} e ID'/IG_{outer} se calculam para corroborar seu comportamento. A relação entre a área da sub banda D_{middle} (relacionada ao carbono amorfo) e as áreas das sub bandas G_i e G_o servem para quantificar o grau de carbono amorfo das amostras (GCA). Essas relações são indicadas na Figura 3-4.

Como um escopo deste trabalho foi purificar os NTCs sem afetar sua estrutura e propriedades, a temperatura de reação foi devidamente controlada em curtos intervalos de tempo. Neste sentido, nas amostras TQ ainda é possível observar defeitos nos NTCs, baseados na LAMA da banda D. Uma maior LAMA implica um maior o número de

modos de vibração (intervalo de número de onda) relacionados à excitação dos defeitos pelo laser na espectroscopia Raman, o qual implica uma maior variabilidade de defeitos na estrutura. Em N0:0, a sub banda D₁ não apareceu no espectro Raman, como resultado da ultrassonicação, o qual pode separar os nanotubos de carbono dos carbonos amorfos. Materiais amorfos são mais suscetíveis a oxidar e ser parcialmente eliminados no processo de secagem depois do tratamento, o qual implicou que D₁ não tenha sido encontrada em nenhum outro experimento realizado, assim com o declínio da intensidade da sub banda BWF_{Like}. A ultrassonicação, no entanto, pode abrir os aglomerados de nanotubos de carbono, o que foi responsável por danificar suas paredes mais externas, gerando defeitos e funcionalização [26]. Danificação e funcionalização das paredes mais externas foram ressaltadas pelo incremento da amplitude da banda D e pela presença do pico satélite S, respetivamente, se comparado às análises do material como recebido. Outra evidência deste fenômeno foi o alto aumento na LAMA de D em N0:0, como notado em S 9-4. Isto significa que tanto o volume como a variabilidade de grupos funcionais foram maiores.

O tratamento químico com H₂O₂ mitigou o efeito da ultrassonicação sobre a variabilidade de defeitos, decrescendo em 27% a LAMA da banda D da N10:20 quando comparado com a N0:0. Além disso, o pico S não foi achado nas amostras N10:10, N10:20, e N20:10, aparecendo só no experimento mais agressivo testado (N20:20), possivelmente devido à funcionalização de defeitos usualmente causados pelo uso de oxidantes nos nanotubos [28]. Outras pesquisas usando peróxido de hidrogênio apresentaram resultados significativamente mais agressivos que o testado no presente trabalho [10], [12], [13], [31]–[33], sendo que na maioria destes os nanotubos foram funcionalizados. A quantificação dos defeitos, devido aos tratamentos, usou o Grau de Carbono Amorfo (GCA) [5], descrito pela equação 1, onde AD_m, AG_i, e AG_o são as áreas integrais de D_m, G_i, e G_o, respetivamente. Os resultados para cada amostra são apresentados na Figura 3-4.

$$GCA = 100\% \left[\frac{\sum AD_m}{\sum (AG_i + AG_o)} \right] \quad \text{Equação 1}$$

O processo de ultrassonicação incrementou tanto a razão I_D/I_G como o GCA, em relação ao nanomaterial como recebido devido à desaglomeração dos grupos de nanotubos, o qual apresentou impurezas, e à degradação das paredes danificadas

decorrentes do processo de fabricação. Depois do tratamento com H_2O_2 a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 10 min, a GCA reduziu e a razão I_D/I_G incrementou; este último está associado à exfoliação das paredes danificadas gerado pela capacidade do H_2O_2 em atacar sítios de defeitos pontuais [15]. A amostra N10:20 teve a melhor performance com a menor razão de I_D/I_G (0,55) e de GCA (4,8%), quando comparado com os demais parâmetros, sendo 21% e 76% menor que o N0:0, indicando um maior grau de grafitização e efeito de purificação pela ação do reagente por 20 minutos a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Isto poderia implicar que o peróxido de hidrogênio e os NTCPM tiveram um maior controle da reação nesta temperatura. Entretanto, com a temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, houve uma redução no GCA de 42% e 28% para 10 min e 20 min, respectivamente; reduzindo levemente sua cristalinidade, quando comparado com N0:0.

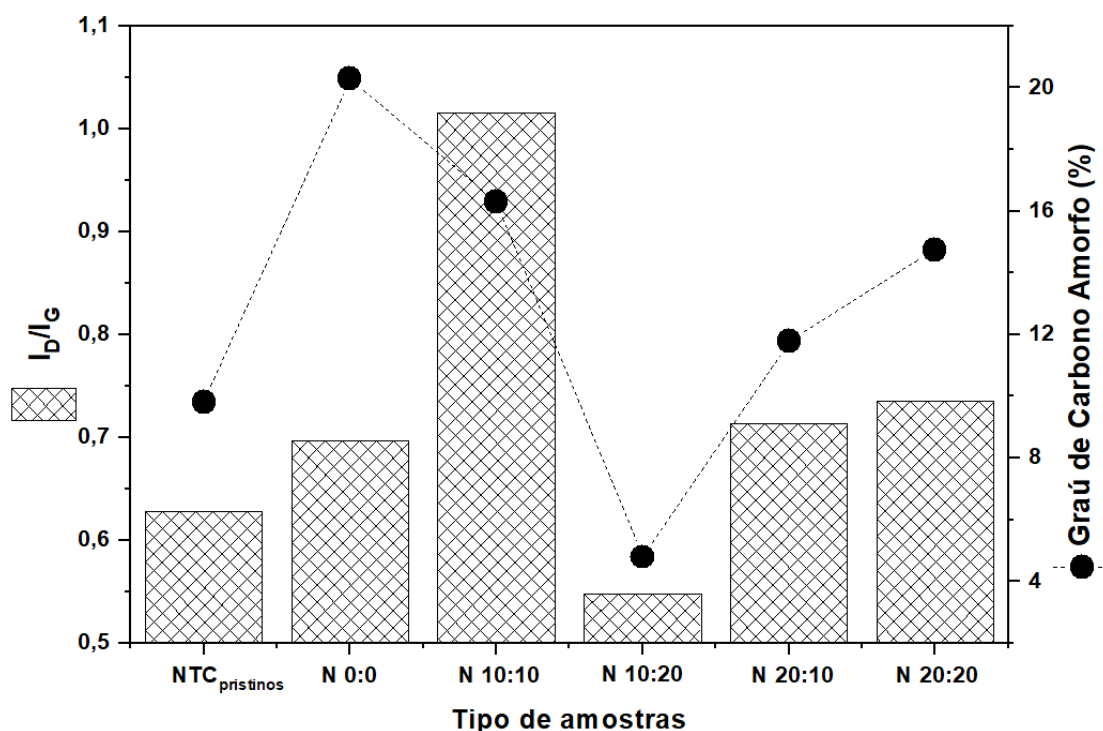


Figura 3-4 Razão ID/IG e Grau de Carbono Amorfo (GCA) obtido para as diferentes amostras.

Considerando que todos os tratamentos atuaram mais intensamente nas paredes mais externas e mais internas dos NTCPM, a comparação entre estes pode ser feita pelo uso de I_{Dx}/I_{Gx} (Figura 3-5). Também é conveniente comparar a cristalinidade das paredes mais internas contra as paredes mais externas dos NTCPMs usando a razão I_{Go}/I_{Gi} (Figura 3-6a). Para N0:0, a razão I_D/I_{Go} indica que houve muitas estruturas de carbono ligadas com as paredes mais externas, o qual favoreceu a formação de aglomerados de NTCs por ligação molecular, como as forças de Van der Waals e pontes de hidrogênio. A

ultrassonicação usando álcool isopropílico (N0:0) não foi suficiente para purificar os NTCPMs dado seu elevado GCA.

NTCs atacados com H_2O_2 a 10 °C por 10 min (N10:10) decresceram 24% e 12% a razão I_D/I_{G0} e a I_D/I_{Gi} , respectivamente. Enquanto I_D/I_{Gi} cresceu 35%, implicando um aumento no grau de grafitização (diminuição de carbono amorfo sp^3) das paredes mais externas e uma redução das mais internas, em relação a N0:0. A razão I_{G0}/I_{Gi} tem um valor próximo de 1, confirmando a similitude da sua estrutura cristalina, sendo que as paredes mais externas tiveram mais defeitos iniciais inerentes ao processo de fabricação. Este efeito foi observado pelo acréscimo de 75% na razão I_{G0}/I_{Gi} comparado ao N0:0. Mantendo a temperatura por mais 10 min (N10:20), o GCA diminuiu 64% se comparado ao N10:10, e a razão I_{G0}/I_{Gi} diminuiu 43%, indicando uma perda da grafitização das paredes mais externas em relação as internas, em virtude do tempo adicional de experimentação. Estes resultados revelaram que o H_2O_2 tem a capacidade de exfoliar as camadas defeituosas, como demonstrado em trabalhos prévios que usaram H_2O_2 junto com radiação ultravioleta, denominado como “efeito cebola” (*onion effect*), o qual é capacidade deste processo de reduzir o número de paredes [15]. Outras pesquisas usando peróxido de hidrogênio não descreveram este efeito [10], [12], [13], [31], [32], no entanto, recentemente demonstrou-se o potencial do peróxido de hidrogênio para atacar seletivamente os NTCPM [16].

Por outro lado, na amostra N20:10 (20 °C de temperatura por 10 min), o início do processo de funcionalização pôde ser visualizado pela análise da LAMA e a formação da estrutura amorfa. Este último se deu pela reação do peróxido com as paredes exfoliadas dos nanotubos, aumentando o GCA. Com maior tempo (N20:20), os efeitos prejudiciais do H_2O_2 se tornaram aparentes, como confirmado pelo crescimento do GCA e pelas razões $I_D/I_{G0} - I_D/I_{Gi}$, assim como pelo novo pico satélite (S) que aparece no espectro. Estes resultados indicam que com o aumento de temperatura e tempo de exposição os grupos funcionais degradam e formam carbono amorfo.

Figura 3-6b identifica a LAMA dos sub picos da banda G para todas as amostras. No material suplementar, S 9-4 apresenta um resumo dos dados extraídos da espectroscopia Raman. N0:0 incrementou 32% na variabilidade de defeitos pelo processo de ultrassonicação, quando comparado com os NTCs como recebidos, a qual decresceu com a adição de H_2O_2 . N10:20 mostrou o menor nível, apenas 27% em relação ao N0:0.

Para a maior temperatura e tempo, N20:20, um pico S foi observado. Este efeito pode ser associado ao tratamento de H_2O_2 , que gerou um processo de funcionalização enquanto o processo de oxidação seletiva continua.

Para a N0:0, a banda D teve um pequeno *redshift* ($\sim 0,2 \text{ cm}^{-1}$) concernente aos NTCs como recebidos. Para a D_{middle} este comportamento foi mais palpável ($\sim 21 \text{ cm}^{-1}$), indicando uma influência da ultrassonicação sobre os defeitos, desaglomerando os NTCPM e, conseqüentemente, expondo o carbono amorfo, impurezas, e outros defeitos; produzindo deformação e induzindo ao amolecimento de fótons (*photon softening*). Enquanto na sub banda D' , detectou-se um pequeno *blueshift* ($1,75 \text{ cm}^{-1}$), sugerindo uma mudança nos modos de interação, o qual foi perceptível só nesta ressonância. Como todas as amostras que usaram H_2O_2 foram previamente sonicadas, pode-se evidenciar que tanto a temperatura e o tempo influenciaram fortemente em seu comportamento. Ambas as amostras com temperatura de 10°C tiveram um acréscimo no *redshift* com o tempo. Com 10 minutos, os *redshift* foram $-0,3 \text{ cm}^{-1}$, -4 cm^{-1} , e $-1,4 \text{ cm}^{-1}$ para a D_r , D_{middle} , e D' , respectivamente. Para 20 minutos, os *redshift* foram $-1,6 \text{ cm}^{-1}$, -6 cm^{-1} , e -3 cm^{-1} , mostrando um evidente efeito do tempo de ataque sobre a estrutura cristalina dos NTCs, incrementando a deformação e conseqüentemente o amolecimento de fótons (*n-doping*). Para 20°C o comportamento foi diferente, exibindo um *blueshift* em 10 min; para as três sub bandas correspondentes, valores de 3 cm^{-1} , 9 cm^{-1} , e 5 cm^{-1} foram detectados. Porém, este *blueshift* decresceu com o tempo (20 min) para os modos de primeira ($D_r <0,9>$) e segunda ordens ($D' <3,8>$) da banda D, indicando que a variação da temperatura no tratamento químico produziu um efeito de compressão, que causou o endurecimento de fótons - *photon hardening* (*p-doping*) -; esta compressão, no entanto, reduziu seu efeito em tempos maiores.

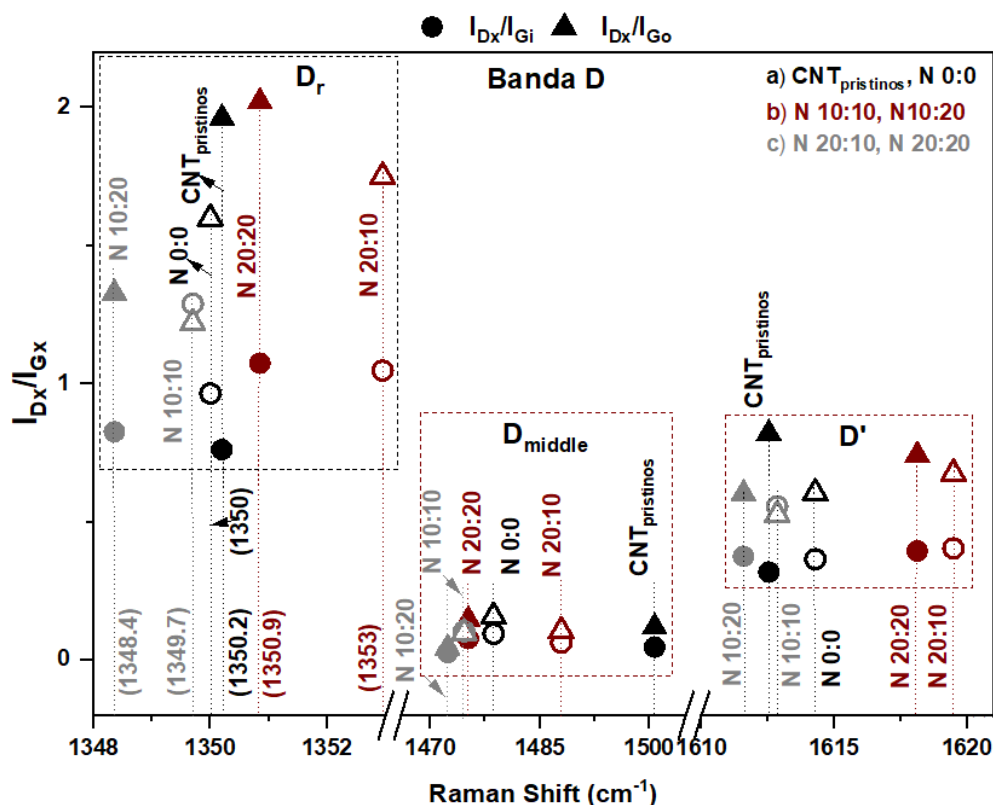


Figura 3-5 Razões de intensidades dos picos: modos de primer e segundo ordem (D_r , D_{middle} , e D'), onde os I_{Dx} e I_{Gx} correspondem as intensidades para cada sub banda Raman.

A sub banda D_{middle} teve a mais notória alteração, passando de *blueshift* ($9,3 \text{ cm}^{-1}$) em 10 min, para *redshift* ($-3,5 \text{ cm}^{-1}$) em 20 min, enfatizando que o tratamento químico afeta preferencialmente o carbono amorfo. O efeito da temperatura é notável, produzindo deformação por tensão a $10 \text{ }^\circ\text{C}$ e compressão a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. A razão I_D/I_{G_0} dos NTCs como recebidos foi próxima de dois, indicando uma baixa cristalinidade das paredes mais externas, entanto que a razão I_D/I_{G_i} foi menor do que um, demonstrando uma excelente cristalinidade das paredes internas. O processo de ultrassonicação melhorou a cristalinidade das paredes mais externas, enquanto a deteriorou nas paredes internas. Para a N10:10, enquanto se diminuiu a cristalinidade das internas, o inverso aconteceu nas externas em relação ao N0:0. A N10:20 teve melhoras em ambas as paredes. Enquanto N20:10 aumentou a cristalinidade das externas, com relação aos nanotubos como recebidos, similar ao descrito por Borges et al. [16]; porém, a cristalinidade de ambas paredes reduziu quando comparados ao N0:0, tornando-se mais óbvio com o aumento de tempo (N20:20). A razão do modo de segunda ordem $I_{D'}/I_{G_{i-0}}$ (sub banda D') respondeu de modo similar que a banda D de primeira ordem.

O *redshift* foi mais notório para as amostras N0:0, N10:10, e N10:20, quando se observa a posição das sub bandas G tanto das paredes internas como das externas (G_{inner}

e G_{outer}) dos NTCPMs, onde seu comportamento foi análogo à banda D. Similarmente, em 20 °C um *blueshift* aconteceu, o qual foi logo suavizado com o acréscimo do tempo de reação, observado na Figura 3-6a. A variação da posição do centro de G - ΔG - (G_{outer} - G_{inner}), identificado na Figura 3-6b, evidencia uma performance similar. A figura mostra a distribuição de defeitos na estrutura cristalina, analisado através dos dados da LAMA. Antunes et al. [34] determinou que uma maior LAMA implica uma maior distância média entre os defeitos. Neste sentido, as amostras com 10 °C tiveram uma média menor de defeitos longitudinais. A LAMA aumentou com o processo de ultrassonicação e posteriormente com o tratamento químico, o qual corresponde à desaglomeração e modificação superficial. Porém, para a N10:20 a LAMA foi menor, sugerindo um possível efeito tanto da temperatura, assim como do tempo de exposição, sobre o efeito da reação do H_2O_2 na mistura. Para 20 °C, a LAMA cresceu com o tempo. Em todos os casos, ambas as paredes dos nanotubos tiveram uma performance similar. As razões I_{G0}/I_{Gi} apresentaram uma resposta idêntica da LAMA para as amostras N0:0, N10:10, e N10:20. Porém, para a N10:10 mudou para uma razão próxima de um, significando condições análogas entre as paredes internas e externas. Com o acréscimo do tempo (N10:20), as paredes externas sofreram mais mudanças na estrutura cristalina. Um resultado promissor ocorreu com o incremento da temperatura (N20:10), porém, o aumento do tempo (N20:20) afetou mais intensamente as paredes externas. A razão I_{Dx}/I_{Gx} (Figura 3-5) indica que os NTC tratados em 20 °C têm mais defeitos e estão mais próximos entre eles, mostrando uma concentração de imperfeições; ao passo que em 10°C sua estrutura cristalina se manteve mais integra.

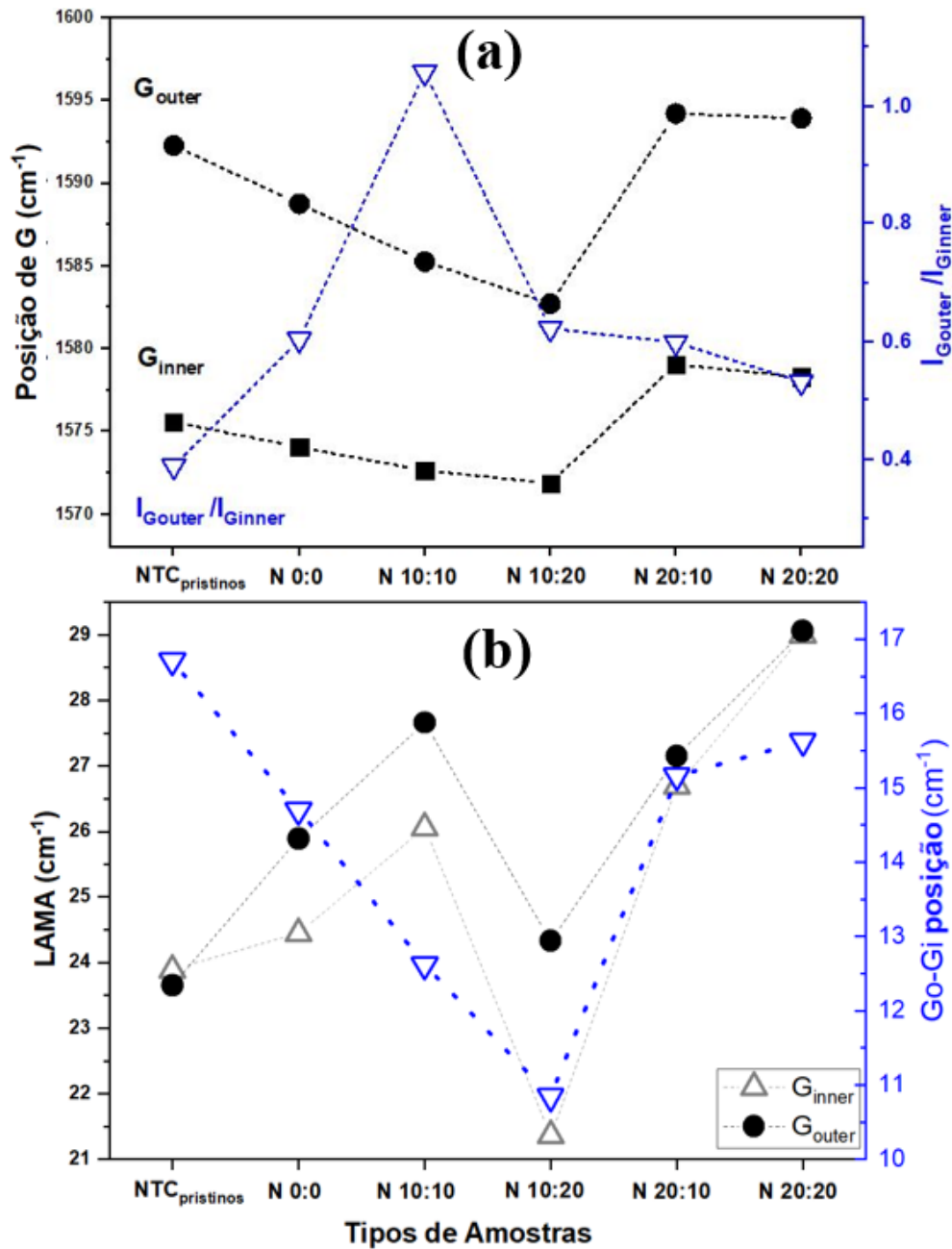


Figura 3-6 Primeira ordem: (a) apresenta a razão $I_{G_{outer}}/I_{G_{inner}}$ e a posição de G. (b) LAMA para as várias amostras e ΔG da sua posição ($G_{outer} - G_{inner}$).

As transferências de carga (f) mais significativas foram 0,0037 e 0,0065 elétrons por átomo carbono (n -doping) das paredes mais externas e as paredes mais internas, respetivamente, para a amostra N10:20 em relação à N0:0. Na N20:20, a f cresceu para 0,0065 e 0,01 buracos por átomo de carbono (p -doping), respetivamente, indicando mais transferência de carga para ambas as paredes em relação a N0:0 [35]. A maior temperatura afetou mais os NTCs, o que intensificou a interação eletrônica. Porém, esta temperatura deteriorou mais as paredes dos NTCs, resultando no aparecimento da sub banda satélite S, no aumento do ACD e na redução drástica da dopagem de elétrons.

No material suplementar, S 9-3 apresenta a região 2D (ou o sobretom da banda D), onde podem ser notados os picos $2D_i$ (2670 e 2687 cm^{-1}) e $2D_r$ (2699 e 2717 cm^{-1}), refletindo o comportamento das paredes mais internas e mais externas, respectivamente [17], [36]. Estas sub bandas destacam defeitos na estrutura cristalina e dopagem eletrônica (interação elétron-fônon), auxiliando ao entendimento da troca de elétrons entre os NTCs e a MM [5]. Maior razão I_{2D_i}/I_{G_i} indica forte interação eletrônica (alto dopagem) entre as paredes internas e as externas, e sua variação tem uma relação direta com sua cristalinidade e sua ligação com estruturas externas. Na amostra dos NTCs como recebidos, a grande densidade dos nanotubos aglomerados produziu uma forte interação entre suas paredes externas, ocultando outros possíveis intercâmbios eletrônicos. A razão foi 19% maior pelo tratamento de ultrassonicação (N0:0), dando uma melhor dispersão, aumentando a interação entre as paredes, mas devido as ligações sp^3 de carbono estas ainda não trocaram elétrons com a MM tão eficientemente. Na N10:10, a razão incrementou 45% em relação a N0:0, evidenciando um efeito de dopagem por remoção das paredes danificadas. Esta razão caiu 28% para a N10:20, sendo a menor entre todas as amostras, o qual pode indicar uma ligação entre os NTCs e a MM devido ao baixo GCA, dado que não há evidência de outras estruturas no espectro.

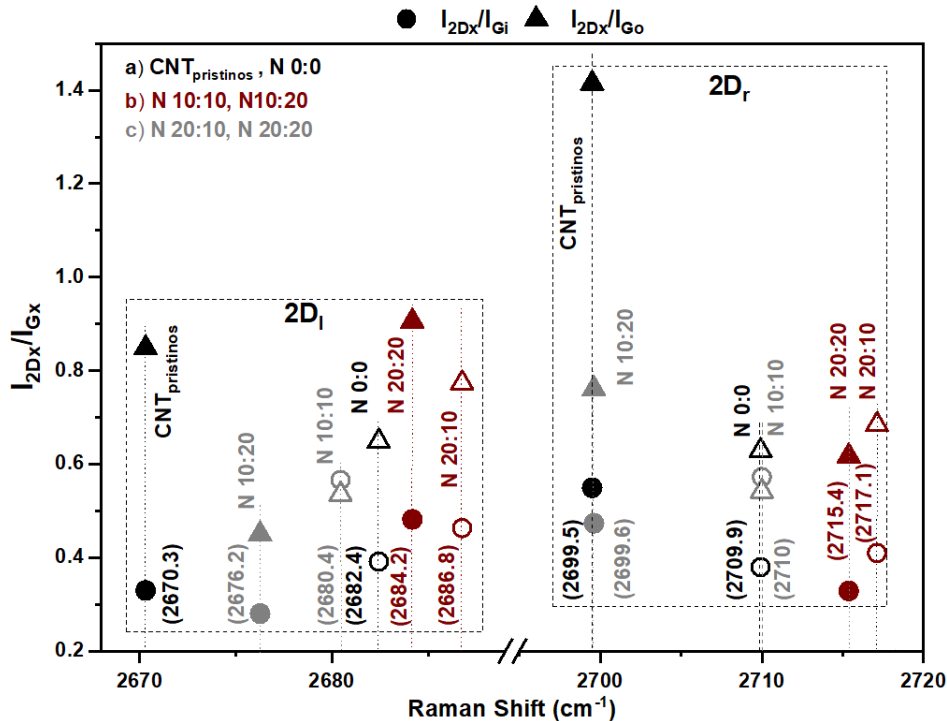


Figura 3-7 Razões de intensidades dos picos: modos de segundo ordem ($2D_i$ e $2D_r$), onde os I_{2D_x} e I_{G_x} correspondem as intensidades para cada sub banda Raman.

A dopagem para as paredes mais internas decresceu para a temperatura de 20 °C devido a uma funcionalização mais acentuada. As razões I_{2D_r}/I_{2D_i} confirmaram o resultado

(Figura 3-8a), onde os valores próximos a 1 tendem a indicar uma forte interação interna, ou seja, valores elevados representam um reflexo de uma intensa interação entre os NTCs e a MM. O mesmo efeito foi observado entre os NTC preenchidos com Al_4C_3 [37], onde existiu dopagem entre as paredes mais internas e o carboneto. A posição do centro de 2D_i e 2D_r é outra metodologia para confirmar este resultado, dado que os nanotubos de carbono com maior interação com o Al_4C_3 apresentaram uma aproximação de ambas as sub bandas. Para a N10:20, a diferença entre os centros das sub bandas ($2\text{D}_\text{r}-2\text{D}_\text{i}$) passou de 28 cm^{-1} (N0:0) para 23 cm^{-1} (Figura 3-8b). A posição das bandas de segunda ordem ($2\text{D}_\text{r, i}$) da N0:0 apresentou *blueshift* em relação aos nanotubos prístinos, evidenciando uma possível variação na resposta do material nestas sub bandas, provendo uma informação adicional sobre a interação eletrônica. Porém, os efeitos da temperatura e tempo foram análogos das sub bandas de primer ordem (banda D e G), previamente descritos.

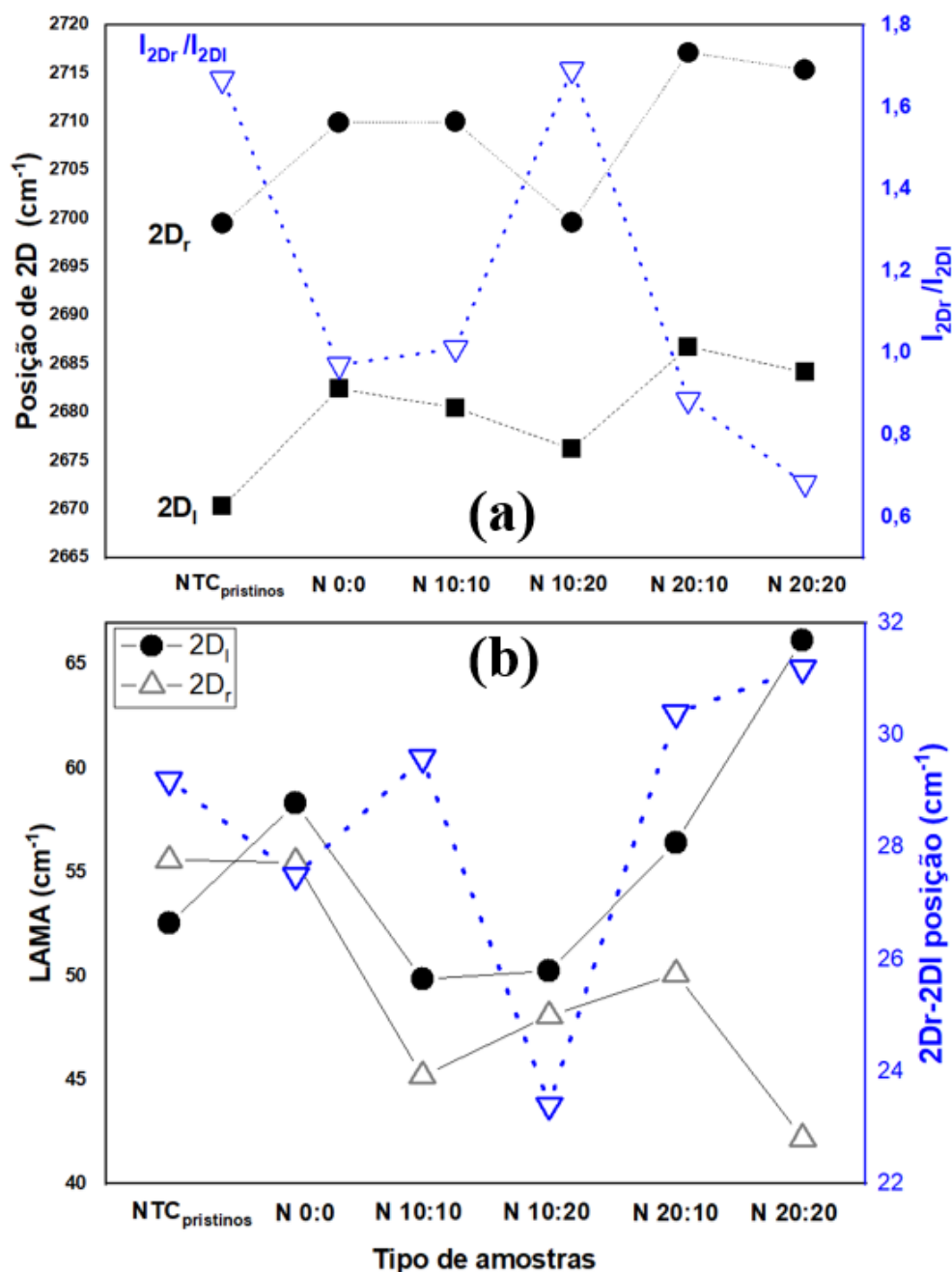


Figura 3-8 Sub bandas de segundo ordem: (a) apresenta a razão I_{2Dr}/I_{2DI} e a posição de 2D. (b) LAMA para as várias amostras e $\Delta 2D$ da sua posição ($2D_r - 2D_i$).

A Figura 3-8a mostra que ambos os picos tiveram *blueshift* em relação aos nanotubos prístinos, assinalando um efeito de compressão dos NTCs, como esperado pela interação com a MM. O tratamento N10:10 não mudou significativamente os centros em relação ao N0:0. Porém, com o incremento do tempo (N10:20), ambos os picos apresentaram *redshift* (maior troca eletrônica). Em relação às amostras com 20 °C (N20:10 e N20:20), ambas tiveram *blueshift* devido a uma possível funcionalização. Como ambas as sub bandas se movimentaram juntas, a dopagem foi similar, contrário ao achado por Araujo et al. [37], que observou dois comportamentos diferentes entre o tipo

de dopagem das paredes internas e externas, um possível efeito do preenchimento com Al_4C_3 . Este resultado implica que a diferença entre os centros (Δ) pode indicar uma forte influência sobre transferência de elétrons.

3.3.3 Análise Morfológica

3.3.3.1 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 3-9 e S 9-5 exibem a morfologia das partículas de AISI 304L e sua ligação com os NTCPMs. Apesar dos NTC aglomerados, como visto melhor na Figura 3-9 (b, e, f) e S 9-5 (c, e, f), as ligações ainda permanecem intensas, sinal de dopagem e a transferência de carga. A variação da morfologia em uma mesma partícula (Figura 3-9d e S 9-5e) pode apontar uma característica policristalina, o qual foi reforçado pela análise de DRX, que revelou a presença de vários planos característicos deste tipo de aço inoxidável. Esta característica policristalina pode se associar ao tipo de processo de fabricação de secagem por pulverização, método com o qual as partículas de pó de Aço Inoxidável foram produzidas. Em algumas regiões, os nanotubos têm uma excelente dispersão na MM, como visualizado na Figura 3-9 (b, f) e S 9-5f. Como se identificaram diferentes formas de partículas, pode-se inferir que o pó de AI não é homogêneo, o que, no entanto, não afetou a resposta dos NTCs ao tratamento químico.

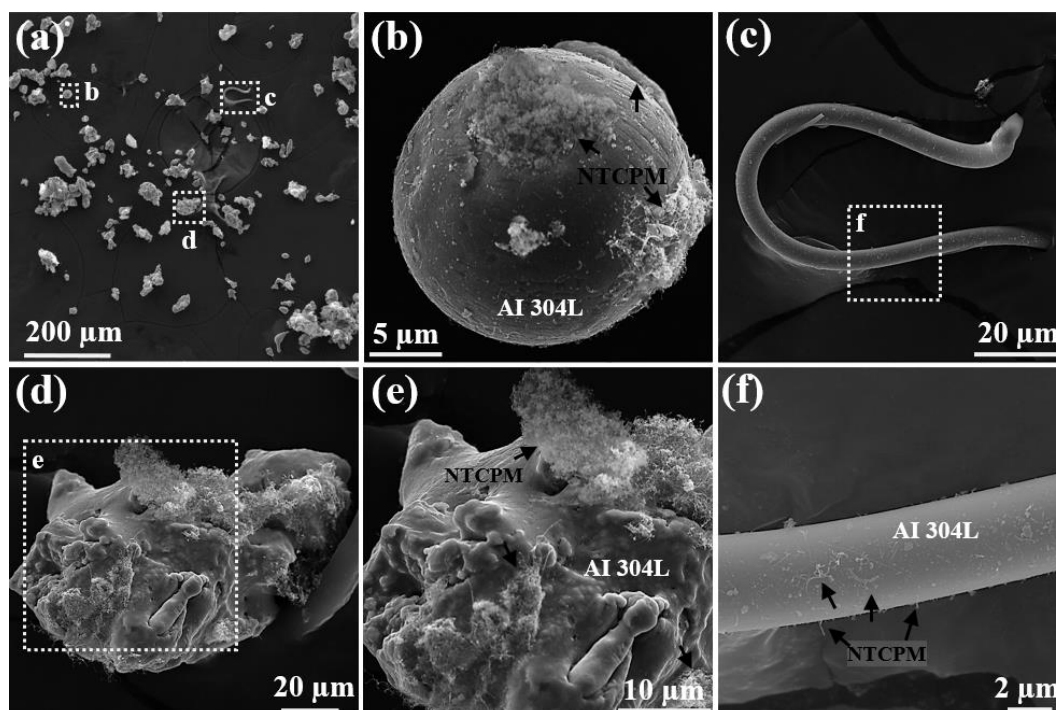


Figura 3-9 Micrografias de MEV das partículas nanoestruturadas de AI AISI 304L com NTCPMs tratadas quimicamente. (a) baixa magnificação, (b, c, d) magnificação das partículas com diferentes formas e fortemente ligadas com os nanotubos, e (d, f) alta magnificação mostrando a interfase dos nanotubos de carbono com a MM.

3.3.3.2 *Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)*

A Figura 3-10 mostra as micrografias dos NTCs como recebidos, exibindo carbono amorfo, defeitos, e exfoliação associados ao processo de manufatura de deposição química de vapor -CVD-. Depois do TQ para a amostra N10:20 (Figura 3-10c, d), o carbono amorfo foi exitosamente removido. Isto sugere que o TQ atuou efetivamente na eliminação de CA e causou um acréscimo da cristalinidade, o qual se corrobora com os resultados encontrados na Figura 3-4. NTCs com comprimentos e diâmetros menores também podem ser observados, indicando sua preservação depois do tratamento. Estas análises concordam com os resultados da espectroscopia Raman. As paredes internas e externas foram menos danificadas, embora sua molhabilidade fosse levemente maior, o suficiente para assegurar a ligação dos NTC com as partículas de 304L. Efeitos de exfoliação, curvatura, torção, compressão, defeitos e impurezas dos NTCs como recebidos são ilustrados no modo campo claro -BF- (S 9-6a e S 9-7a), sendo que o modo campo escuro -DF- (S 9-6b e S 9-7b), ressaltou estas características. O modo “como” campo escuro -DF_{Like}- (S 9-6d e S 9-7d) provou ser uma poderosa ferramenta para analisar as características estruturais dos NTCs, como sugerido em trabalhos anteriores [5], com uma performance próxima ao modo DF e, inclusive, com uma distinção mais evidente dos atributos dos nanotubos. As micrografias S 9-6c e S 9-7c mostraram os padrões de difração de elétrons da área selecionada (SAED), onde ambas indicaram características de materiais amorfos e cristalinos. Os primeiros estão correlacionados ao carbono amorfo e os segundos com as nanopartículas de catálises dos NTCs.

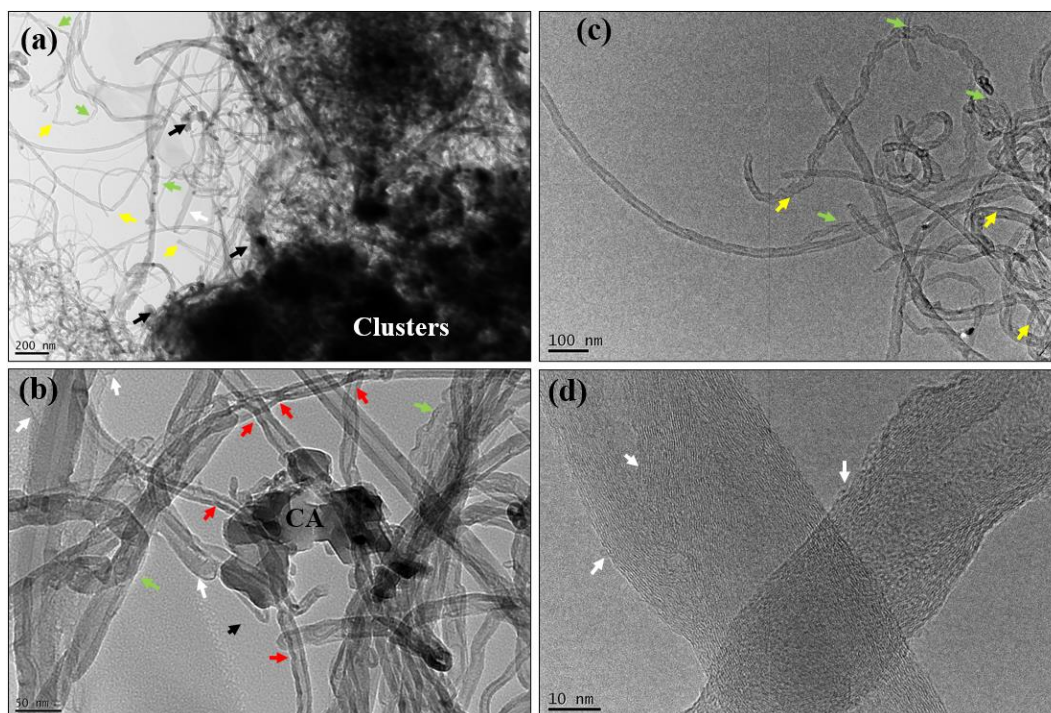


Figura 3-10 Micrografias de MET para os NTCPMs como recebidos (a, b), onde se identificam os aglomerados de nanotubos (*clusters*) e depois do tratamento químico N10:20 (c, d). Estas micrografias ajudam a identificar diversas mudanças estruturais como exfoliação (setas brancas), compressão (vermelhas), dobramento (amarelas), carbono amorfo -CA- (pretas), aglomerados e torção (verdes).

3.4 CONCLUSÕES

Tendo-se produzido partículas metálicas nanoestruturadas com nanotubos de carbono por meio de tratamento químico em condições de temperatura e tempo controladas, usando álcool isopropílico e peróxido de hidrogênio. Os principais achados deste estudo podem ser resumidos como segue:

- A amostra tratada a 10°C por 20 minutos teve a maior absorção dos feixes de raios X, motivando uma redução de 42% e 55% das intensidades dos planos $\sigma(111)$ e $\alpha(110)$, respectivamente; com relação as partículas metálicas como recebidas.
- Os resultados de espectroscopia Raman demonstraram que o comportamento da reação do H_2O_2 do pó nanoestruturado com partículas de aço inoxidável AISI 304L e NTCs dependem dos parâmetros de temperatura e tempo. O processo de ultrassonicação (N0:0) revelou defeitos estruturais aos NTCs que foram inerentes do processo de fabricação.
- Menor temperatura de tratamento (N10:10 e N10:20) apresentou a melhor performance, resultando em menores valores de GCA (76% menor) e defeitos, maior dopagem (de acordo a análise da sub banda 2D) e cristalinidade (21% maior). Isso pode ser corroborado nas micrografias de MET.

- A amostra N10:20 apresentou uma forte interação entre os NTC e as partículas de aço inoxidável austenítico de 0,0065 elétrons por átomo de carbono, fazendo deste parâmetro o mais indicado para fabricar pó nanoestruturado em grande escala. Esta ligação foi confirmada pelas micrografias de MEV.
- Nanotubos quimicamente tratados (com H₂O₂ a 10 °C) apresentaram uma grande ligação com as partículas de aço inoxidável AISI 304L, e estes parâmetros poderiam ser adequados para outros tipos de matrizes metálicas.

3.5 REFERÊNCIAS

- [1] Bakshi, S. R. *et al.*, “Carbon nanotube reinforced metal matrix composites - a review”, **Int. Mater. Rev.**, vol. 55, nº 1, p. 41–64, 2010, doi: 10.1179/095066009X12572530170543.
- [2] Bianco, A. *et al.*, “Carbon science perspective in 2020: Current research and future challenges”, **Carbon**, vol. 161, p. 373–391, 2020. doi: 10.1016/j.carbon.2020.01.055.
- [3] Lin, D. *et al.*, “Super-strengthening and stabilizing with carbon nanotube harnessed high density nanotwins in metals by shock loading”, **Nat. Sci. Reports**, nº October, p. 1–11, 2015, doi: 10.1038/srep15405.
- [4] Loayza, C. R. L. *et al.*, “Incorporation of AWS 316L wire nanostructured with nickel-carbon nanotube by arc welding”, **J. Compos. Mater.**, p. 1–8, 2017, doi: 10.1177/0021998317735880.
- [5] Dos Reis, M. A. L. *et al.*, “Raman spectroscopy fingerprint of stainless steel-MWCNTs nanocomposite processed by ball-milling”, **AIP Adv.**, vol. 8, nº 1, 2018, doi: 10.1063/1.5018745.
- [6] ISMAIL, A. F. *et al.*, “a Review of Purification Techniques for Carbon Nanotubes”, **Nano**, vol. 03, nº 03, p. 127–143, 2008, doi: 10.1142/S1793292008000927.
- [7] De Volder, M. F. L. *et al.*, “Carbon Nanotubes : Present and Future Commercial Applications”, **Science (80-.)**, vol. 339, nº 6119, p. 535–539, 2013, doi: 10.1126/science.1222453.
- [8] Taylor, P. *et al.*, “Reducing defects on multi-walled carbon nanotube surfaces induced by low-power ultrasonic-assisted hydrochloric acid treatment”, **J. Exp. Nanosci.**, nº May 2013, p. 37–41, 2010, doi: 10.1080/17458080903536541.
- [9] Kabel, K. I. *et al.*, “Removal of Oxidation Fragments from Multi-walled Carbon Nanotubes Oxide Using High and Low Concentrations of Sodium Hydroxide”,

- Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 41, n° 6, p. 2211–2220, 2016, doi: 10.1007/s13369-015-1897-1.
- [10] Peng, Y. e Liu, H., “Effects of Oxidation by Hydrogen Peroxide on the Structures of Multiwalled Carbon Nanotubes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, n° 19, p. 6483–6488, 2006, doi: 10.1021/ie0604627.
- [11] Luque, G. L. *et al.*, “The origin of the catalysis of hydrogen peroxide reduction by functionalized graphene surfaces: A density functional theory study”, *Electrochim. Acta*, vol. 56, n° 1, p. 523–530, 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.09.016.
- [12] Czech, B. *et al.*, “Advanced oxidation (H₂O₂ and/or UV) of functionalized carbon nanotubes (CNT-OH and CNT-COOH) and its influence on the stabilization of CNTs in water and tannic acid solution”, *Environ. Pollut.*, vol. 200, p. 161–167, 2015, doi: 10.1016/j.envpol.2015.02.020.
- [13] Safo, I. A. *et al.*, “Oxidation and stability of multi-walled carbon nanotubes in hydrogen peroxide solution”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 214, p. 472–481, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.05.001.
- [14] Martin, O. *et al.*, “An efficient method for the carboxylation of few-wall carbon nanotubes with little damage of their sidewalls”. p. 8, 2013.
- [15] González, V. J. *et al.*, “H₂O₂/UV layer-by-layer oxidation of multiwall carbon nanotubes: The ‘onion effect’ and the control of the degree of surface crystallinity and diameter”, *Carbon N. Y.*, vol. 139, p. 1027–1034, 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.07.062.
- [16] Borges, D. J. A. *et al.*, “Stainless steel weld metal enhanced with carbon nanotubes”, *Sci. Rep.*, vol. 10, n° 1, p. 1–13, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-75136-z.
- [17] Araujo, P. T. *et al.*, “Multiwall carbon nanotubes filled with Al₄C₃: Spectroscopic signatures for electron-phonon coupling due to doping process”, *Carbon N. Y.*, vol. 124, p. 348–356, 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.08.041.
- [18] Loayza L., C. R. *et al.*, “A new approach for the reinforcement of SS 304L via arc welding: Using nanostructured flux cored electrode”, *Diam. Relat. Mater.*, vol. 92, n° November 2018, p. 138–145, 2019, doi: 10.1016/j.diamond.2018.12.006.
- [19] Simões, S. *et al.*, “Aluminum and Nickel Matrix Composites Reinforced by CNTs: Dispersion/Mixture by Ultrasonication”, *Metals (Basel)*, vol. 7, n° 7, p. 279, 2017, doi: 10.3390/met7070279.

- [20] Gao, B. *et al.*, “Chirality and diameter dependent x-ray absorption of single walled carbon nanotubes”, **J. Chem. Phys.**, vol. 131, n° 3, 2009, doi: 10.1063/1.3181809.
- [21] Fujimori, T. *et al.*, “Outstanding X-ray shielding effects of carbon nanotubes”, p. 1–10, 2012.
- [22] So, K. P. *et al.*, “Dispersion of carbon nanotubes in aluminum improves radiation resistance”, **Nano Energy**, vol. 22, p. 319–327, 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2016.01.019.
- [23] Lau, H. C. *et al.*, “Carbon Nanotubes Reinforced Stainless Steel Composites for Offshore Applications CNT-Stainless Steel Composites”, 2020.
- [24] Bokobza, L. e Zhang, J., “Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites”, **Express Polym. Lett.**, vol. 6, n° 7, p. 601–608, 2012, doi: 10.3144/expresspolymlett.2012.63.
- [25] Pichler, T. *et al.*, “Precise determination of graphene functionalization by in situ Raman spectroscopy”, **Nat. Commun.**, n° May, 2017, doi: 10.1038/ncomms15192.
- [26] Lu, K. L. *et al.*, “Mechanical Damage of Carbon Nanotubes by Ultrasound”, **Carbon N. Y.**, p. 814–816, 1996.
- [27] Yang, C. *et al.*, “Ultrasonically treated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as PtRu catalyst supports for methanol electrooxidation”, **J. Power Sources**, vol. 160, p. 187–193, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.05.015.
- [28] Ismail, A. F. *et al.*, “A review of purification techniques for carbon nanotubes”, **NANO Br. Reports Rev.**, n° June, 2008, doi: 10.1142/S1793292008000927.
- [29] Rebelo, S. L. H. *et al.*, “Progress in the Raman spectra analysis of covalently functionalized multiwalled carbon nanotubes: Unraveling disorder in graphitic materials”, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, vol. 18, n° 18, p. 12784–12796, 2016, doi: 10.1039/c5cp06519d.
- [30] Ferrari, A. C. e Basko, D. M., “Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene”, **Nat. Nanotechnol.**, vol. 8, n° 4, p. 235–246, 2013, doi: 10.1038/nnano.2013.46.
- [31] Gao, S. *et al.*, “Effect of sonication and hydrogen peroxide oxidation of carbon nanotube modi fi ers on the microstructure of pitch-derived activated carbon foam discs”, **Carbon N. Y.**, vol. 124, p. 142–151, 2017.
- [32] Mohammed, M. K. *et al.*, “Purification and Functionalization of Carbon Nanotubes Based on Hydrogen Purification and Functionalization of Carbon Nanotubes Based on Hydrogen Peroxide”, **Int. J. Adv. Biotechnol. Res.**, n° October, 2017.

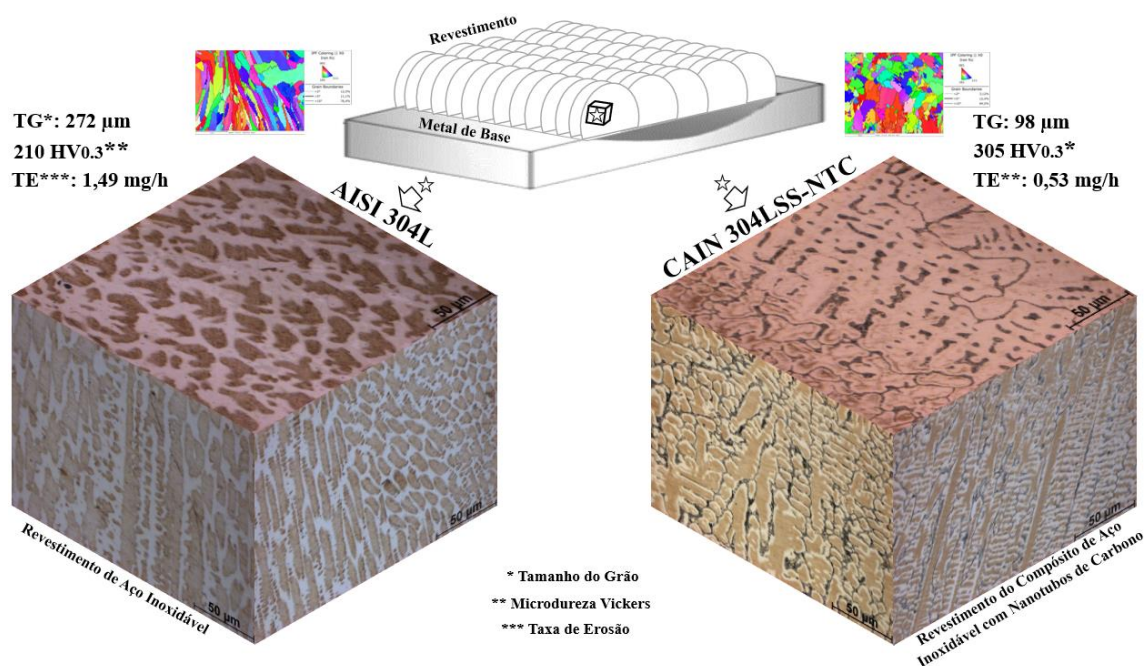
- [33] Kim, M.-U. *et al.*, “Covalent Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Surface via Chemical Treatment”, **J. Nanosci. Nanotechnol.**, vol. 17, n° 4, p. 2463–2470, 2017, doi: 10.1166/jnn.2017.13311.
- [34] Antunes, E. F. *et al.*, “Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation”, **Carbon N. Y.**, vol. 44, n° 11, p. 2202–2211, 2006, doi: 10.1016/j.carbon.2006.03.003.
- [35] Chen, G. *et al.*, “Chemically Doped Double-Walled Carbon Nanotubes: Cylindrical Molecular Capacitors”, **Physical Review Letters**, vol. 90, n° 25. p. 4, 2003. doi: 10.1103/PhysRevLett.90.257403.
- [36] Cui, S. *et al.*, “The Effect of Stress Transfer Within Double-Walled Carbon Nanotubes Upon Their Ability to Reinforce Composites”, **Adv. Mater.**, vol. 21, n° 35, p. 3591–3595, 2009, doi: 10.1002/adma.200803683.
- [37] Hirschmann, T. C. *et al.*, “G’Band in double- and triple-walled carbon nanotubes: A Raman study”, **Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.**, vol. 91, n° 7, 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.91.075402.

**PARTE II: CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO
NANOESTRUTURADO FABRICADO POR SOLDAGEM
A ARCO ELÉTRICO**

4 ARTIGO 3: COMPÓSITO DE AÇO INOXIDÁVEL COM INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS VIA SOLDAGEM A ARCO.

A influência de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) no aço inoxidável austenítico, via o processo de soldagem a arco elétrico, é reportada. O material de adição foi uma vareta tubular com fluxo interno nanoestruturado composto por partículas micrométricas de aço inoxidável 304L e NTCPM tratados quimicamente com H_2O_2 . A razão I_D/I_G passou de 1,12 para 0,68 e o grau de carbono amorfo diminuiu de 76,5% para 17%, depois do tratamento. O material de adição foi aplicado por simples deposição, formando um revestimento com uma microestrutura austenítica com precipitação de carbonetos. O tamanho do grão do compósito de aço inoxidável com nanotubos de carbono (CAIN) decresceu 64%, os contornos de grãos de altos ângulos se incrementaram, sua microdureza aumento em 45% (305 HV_{0,3}) e sua taxa de erosão acumulada por cavitação diminuiu em 64% (0,53 mg/h), quando comparado ao revestimento convencional de AISI 304L. Observou-se pela primeira vez a influência dos NTCPM sobre a resistência à erosão cavitacional em aços inoxidáveis, mostrando-se economicamente viável para ser aplicado em escala industrial.

Palavras-chave: NTCPM; Nanocompósitos; Raman; Erosão Cavitacional; EBSD; ASTM G32.



Resumo Gráfico

4.1 INTRODUÇÃO

Pesquisas metalúrgicas tiveram descobertas inovadoras nos últimos anos, como os metais tipo vidro (*glass metals*), ligas de alta entropia [1][2], metais tipo borrachas (*rubber metals*) [3], aços de baixa densidade [4] e compósitos de matriz metálica com adição de nanopartículas [5], [6]. Estes últimos estão ganhando um especial destaque nas três últimas décadas, com o descobrimento de alótropos artificiais do carbono [7], como por exemplo, os fulerenos [8], nanotubos de carbono [9], e grafeno [10][11]. Esses nanomateriais apresentam as maiores vantagens para substituir produtos convencionais em todos os campos industriais; sendo constantemente citados pela comunidade científica como os materiais com maior potencial de transformar o século XXI, dando início à era do carbono [12]. Porém, a despeito das suas propriedades inatas (mecânicas, físicas, químicas, térmicas e elétricas), o enorme custo de fabricação em escala industrial, somado aos defeitos decorrentes dos processos de manufatura, ainda limitam sua aplicação, embora ainda sejam atraentes como reforço de matrizes cerâmicas, poliméricas e metálicas [13].

Neste quesito, os nanotubos de carbono (NTC) podem atuar como uma nanofibra ideal para o reforço de matrizes metálicas [14], podendo ser curvados, torcidos, comprimidos, aplanados, sem perder suas propriedades [15]. Essas interessantes características motivaram o aprimoramento de técnicas para a fabricação em grande escala destas nanopartículas, fazendo seu preço cair, passando de 1000 USD/grama (1993), para menos de 1 USD/grama (2011) [16], atingindo custos de 50 USD/kg em 2018 [17], com potencial de redução em até 5 USD/kg a curto prazo [18], além de permitir a adsorção de CO₂ do ambiente. Todos esses fatores estão incentivando seu crescente uso em diversas áreas, principalmente na área de compósitos metálicos nanoestruturados (CMN). Os NTC foram introduzidos em matrizes metálicas com grande usinabilidade como Ni [19], Si [20], Cu [21] e Al [22] [23], incrementando seu desempenho. Porém, pesquisa em matriz metálica ferrosa é recente e escassa [24]–[28], existindo uma lacuna sobre sua influência na microestrutura e propriedades mecânicas, principalmente em aços inoxidáveis, os quais são altamente requeridos em pás de turbinas hidrelétricas [29]–[31], onde se precisa elevada resistência à corrosão e à erosão cavitacional.

Neste artigo se fabricou e caracterizou um Compósito de Aço Inoxidável com incorporação de Nanotubos de Carbono (CAIN) como elementos de liga usando processos de soldagem a arco elétrico, comumente empregados no reparo de componentes

de turbinas hidráulicas, com a finalidade de avaliar sua influência na microestrutura, microdureza e resistência à cavitação vibratória.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 Fluxo nanoestruturado

NTCPM (5% em peso) foram ultrassonicados (55 Hz, 120 W) por 15 min a 10°C junto com 6 gramas de partículas de aço inoxidável em 40 ml isopropanol (PA). Em seguida, adicionou-se 30% em volume de peróxido de hidrogênio (30% v/v), mantendo a ultrassonicação por mais 25 minutos na mesma temperatura, para realizar o tratamento químico (TQ). Posteriormente, o fluxo nanoestruturado (304L-NTC) foi secado a 130 °C por 1 hora. Finalmente, o fluxo se caracterizou com Difração de Raios X (DRX), espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Tabela 4-1 Propriedades Mecânicas da Matriz Metálica e dos NTCPM.

Material	LE (MPa)	LRT (MPa)	Alongamento (%)	Microdureza (HV _{0,3})
AISI 304L	210	564	58	159
NTCPM	128x10 ⁴	100x10 ³	-	-
NTC [32]	105x10 ⁴	66x10 ³	5	-

4.2.2 Materiais

Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NTCPM) com 95,7 % de pureza, 10-30 nm de diâmetro externo, 5-30 µm de comprimento e 100 m²/g de área superficial específica foram misturados com partículas de aço inoxidável AISI 304L com tamanho médio de 45 µm, para fabricar o fluxo nanoestruturado. As propriedades mecânicas para ambos os elementos são indicadas na Tabela 4-1. Álcool isopropílico (PA) e peróxido de hidrogênio (30% v/v) foram usados como surfactante e agente oxidante, respetivamente. O arame tubular e as chapas do metal base foram de AISI 304L.

4.2.3 Procedimento de Soldagem

Varetas tubulares de aço inoxidável foram usadas como material adicional. Umas foram preenchidas com partículas de aço inoxidável AISI 304L e outras com o fluxo nanoestruturado (304L-NTC). A proteção gasosa se realizou com argônio puro. Para o revestimento se usou o processo de soldagem com eletrodo não consumível de tungstênio pulsado (do inglês P-GTAW), sobre chapas de aço inoxidável 304L (para minimizar a influência da diluição). Os parâmetros de soldagem foram: uma corrente de pico de 130; corrente de base de 80 A; tempo de pico de 1,5 s; tempo de base de 1 s; e uma velocidade de soldagem de 20 cm/min. A energia de soldagem teve um valor de 0,22

$\text{kJ}\cdot\text{mm}^{-1}$. Os revestimentos contiveram duas camadas e 30% de sobremona entre os passes paralelos, como esquematizado na Figura 4-1. Enquanto uma primeira amostra usou como preenchimento o fluxo nanoestruturado, uma segunda utilizou as partículas de aço inoxidável 304L.

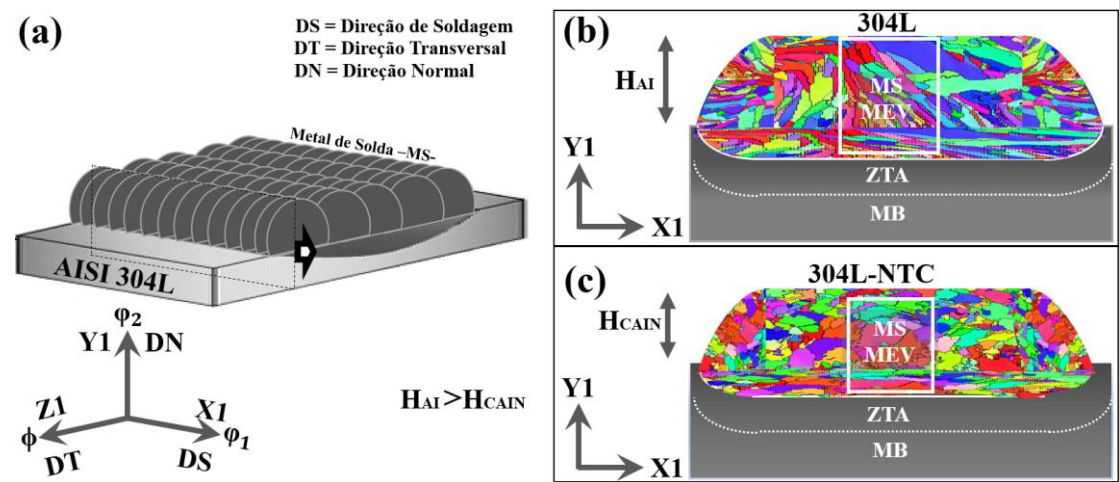


Figura 4-1 Esquema do processo de soldagem do revestimento para ambos os materiais (a). Explica-se a região de análises do EBSD para os revestimentos de AISI 304L (b) e 304L-NTC (c). Observa-se que a altura do revestimento de aço inoxidável austenítico (H_{AI}) foi maior que o compósito nanoestruturado (H_{CAIN}).

A Figura 4-1 também indica o sistema de orientações adotado para todas as análises, sendo nomeadas como X1 (ϕ_1), Y1 (ϕ_2), e Z1 (ϕ); alinhadas com a Direção de Soldagem (DS), Direção Normal (DN) e Direção Transversal (DT), respetivamente. Observa-se que ambos os revestimentos tiveram alturas diferentes, porque a vareta preenchida com partículas de aço inoxidável possuiu uma maior quantidade de massa depositada ocupando consequentemente maior volume que a vareta preenchida com o fluxo 304L-NTC. A composição química foi analisada por espectroscopia de emissão óptica, sendo detalhada na Tabela 4-2.

Tabela 4-2 Composição química do AISI 304L e o compósito 304L-NTC

Material	Fe	C	Cr	Ni	Mn	Si	Fe+Cr+Ni
AISI 304L	65,44	0,03	19	10	2,00	0,75	97,22
304L-NTC	66,58	1,5	21,75	8,44	1,05	0,68	97,77

4.2.4 Caracterização dos revestimentos

Ambos os revestimentos foram caracterizados microestruturalmente usando microscopia ótica, MEV com espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy* -EDS) e difração de elétrons retroespalhados (*Electron Backscatter Diffraction* -EBSD). A desorientação média de Kernel (*Kernel Average Missorientation* -KAM) mediu a desorientação local do grão, associando-se a densidade das discordâncias com o acúmulo de deformação plástica, o

que permite avaliar a energia elástica de cada. A matriz de distâncias Euclidianas (*Euclidean Distance Matrix* -EDM) mostra a distância existente entre o ponto central do grão até o contorno mais próximo. A figura inversa de polos (*Inverse Pole Figure* -FIP-) mostra a localização de uma direção da amostra em relação ao sistema cristalino de referências. A função de distribuição de orientações (*Orientation Distribution Function* -FDO-), associa cada orientação cristalográfica das percentagens volumétricas de cristais em uma amostra policristalina que se encontra em uma orientação específica.

O teste de microdureza Vickers ($HV_{0,3}$) avaliou as propriedades mecânicas empregando a norma ASTM E92-17 e o ensaio de cavitação vibratória, através do método indireto, determinou a resistência à erosão cavitacional do compósito de aço inoxidável com nanotubos de carbono, usando a liga de aço AISI 304L como referência. As amostras foram testadas por 20 horas, em um equipamento Telsonic DG-2000, conforme a norma ASTM G32-16. A frequência do sistema foi 20 kHz, e a amplitude foi 50 μm , a ponta do sonotrodo vibratório foi de titânio com 18 mm de diâmetro, com uma distância de 0,5 mm. A temperatura da água destilada se manteve em 25 ± 2 °C. A técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada para caracterizar a superfície dos revestimentos antes e depois do processo de cavitação.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.3.1 Caracterização do Fluxo Nanoestruturado

A Figura 4-2a mostra a deconvolução do espectro Raman dos NTC como recebidos e do fluxo 304L-NTC tratado quimicamente. Os sinais característicos das bandas D e G mudaram significativamente com o tratamento químico. A deconvolução do espectro Raman dos NTC como recebidos dividiu a banda D em sub bandas nomeadas como D_1 , D_r e D_{Lo} , o que indica alterações estruturais sobre a superfície dos NTCPM, como defeitos e impurezas, gerados como consequência do processo de fabricação por deposição química de vapor (DQV). A sub banda de fônon ótico longitudinal D_{Lo} só apareceu nos nanotubos como recebidos, mostrando o efeito de exfoliação dos nanotubos quando submetidos ao tratamento químico (Figura 4-2b). A banda G se dividiu em quatro sub bandas nomeadas como G_{BWF} , G_{inner} , G_{outer} e D' . A intensidade da sub banda G_{outer} foi 33% da intensidade de G_{inner} ($I_{Go}/I_{Gi}=0,33$) para os NTC como recebidos, o que indica que a vibração tangencial das paredes mais internas foi mais intensa, implicando que as paredes mais externas possuem mais defeitos e impurezas na rede cristalina hexagonal. Os NTCPM tratados quimicamente tiveram uma intensidade similar entre suas paredes

externas e internas ($I_{Go}/I_{Gi}=1,06$), sinal do efeito do tratamento químico (TQ) com H_2O_2 , o que incrementou simultaneamente ambas as intensidades, mas com uma maior influência sobre as paredes externas.

A posição do pico das sub bandas G_{inner} e G_{outer} na Figura 4-2c tiveram um *redshift* (deslocamento para esquerda) quando os NTC foram tratados quimicamente, indício de uma deformação por tensão das paredes, afetando com maior intensidade suas paredes mais externas. A razão I_D/I_G também indicou que as folhas externas estão mais exfoliadas para os NTC tratados quimicamente (0,68), quando comparado aos NTC como recebidos (1,12). A dispersão da sub banda de segunda ordem $D'[33]$ teve outro tipo de comportamento, indicando que existem outros modos de interação nesta sub banda de segundo ordem, referindo-se a outros tipos de defeitos.

Analizando as sub bandas externas (I_D/I_{Gouter}) e internas (I_D/I_{Ginner}), observa-se o mesmo comportamento (Figura 4-2d). Constatou-se uma diminuição na razão I_D/I_{Gouter} de 64%, enquanto $I_{D'}/I_{Gouter}$ se reduziu 4%, quando foram tratados quimicamente; o que sugere um incremento da cristalinidade das folhas. O tratamento com peróxido de hidrogênio também afeta as paredes mais internas [34], reduzindo levemente sua cristalinidade, com um aumento da razão I_D/I_{Ginner} e $I_{D'}/I_{Ginner}$ de 17% e 214%, respectivamente. O H_2O_2 removeu as camadas defeituosas dos NTCPM, tanto das paredes externas como das internas, e carbono do tipo sp^3 . Este efeito de oxidação do peróxido foi descrito por diversos autores [35]–[39], os quais descrevem o chamado efeito de cebola (*onion effect*), evidenciando como atua tirando essas camadas defeituosas e cria sítios de defeitos, o que facilita sua purificação. O efeito da temperatura no tratamento de NTC com peróxido é importante para tratar as paredes dos NTC, decrescendo o carbono amorfo, impurezas e aumentando sua cristalinidade [28].

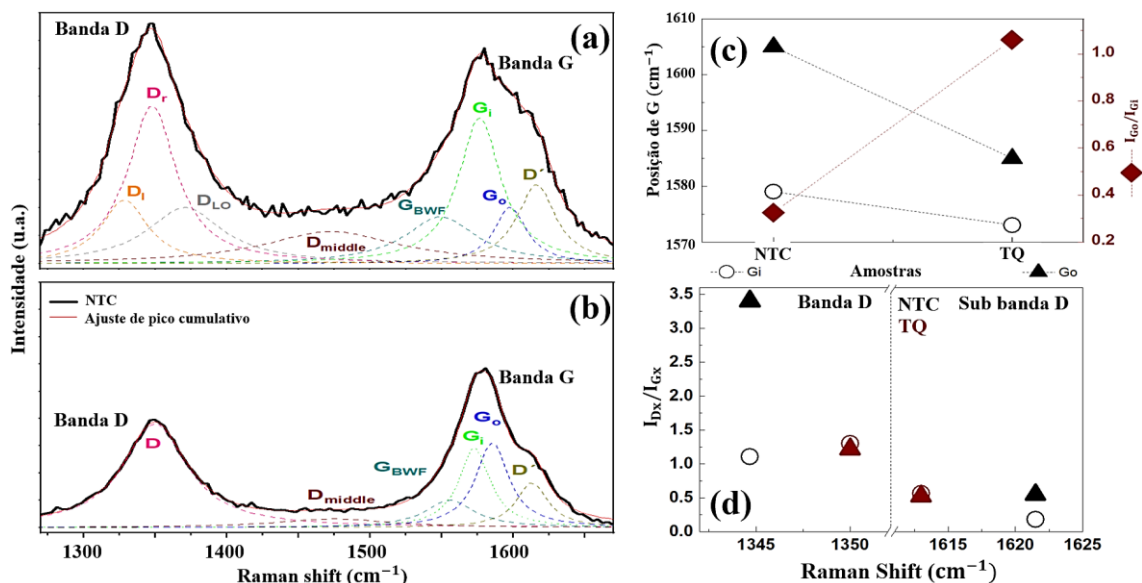


Figura 4-2 a) Espectroscopia Raman dos NTC como recebidos, b) partículas de 304L-NTC com Tratamento Químico por 25 min. c) Ilustra a posição de G e a relação I_{G0}/I_{G1} e d) as razões I_{Dx}/I_{Gx} para a banda D e sub banda D'.

A sub banda D_{middle} reduziu significativamente sua intensidade com o TQ, indicando a diminuição do carbono amorfo [40] [41] [42]. A razão $I_{Dmiddle}/I_G$ é o melhor caminho para medir o grau de carbono amorfo e impurezas dos NTC [43], em lugar da razão I_D/I_G ; todavia, quando se usa o mesmo comprimento de onda do laser no equipamento Raman, ambas razões são complementares. O cálculo da pureza dos nanotubos como recebidos foi de 97,8%, próximo do informado pelo fabricante (95,6%). Entretanto, o tratamento químico purificou acima do valor de referência para nanotubos de carbono de elevada pureza ($I_{Dmiddle}/I_G = 0,06$) [40], com um valor de $I_{Dmiddle}/I_G = 0,054$. Portanto, os nanotubos tratados quimicamente podem ser considerados como 100% puros para fins de análise. Depois do tratamento químico, o grau de carbono amorfo (GCA) [44] diminuiu de 76,5% para 17%, devido à eliminação de carbono amorfo, incrementando a cristalinidade e exfoliação das paredes defeituosas.

Figura 4-3 (a, b) mostra micrografias de MEV da mistura como recebida e tratados quimicamente, respectivamente. A amostra tratada quimicamente exibe uma melhor distribuição dos NTC (pretos) nas partículas de aço inoxidável austenítico (brancas), ocasionadas pelo efeito do peróxido na mitigação das forças de Van der Waals [45], [46], aglomerações e uma consequente melhoria da interação com as partículas de matriz metálica. As micrografias de MET para os NTC como recebidos (c, e) indicam presença de grande número de defeitos, deformações e impurezas derivados do processo de fabricação, como carbono amorfo (CA) e exfoliação das paredes externas. No entanto, nos nanotubos tratados quimicamente (d, f) não foram observadas estas impurezas, tendo

poucos defeitos, menor exfoliação das paredes e poucas deformações (compressão, torsão e dobramentos) evidenciando uma boa cristalinidade das paredes externas e internas. Estas variações na morfologia dos nanotubos estão associados ao efeito do controle da reação das nanopartículas com o peróxido de hidrogênio em 10 °C.

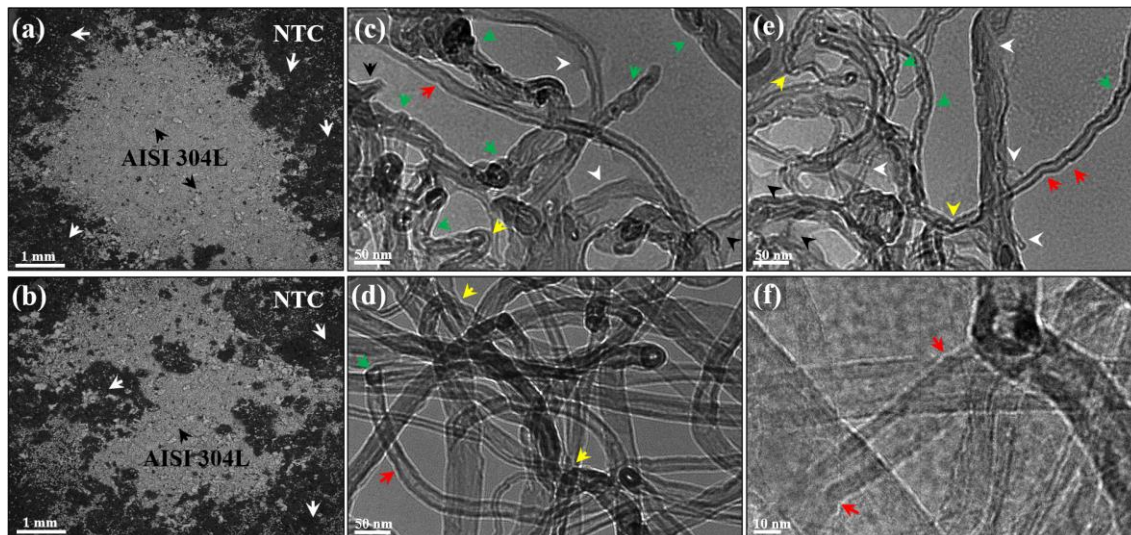


Figura 4-3 Micrografias de MEV de partículas de AI 304L e NTC misturados a) como recebidos e b) tratados quimicamente. Micrografias de MET de (c, e) NTC como recebidos, e (d, f) NTC tratados quimicamente. Estas micrografias permitem a clara identificação de vários defeitos e deformações como exfoliação (setas brancas), compressão (vermelhas), dobramentos (amarelas), carbono amorfo (pretas), e torsão (verdes).

4.3.2 Caracterização dos revestimentos

4.3.2.1 Análise microestrutural

Figura 4-4a exibe a microestrutura característica do metal de solda do aço inoxidável austenítico AISI 304L, onde as regiões escuras são ferrita Delta (δ) e as regiões claras austenita (γ). A razão de Cr_{eq}/Ni_{eq} , (Tabela 4-3) indica que o modo de solidificação primário (MSP) foi ferrítico-austenítico (FA). Isto é confirmado pelos resultados microestruturais, onde se observa uma austenita intercelular (ferrita primária e austenita de segunda fase - A_E). Cujas microestruturas se caracterizam por núcleos ferríticos rodeados por uma camada de austenita transformada (A_T) e uma camada mais externa de A_E . A A_T ocorreu quando a ferrita se transformou parcialmente em austenita por difusão controlada nos contornos de F/A durante a transformação de estado sólido. As bordas facetadas derivaram das relações de orientação entre δ e A_T [47].

O MSP derivou do crescimento epitaxial na linha de fusão, uma solidificação em condições de sub resfriamento constitucional celular dendrítica seguida com uma colunar. Em algumas regiões se observaram dendritas referentes ao modo austenítico no interior dos grãos, mas estas foram incompletas em quase toda a microestrutura. A direção

de crescimento no plano (100) é preferencial, como esperado no metal de solda do aço inoxidável austenítico, quando a austenita e ferrita solidificam em uma direção preferencial, sendo a mesma, geralmente, para ambas as fases [48] [49].

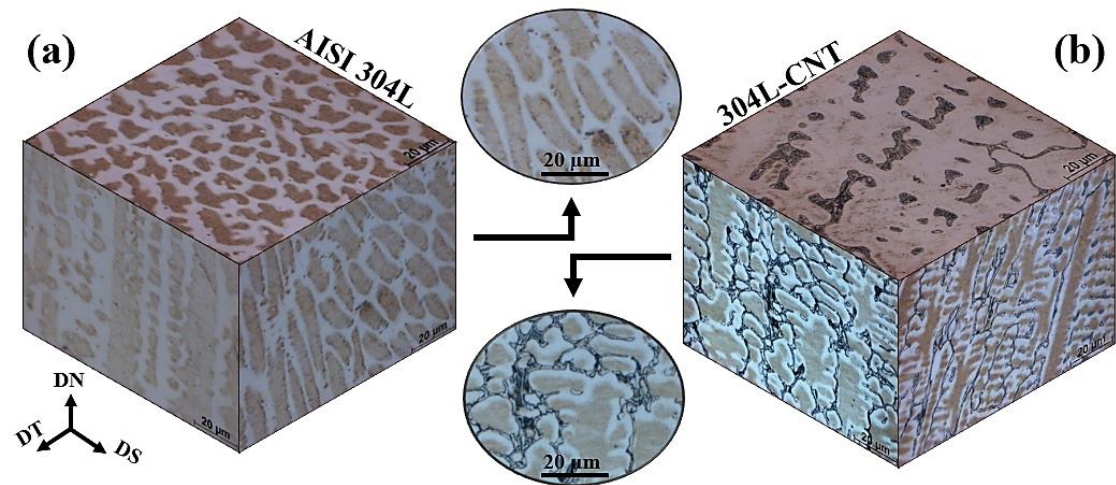


Figura 4-4 Montagem tridimensional de imagens indicando a seção longitudinal, transversal e superior da região do metal de solda para a) aço inoxidável austenítico AISI 304L, b) compósito 304L-NTC.

Usou-se das equações do cálculo de fluxo de calor [50] para estabelecer a taxa de resfriamento (TR) de $\sim 10^{3,13}$ K/s, referente aos parâmetros de soldagem. A TR foi moderada, o que justifica a microestrutura intercelular austenítica, onde as células de ferrita primária cresceram na direção do fluxo do calor. O pulso do processo de soldagem pode ter interrompido o crescimento dos grãos quebrando os núcleos cristalinos de crescimento inicial [51], somado ao reaquecimento produzido pelo segundo, o que aumenta o tempo de exposição em temperaturas elevadas, gerando o crescimento de grãos maiores [52]. O número ferrítico muda dependendo do método de cálculo empregado, variando entre 6 a 10%, o que ajudaria a evitar fissuras a quente durante a solidificação. Todavia, como observado na microestrutura, as regiões escuras ocuparam mais da metade da imagem. A ferrita δ foi provavelmente dissolvida, pelo reaquecimento dos vários passes do revestimento. Esta dissolução pode ser benéfica quando uma maior resistência à corrosão em elevadas temperaturas é requerida [53], no entanto, causa diversos problemas durante a solidificação do metal de solda.

Tabela 4-3 Número de Ferrita calculado com vários modelos para o AISI 304L

Equações	NiEq	CrEq	CrEq/NiEq	FN	Modo de Solidificação
Schaeffler [54]	11,9	20,1	1,7	6%	FA
DeLong	11,9	20,1	1,7	10%	FA
WCR-1992	11,1	19,0	1,7	9%	FA
Bermejo [55]	11,3	19,0	1,7	6,1%	FA

A Figura 4-4b apresenta a microestrutura do AISI 304L com a inclusão de NTCPM, formando o compósito de aço inoxidável com nanotubos de carbono (CAIN),

nomeados como 304L-NTC. Os nanotubos provavelmente segregaram ao redor dos contornos das dendritas e grãos, formando, possivelmente, uma cadeia continua ao redor das regiões interdendríticas. O modo de solidificação primário mudou com a variação da composição química, dado que o carbono é um elemento gamagênico, contribuindo para a obtenção de uma morfologia celular dendrítica. Seu número ferrítico foi baixo, com valores próximos de zero. O líquido solidificou em austenita primaria sem mecanismos de transformação de estado sólido envolvidos. No momento da solidificação, o soluto (NTCPM) foi segregado ao redor dos núcleos dendríticos e celulares. Os carbonetos primários M_7C_3 foram precipitados ao redor dos contornos das estruturas de solidificação. Imagens microestruturais das três regiões, podem ser observadas melhor no material suplementar S 9-9, S 9-10 e S 9-11.

Os nanotubos de carbono começaram a degradar acima de 1600 °C [56], [57], permitindo formar carbonetos devido às elevadas temperaturas da poça de fusão, entretanto como o resfriamento aconteceu rapidamente, o tempo para estes degradarem foi limitado. Neste sentido, as paredes mais externas podem ter sido dissolvidas, mas as paredes mais internas ainda se preservariam, mantendo suas propriedades, ajudando a reforçar a MM. Este efeito de reforço em juntas soldadas de aços de baixo carbono usando o processo SMAW foi atingido com grafeno como aditivo em eletrodos revestidos, produzindo mudanças na sua microestrutura e incrementando a dureza, resistência última de tração e ductilidade destas juntas [58].

A S 9-12 apresenta micrografias da região central da seção lateral dos revestimentos, abarcando a totalidade da altura do reforço, desde a interface com a zona termicamente afetada do metal base até a superfície dos cordões, como foi especificado na Figura 4-1, onde as camadas do aço inoxidável tiveram maior altura. Duas camadas foram depositadas com vários passes consecutivos para ambos os materiais. A morfologia dos grãos mudou notavelmente, sendo alongada do tipo colunar na interface com a ZTA e no sentido do fluxo de calor para a superfície da solda no aço inoxidável, refinando na superfície com características de grãos equiaxiais, enquanto o metal com nanotubos apresentou grãos do tipo equiaxiais ao longo da sua microestrutura.

O tamanho médio de grão do revestimento de aço inoxidável AISI 304L foi de $272 \mu m \pm 173 \mu m$, 178% maior que o CAIN 304LSS-CNT ($98 \mu m \pm 64 \mu m$), existindo uma variação significativamente grande entre os grãos do material convencional (107-1230 μm). Também se percebeu uma homogeneidade por efeito das nanopartículas, as quais influenciaram o crescimento dos grãos, mesmo apresentando uns quantos de maior

tamanho (36-436 μm). Este efeito acontece porque os NTC inibem o crescimento do grão, atuando como barreiras [59], [60] que podem impedir a movimentação das discordâncias [23]. Adicionalmente, as nanopartículas se ligam com elementos como Cr e Mn, segregando nos espaços interdendríticos, mudando as condições de solidificação e, consequentemente, as características microestruturais da liga.

4.3.2.2 *Análises de EBSD*

Os revestimentos usaram como material de adição uma vareta tubular preenchida com fluxo interno de partículas de aço inoxidável (Figura 4-5) e o fluxo 304L-NTC (Figura 4-6). Identificam-se para ambos os materiais: as fases (a), KAM (b), EDM (c), as figuras inversas de polo (FIP) para X (d), Y (e), Z (f), assim como os conjuntos de figuras inversas de polo (g, h, i), respectivamente. Exibiu-se uma fase austenítica predominante nos dois materiais. Na Figura 4-5a, no aço inoxidável austenítico, os grãos são divididos em 2,5% de baixos (2° - 5°), 11,1% de médios (5° - 15°), e 76,4% de altos ($>15^\circ$) ângulos. No CAIN mudaram para 3,2%, 12,4%, e 84,5% para baixos, médios e altos ângulos, respectivamente (Figura 4-6a). O crescimento dos contornos de altos ângulos para o aço com nanotubos se dá pela diminuição do tamanho de grão, o que incrementa seu perímetro. Os contornos de médios ângulos se encontram principalmente nos grãos com baixa desorientação; enquanto os contornos de baixos ângulos se localizam no interior de grãos, mostrando uma provável subdivisão dos grãos maiores.

Na fase austenítica, analisando entre 0° e 5° , o valor de KAM foi de 4,18 (50x) para o AISI 304L (Figura 4-5b), e 4,64 (100x) para o CAIN (Figura 4-6b), sinal que nesta fase houve um leve incremento da energia elástica no compósito. Porém, observa-se que o Kernel ao longo do revestimento é menor para o depósito com NTC, indicando uma maior capacidade de deformação plástica. Para ambos os revestimentos, este acúmulo de energia aconteceu no interior dos grãos, com valores máximos nos contornos do grão no caso do AISI 304L, e nas fronteiras das regiões interdendríticas para o CAIN. A matriz de distâncias Euclidianas teve um valor máximo de 330 μm (50x) para o AISI 304L (Figura 4-5c), onde ocorreu um crescimento dos grãos colunares no sentido da direção do fluxo de calor, fazendo com que o centro estivesse mais próximo dos contornos, o que diminuiu o valor da EDM. Por outro lado, para o CAIN (Figura 4-6c) essa distância foi de 140 μm (100x), mas com um formato dos grãos do tipo equiaxiais e uma morfologia mais simétrica.

As figuras inversas de polos para os sentidos X, Y, e Z, de ambos os revestimentos se exibem na Figura 4-5 (d, e, f) e Figura 4-6 (d, e, f), onde o sentido preferencial de crescimento dos grãos varia notoriamente. As três direções de crescimento preferenciais nos aços austeníticos de estrutura cristalográfica cúbica de face centrada (CFC) são $\langle 001 \rangle$, $\langle 101 \rangle$, e $\langle 111 \rangle$, distinguidas pelas cores vermelha, verde e azul, respectivamente [61]. Para os dois materiais não existe uma direção preferencial definida, dado que os grãos não têm uma cor preferencial evidente, indicando uma distribuição aleatória dos grãos. Todavia, os grãos do AISI 304L tendem a crescer perpendiculares à borda da poça de fusão, onde existe a maior extração de calor. Este comportamento está associado diretamente com a direção de soldagem, o que é característico do metal de solda para os materiais com estrutura CFC, cuja orientação de maior facilidade de crescimento é a $\langle 001 \rangle$ [48]. Adicionalmente, como a soldagem foi realizada com uma velocidade lenta (200 mm/min), formaram-se grãos axiais que curvam conforme avança o arco, tal como se observa na parte superior esquerda da micrografia. Tudo isto confere com um mecanismo de crescimento competitivo. Quando se analisa os conjuntos das figuras inversas de polos (Figura 4-5 g, h, i) para o revestimento de aço inoxidável, essa orientação fica ainda mais evidente principalmente para os eixos Y1 e Z1, onde a direção $\langle 001 \rangle$ tornou-se preferencial, evidenciando, no entanto, uma tendência para $\langle 111 \rangle$.

No compósito de aço inoxidável 304L-NTC, o comportamento se manteve nos conjuntos das figuras inversas de polo (Figura 4-6 g, h, i); porém, observou-se uma maior variação da orientação e morfologia dos grãos. O comportamento competitivo não existiu, inferindo que há variados pontos para início da nucleação dos grãos, o que ajudou no incremento das direções cristalográficas presentes no revestimento que possui nanopartículas. Essas direções características dos aços inoxidáveis austeníticos podem ser evidenciadas melhor na tabela S 9-14, onde se agruparam as três principais, com suas componentes mais próximas.

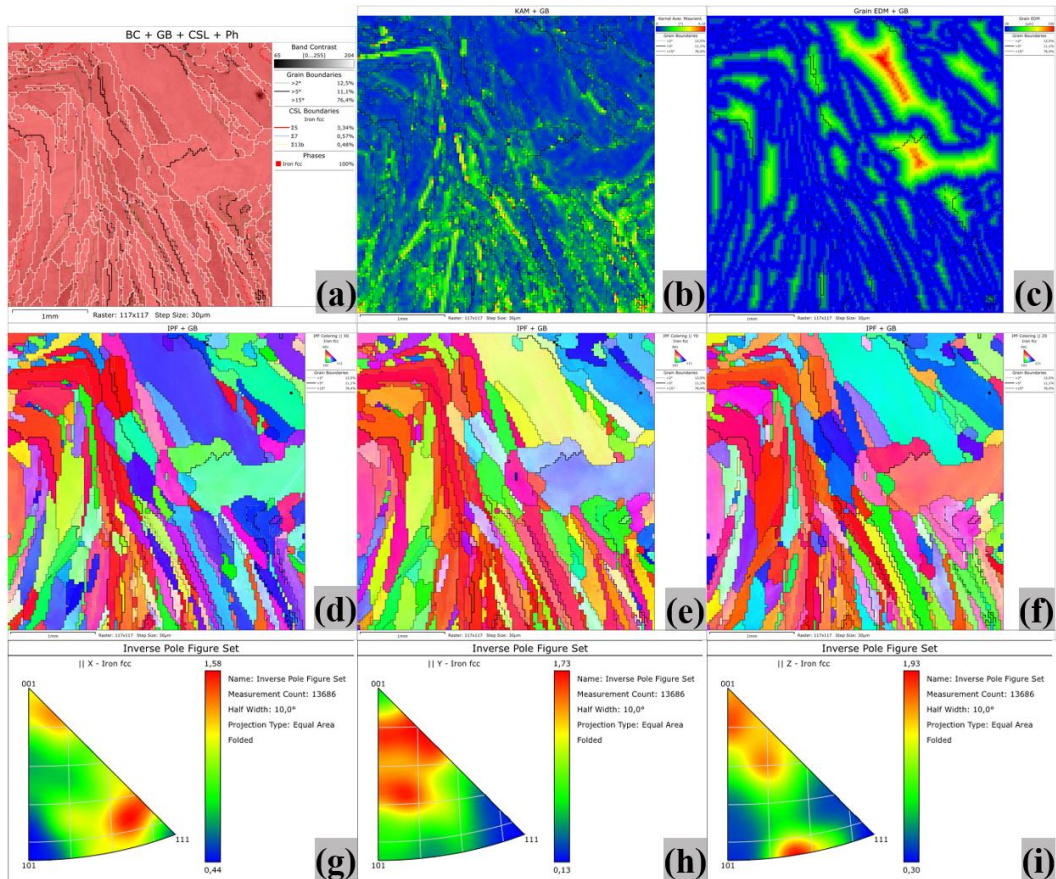


Figura 4-5 (a) AISI 304L com ampliação de 50x, mostrando as fases presentes junto com o contraste dos grãos, fases, CSL ($\Sigma 5$ -vermelho-, $\Sigma 7$ -azul-, $\Sigma 13b$ -laranja-) e medição das porcentagens de baixos (verde), médios (preto) e altos ângulos (branco); (b) KAM; (c) Grão EDM; figuras inversas de polos -FIP- com seu respectivo conjunto de figuras inversas de polos para X (d, g), Y (e, h), e Z (f, i).

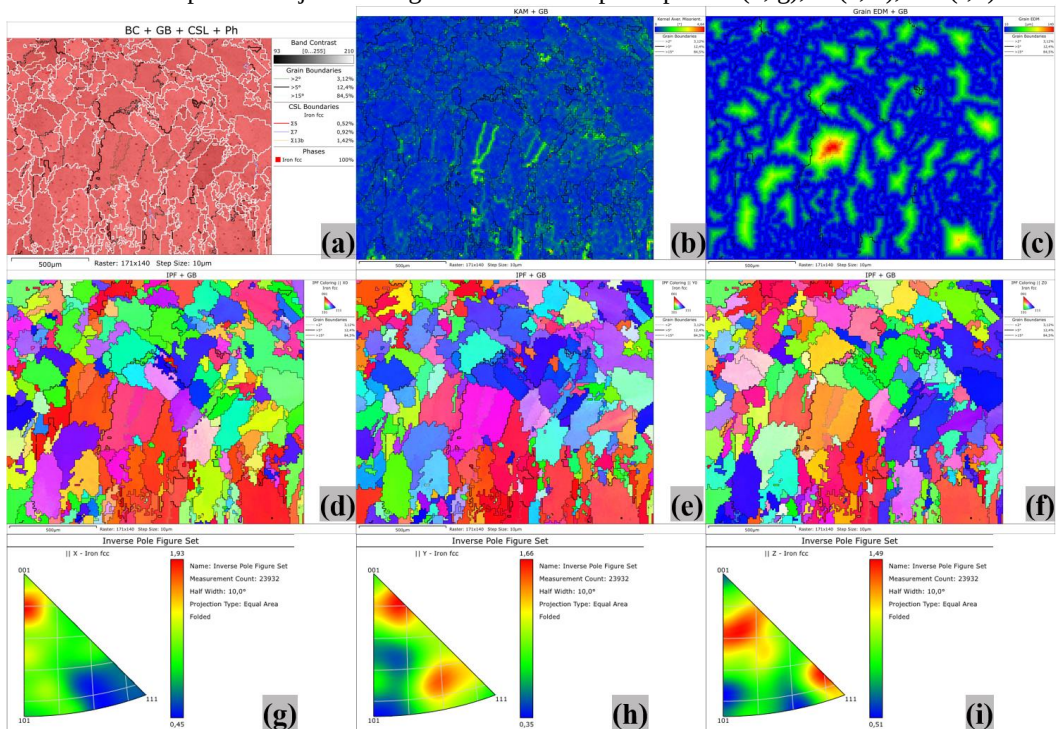


Figura 4-6 CAIN 304L-NTC com ampliação de 100x, mostrando as fases presentes junto com o contraste dos grãos, fases, CSL ($\Sigma 5$ -vermelho-, $\Sigma 7$ -azul-, $\Sigma 13b$ -laranja-) e medição das porcentagens de baixos (verde), médios (preto) e altos ângulos (branco); (b) KAM; (c) Grão EDM; figuras inversas de polos -FIP- com seu respectivo conjunto de figuras inversas de polos para X (d, g), Y (e, h), e Z (f, i).

Na Figura 4-7 (a, b) se exhibe a distribuição dos ângulos de desorientações, evidenciando-se variações no comportamento microestrutural dos revestimentos, dada uma maior concentração de baixos ângulos no aço inoxidável, fato este notado usando o método de pares vizinhos (*Neighbor pair*). Em contrapartida, no método de pares aleatórios, ambos os materiais se enquadram dentro do valor teórico esperado, com uma forte tendência a desorientações maiores que 42° para o caso do CAIN. Este comportamento do aço com nanotubos está associado a uma maior resistência do material, em função do incremento dos ângulos de desorientação e a diminuição dos baixos ângulos. Os conjuntos dos eixos de desorientações (Figura 4-7c até j) exibem uma variação no comportamento dos revestimentos. Enquanto a preferência para baixos ângulos é $\langle 001 \rangle$ no CAIN, para o aço inoxidável é mais diversa, mas com uma leve preferência por $\langle 111 \rangle$. Nos ângulos médios existiu uma maior variedade de direções de desorientação; no 304L as principais foram a $\langle 111 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ e $\langle 203 \rangle$, já para o CAIN se destacaram $\langle 001 \rangle$, $\langle 214 \rangle$, $\langle 112 \rangle$ e $\langle 414 \rangle$. Nos altos ângulos se exibiu a maior diferença nas desorientações dos materiais, com preferência para $\langle 111 \rangle$ no CAIN e de $\langle 001 \rangle$ no AISI 304L.

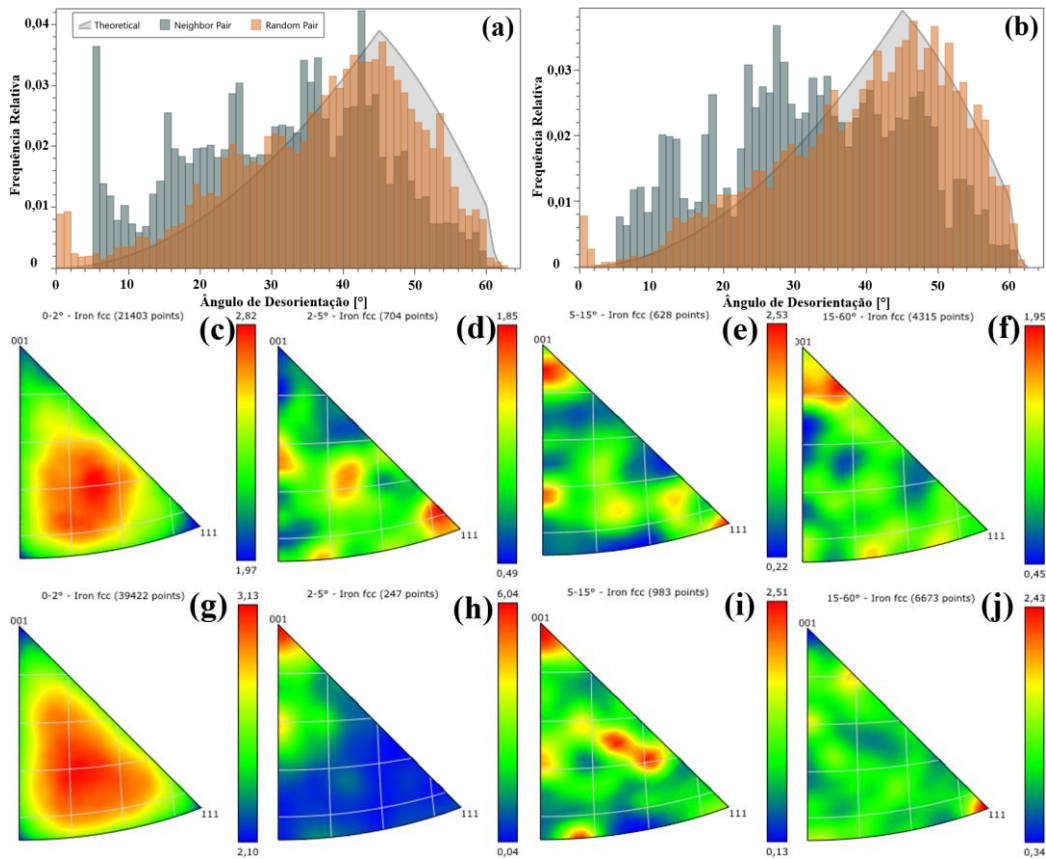


Figura 4-7 Distribuição dos ângulos de desorientações para o AISI 304L (a) e o CAIN 304L-NTC (b). Conjuntos dos eixos de desorientação para o AISI 304L (c, d, e, f) e o CAIN 304L-NTC (g, h, i, j) mostrando ultrabaixas desorientações (0° - 2°), baixas desorientações (2° - 5°), médias desorientações (5° - 15°) e altas desorientações (15° - 60°).

As funções de distribuição de orientações (FDO) do espaço de Euler foram analisadas por conveniência em $\varphi_2 = 0^\circ, 45^\circ, 65^\circ$ (Figura 4-8), observando-se com maior detalhe no material suplementar (S 9-17). O metal de solda do aço inoxidável austenítico apresentou os componentes de textura característicos dos materiais CFC, com um destaque nas orientações Cube $\{100\}\langle 100 \rangle$ (10,8%), R-Cube RD $\{013\}\langle 100 \rangle$ (5,7%), R-Cube ND $\{100\}\langle 110 \rangle$ (3,5%), III (3,6%), R-Goss ND $\{110\}\langle 110 \rangle$ (2,8%) no $\varphi_2 = 0^\circ$. Essas direções seguem a relação de orientações dadas por Kurdjumow-Sachs (K-S) $\{111\}_\gamma // \{110\}_\alpha \langle 112 \rangle_\gamma // \langle 111 \rangle_\alpha$ e Nishiyama-Wasserman (N-W) $\{111\}_\gamma // \{110\}_\alpha \langle 110 \rangle_\gamma // \langle 111 \rangle_\alpha$ [62], mas dada a dissolução da ferrita [53], não cresceram com tanta intensidade, dando lugar a mudanças destas componentes. No $\varphi_2 = 45^\circ$ destacou-se o componente I (19,4%), e Z $\{111\}\langle 110 \rangle$ (5,2%) e em $\varphi_2 = 65^\circ$ as componentes II e IV tiveram um percentual de 6,4% e 2,6%, respectivamente. Os componentes encontradas unicamente no aço inoxidável (I, II, III, e IV) são pouco comuns neste tipo de matrizes, sendo mais próximas do aço martensítico S410-L, fabricado por manufatura aditiva a laser composta por várias camadas [63], motivado pelo aquecimento e posterior resfriamento, produto dos passes consecutivos e da segunda camada, bem como um possível crescimento epitaxial durante a solidificação.

No CAIN, para $\varphi_2 = 0^\circ$, acharam-se R-Cube RD $\{013\}\langle 100 \rangle$ (7,5%), Cube $\{100\}\langle 100 \rangle$ (4,2%), Brass $\{110\}\langle 112 \rangle$ (6,3%) e R-Goss ND $\{110\}\langle 110 \rangle$ (4%). Enquanto em $\varphi_2 = 45^\circ$ encontrou-se R-Copper $\{112\}\langle 100 \rangle$ (10,8%), Goss/Brass $\{110\}\langle 115 \rangle$ (6,2%), Y $\{111\}\langle 112 \rangle$ (4,2%), Z $\{111\}\langle 110 \rangle$ (3,4%), Twin Cooper $\{552\}\langle 115 \rangle$ (3,9%) e Twin Goss $\{113\}\langle 332 \rangle$ (2,8%). Em $\varphi_2 = 65^\circ$ apareceu V (12,7%) e S $\{123\}\langle 634 \rangle$ (3,9%). Essas relações demonstraram o efeito dos nanotubos de carbono sobre o metal de solda, os quais mudaram completamente suas características microestruturais, gerando componentes de textura característicos da zona termicamente afetada de aços inoxidáveis austeníticos 304L laminados a frio para $\varphi_2 = 0^\circ$ e $\varphi_2 = 65^\circ$. Esta similitude com o material termicamente afetado pode ter acontecido como efeito de um fenômeno de crescimento preferencial por parte dos grãos austeníticos recristalizados, que tendem a se rearranjar conforme as relações K-S e N-W. O metal de solda solidificou do metal de base de aço inoxidável austenítico 304L, composto de austenita e ferrita delta, o que somado à anisotropia térmica dos NTC [64], permite que estes se alinhem com a direção preferencial do fluxo de calor, simulando o efeito da laminação, mas com grãos maiores que o material laminado a frio. Por esse motivo, as FDO são similares com a

ZTA do aço inoxidável austenítico laminado a frio e do super duplex laminado a quente [65]. Esta região sofreu o efeito da temperatura, produzindo uma recrystalização da ZTA, o que induz ao crescimento do grão na direção preferencial deste tipo de materiais.

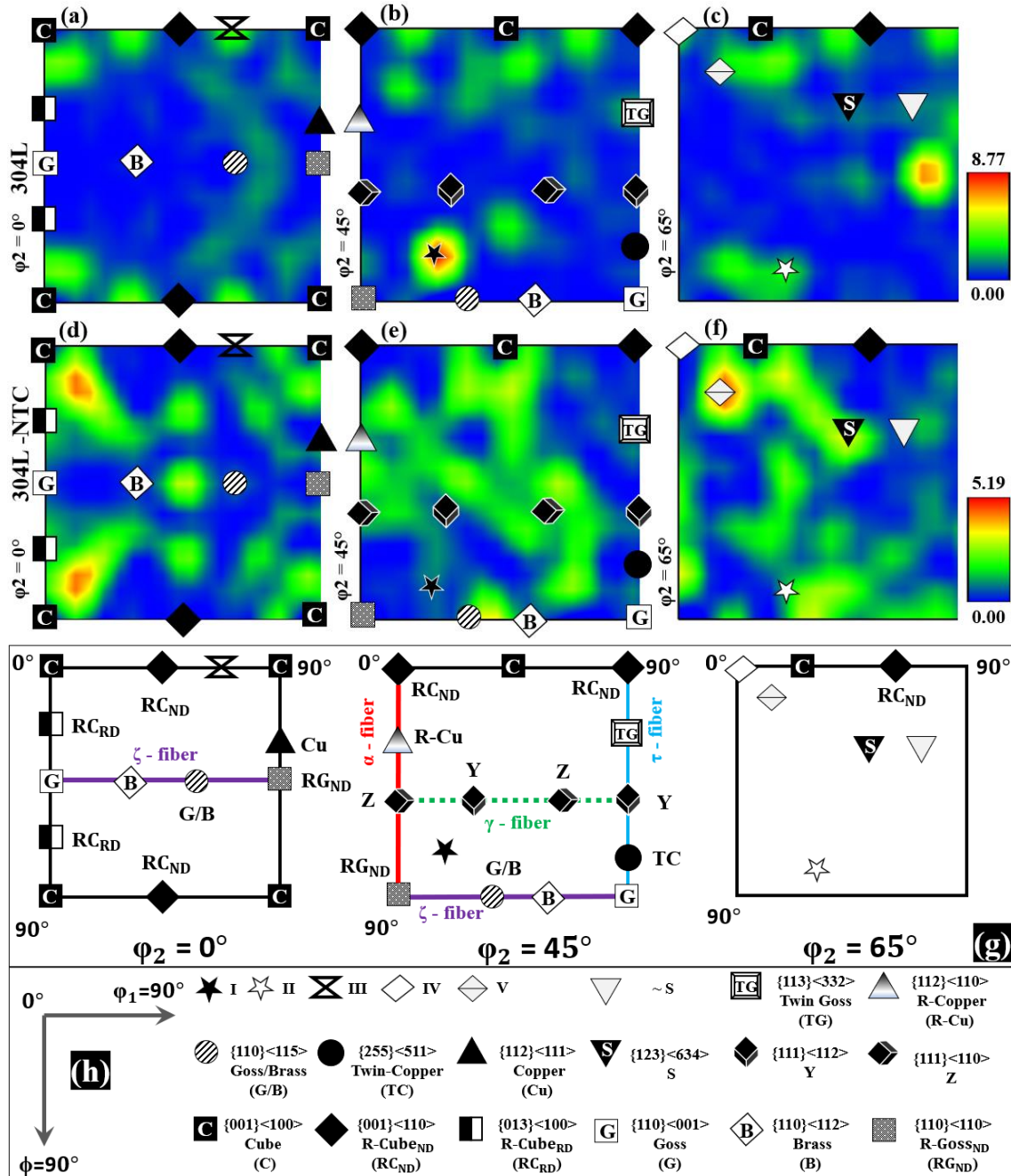


Figura 4-8 Funções de distribuição de orientações (FDO) com $\phi_2 = 0^\circ$, 45° e 65° para os revestimentos (a, b, c) 304L e (d, e, f) CAIN 304L-NTC. (g) Principais orientações para $\phi_2 = 0^\circ$, 45° e 65° em aços inoxidáveis austeníticos, posições e fibras observadas nas FDO. (h) Símbolos, nomenclaturas e siglas das principais direções cristalográficas encontradas no material.

Nas três ϕ_2 exibidas se detectaram características da ZTA dos aços duplex [65], este fato ocorre devido às orientações na hora do crescimento do grão se alinharem com as preferenciais já mencionadas (K-S e N-W), principalmente no material que tem ambas as fases (ferrítica e austenítica). O CAIN também tem similaridades do aço AISI 304L

laminado a frio (especialmente para $\varphi_2 = 45^\circ$ e 65°), com o AISI 321 estampado a frio [66] e com o metal de solda AWS 316L com adição de NTC, onde se encontrou o efeito de laminação [67]. No que se refere ao metal de solda do revestimento AISI 304L, existe similitude com a ZTA do super duplex ($\varphi_2 = 0^\circ$ e 65°) e do material base em $\varphi_2 = 0^\circ$ [65]. Ambos os revestimentos tiveram características diferentes do metal de solda de um AWS ER A5.9 309L Mo, com diluição de aço inoxidável austenítico e um super duplex. Ademais, as características para o aço inoxidável 316L laminado [68] a quente são observadas, reforçando uma tendência à textura do tipo de laminação, mas com grãos maiores.

Nas S 9-17, S 9-18, S 9-19 e S 9-20 se detalham as FDO no espaço de Euler de densidades aleatórias múltiplas, os mapas dos componentes de textura principais dos grãos, os mapas dos componentes de textura das fibras do material e a tabela dos ângulos de Euler, índices de Miller e porcentagens dos componentes de textura, respectivamente. As principais fibras encontradas nos materiais foram *Gamma* (γ), *Zeta* (ζ), *Alpha* (α), *Tau* (τ) e *Eta* (η), com valores respectivos de 8,2%, 18,4%, 18,2%, 9,6%, e 21,3%, para o AISI 304L, e de 11,1%, 15,1%, 23,9%, 15,2% e 23,1%, para o CAIN 304L-NTC. As fibras τ , γ , α e η , incrementaram em 58%, 35%, 31%, e 8%, respectivamente; enquanto a fibra ζ reduziu 22% para o compósito com nanotubos.

A Figura 4-9 mostra a micrografia de dispersão de elétrons frontais (DEF) do CAIN 304L-NTC (500x) (a), mapas de fases (b), KAM (c), FIP (d, e, f) e conjuntos de FIP (g, h, i). O compósito de aço inoxidável com nanotubos apresentou uma matriz austenítica (94%) e carbonetos nas regiões interdendríticas, sendo estes do tipo M_7C_3 (3,9%). O valor médio de Kernel máximo aconteceu nas regiões interdendríticas e no interior da dendrita, implicando em um acúmulo de energia que pode incrementar a resistência do material, uma vez que este índice caracteriza os maiores níveis de deformação local nos grãos induzida por discordâncias [69]. As FIP demonstraram uma clara tendência no (001) da austenita para os três eixos, o que se confirma com os conjuntos das figuras inversas de polo. Os carbonetos mudam seu sentido conforme os eixos X, Y e Z, mudando para (001), (110) e (111), respectivamente; explicado pela morfologia destes microconstituintes. A Figura 4-9 confirma uma microestrutura de matriz austenítica e segregação de carbonetos M_7C_3 nos espaços interdendríticos, e de $M_{23}C_5$ nas dendritas, associado, muito provavelmente, com a termólise das paredes mais externas dos NTC e a ligação do C com Cr e Mn.

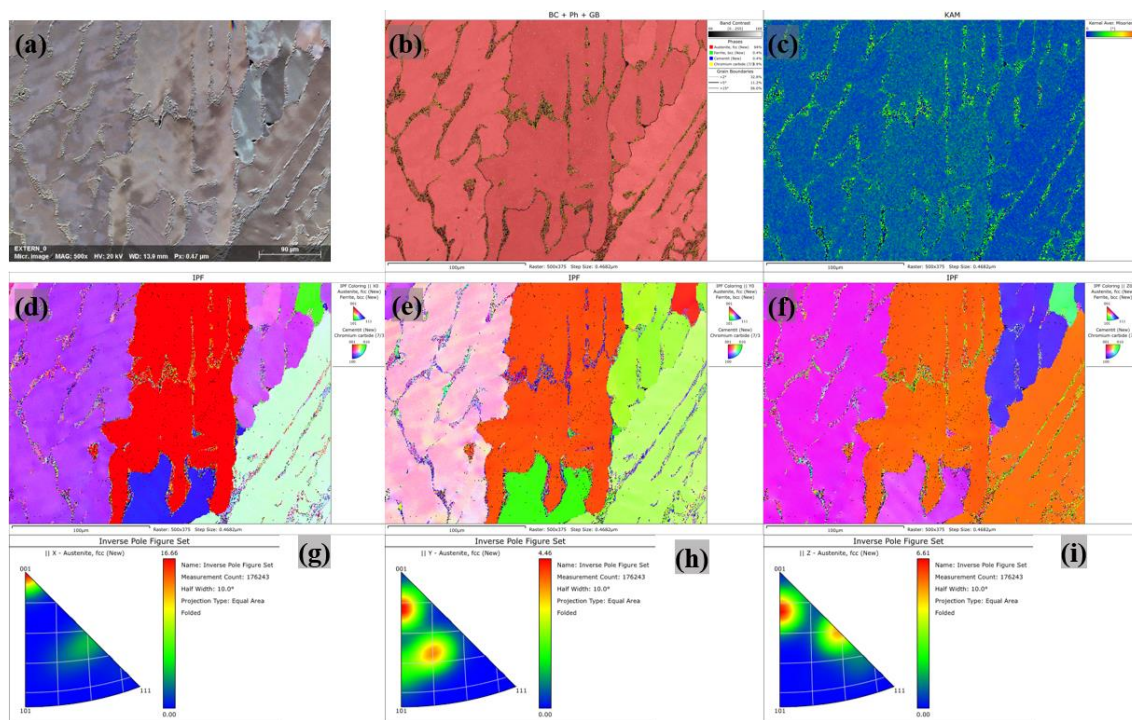


Figura 4-9 CAIN 304L-NTC onde se mostra a (a) Micrografia de dispersão de elétrons frontais (DEF), (b) fase austenítica e carbonetos M_7C_3 , (c) KAM, (d, e, f) IPF e (g, h, i) conjunto de figuras inversas de polo para X, Y e Z, respectivamente.

4.3.2.3 Mapa composicional: microanálises EDS

A Figura 4-10 exibe as micrografias de MEV da região de central dos revestimentos tanto do AISI 304L (a) como do CAIN 304L-NTC (b), mostrando os contornos de grão e os espaços interdendríticos para ambos os materiais, respectivamente. O mapeamento da composição química também é exibido na parte inferior das micrografias, sendo designado como “a” para metal de solda do aço inoxidável e “b” o compósito com nanotubos. Os elementos mais comuns foram Fe, Cr, Ni, Mn e C. Os carbonetos do tipo M_7C_3 podem-se formar por uma termólise das paredes mais externas dos NTCPM, cedendo carbono que se ligou com o cromo, dada a grande afinidade destes dois elementos. Esta ligação acontece na interfase de solidificação, segregando para os contornos de grãos e espaços interdendríticos. A micrografia de MEV do compósito (Figura 4-10b), conjuntamente com o mapeamento de composição química (b1-b5), permite observar melhor essa segregação, tendo um enriquecimento de C, Cr e Mn nos espaços interdendríticos, diferente do ocorrido no aço inoxidável (Figura 4-10a), onde a distribuição dos elementos de liga foi uniforme (a1-a5).

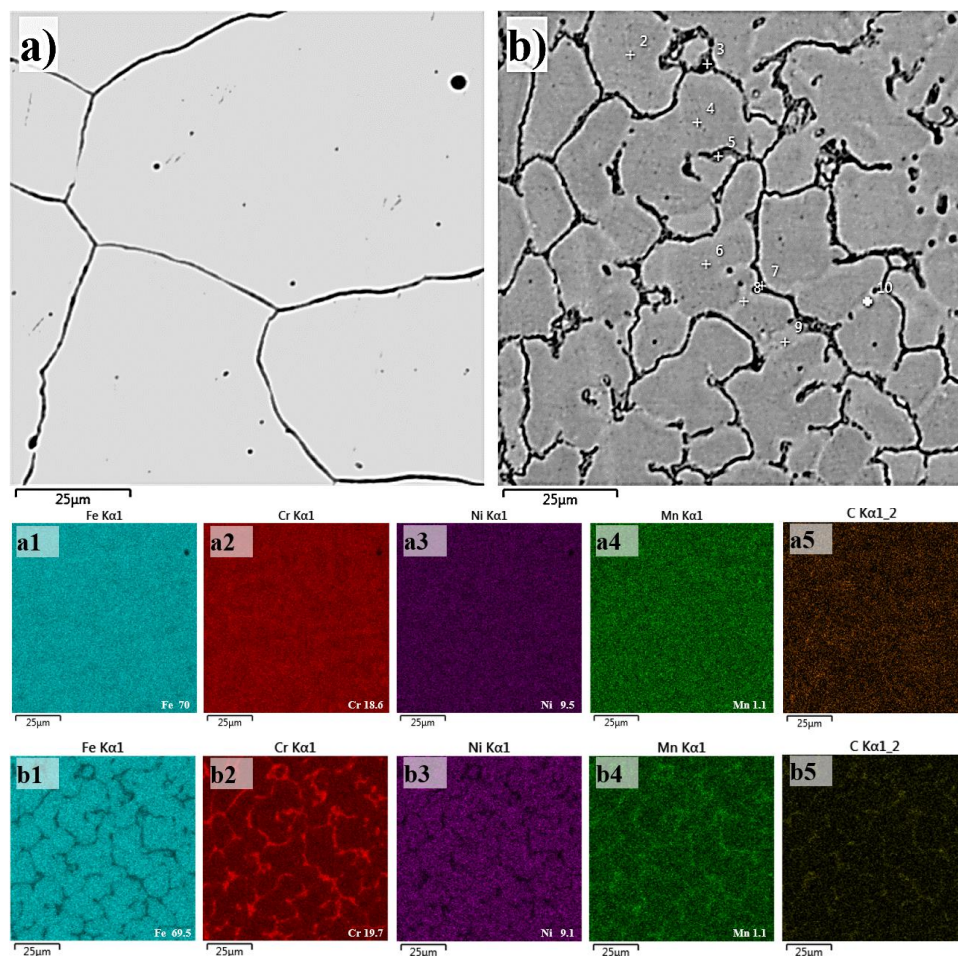


Figura 4-10 Micrografias de microscopia eletrônica de varredura usando a técnica de elétrons retroespalhados (BSE) para o revestimento de (a) AISI 304L e o (b) CAIN 304L-NTC. Mapas das análises de Espectroscopia de Energia dispersiva por Fluorescência de Raios X (EDS), mostrando os principais elementos de liga como Fe, Cr, Ni, Mn e C para o AISI 304L (a1 até a5), e o compósito 304L-NTC (b1até b5).

Tanto nas imagens de microscopia ótica (Figura 4-4b, S 9-9, S 9-10 e S 9-11) quanto nas micrografias de microscopia eletrônica de varredura (Figura 4-10b), podem ser observadas três regiões diferentes no metal de solda do compósito. Duas localizadas na região dendrítica (central e intermediária) e uma na região interdendrítica. No mapeamento pontual de EDS se observaram variações na composição química destas três regiões, resumidos na Tabela 4-4. A porcentagem de cada região é 56,9% (central), 24,9% (intermediária) e 18,2% (interdendrítica). Um empobrecimento do Cr e Mn na região da dendrita central foi notado, enquanto o Cr aumentou na região interdendrítica, junto com uma diminuição da quantidade de Fe e Ni, o que possibilitaria a formação de carbonetos.

Tabela 4-4 Média pontual da composição química obtida por Espectroscopia de Dispersão de Fluorescência de Raios X (EDS) para as três regiões encontradas no compósito 304L-NTC.

Presença de Raios X (EDS) para as três regiões encontradas no composto Se-Fe-Ni-C.						
Regiões		Composição Química (em peso%)				
		Fe	Cr	Ni	Mn	Si
Dendrita	1) Região central	72,90	15,90	9,40	0,90	0,70
	2) Região intermediária	69,80	18,20	9,90	1,30	0,80
	3) Região interdendrítica	47,83	46,57	3,97	1,20	0,40

4.3.2.4 Ensaio tribológico por cavitação vibratória

A Figura 4-11 (a, b) apresenta os resultados do teste de cavitação vibratória usando o método indireto. O CAIN perdeu mais material nas primeiras quatro horas que o espécime de aço inoxidável, mas após quatro horas esta perda se tornou estável e consideravelmente menor. Depois de 20 h, o compósito teve uma perda de massa acumulada de 10,6 mg, 67% menor ao 304L (29,8 mg). A taxa de erosão máxima (2,23 mg/h) e a taxa de erosão média (1,49 mg/h) do AISI 304L foram 232% e 181% superiores do que o CAIN (0,67 e 0,53 mg/h), respectivamente. Esses valores também foram menores que a liga comercial Stellite 21® (0,74 e 0,57 mg/h), usada comumente para o reparo de rodetes de turbinas hidroelétricas por sua alta resistência à cavitação, testada em condições similares. Essa resistência também se compara com outras ligas comerciais já consolidadas há décadas no mercado, como Cavitec® (0,45 mg/h), Cavitalloy® (0,73 mg/h) e Durcavit® (0,47 mg/h), as quais se utilizaram do processo de Plasma com Arco Transferido pulsado (PTA-P) [70]. Por outro lado, uma liga solubilizada de Stellite 250 testada com parâmetros similares obteve uma taxa de erosão menor no valor de 0,34 mg/h [71], mas com um processo adicional que ainda poderia ser acrescentado no compósito.

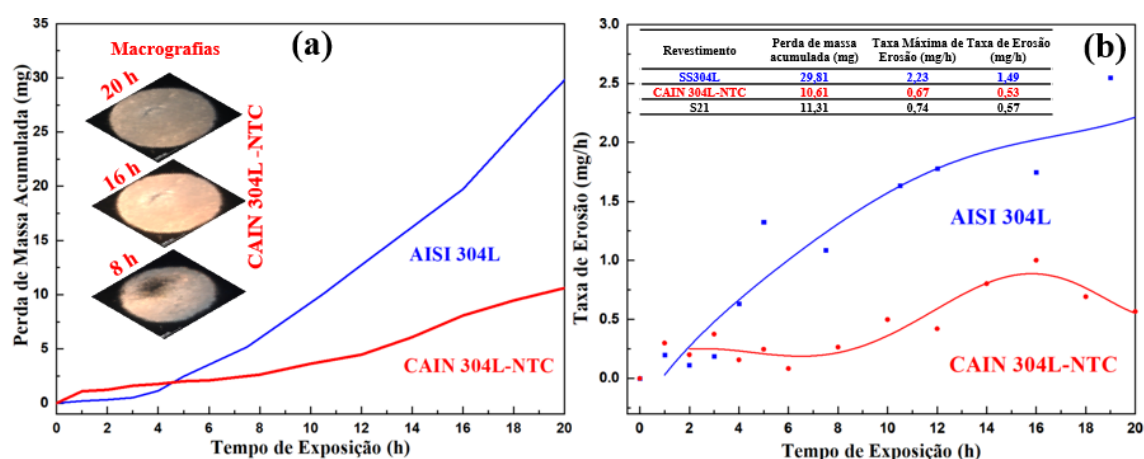


Figura 4-11 Perda de massa acumulada vs. Tempo (a) e a taxa de erosão vs. Tempo (b) para o AISI 304L e o CAIN 304L-NTC.

Na Figura 4-11a também pode ser observada uma macrografia da superfície do revestimento do compósito para 8, 16 e 20 horas do teste de cavitação vibratória, como

detalhado na S 9-21. Nas primeiras horas de cavitação existiu uma região mais escura, que pode estar associado com uma falta de homogeneidade do revestimento depositado [72]. Adicionalmente, as micrografias de MEV antes e depois das 20 horas de cavitação vibratória (Figura 4-12 e Figura 4-13) permitem identificar o tipo de falha formada no material. Uma deformação plástica local foi observada por efeito do processo da erosão cavitacional, gerando ondulações na superfície que se concentram nos contornos de grãos, espaços interdendríticos e bandas de deslizamento. Essas regiões atuam como sítios de concentração de tensões, onde o contínuo colapso das bolhas produzem um amolecimento e posterior perda localizada do material. Nas micrografias se observam pontos de perda de material (*pittings*), crateras, protuberâncias, ondulações e trincas por fadiga que caracterizam as superfícies erodidas. Este mecanismo de falha é característica da fratura dos contornos do grão [73], e neste caso, muito provavelmente das regiões onde existiu a formação de carbonetos. Adicionalmente, ainda existem concentrações de carbono e cromo, em regiões pontuais como visto no mapa de EDS, o que poderia ter ajudado na resistência deste material ao fenômeno tribológico, contrário ao revestimento de aço inoxidável austenítico. Estes mecanismos se observam melhor na maior magnificação (S 9-22), onde os pontos de concentração de carbono e cromo se destacam.

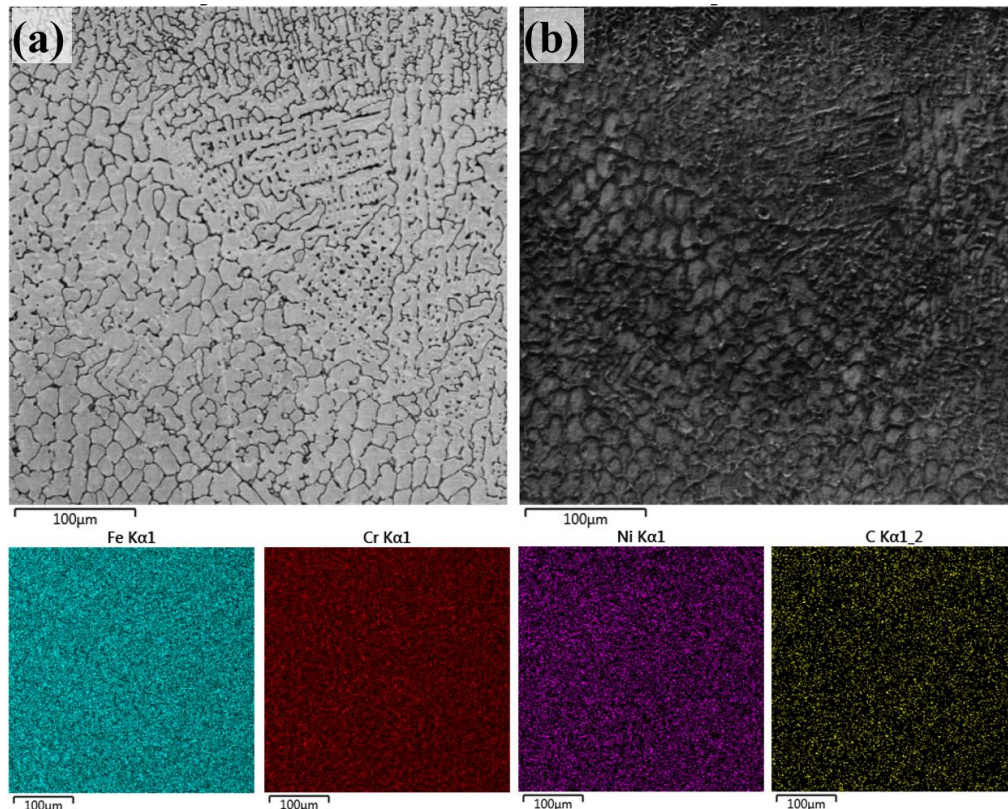


Figura 4-12 Micrografia da superfície do CAIN 304L-NTC antes do processo de erosão cavitacional com aumento de 500x, mostrando (a) BSE, (b) SE e os mapas de composição química.

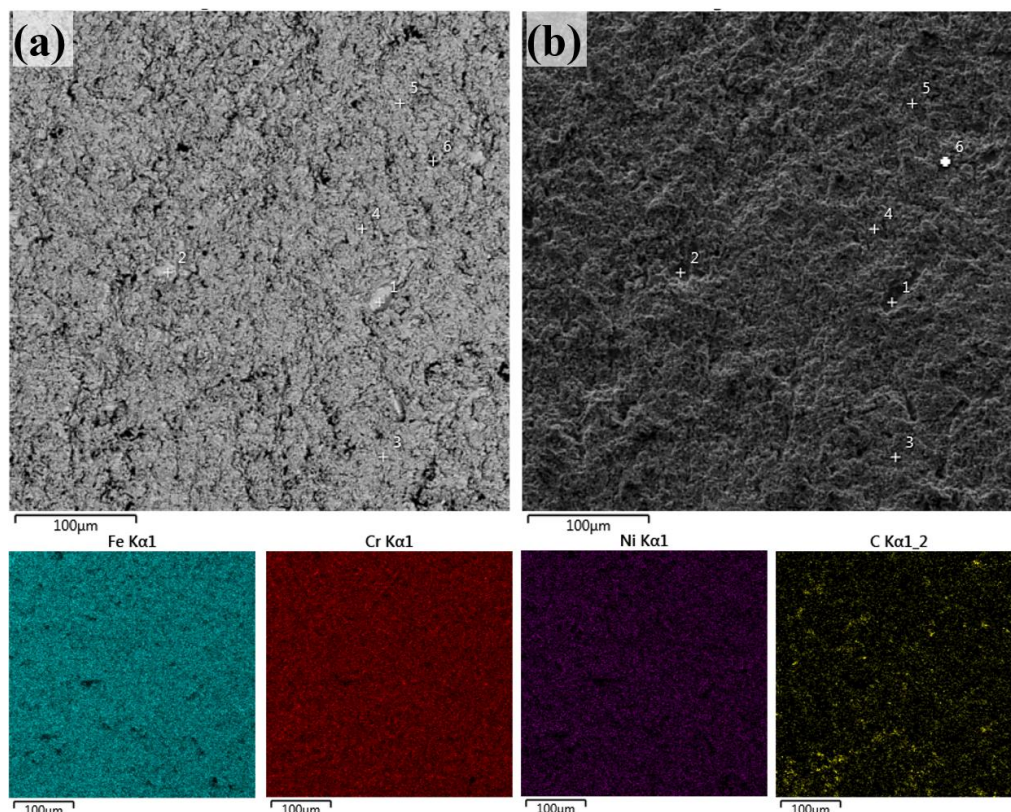


Figura 4-13 Micrografia da superfície do CAIN 304L-NTC após do processo de erosão cavitacional por 20 horas com aumento de 500x, mostrando (a) BSE, (b) SE e os mapas de composição química.

4.3.2.5 Ensaio de Microdureza

O revestimento de aço inoxidável apresentou uma microdureza bastante homogênea ao longo da sua superfície com um valor médio de 210 HV_{0,3}, mas a incorporação de CNT a incrementou 45% em média (305 HV_{0,3}), como visto na Figura 4-14c, ficando próximo do Stellite® 21. Este efeito de reforço foi observado em outras matrizes metálicas como alumínio [59], [60] e em matrizes de aço inoxidável austenítico 316L [72], e 304L [27], [28], bem como em soldas de aço de baixo carbono com adição de grafeno [58]. O refinamento do grão [74], combinadas com a dureza, foram vitais para ter um ganho significativo na resistência à erosão por cavitação vibratória [75]. Os menores tamanhos de grão, devido ao refinamento do grão, geraram uma maior resistência no material (relação de Hall-Petch) e produziram partículas de erosão menores, decrescendo as taxas de erosão, dado que a energia para remover o material é muito maior [73], [76], [77]. Os mecanismos de reforço dos CAIN podem estar associados à transferência de carga compartilhada (*Share Load-Transfer*) e mecanismos de inibição do movimento de discordâncias (*Orowan Looping Transfer Mechanism*) [23], [78], [79].

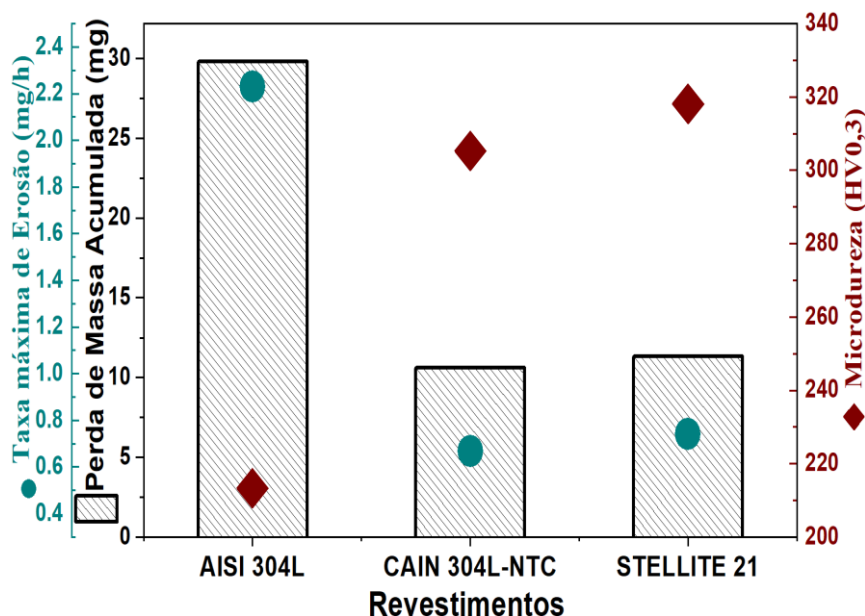


Figura 4-14 Resumo da taxa máxima de erosão, taxa de perda acumulada e dureza para as amostras analisadas, sendo comparadas com a liga comercial Stellite 21.

4.3.2.6 Análises de raios X

As análises de raios X (Figura 4-15) demonstraram um comportamento atípico nos picos característicos do aço inoxidável por efeito da incorporação de nanotubos depois dos ensaios de erosão cavitacional. O pico $\gamma(111)$ cresceu substancialmente, enquanto os outros desapareceram, com exceção do pico $\gamma(220)$, que quase não teve alterações. Um comportamento similar foi observado em outros trabalhos com aço usando AISI 316L [26], o que se atribuiu diretamente à influência dos NTC, os quais podem induzir a reflexão dos feixes de raios X em um plano cristalino preferencial. Isto pode influenciar diretamente na diminuição do plano austenítico $\gamma(111)$ e no incremento do $\gamma(200)$ no CAIN. Por outro lado, depois do processo de erosão cavitacional, o $\gamma(200)$ desapareceu ao passo que o pico $\gamma(111)$ cresceu, indicando tanto uma possível mudança microestrutural quanto uma erosão preferencial de planos com menos resistência a cavitação, como poderia ser o $\gamma(200)$. Estas transformações dos picos característicos de materiais ferrosos também foi observada quando se adicionou grafeno a uma aço carbono [58], mas afetando preferencialmente o plano ferrítico.

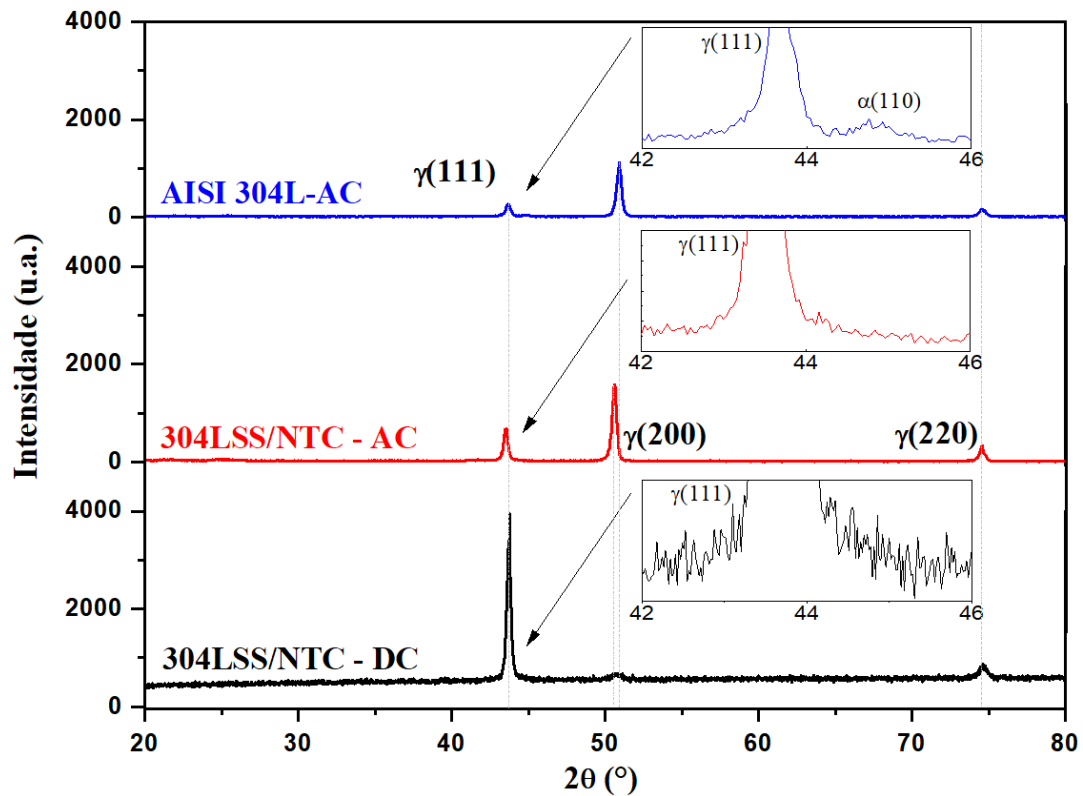


Figura 4-15 Difração de raios X dos revestimentos AISI 304L e o CAIN 304L-NTC, e do revestimento 304L-NTC depois de 20 horas de erosão cavitacional. Antes da Cavitação (AC), Depois da Cavitação (DC).

A Figura 4-16 ilustra o possível comportamento do revestimento durante os testes de cavitação. As bolhas impactaram a superfície com velocidades extremas (130-170 m/s) e atingiram pressões entre 3,5 até 9 toneladas/cm³ [80], o que seria suficiente para retirar os planos de $\gamma(200)$ e deixar mais expostos os planos $\gamma\{111\}$ ao erodir o material. Santa et al. [81] observou que o revestimento usando material de adição AWS 309L teve uma acomodação austenítica dos planos $\gamma\{111\}$ e $\gamma\{200\}$, inversamente ao observado no CAIN 304L-NTC. No entanto, este último pode estar relacionado a uma menor resistência à cavitação por parte dos planos $\gamma\{200\}$ sem existir uma transformação austenítica no processo.

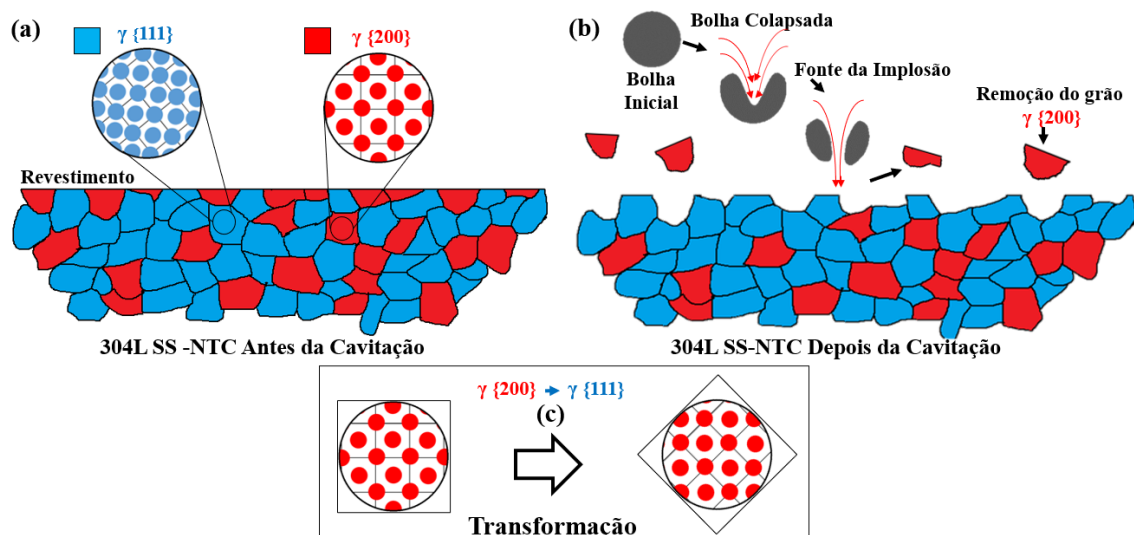


Figura 4-16 (a, b) Esquema da remoção dos grãos com planos cristalinos principalmente do tipo $\{200\}$ quando submetido ao processo de cavitação, e (c) uma possível transformação da fase $\gamma \{200\}$ para $\gamma \{111\}$.

4.3.2.7 Viabilidade econômica

Finalmente, cabe ressaltar que há uma viabilidade econômica na fabricação de uma bobina padrão de 15 kg com fluxo composto por partículas de aço inoxidável e nanotubos de carbono, utilizando diferentes teores de NTCPM (1%, 1,5%, 2%), como visto em S 9-24, S 9-25 e S 9-26, respectivamente. No caso do estudo, com 1,5% em peso de NTCPM, o valor para fabricar estimado está em torno de 964,2 USD (64,28 USD/kg), encontrando-se na faixa de valores dos arames comerciais de maior performance, onde, por exemplo, o Stellite 6 tem um preço de 112,8 USD/kg. Estes resultados se mostram promissores dado que existe a possibilidade de reduzir ainda mais estes custos, conforme a diminuição dos preços de aquisição das nanopartículas aconteça [17] e os processos de fabricação se otimizem, quando levados a escala industrial.

4.4 CONCLUSÕES

A fabricação de um compósito aço inoxidável com nanotubos de carbono foi realizada com sucesso. Teve uma redução do tamanho do grão de 64%, precipitando carbonetos M_7C_3 nos espaços interdendríticos e contornos dos grãos sobre uma matriz austenítica. Os conjuntos de eixos de desorientação evidenciaram transformações na direção preferencial de baixos e altos ângulos.

As FDO demonstraram um efeito similar à laminação no material com adição de nanotubos de carbono, o que pode ter contribuído com o incremento das propriedades mecânicas, onde para $\varphi_2 = 45^\circ$ se encontrou as componentes de textura R-Copper $\{112\}\langle 100\rangle$, Goss/Brass $\{110\}\langle 115\rangle$, Y $\{111\}\langle 112\rangle$, Twin Cooper $\{552\}\langle 115\rangle$ e Twin Goss $\{113\}\langle 332\rangle$, os quais não apareceram no material convencional. As fibras τ ,

γ , α evidenciaram um crescimento de 58%, 35% e 31% para o compósito com nanotubos de carbono.

O compósito atingiu uma microdureza de 305 HV_{0,3}, 45% maior do que o revestimento com o material sem adição de NTCPM (210 HV_{0,3}) atingindo valores próximos de ligas já consolidadas no mercado como Stellite 21 ou Stellite 6.

O efeito de incremento na resistência à erosão cavitacional quando nanotubos de carbono são incorporados na matriz metálica de aço inoxidável foi reportada aqui pela primeira vez. A taxa máxima de erosão por cavitação passou de 2,23 mg/h para 0,67 mg/h, enquanto a taxa de erosão acumulada mudou de 1,49 mg/h para 0,53 mg/h, mostrando uma redução de 69% e 64%, respectivamente. A taxa de erosão acumulada é inclusive equiparável com ligas já consolidadas no mercado como Stellite® 21 (0,57 mg/h), Cavitec® (0,45 mg/h), Cavitalloy® (0,73 mg/h) e Durcavit® (0,47 mg/h). Um estudo mais aprofundado e controlado dos processos tem potencial de melhorar ainda mais estes resultados.

Existiram mudanças microestruturais no compósito de aço inoxidável com nanotubos de carbono após o processo de cavitação, influenciando sobre os planos austeníticos $\gamma\{200\}$ e $\gamma\{111\}$, sem alterar o plano $\gamma\{220\}$. Este fenômeno precisa ser entendido melhor com futuros estudos.

O processo de fabricação do arame tubular com fluxo interno com incorporação de nanotubos de carbono demonstrou ser viável, com um valor de uma bobina padrão de 15 kg em torno de 964,2 USD, próximo dos materiais usados na reparação de turbinas hidrelétricas de alta performance. Todavia, redução no custo dos NTC e aprimoramento dos processos de manufatura em escala industrial podem reduzir ainda mais esse valor.

4.5 REFERÊNCIAS

- [1] Yeh, B. J. *et al.*, “Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements : Novel Alloy Design Concepts and Outcomes ***”, n° 5, p. 299–303, 2004, doi: 10.1002/adem.200300567.
- [2] Ranganathan, S., “Alloyed pleasures : Multimetallic cocktails”, vol. 85, n° 10, p. 10–12, 2003.
- [3] Saito, T. *et al.*, “Multifunctional Alloys Obtained via a Dislocation-Free Plastic Deformation Mechanism”, vol. 300, n° April, p. 464–467, 2003.
- [4] Kim, S. *et al.*, “Brittle intermetallic compound makes ultrastrong low-density steel with large ductility”, *Nature*, vol. 518, n° 7537, p. 77–79, 2014, doi: 10.1038/nature14144.
- [5] Agarwal, A. *et al.*, “Carbon Nanotubes”, *Nano Lett.*, vol. 4, p. 316, 2011.
- [6] Imani Yengejeh, S. *et al.*, “Carbon nanotubes as reinforcement in composites: A review of the analytical, numerical and experimental approaches”, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 136, p. 85–101, 2017, doi: 10.1016/j.commatsci.2017.04.023.

- [7] Zhang, J. *et al.*, “Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives”, **Carbon N. Y.**, vol. 98, p. 708–732, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2015.11.060.
- [8] C, F. N. *et al.*, “Fullerene Nanotubes: C1,000,000 and Beyond”, **Am. Sci. Online**, p. 1–11, 2005.
- [9] Iijima, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, **Nature**, vol. 353, p. 412–414, 1991.
- [10] Kinloch, I. A. *et al.*, “Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook”. p. 547–553, 2018.
- [11] Stankovich, S. *et al.*, “Graphene-based composite materials”, **Nature**, vol. 442, n° 7100, p. 282–286, 2006, doi: 10.1038/nature04969.
- [12] Castro Neto, A. H., “The carbon new age”, **Mater. Today**, vol. 13, n° 3, p. 12–17, 2010, doi: 10.1016/S1369-7021(10)70029-8.
- [13] Tiwari, S. K. *et al.*, “Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications”, **Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.**, vol. 41, n° 4, p. 257–317, 2016, doi: 10.1080/10408436.2015.1127206.
- [14] Thostenson, E. T. *et al.*, “Nanocomposites in context”, **Compos. Sci. Technol.**, vol. 65, n° 3–4, p. 491–516, 2005, doi: 10.1016/j.compscitech.2004.11.003.
- [15] Ajayan, P. M. e Tour, J. M., “Materials Science: Nanotube composites”, **Nature**, vol. 447, n° June, p. 1066, 2007, doi: 10.1038/4471066a.
- [16] Argawal, A. *et al.*, *Carbon Nanotubes Reinforced Metal Matrix Composites*. Boca Raton, FL, EUA: Taylor & Francis Group, 2011.
- [17] Douglas, A. *et al.*, “Toward Small-Diameter Carbon Nanotubes Synthesized from Captured Carbon Dioxide: Critical Role of Catalyst Coarsening”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 10, n° 22. p. 19010–19018, 2018. doi: 10.1021/acsami.8b02834.
- [18] Moyer, K. *et al.*, “Oxygen evolution activity limits the nucleation and catalytic growth of carbon nanotubes from carbon dioxide electrolysis via molten carbonates”, *Carbon*, vol. 165. p. 90–99, 2020. doi: 10.1016/j.carbon.2020.04.037.
- [19] Suarez, S. *et al.*, “Mechanical properties of MWNT/Ni bulk composites: Influence of the microstructural refinement on the hardness”, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 587, p. 381–386, 2013, doi: 10.1016/j.msea.2013.08.058.
- [20] Bakshi, S. R. *et al.*, “Carbon nanotube reinforced metal matrix composites - a review”, **Int. Mater. Rev.**, vol. 55, n° 1, p. 41–64, 2010, doi: 10.1179/095066009X12572530170543.
- [21] Kim, K. T. *et al.*, “Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites”, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 430, n° 1–2, p. 27–33, 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.04.085.
- [22] Muhulet, A. *et al.*, “Fundamentals and scopes of doped carbon nanotubes towards energy and biosensing applications”, **Mater. Today Energy**, vol. 9, p. 154–186, 2018, doi: 10.1016/j.mtener.2018.05.002.
- [23] So, K. P. *et al.*, “Ton-scale metal?carbon nanotube composite: The mechanism of strengthening while retaining tensile ductility”, **Extrem. Mech. Lett.**, vol. 8, p. 245–250, 2016, doi: 10.1016/j.eml.2016.04.002.
- [24] Patel, R. B. *et al.*, “Formation of stainless steel-carbon nanotube composites using a scalable chemical vapor infiltration process”, **J. Mater. Sci.**, vol. 48, n° 3, p. 1387–1395, 2013, doi: 10.1007/s10853-012-6885-1.
- [25] Syed, R. *et al.*, “Fatigue life of stainless steel 304 enhancement by addition of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)”, **J. Mech. Sci. Technol.**, vol. 29, n° 1, p. 291–296, 2015, doi: 10.1007/s12206-014-1235-7.
- [26] Loayza, C. R. *et al.*, “Incorporation of AWS 316L wire nanostructured with nickel-

- carbon nanotube by arc welding”, *J. Compos. Mater.*, p. 002199831773588, 2017, doi: 10.1177/0021998317735880.
- [27] Loayza L., C. R. *et al.*, “A new approach for the reinforcement of SS 304L via arc welding: Using nanostructured flux cored electrode”, *Diam. Relat. Mater.*, vol. 92, n° November 2018, p. 138–145, 2019, doi: 10.1016/j.diamond.2018.12.006.
- [28] Borges, D. J. A. *et al.*, “Stainless steel weld metal enhanced with carbon nanotubes”, *Sci. Rep.*, vol. 10, n° 1, p. 1–13, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-75136-z.
- [29] Koivula, T., “On cavitation in fluid power”, *Proc. 1st FPNI-PhD Symp. Hambg.*, p. 371–382, 2000.
- [30] Woodford, D. A., “Cavitation-erosion-Induced phase transformations in alloys”, *Metall. Trans.*, vol. 3, n° 5, p. 1137–1145, 1972, doi: 10.1007/bf02642445.
- [31] Kumar, P. e Saini, R. P., “Study of cavitation in hydro turbines-A review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, n° 1, p. 374–383, 2010, doi: 10.1016/j.rser.2009.07.024.
- [32] Takakura, A. *et al.*, “Strength of carbon nanotubes depends on their chemical structures”, *Nat. Commun.*, vol. 10, n° 1, p. 1–7, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-10959-7.
- [33] Zhao, X. *et al.*, “Multiple splitting of G-band modes from individual multiwalled carbon nanotubes Multiple splitting of G-band modes from individual multiwalled carbon nanotubes”, vol. 2550, p. 1–4, 2002, doi: 10.1063/1.1502196.
- [34] González, V. J. *et al.*, “H₂O₂/UV layer-by-layer oxidation of multiwall carbon nanotubes: The ‘onion effect’ and the control of the degree of surface crystallinity and diameter”, *Carbon N. Y.*, vol. 139, p. 1027–1034, 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.07.062.
- [35] Peng, Y. e Liu, H., “Effects of Oxidation by Hydrogen Peroxide on the Structures of Multiwalled Carbon Nanotubes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, n° 19, p. 6483–6488, 2006, doi: 10.1021/ie0604627.
- [36] Miyata, Y. *et al.*, “Selective oxidation of semiconducting single-wall carbon nanotubes by hydrogen peroxide.”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 1, p. 25–29, 2006, doi: 10.1021/jp055692y.
- [37] Gao, S. *et al.*, “Effect of hydrogen peroxide oxidation of carbon nanotube additives on the microstructure of pitch-derived activated carbon foam”, *Carbon* **2016**, 2016, Acessado: set. 20, 2017. [Online]. Available at: <https://espace.library.uq.edu.au/view/UQ:394314#.WcJ8uS68lu8.mendeley>
- [38] Gao, S. *et al.*, “Effect of sonication and hydrogen peroxide oxidation of carbon nanotube modi fi ers on the microstructure of pitch-derived activated carbon foam discs”, *Carbon N. Y.*, vol. 124, p. 142–151, 2017.
- [39] Adjei, I. *et al.*, “Oxidation and stability of multi-walled carbon nanotubes in hydrogen peroxide solution”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 214, p. 472–481, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.05.001.
- [40] Choi, Y. C. *et al.*, “Novel method of evaluating the purity of multiwall carbon nanotubes using raman spectroscopy”, *J. Nanomater.*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/615915.
- [41] Shelimov, K. B. *et al.*, “Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 282, n° 5–6, p. 429–434, 1998, doi: 10.1016/S0009-2614(97)01265-7.
- [42] Cabello, C. *et al.*, “Incorporation of organic groups on the surface of multi-walled carbon nanotubes using an ultrasonic tip”, *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures*, vol. 26, n° 8, p. 502–509, 2018, doi:

- 10.1080/1536383X.2018.1453500.
- [43] Behler, K. *et al.*, “Effect of thermal treatment on the structure of multi-walled carbon nanotubes”, **J. Nanoparticle Res.**, vol. 8, n° 5, p. 615–625, 2006, doi: 10.1007/s11051-006-9113-6.
 - [44] Dos Reis, M. A. L. *et al.*, “Raman spectroscopy fingerprint of stainless steel-MWCNTs nanocomposite processed by ball-milling”, **AIP Adv.**, vol. 8, n° 1, 2018, doi: 10.1063/1.5018745.
 - [45] Vaisman, L. *et al.*, “The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes”, **Adv. Colloid Interface Sci.**, vol. 128–130, n° 2006, p. 37–46, 2006, doi: 10.1016/j.cis.2006.11.007.
 - [46] Ma, P. C. *et al.*, “Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review”, **Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.**, vol. 41, n° 10, p. 1345–1367, 2010, doi: 10.1016/j.compositesa.2010.07.003.
 - [47] Elmer, J. W. *et al.*, “Microstructural development during solidification of stainless steel alloys”, **Metall. Trans. A**, vol. 20, n° 10, p. 2117–2131, 1989, doi: 10.1007/BF02650298.
 - [48] Kou, S., *Welding Metallurgy*. WILEY INTERSCIENCE, 2002.
 - [49] Inoue, H. e Koseki, T., “Solidification mechanism of austenitic stainless steels solidified with primary ferrite”, *Acta Materialia*, vol. 124. p. 430–436, 2017. doi: 10.1016/j.actamat.2016.11.030.
 - [50] Kou, S., *Welding Metallurgy [Hardcover]*. 2002.
 - [51] Brumm, S. e Bürkner, G., “Gas Metal arc Pulse Welding with Alternating Current for Lightweight Materials”, **Mater. Today Proc.**, vol. 2, p. S179–S187, 2015, doi: 10.1016/j.matpr.2015.05.008.
 - [52] Wang, Z. *et al.*, “Effect of processing parameters on microstructure and tensile properties of austenitic stainless steel 304L made by directed energy deposition additive manufacturing”, **Acta Mater.**, vol. 110, p. 226–235, 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.03.019.
 - [53] Kim, S. H. *et al.*, “Dissolution kinetics of delta ferrite in AISI 304 stainless steel produced by strip casting process”, *Materials Science and Engineering A*, vol. 356, n° 1–2. p. 390–398, 2003. doi: 10.1016/S0921-5093(03)00152-7.
 - [54] Olson, D. L., “Prediction of Austenitic Weld Metal Microstructure and Properties With advent of new stainless steels, a wider range of alloys must be considered in predicting ferrite”, **Weld. Res. Supplemen**, p. 181–189, 1985.
 - [55] Bermejo, M. A. V., “Predictive and measurement methods for delta ferrite determination in stainless steels”, *Welding Journal*, vol. 91, n° 4. 2012.
 - [56] Yudasaka, M. *et al.*, “Structure changes of single-wall carbon nanotubes and single-wall carbon nanohorns caused by heat treatment”, **Carbon N. Y.**, vol. 41, n° 6, p. 1273–1280, 2003, doi: 10.1016/S0008-6223(03)00076-9.
 - [57] Liew, K. M. *et al.*, “Thermal stability of single and multi-walled carbon nanotubes”, **Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.**, vol. 71, n° 7, p. 1–6, 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.075424.
 - [58] Jafarlou, H. *et al.*, “Enhancement of mechanical properties of low carbon steel joints via graphene addition”, **Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)**, vol. 34, n° 4, p. 455–467, 2018, doi: 10.1080/02670836.2017.1407543.
 - [59] Simões, S. *et al.*, “Improved dispersion of carbon nanotubes in aluminum nanocomposites”, **Compos. Struct.**, vol. 108, n° 1, p. 992–1000, 2014, doi: 10.1016/j.compstruct.2013.10.043.
 - [60] Simões, S. *et al.*, “Microstructural Characterization of Aluminum-Carbon Nanotube Nanocomposites Produced Using Different Dispersion Methods.”,

- Microsc. Microanal.*, p. 1–8, 2016, doi: 10.1017/S143192761600057X.
- [61] Huang, Y. M. *et al.*, “EBSD study of solidification characteristics of austenitic stainless steel weld pool”, *Mater. Sci. Technol.*, vol. 26, n° 6, p. 750–753, 2010, doi: 10.1179/174328409X405607.
 - [62] Kestens, L. A. I. e Pirgazi, H., “Texture formation in metal alloys with cubic crystal structures”, *Materials Science and Technology (United Kingdom)*, vol. 32, n° 13, p. 1303–1315, 2016. doi: 10.1080/02670836.2016.1231746.
 - [63] Khodabakhshi, F. *et al.*, “Effects of laser additive manufacturing on microstructure and crystallographic texture of austenitic and martensitic stainless steels”, *Addit. Manuf.*, vol. 31, n° June 2019, 2020, doi: 10.1016/j.addma.2019.100915.
 - [64] Deng, F. *et al.*, “Effects of anisotropy, aspect ratio, and nonstraightness of carbon nanotubes on thermal conductivity of carbon nanotube composites”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 2, p. 021914, 2007, doi: 10.1063/1.2430914.
 - [65] Eghlimi, A. *et al.*, “Characterization of microstructure and texture across dissimilar super duplex / austenitic stainless steel weldment joint by austenitic filler metal”, *Mater. Charact.*, vol. 106, p. 208–217, 2015, doi: 10.1016/j.matchar.2015.05.036.
 - [66] Aletdinov, A. *et al.*, “EBSD investigation of microstructure evolution during cryogenic rolling of type 321 metastable austenitic steel”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 745, n° December 2018, p. 460–473, 2019, doi: 10.1016/j.msea.2018.12.115.
 - [67] dos Reis, M. A. L. *et al.*, “Effects of CNTs addition on the microstructure and microhardness of stainless steel alloy/carbon-manganese non-alloyed steel welding”, *J. Compos. Mater.*, 2021, doi: 10.1177/00219983211007201.
 - [68] Nezakat, M. *et al.*, “Effect of thermo-mechanical processing on texture evolution in austenitic stainless steel 316L”, *Mater. Charact.*, vol. 98, p. 10–17, 2014, doi: 10.1016/j.matchar.2014.10.006.
 - [69] Wang, Y. e Li, L., “Microstructure Evolution of Fine Grained Heat Affected Zone in Type IV Failure of P91 Welds”, *Weld. J.*, n° January, 2016, [Online]. Available at: http://s3.amazonaws.com/WJ-www.aws.org/supplement/WJ_2016_01_s27.pdf%5Cnhttps://drive.google.com/open?id=0B0fTxDBXtHZMaVZwMzNRT0piTXc
 - [70] Will, C. R. *et al.*, “Comparative study of three austenitic alloy with cobalt resistant to cavitation deposited by plasma welding”, *Weld. Int.*, vol. 26, n° 2, p. 96–103, 2012, doi: 10.1080/09507116.2010.527487.
 - [71] Oliveira, D. B. *et al.*, “Influence of low temperature plasma carbonitriding on cavitation erosion resistance of the Stellite 250 alloy – A preliminary evaluation”, *Wear*, n° February, p. 203653, 2021, doi: 10.1016/j.wear.2021.203653.
 - [72] Loayza, C. R. L. *et al.*, “Incorporation of AWS 316L wire nanostructured with nickel-carbon nanotube by arc welding”, *J. Compos. Mater.*, p. 1–8, 2017, doi: 10.1177/0021998317735880.
 - [73] Bregliozzi, G. *et al.*, “Cavitation wear behaviour of austenitic stainless steels with different grain sizes”, *Wear*, vol. 258, n° 1-4 SPEC. ISS., p. 503–510, 2005, doi: 10.1016/j.wear.2004.03.024.
 - [74] Hattori, S. *et al.*, “Construction of database on cavitation erosion and analyses of carbon steel data”, *Wear*, vol. 257, n° 9–10, p. 1022–1029, 2004, doi: 10.1016/j.wear.2004.07.002.
 - [75] Yong, X. *et al.*, “Responses of the corroded surface layer of austenitic stainless steel to different corrosive conditions under cavitation”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 671, p. 118–126, 2016, doi: 10.1016/j.msea.2016.06.019.
 - [76] Kishor, B. *et al.*, “Cavitation erosion of thermomechanically processed 13/4 martensitic stainless steel”, *Wear*, vol. 319, n° 1–2, p. 150–159, 2014, doi:

- 10.1016/j.wear.2014.07.024.
- [77] Escobar, J. D. *et al.*, “Improvement of cavitation erosion resistance of a duplex stainless steel through friction stir processing (FSP)”, **Wear**, vol. 297, n° 1–2, p. 998–1005, 2013, doi: 10.1016/j.wear.2012.10.005.
 - [78] George, R. *et al.*, “Strengthening in carbon nanotube/aluminium (CNT/Al) composites”, **Scr. Mater.**, vol. 53, n° 10, p. 1159–1163, 2005, doi: 10.1016/j.scriptamat.2005.07.022.
 - [79] Chen, B. *et al.*, “Length effect of carbon nanotubes on the strengthening mechanisms in metal matrix composites”, **Acta Mater.**, vol. 140, p. 317–325, 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2017.08.048.
 - [80] K., S. B. *et al.*, “Cavitation damage Theory and measurements – A review.pdf”. p. 177–196, 217AD.
 - [81] Santa, J. F. *et al.*, “Cavitation erosion of martensitic and austenitic stainless steel welded coatings”, **Wear**, vol. 271, n° 9–10, p. 1445–1453, 2011, doi: 10.1016/j.wear.2010.12.081.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

- O processo de síntese mecânica com 60 min de moagem se mostrou o ideal nas condições preestabelecidas para fabricar fluxo interno nanoestruturado. Este foi introduzido em uma vareta tubular, a qual se fundiu usando processos a arco elétrico gerando um compósito de aço inoxidável nanoestruturado (CAIN) mediante a incorporação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, com um incremento de 30% na sua microdureza comparado ao material convencional AISI 304L.
- O tratamento químico dos nanotubos de carbono com peróxido de hidrogênio foi influenciado pelas condições cinéticas (temperatura e tempo), onde a temperatura de 10 °C teve menor quantidade de carbono amorfo e defeitos, junto com maior dopagem, cristalinidade, revelando uma melhor ligação entre os nanotubos de carbono e as partículas metálicas micrométricas.
- O compósito de aço inoxidável nanoestruturado se realizou com sucesso, avaliando-se suas características microestruturais e propriedades mecânicas de microdureza e resistência à erosão cavitacional. O tamanho dos grãos diminuiu 64%, a matriz foi austenítica com carbonetos precipitados nos contornos dos grãos e espaços interdendríticos.
- A dureza aumentou 45% atingindo um valor meio de 305 HV0,3, obtendo uma resistência à erosão cavitacional superior com uma taxa de erosão acumulada de 0,53 mg/h, o qual foi 64% menor que o AISI 304L (1,49 mg/h), equiparando-se a ligas com décadas de uso habitual na reparação de turbinas hidráulicas como Stellite® 21 (0,57 mg/h), Cavitec® (0,45 mg/h), Cavitalloy® (0,73 mg/h) e Durcavit® (0,47 mg/h).
- Um dos principais logros deste trabalho foi a apresentação de uma metodologia para fabricar arames tubulares com fluxo interno nanoestruturado cujo custo de fabricação se enquadra com os valores habituais encontrados em revestimentos de alta performance com décadas de consolidação no mercado. Neste sentido uma bobina de 15 kg com 1,5% em peso de NTCPM poderia custar em torno de 964,2 USD, com perspectivas de redução do valor quando se aprimore os métodos para fabricação em escala industrial e se reduza os preços para produção das nanopartículas. Como os resultados apresentados ainda precisam de estudos mais detalhados, a performance dos revestimentos tem potencial de melhorar.

- Este trabalho apresentou uma metodologia pratica escalável e viável economicamente para fabricação de partículas metálicas nanoestruturadas (fluxo nanoestruturado), com grande possibilidade de aplicação imediata em grande escala, com a possibilidade de usar diferentes tipos de matrizes metálicas.

7 TRABALHOS FUTUROS

- Testar os métodos por funcionalização química e secagem por pulverização para dispersar e aderir NTC com maior eficiência na matriz metálica, reduzindo os custos e permitindo um reaproveitamento dos surfactantes usados, isto ajudaria amplamente para sua aplicação em grandes indústrias.
- Construir arames tubulares com fluxo interno nanoestruturado para aplicação em processos de soldagem a arco. Os quais já foram realizados em colaboração com o Laboratório de Robótica, Simulação e Soldagem (LRSS) da UFMG. Devido às limitações de abastecimento adequado de materiais não foi possível produzir os arames tubulares para fabricar ligas de aço inoxidável. Por outra parte, realizaram-se três tipos diferentes de arames tubulares com fluxo nanoestruturado, entre estes um contendo partículas de pó de ferro, outro com vários tipos de elementos de liga com o intuito de fabricar um aço de baixa densidade nanoestruturado, e finalmente uma possuindo como matriz metálica titânio, para comparar com referência as ligas obtidas com grafite e titânio. Esta última já está sendo soldada.
- Fabricar outros pós nanoestruturados usando partículas de outras matrizes metálicas como Silício, Titânio, Níquel e Alumínio. Todas estas ligas já foram misturadas usando o processo de tratamento químico, e servem de base para o desenvolvimento de outra Tese na área de fundição por lingotamento contínuo de alumínio, estão atualmente em processo de análises com resultados muito satisfatórios.
- Testar ensaios de tração, microdureza e cavitação soldando com arames tubulares com fluxo interno de matriz metálica, matriz metálica com grafite e matriz metálica nanoestruturada com nanotubos de carbono, fulerenos, carbonos como diamante e grafeno, para poder ter comparação entre as diferenças na adição no metal de solda das mesmas percentagens de carbono com diferentes formas alotrópicas.

- Avaliar a resistência ao desgaste por deslizamento em condições diferentes de carga, meio, bem como temperatura.

8 APÊNDICE A: PUBLICAÇÕES EM REVISTAS

8.1 PUBLICAÇÕES REFERENTES AO DOUTORADO:

Parte de esta Tese foi publicada nos seguintes artigos:

- **LOAYZA L., CRISTHIAN R.**; BORGES, DIEGO J.A.; CARDOSO, DANYELLA C.S.; ASSUNÇÃO, PAULO D.C.; FERREIRA, VICTOR O.; BAIA, PAOLA E.C.; CASTRO F., ADEMIR A.; REIS, MARCOS A.L.; BRAGA, EDUARDO M. *A new approach for the reinforcement of SS 304L via arc welding: Using nanostructured flux cored electrode*. DIAMOND AND RELATED MATERIALS **JCR**, v. 92, p. 138-145, 2019. Citações: **WEB OF SCIENCE** = 1
- BORGES, D. J. A.; CARDOSO, D. C. S.; BRAGA, E. M.; CASTRO, A. A. F.; DOS REIS, M. A. L.; **LOAYZA, C. R. L.** *Stainless steel weld metal enhanced with carbon nanotubes*. *Scientific Reports*, v. 10, p. 1-13, 2020.

8.2 PUBLICAÇÕES COMPLEMENTARES À TESE

- **LOAYZA, CRISTHIAN RL**; ASSUNÇÃO, PAULO DC; CARDOSO, DANYELLA CS; BORGES, DIEGO JA; FILHO, ADEMIR AC; REIS, MARCOS AL; BRAGA, EDUARDO M. *Incorporation of AWS 316L wire nanostructured with nickel-carbon nanotube by arc welding*. JOURNAL OF COMPOSITE MATERIALS **JCR**, v. 52, p. 002199831773588, 2017.
- DOS REIS, MARCOS ALLAN LEITE; BARBOSA NETO, NEWTON MARTINS; DE SOUSA, MÁRIO EDSON SANTOS; ARAUJO, PAULO T.; SIMÕES, SÓNIA; VIEIRA, MANUEL F.; VIANA, FILOMENA; **LOAYZA, CRISTHIAN R. L.**; BORGES, DIEGO J. A.; CARDOSO, DANYELLA C. S.; ASSUNÇÃO, PAULO D. C.; BRAGA, EDUARDO M. *Raman spectroscopy fingerprint of stainless steel-MWCNTs nanocomposite processed by ball-milling*. *AIP Advances* **JCR**, v. 8, p. 015323, 2018.

8.3 OUTRAS PUBLICAÇÕES FEITOS NO PERÍODO DO DOUTORADO

- BRITO, P. R., **LOAYZA, C. R.**, SOUSA, M. E., BRAGA, E. M., ANGÉLICA, R. S., DA PAZ, S. P., & REIS, M. A. *Cast Aluminum Surface Reinforced with Carbon Nanotube via Solubilization Treatment*. *Metals and Materials International*, 1-9.

- VASCONCELOS, CHARLES H. M.; **LOAYZA, C. R. L.**; ASSUNÇÃO, PAULO D. C.; JUNIOR, FRANCISCO F. B.; BAIA, PAOLA E. C.; BORGES, DIEGO J. A.; BRAGA, EDUARDO M. *High-hardness armor welded by CW-GMAW: economic, geometric and CGHAZ analysis. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering JCR*, v. 41, p. 268, 2019.
- RODRIGUES, LINO A.S.; **LOAYZA L, CRISTHIAN R.**; BORGES, DIEGO J.A.; BAIA, PAOLA E.C.; FREITAS, ELAINE N.; BRAGA, EDUARDO M. *Welding procedures influence analysis on the residual stress distribution and distortion of stiffened panels welded via robotized FCAW. THIN-WALLED STRUCTURES*, v. 141, p. 175-183, 2019. Citações:2
- COSTA, M. O.; SOUZA, F. V. A.; MAGNO, I. A. B.; **LOAYZA, C. R. L.**; NASCIMENTO, J. M.; BARROS, A. S.; ANDRADE S, O. F. L. R. *Interrelation of Solidification Processing Variables and Microstructure of a Horizontally Solidified Al-based 319.1 Alloy. Materials Science-Medziagotyra*, v. 23, p. 124-128, 2017.

Apresentações em conferências: **12** Internacionais e **3** nacionais.

8.4 Trabalhos de Conclusão de Curso Referentes à Tese

- Borges, D. J. A. 2017, *Caracterização de nanotubos de carbono em matriz metálica de aço AISI 304L por síntese mecânica*. Trabalho de Conclusão de Curso, FEM/UFPA, Belém, Pa, Brasil.
- Cardoso, D. C. S., 2017, *Incorporação e caracterização de nanotubos de carbono na matriz de aço AISI 304L, através do processo TIG-pulsado*. Trabalho de Conclusão de Curso, FEM/UFPA, Belém, Pa, Brasil.
- Ferreira, V. O., 2019, *Purificação, funcionalização e caracterização de nanocompósitos MWNTs/AISI 304L*. Trabalho de Conclusão de Curso, FEQ/UFPA, Belém, Pa, Brasil.

8.5 Dissertações de Mestrado Referentes à Tese

- Borges, D. J. A., 2019, *Estudo dos efeitos do processo de produção de fluxo nanoestruturado em soldagens P-GTA*. Dissertação de M. Sc., PPGEM/UFPA, Belém, Pa, Brasil.
- Cardoso, D. C. S., 2019, *Influência dos Nanotubos de Carbono na Matriz de Aço AISI 304L incorporados através de soldagem a arco elétrico*. Dissertação de M. Sc., PPGEM/UFPA, Belém, Pa, Brasil.

Trabalhos de Conclusão de Curso Coorientados: 7.

Trabalhos de Dissertação de Mestrado Coorientados: 7.

8.7 APENDICE B: PATENTES DEPOSITADAS

- ASSUNCAO, P. D. C.; **LOAYZA, CRISTHIAN**; FERREIRA, VICTOR; Castro Filho; BRAGA, E. M. TÉCNICA DE SOLDAGEM NARROW GAP COLD WIRE GAS METAL ARC WELDING - (NG CW - GMAW). 2017, Brasil. Patente: Modelo de Utilidade. Número do registro: BR10201702601, título: "TÉCNICA DE SOLDAGEM NARROW GAP COLD WIRE GAS METAL ARC WELDING - (NG CW - GMAW)", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 07/12/2017.
- **LOAYZA, CRISTHIAN**; ASSUNÇÃO, P. D. C.; Ferreira, V.O; Castro Filho; BARBOSA JUNIOR, F. F.; BRAGA, E. M. LIGAS DE ELEVADA ENTROPIA DE AÇOS DE BAIXA DENSIDADE FABRICADOS POR CW/DCW-GMAW. 2017, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10201702639, título: "LIGAS DE ELEVADA ENTROPIA DE AÇOS DE BAIXA DENSIDADE FABRICADOS POR CW/DCW-GMAW", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 07/12/2017.
- **LOAYZA, CRISTHIAN**; ASSUNÇÃO, P. D. C.; CARDOSO, DANYELLA CS; BORGES, DIEGO JA; REIS, MARCOS AL; BRAGA, E.M. PRODUTO DE ADIÇÃO NANOESTRUTURADO E SUA TÉCNICA DE INCORPORAÇÃO POR SOLDAGEM A ARCO ELÉTRICO. 2017, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10201701449, título: "PRODUTO DE ADIÇÃO NANOESTRUTURADO E SUA TÉCNICA DE INCORPORAÇÃO POR SOLDAGEM A ARCO ELÉTRICO", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 04/07/2017.
- FAVACHO, R. G.; CAMPOS JUNIOR, M. V. S.; ASSUNÇÃO, PAULO D.C.; **LOAYZA, C. R. L.**; BRAGA, E. M. TÉCNICA DE SOLDAGEM DE FERRO FUNDIDO BRANCO. 2019, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10201901440, título: "TÉCNICA DE SOLDAGEM DE FERRO FUNDIDO BRANCO", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 11/07/2019.

9 APÊNDICE C: MATERIAL SUPLEMENTAR

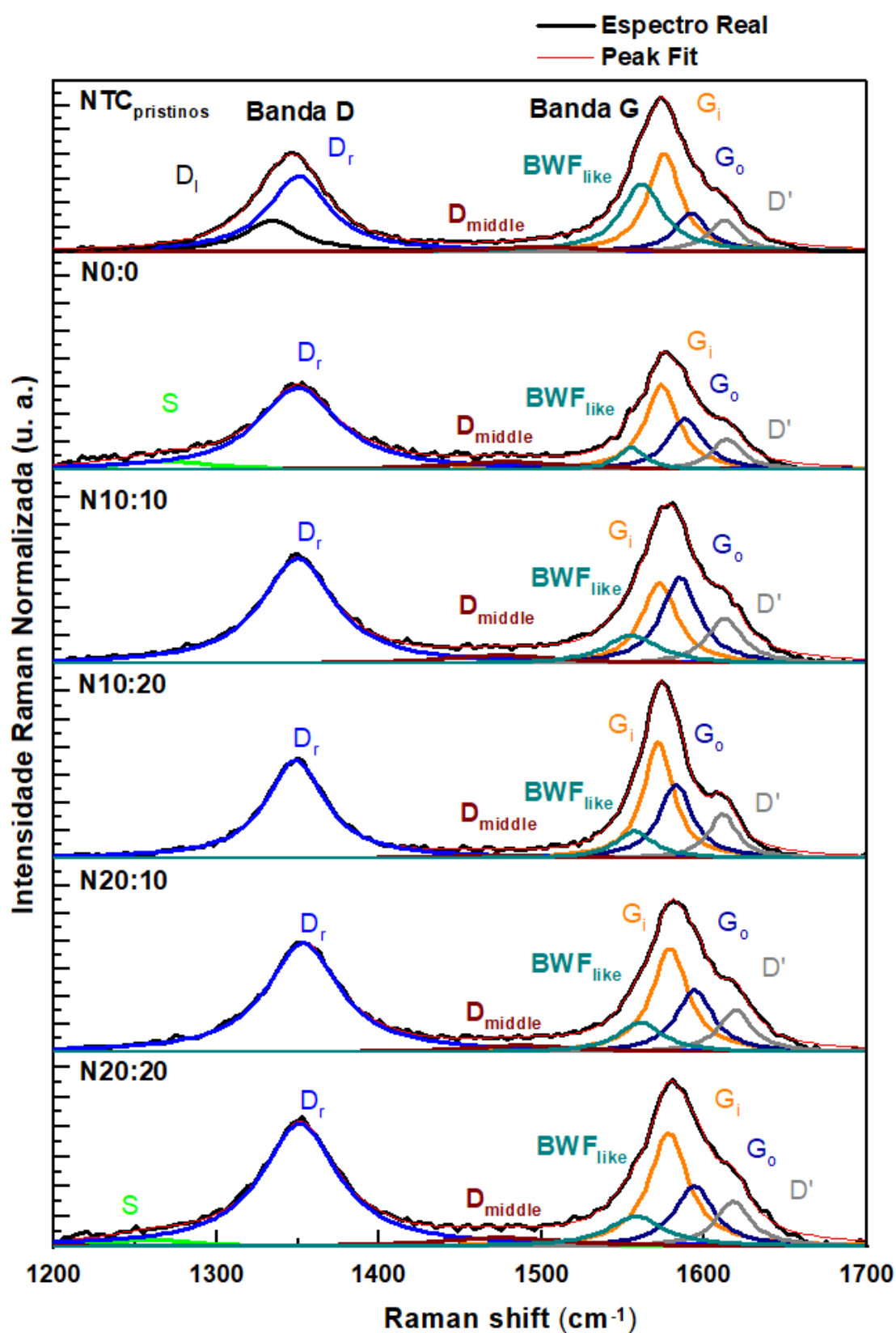
9.1 MATERIAL SUPLEMENTAR CAPÍTULO 3

9.1.1 Análises de difração de raios X

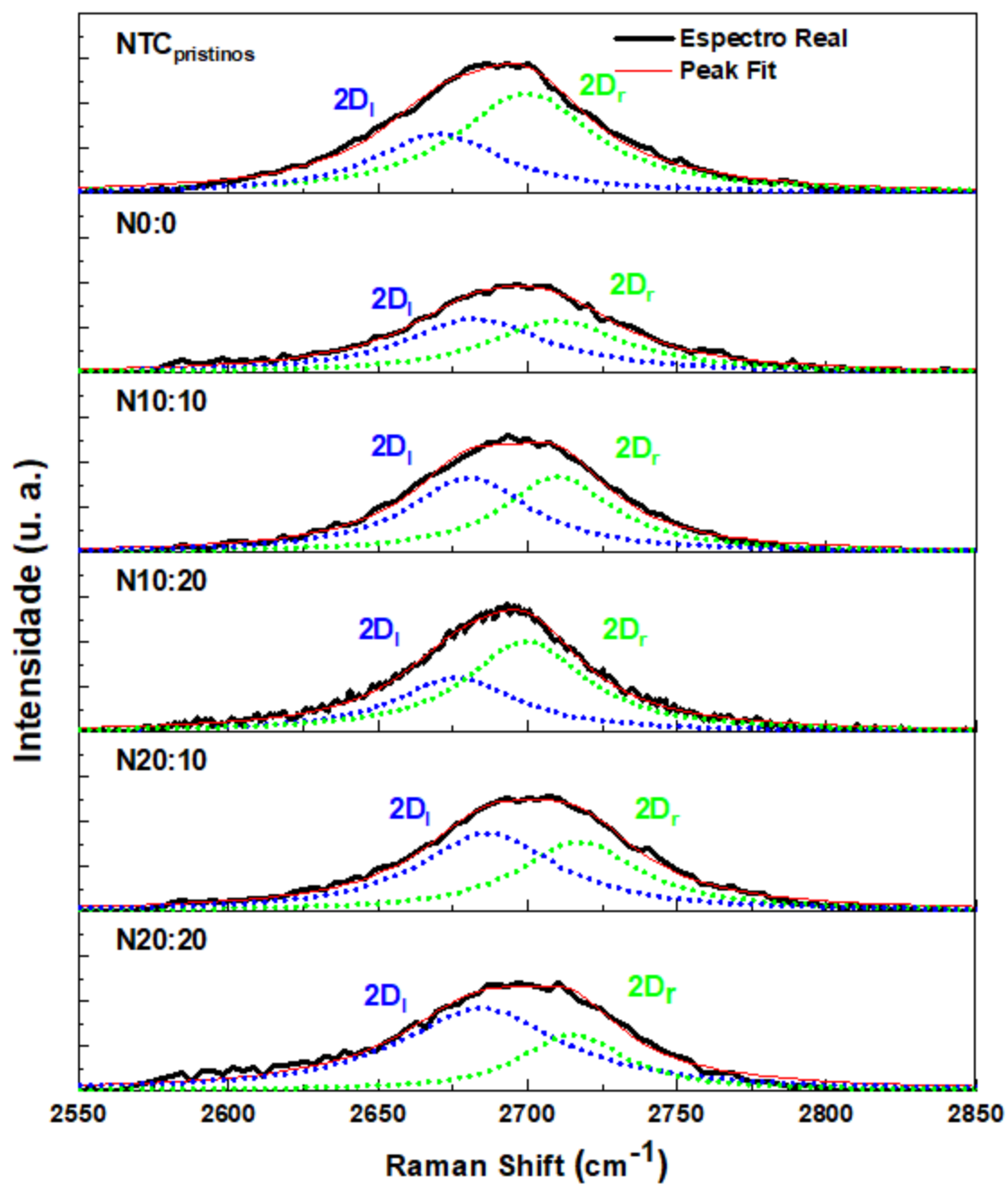
S 9-1 Resumo das principais características das curvas para as diferentes amostras.

		304L SS	N0:0	N10:10	N10:20	N20:10	N20:20
$\gamma(111)$	2θ	43,67°	43,64°	43,64°	43,63°	43,64°	43,65°
	Intensidade	1683	1043	978	978	914	1180
	LAMA	0,21	0,22	0,23	0,22	0,23	0,22
$\alpha(110)$	2θ	44,67°	44,61°	44,63°	44,62°	44,62°	44,64°
	Intensidade	146	73	73	66	100	102
	LAMA	0,22	0,17	0,21	0,18	0,21	0,22
$\gamma(220)$	2θ	50,85°	50,82°	50,82°	50,81°	50,82°	50,83°
	Intensidade	778	453	407	404	417	580
	LAMA	0,27	0,28	0,28	0,29	0,28	0,28
$\gamma(200)$	2θ	74,74°	74,72°	74,73°	74,71°	74,72°	74,74°
	Intensidade	475	277	282	258	223	364
	LAMA	0,40	0,39	0,39	0,38	0,36	0,40

9.1.2 Análises de Espectroscopia Raman



S 9-2 Espectroscopia Raman características das bandas D e G, suas sub bandas e sobre tons.



S 9-3 Espectro Raman da região do modo de segundo ordem 2D, mostrando a $2D_l$ e $2D_r$.

S 9-4 Resumo dos picos Raman obtidos das deconvoluções Lorentzianas

NTC como recebidos

Regiões	Sub banda	Centro (cm ⁻¹)	Intensidade (u. a.)	LAMA (cm ⁻¹)	Área (u. a.)
D-G	D _i	1333,81	129,39	41,33	8055,11
	D _r	1350,20	310,56	45,31	21152,86
	D _{middle}	1500,74	18,93	72,56	2037,33
	BWF _{like}	1561,77	277,31	31,35	13329,76
	G _i	1575,58	407,79	23,89	15022,84
	G _o	1592,29	158,26	23,65	5772,20
2D	D'	1612,54	129,87	22,16	4440,49
2D	2D _i	2670,31	134,31	52,54	10294,69
	2D _r	2699,50	223,87	55,59	18149,61

N0:0

Regiões	Sub banda	Centro (cm ⁻¹)	Intensidade (u. a.)	LAMA (cm ⁻¹)	Área (u. a.)
D-G	S	1267,99	31,61	70,00	3223,16
	D	1350,00	297,34	59,81	26469,76
	D _{middle}	1478,65	29,37	90,00	3843,69
	BWF _{like}	1555,41	80,47	20,36	2526,39
	G _i	1574,07	308,19	24,45	11567,88
	G _o	1588,77	185,96	25,89	7376,59
2D	D'	1614,29	112,35	22,19	3827,68
2D	2D _i	2682,43	120,54	58,32	10325,23
	2D _r	2709,93	116,90	55,49	9575,46

N10:10

Regiões	Sub banda	Centro (cm ⁻¹)	Intensidade (u. a.)	LAMA (cm ⁻¹)	Área (u. a.)
D-G	D	1349,70	380,53	54,32	30741,68
	D _{middle}	1474,64	30,77	91,61	4060,70
	BWF _{like}	1555,53	101,52	41,17	6297,07
	G _i	1572,65	295,15	26,06	11756,91
	G _o	1585,27	312,01	27,66	13157,08
	D'	1612,86	164,04	26,78	6687,46
2D	2D _i	2680,44	166,97	49,86	12263,86
	2D _r	2710,01	168,92	45,19	11314,44

N10:20

Regiões	Sub banda	Centro (cm ⁻¹)	Intensidade (u. a.)	LAMA (cm ⁻¹)	Área (u. a.)
D-G	D	1348,36	353,68	43,71	23140,98
	D _{middle}	1472,36	11,77	66,10	1151,44
	BWF _{like}	1557,48	97,07	27,84	4141,15
	G _i	1571,89	427,86	21,36	14085,79
	G _o	1582,73	266,18	24,33	9950,07
	D'	1611,59	160,69	20,74	5133,45
2D	2D _i	2676,26	119,77	50,26	8863,81
	2D _r	2699,62	202,52	48,08	14384,12

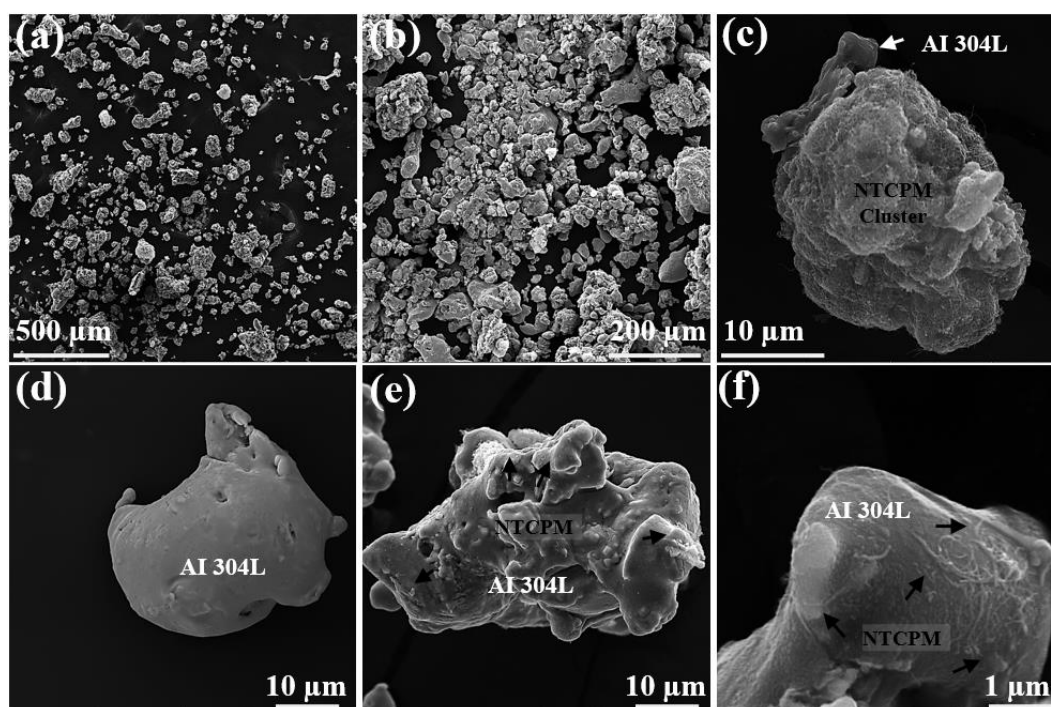
N20:10

Regiões	Sub banda	Centro (cm ⁻¹)	Intensidade (u. a.)	LAMA (cm ⁻¹)	Área (u. a.)
D-G	D	1352,95	394,24	53,90	31698,02
	D _{middle}	1487,93	23,62	84,62	2915,93
	BWF _{like}	1560,94	106,65	33,58	5457,58
	G _i	1579,06	376,26	26,69	15390,25
	G _o	1594,22	225,21	27,15	9360,95
	D'	1619,49	151,99	25,45	5921,87
2D	2D _i	2686,76	174,16	56,42	14515,11
	2D _r	2717,13	154,16	50,10	11495,14

N20:20

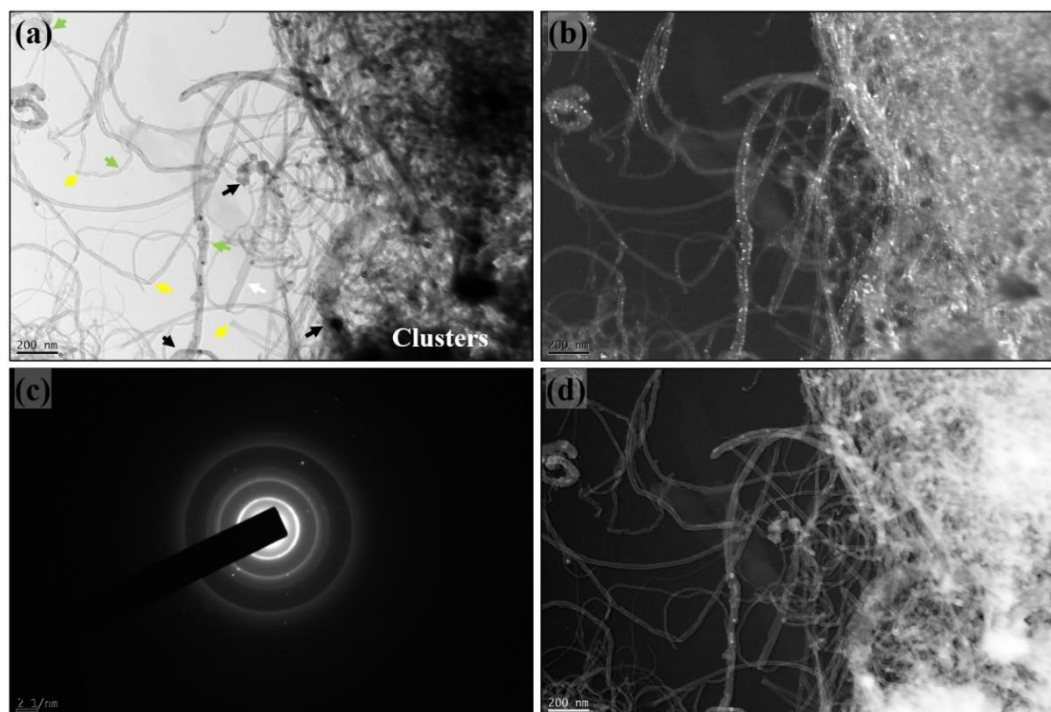
Regiões	Sub banda	Centro (cm ⁻¹)	Intensidade (u. a.)	LAMA (cm ⁻¹)	Área (u. a.)
D-G	S	1260,25	22,82	56,36	1894,42
	D	1350,85	409,95	56,92	34800,00
	D _{middle}	1475,19	29,54	88,88	3823,18
	BWF _{like}	1558,19	99,40	41,70	6271,13
	G _i	1578,30	381,65	29,00	16922,22
	G _o	1593,93	202,79	29,06	9003,29
2D	D'	1618,13	150,56	26,13	6018,31
2D	2D _i	2684,17	183,75	66,17	17388,76
	2D _r	2715,38	125,22	42,19	7823,94

9.1.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

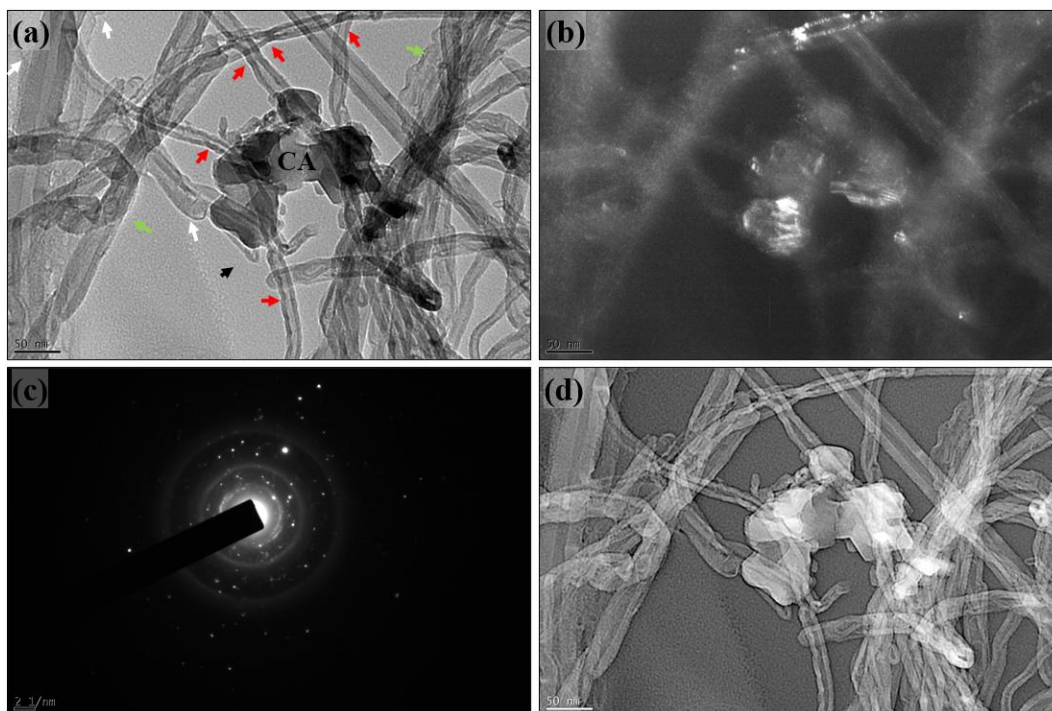


S 9-5 Micrografias de MEV das partículas de AI AISI 304L nanoestruturadas com NTCPMs tratados quimicamente. (a, b) Baixa magnificação, (c) aglomerados de NTCPMs com partículas menores de AI AISI 304L, (d, e) magnificação das partículas com formas variadas, e (f) alta magnificação mostrando a interface dos nanotubos de carbono com a MM com uma boa distribuição e ligação.

9.1.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão



S 9-6 Micrografias de MET os NTCPMs como recebidos. (a) Modo campo claro -BF-, (b) modo campo escuro -DF-, (c) Padrões de difração de elétrons de área selecionada -SAED-, e (d) o modo “como” campo escuro -DF_{like}-, cuja micrografias nos permite identificar diversas mudanças microestruturais como exfoliação (setas brancas), compressão (vermelhas), curvaturas (amarelas), carbono amorfo -CA- (pretas), aglomerados, e torção (verdes).

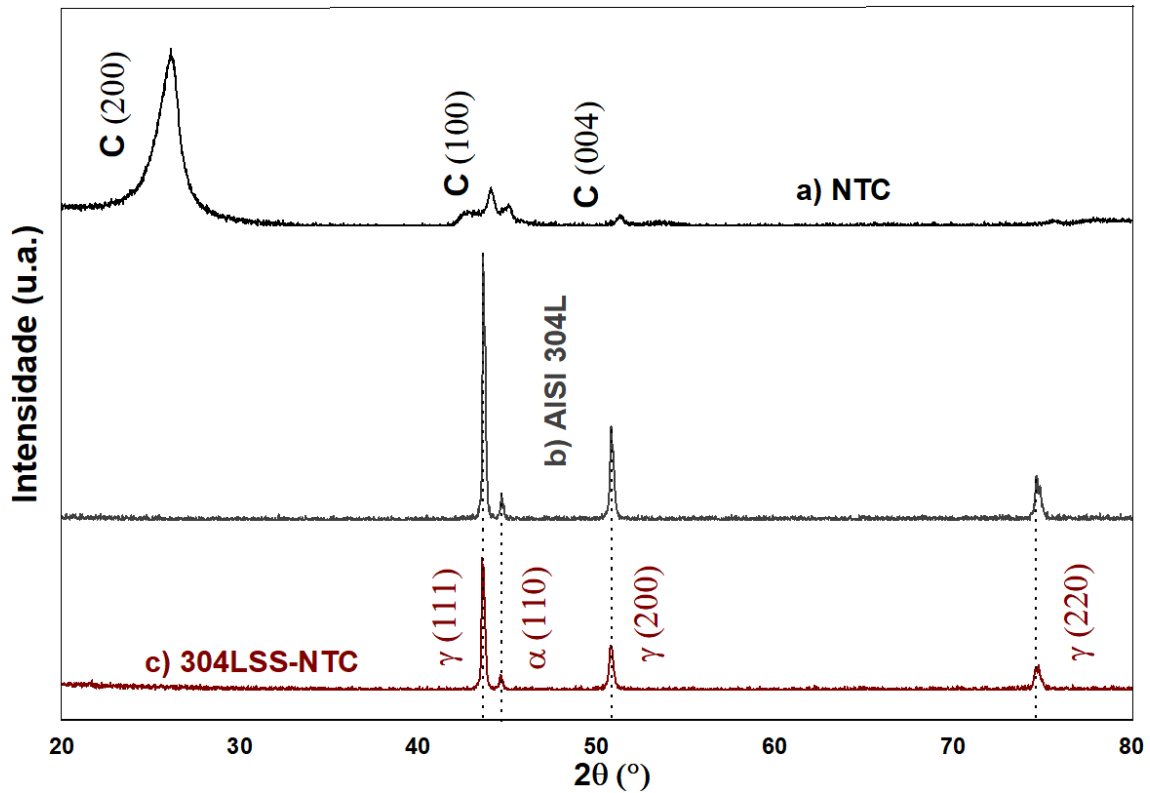


S 9-7 Micrografias de MET os NTCPMs como recebidos. (a) Modo campo claro -BF-, (b) modo campo escuro -DF-, (c) Padrões de difração de elétrons de área selecionada -SAED-, e (d) o modo “como” campo escuro -DF_{Like}-, cuja micrografias nos permite identificar diversas mudanças microestruturais como exfoliação (setas brancas), compressão (vermelhas), curvaturas (amarelas), carbono amorfo -CA- (pretas), aglomerados, e torção (verdes).

9.2 MATERIAL SUPLEMENTAR CAPÍTULO 4

9.2.1 Caracterização do FLUXO INTERNO

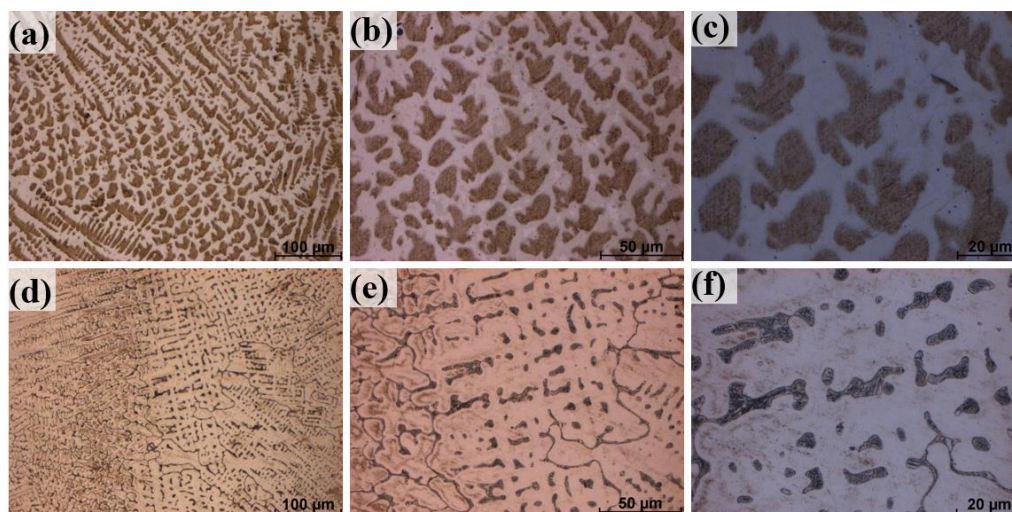
Análises de DRX (S 9-8) revelaram uma redução na intensidade de todas as assinaturas austeníticas (JCPDS 33-0397) e a ferrítica (ICSD-00-003-1044), como consequência da absorção de DRX por parte dos nanotubos de carbono, assim como uma melhor dispersão e ligação com as partículas de MM.



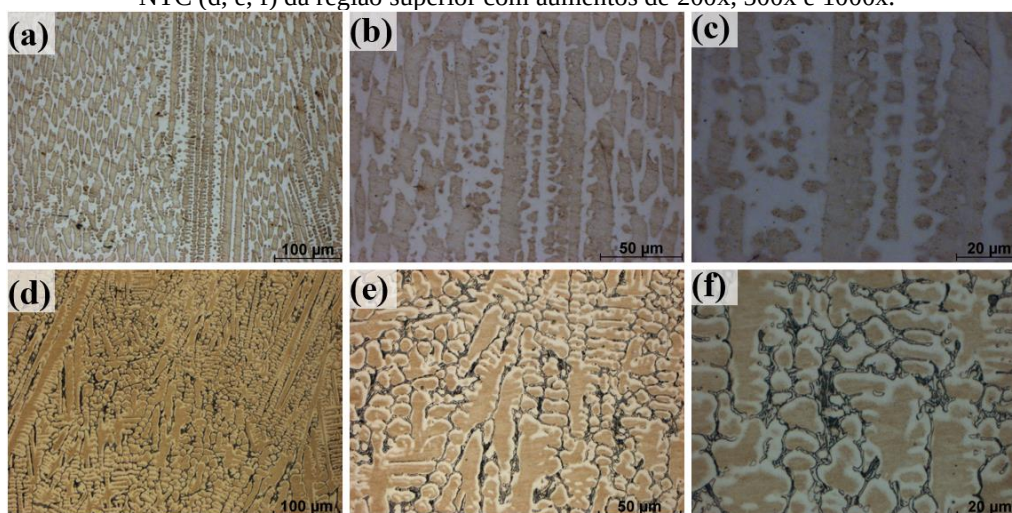
S 9-8 Padrões de DRX dos NTC como recebidos (a), partículas de aço inoxidável austenítico AISI 304L (b) e o fluxo nanoestruturado 304L-NTC (c).

9.2.2 Caracterização do CAIN 304L-NTC

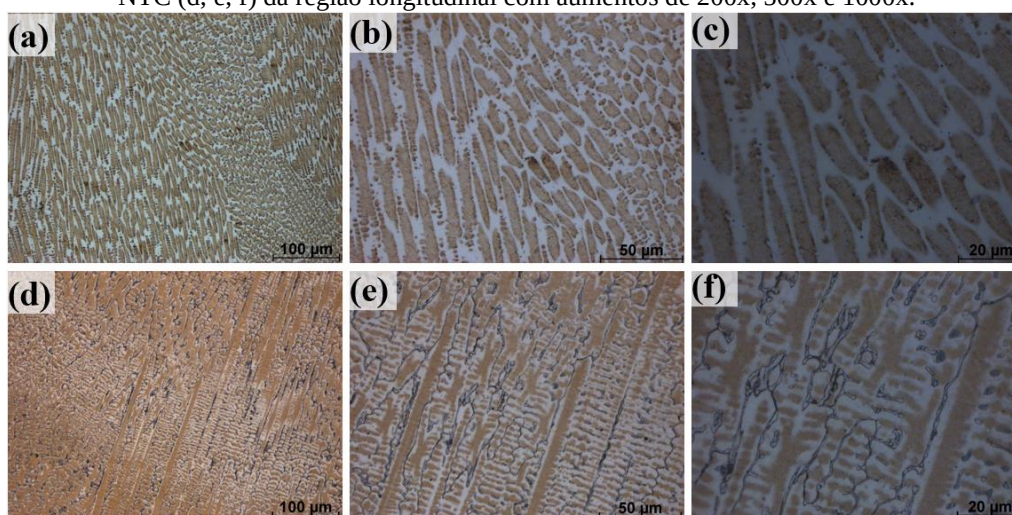
9.2.2.1 Análise de MO



S 9-9 Imagens de microscopia óptica para os revestimentos de Al AISI304L (a, b, c), e o CAIN 304L-NTC (d, e, f) da região superior com aumentos de 200x, 500x e 1000x.

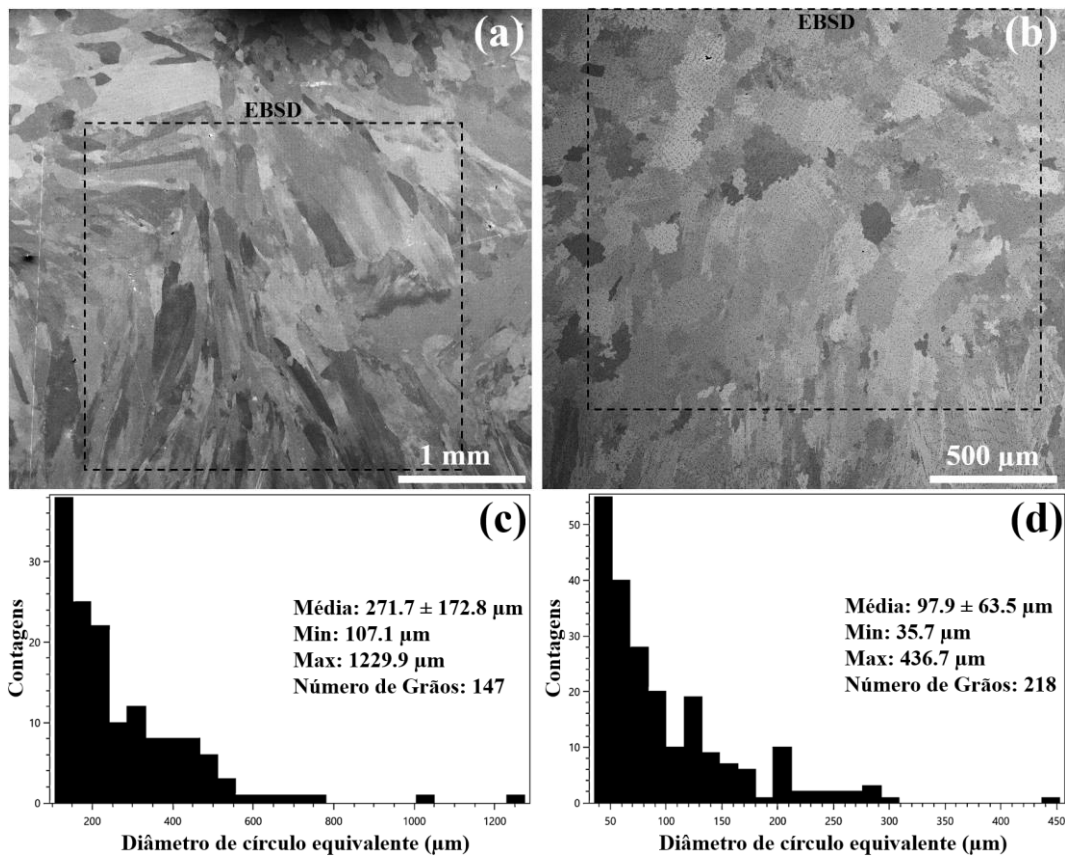


S 9-10 Imagens de microscopia óptica para os revestimentos de Al AISI304L (a, b, c), e o CAIN 304L-NTC (d, e, f) da região longitudinal com aumentos de 200x, 500x e 1000x.



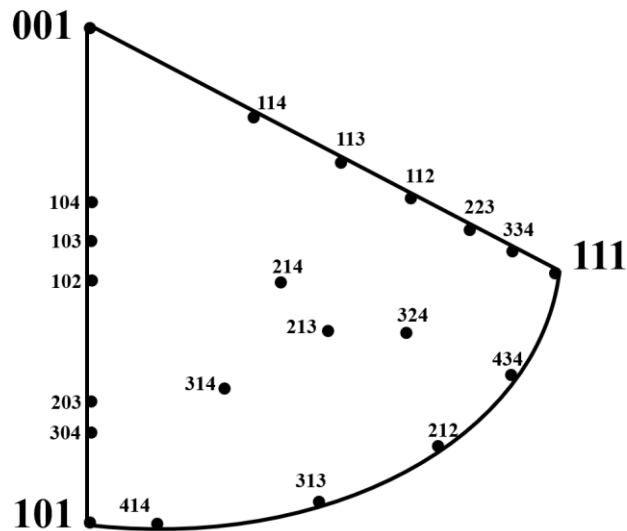
S 9-11 Imagens de microscopia óptica para os revestimentos de Al AISI304L (a, b, c), e o CAIN 304L-NTC (d, e, f) da região transversal com aumentos de 200x, 500x e 1000x.

9.2.2.2 Análise de MEV



S 9-12 Micrografias de MEV para os revestimentos de AI AISI304L (esquerda), com 50x (a) e o compósito 304L-NTC (direita) 100x (b). Histograma de distribuição do tamanho do grão (c, d) para na região central da seção lateral das amostras.

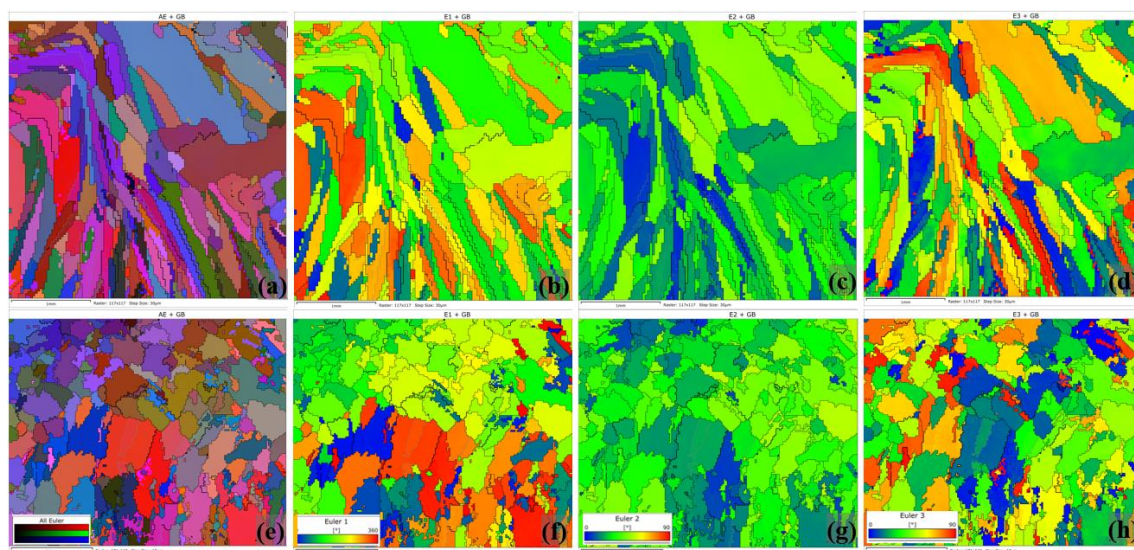
9.2.2.3 Análise de EBSD



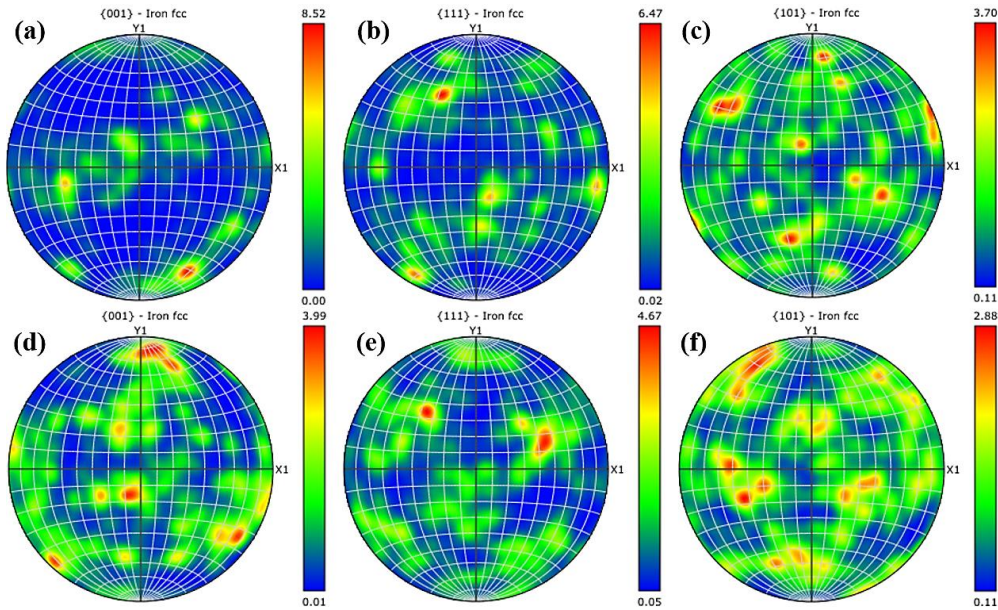
S 9-13 Esquema das principais direções cristalográficas encontradas nos aços inoxidáveis austeníticos (CFC)

	AI 304L			304L-NTC		
	X1	Y1	Z1	X1	Y1	Z1
<001>						
<001>	1,19	0,61	1,57	0,34	0,87	0,63
<114>	1	1,69	1,43	0,95	1,22	1,21
<104>	0,81	1,58	1,5	1,69	1,15	1,22
<103>	0,69	1,4	1,17	1,25	0,84	1,43
<102>	0,73	1,52	0,64	1,36	0,59	1,08
<113>	1,02	1,3	1,19	0,94	1,10	1,01
<101>						
<101>	0,44	0,60	0,38	0,84	0,36	0,69
<304>	0,47	0,77	0,44	1,1	0,71	0,51
<414>	0,72	0,48	1,05	1,07	0,62	0,84
<203>	0,55	0,91	0,45	1,08	0,80	0,67
<314>	1,07	0,75	0,80	0,99	0,93	0,83
<313>	1	0,44	1,65	1,08	0,83	0,77
<111>						
<111>	0,65	0,13	0,30	0,62	0,76	1,19
<434>	1,07	0,23	0,82	0,57	0,98	0,91
<334>	1,20	0,22	0,45	0,67	1,17	1,44
<323>	1,19	0,34	1,06	0,50	1,03	0,71
<324>	1,46	0,64	0,64	0,51	1,44	0,80
<223>	1,45	0,24	0,43	0,67	1,27	1,48
<112>	1,19	0,50	0,52	0,94	1,18	0,88
<212>	1,17	0,56	1,61	0,49	1,13	0,56
<213>	1,12	1,02	0,79	0,62	1,34	0,81
<214>	0,84	1,26	1,13	0,93	0,73	1,18

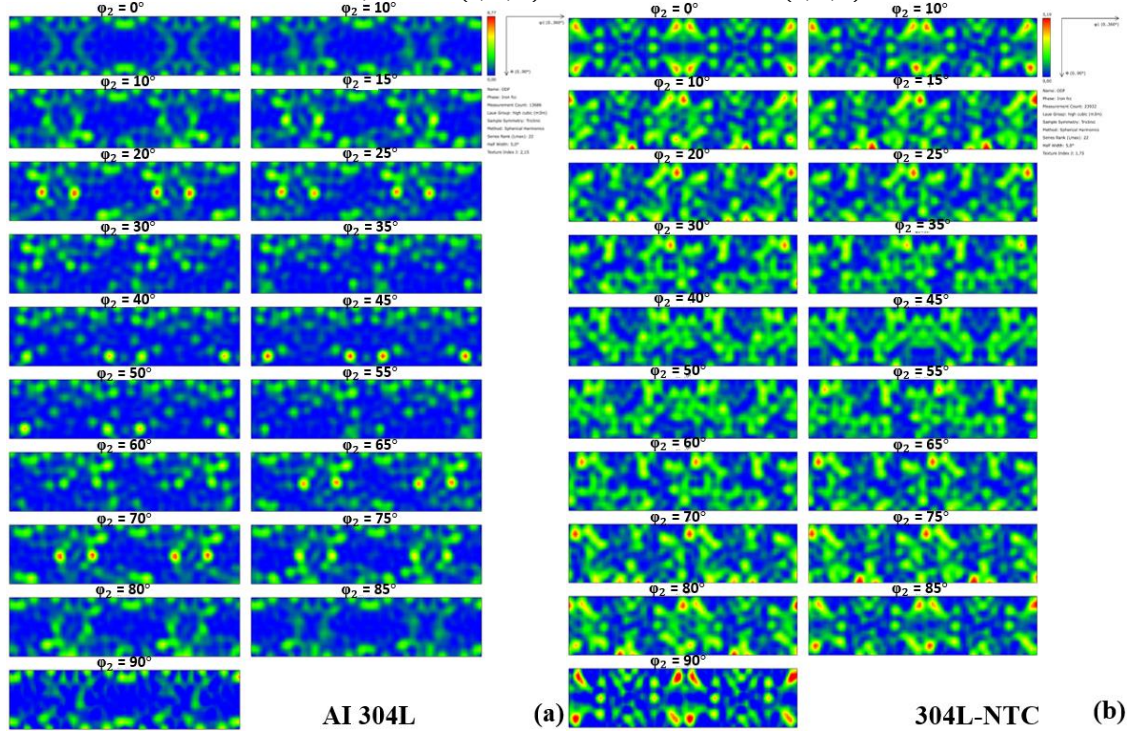
S 9-14 Principais direções cristalográficas encontradas nos revestimentos.



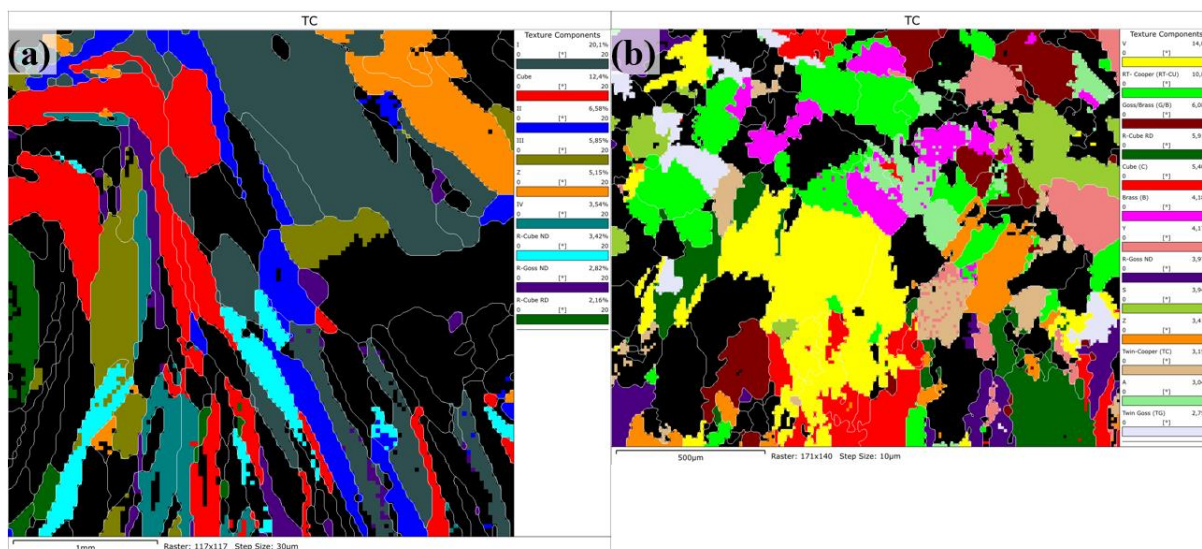
S 9-15 Orientações de Euler (a, e), Euler 1 = ϕ_1 (b, f), Euler 2 = Φ (c, g), Euler 3 = ϕ_2 (d, h) para o AI 304L (acima) e o CAIN 304L-NTC (embaixo).



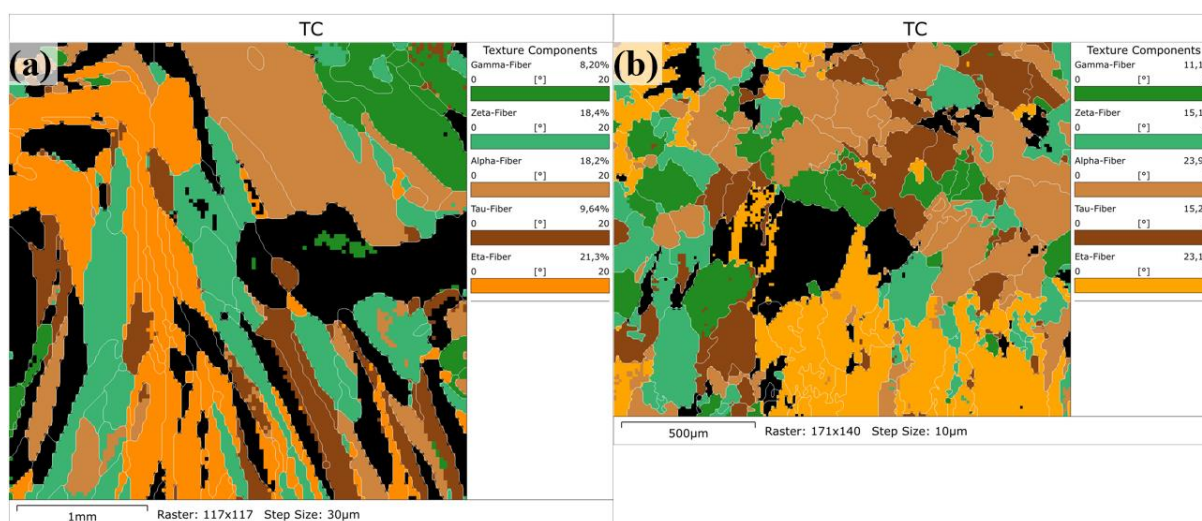
S 9-16 Conjunto de figuras de polo mostrando os três principais planos {001}, {111} e {101} para os dois materiais, o 304L (a, b, c) e o CAIN 304L-NTC (d, e, f).



S 9-17 Funções de distribuição de orientações (FDO) no espaço de Euler de densidades aleatórias múltiplas para ambos os materiais (a) o AI 304L e (b) para o CAIN 304L-NTC.



S 9-18 Mapas de orientação de grãos encontrados nos revestimentos de (a) AISI 304L e (b) CAIN 304L-NTC.



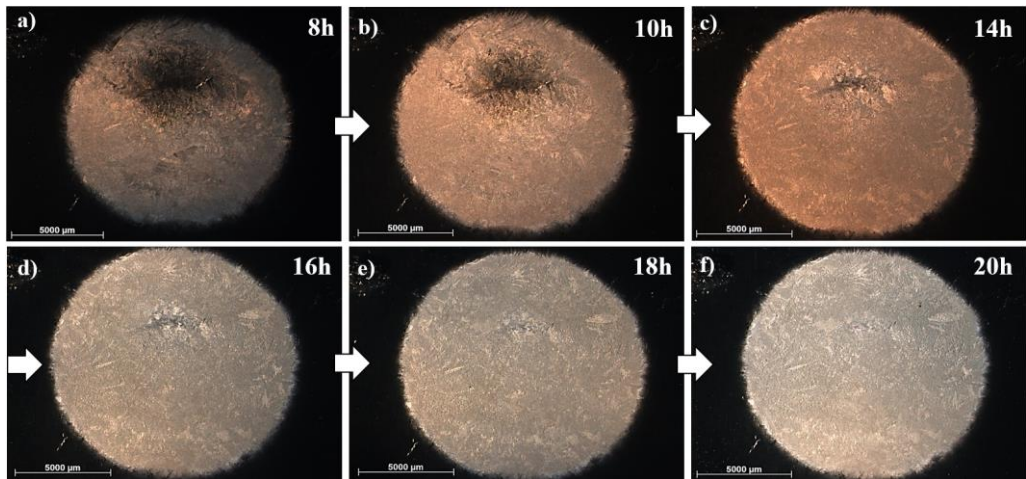
S 9-19 Principais componentes de textura das fibras Gamma (γ), Zeta (ζ), Alpha (α), Tau (τ), Eta (η) encontradas nos revestimentos de (a) AISI 304L e (b) CAIN 304L-NTC.

Componente de Textura	ϕ_1	Φ	ϕ_2	Índices de Miller	AISI 304L	304L-NTC
Cube	0°/90°	0°/90°	0°	{100}<100>	10,8%	4,2%
R-Cube ND (R-C _{ND})	45°	0°/90°	0°	{100}<110>	3,5%	(*)
R-Cube RD (R-C _{RD})	0°	22°	0°	{013}<100>	5,7%	7,5%
III	60°	0°	0°	-	3,6%	(*)
Cooper (Cu)	90°	35°	0°	{112}<111>	(*)	(*)
Brass (B)	35°	45°	0°	{110}<112>	(*)	6,3%
Goss/Brass (G/B)	60°	45°	0°	-	(*)	(*)
Goss (G)	0°	45°	0°	{110}<100>	(*)	(*)
R-Goss ND (R-G _{ND})	90°	45°	0°	{110}<110>	2,8%	4%
Cube	45°	0°	45°	-	(*)	(*)
Goss (G)	90°	90°	45°	-	(*)	(*)
Brass (B)	60°	90°	45°	-	(*)	(*)
R-Cube ND (R-C _{ND})	0/90°	0°	45°	-	(*)	(*)
R-Goss ND (R-G _{ND})	0°	90°	45°	-	(*)	(*)
Y	30°/90°	55°	45°	{111}<112>	(*)	4,2%
Z	0°/90°	55°	45°	{111}<110>	5,2%	3,4%
I	25°	75°	45°	-	19,4%	(*)
Twin Goss (TG)	90°	25°	45°	{113}<332>	(*)	3,2%
Twin Cooper (TCu)	90°	74°	45°	{552}<115>	(*)	3,9%
Goss/Brass (G/B)	35°	90°	45°	{110}<115>	(*)	6,2%
R-Cooper(R-Cu)	0°	35°	45°	{112}<110>	(*)	10,8%
S	59°	37°	65°	{123}<634>	(*)	3,9%
~S	75°	37°	65°	{123}<111>	(*)	(*)
Cube	30°	0°	65°	-	(*)	(*)
R-Cube RD (R-C _{RD})	68°	0°	65°	-	(*)	(*)
II	35°	80°	65°	-	6,4%	(*)
IV	0°	0°	65°	-	2,6%	(*)
V	13°	14°	65°	-	(*)	12,7%

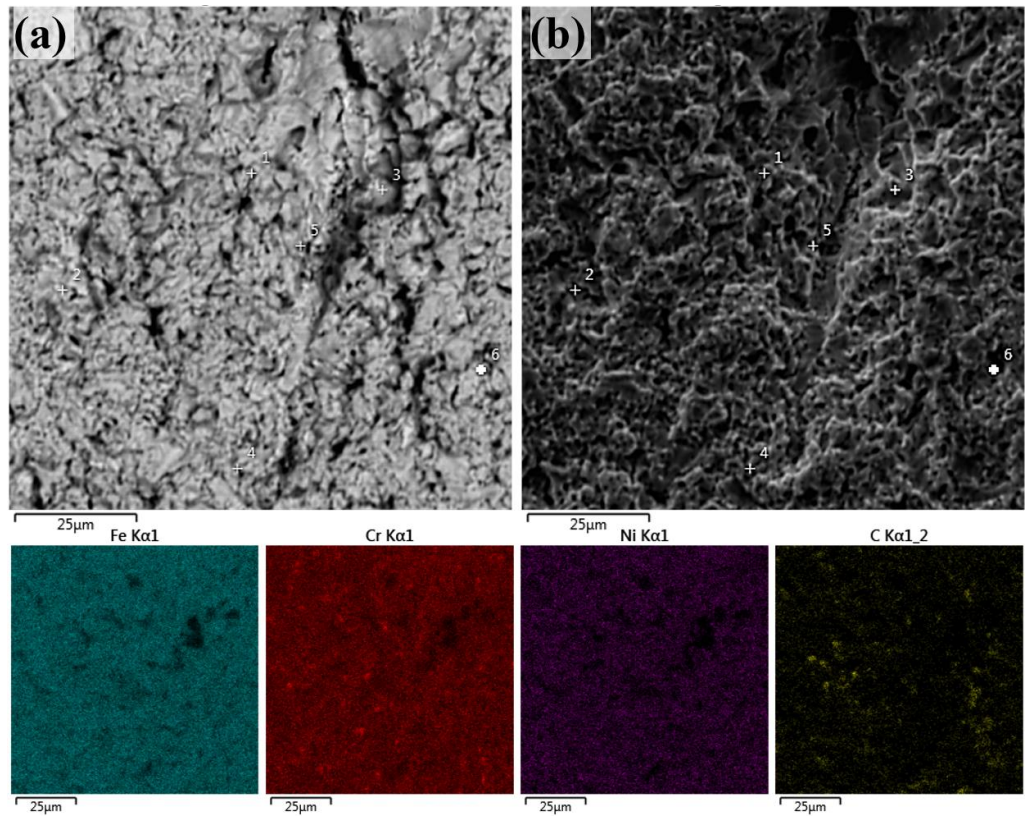
S 9-20 Ângulos de Euler, índices de Miller, e porcentagens dos componentes de textura principais encontrados em ambos os materiais.

* Valores menores a 2%.

9.2.2.4 Ensaio Tribológico por Cavitação Vibratória



S 9-21 Imagem superficial do CAIN 304L-NTC depois de (a) 8 hours, (b) 10 horas, (c) 14 horas, (d) 16 horas, (e) 18 horas, e (f) 20 horas do teste de erosão cavitacional.



S 9-22 Micrografia da superfície do CAIN 304L-NTC após do processo de cavitação por 20 horas com aumento de 2 kx, mostrando (a) BSE, (b) SE e os mapas de composição química (abaixo) para os diversos elementos.

Regiões	Composição Química (em peso%)				
	Fe	Cr	Ni	Mn	Si
1	51,6	43,1	4,0	1,0	0,3
2	61,0	31,4	6,0	1,4	0,2
3	67,1	26,9	3,3	2,5	0,1
4	61,5	29,5	7,1	1,3	0,7
5	69,5	23,3	5,2	1,9	0,1
6	72,7	16,9	8,9	1,0	0,5

S 9-23 Composição química pontual obtida por Espectroscopia de Dispersão de Fluorescência de Raios X (EDS) para as regiões encontradas no compósito 304LSS-NTC.

9.2.3 Determinação do custo de fabricação

As S 9-24, S 9-25 e S 9-26 detalham os custos de fabricação estimados para uma bobina de 15 kg, usando como fluxo interno as partículas de aço inoxidável com nanotubos de carbono tratadas quimicamente. Os valores dos materiais usados para a fabricação foram obtidos dos recibos das compras para a realização dos ensaios. Foram simuladas três possíveis condições com diferentes porcentagens de adição de NTC (1%, 1,5% e 2%).

S 9-24 Fabricação de uma bobina de arame tubular com fluxo interno de 15 kg (1% NTCPM)

	Quantidade	Custo Unitário (USD)	Total USD	Total R\$
NTCPM (kg)	0,15	954,2	143,1	750
Partículas de AISI 304L (kg)	2,85	38,2	108,8	570
Isopropanol (L)	7,0	14,3	100,4	526
H₂O₂ (L)	3,0	7,6	22,8	119
Fitas de AISI 304L (kg)	12	7,6	91,6	480
Fabricação (kg)	15	15,6	233,4	1223
Total			700,1	3668

S 9-25 Fabricação de uma bobina de arame tubular com fluxo interno de 15 kg (1,5% NTCPM)

	Quantidade	Custo Unitário (USD)	Total USD	Total R\$
NTCPM (kg)	0,225	954,2	214,7	1125
Partículas de AISI 304L (kg)	4,275	38,2	163,2	855
Isopropanol (L)	10,5	14,3	150,7	789
H₂O₂ (L)	4,5	7,6	34,2	179
Fitas de AISI 304L (kg)	10,5	7,6	80,2	420
Fabricação (kg)	15	21,4	321,4	1684
Total			964,2	5053

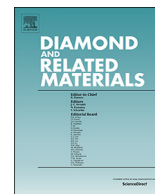
S 9-26 Fabricação de uma bobina de arame tubular com fluxo interno de 15 kg (2% NTCPM)

	Quantidade	Custo Unitário (USD)	Total USD	Total R\$
NTCPM (kg)	0,3	954,2	286,3	1500
Partículas de AISI 304L (kg)	5,7	38,2	217,6	1140
Isopropanol (L)	14,0	14,3	200,9	1053
H₂O₂ (L)	6,0	7,6	45,5	239
Fitas de AISI 304L (kg)	9	7,6	68,7	360
Fabricação (kg)	15	27,3	409,5	2146
Total			1228,4	6437

* Cotação do dólar 5,24 R\$.

** Os preços usados foram os de compra para a realização do experimento.

10 Coletânea de Artigos



A new approach for the reinforcement of SS 304L via arc welding: Using nanostructured flux cored electrode

Cristhian R. Loayza L.^{a,*}, Diego J.A. Borges^b, Danyella C.S. Cardoso^b, Paulo D.C. Assunção^a, Victor O. Ferreira^e, Paola E.C. Baia^d, Ademir A. Castro F.^b, Marcos A.L. Reis^{a,c}, Eduardo M. Braga^{a,b}

^a Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (PRODERNA/ITEC/UFPa), Universidade Federal do Pará, 66075-110 Belém, PA, Brazil

^b Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM/UFPa), Universidade Federal do Pará, 66075-110 Belém, PA, Brazil

^c Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Pará, 68440-000 Abaetetuba, PA, Brazil

^d Faculdade de Engenharia Mecânica, Belém, PA, Brazil

^e Faculdade de Engenharia Química (FEQ/UFPa), Universidade Federal do Pará, 66075-110 Belém, PA, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

304LSS-CNT

Mechanical alloying

P-GTAW

Austenitic stainless steel

MWCNT

Hardness

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNT) are revolutionary materials and, since its discovery, the scientific community seeks ways to use the unique electrical and mechanical properties of CNT as in nanocomposites, incorporated in metal matrices via processes such as welding and thermal spraying. Despite an increasing number of researches involving the success in incorporating CNTs in metals, such as copper and aluminum, the knowledge concerning the use of stainless steel (SS) as metal matrix is yet underdeveloped. This paper uses the Mechanical Alloying (MA) process to incorporate Multi Walled Carbon Nanotubes in a Stainless Steel (SS) 304L powder. The mixture of SS 304L and 5 wt% MWCNTs was placed in a planetary ball mill along with a ball-to-powder ratio of 30:1, and rotated at 200 rpm. Samples with 0 min, 30 min, 60 min and 90 min of MA process were collected to be characterized using X-ray Diffraction (XRD), Raman spectroscopy and Scanning Electron Microscope (SEM). The results indicated that the 60 min sample achieved homogeneous dispersion and aggregation in the metal matrix, which qualifies such parameters as more suitable to produce the nanostructured powder of 304LSS-CNT. Thus, for the nanostructured cored flux electrode conception, a tubular electrode was filled with 304LSS-CNT powder from 0 min and 60 min of MA for welding via Pulsed Gas Tungsten Arc Welding (P-GTAW). Vickers hardness tests analyzed the mechanical properties, with 25% and 30% improvement of lateral hardness for the 60 min of MA, if compared to 0 min and SS powder only, respectively.

1. Introduction

Nanotechnology has been intensively studied during the past two decades because of the opportunity to obtain responses for the conventional engineering problems, such as the fabrication of smaller and more efficient components [1], as well as better reinforcements for different matrices, especially metallic. This was possible due to the discovery of materials of nanometric dimensions, mainly the new allotropic forms of carbon, such as fullerenes, graphene and carbon nanotubes [2]. The last ones have awakened the interest as potential reinforcement of metal matrices because they are a unique reinforcement, considering that the carbon-carbon (CC) bond is one of the strongest ever found in the nature [3], presenting better properties than the carbon fibers. In addition, these materials can be bent, buckled,

tangled, flattened and twisted with neither losing their properties nor breaking. Besides, the CNTs have excellent physical and mechanical properties, such as 100 GPa tensile strength, 1.28 TPa Young modulus [4–6], and also a thermal conductivity of 2000 W·m^{−1}·K^{−1} and electrical conductivity 60 S/m. Nevertheless, their application in metal matrices has been limited due to the high incorporation complexity in its matrix.

The CNT incorporation in the metal matrix (MM) can be performed via several processes [1]. Between these, the mechanical alloying (MA) one has particular stand outs because it consists in the mixing of CNT and powder of the desired matrix using a ball mill, where both materials are rotated in a determined velocity along with metallic balls with equal or better mechanical properties; it is a relatively inexpensive and practical process that preserves the materials in the solid state,

* Corresponding author.

E-mail address: crislo@ufpa.br (C.R. Loayza L.).

<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.12.006>

Received 7 March 2018; Received in revised form 16 November 2018; Accepted 10 December 2018

Available online 15 December 2018

0925-9635/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

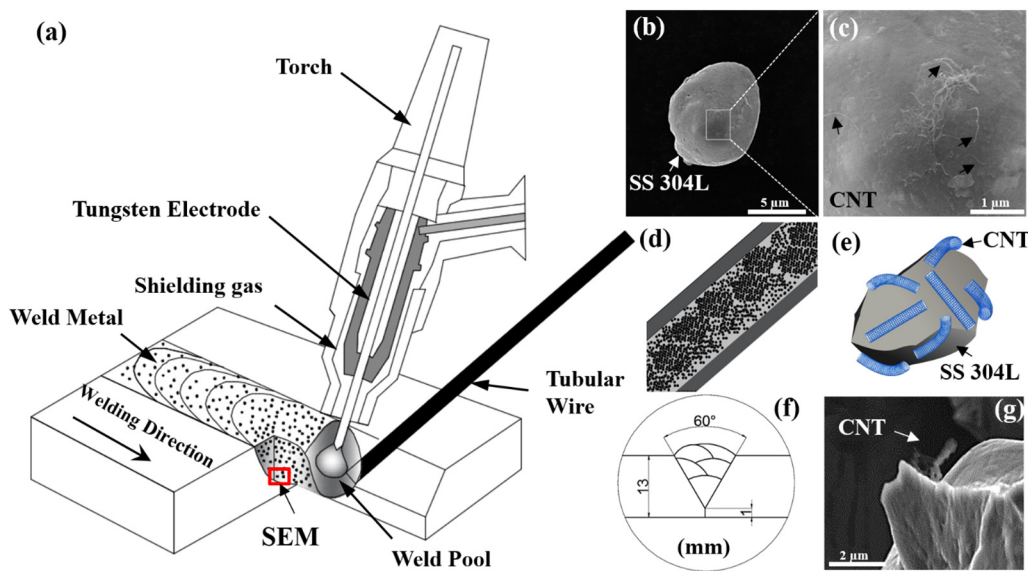


Fig. 1. Schematic illustration of CNT incorporation in the weld pool of the stainless steel: (a) Principal elements of the welding process, (b), (c) SEM images of the MWCNT incorporated in the SS 304L powder via mechanical alloying in 60 min of blending, (d) design of the tubular wire filling with CNT, (e) schematic of CNT with uniform dispersion in the SS 304L, (f) welding joint dimensions in mm and (g) SEM image show the MWCNT in the weld metal fracture.

preventing possible limitations in phase analysis [7]. Some of the shortcomings of the process are homogeneously dispersing, clusters and agglomerations caused by the Van der Waals forces, their alignment in the MM and the interfacial attachment between the CNT and the MM; finding the balance between a minimal damage of its outer walls and a strong metal matrix interaction [6,1,8–11]. The main studies were developed for silicon [12], copper [13] and aluminum [14–18]; the last one is the more extensively researched because of their low melting points and great industry application.

Fattahi et al. [19] used MA to incorporate CNT in aluminum next to sintering in order to produce a nanostructured wire and, therefore, welding it via gas tungsten arc welding (GTAW), obtaining enhancement from 59.8 MPa to 111.3 MPa in the tensile strength. In this sense, other studies over nanoparticles incorporation in the arc welding were developed [20–23], all these with improvement in the mechanical properties of the nanocomposites such as microhardness and tensile strength, proving the viability of using nanoparticles in arc welding process for materials with low melting point.

Stainless steels (SS) are widely used in the industry due to its alloying elements such as iron, chromium, nickel, manganese and silicon [24]. In the presence of high nickel and carbon content, the preferential structure could be austenitic; however, when carbon is added in stainless steel, the Cr carbides formation is a problem due to the sensitization that precipitates Cr carbide at boundary grains, producing intergranular corrosion [25]. SS 300 series are preferred due to their high ductility that allow to minimize the residual stresses cause by the welding, but they are softer than the others recovery materials decreasing their resistance to cavitation and erosion. In this context, it is necessary to find new materials that combine a high hardness, tensile strength and toughness. Austenite structure is ideal owing to their high toughness, but the main problem is its lower mechanical properties if compared to other stainless steels, such as hardness and cavitation resistance.

SS 304L has a low carbon content (below 0.03%), facilitating the welding without sensitization [25,26], and is the most common SS used in the market due to its excellent relation between price, corrosion resistance and mechanical properties. Despite the SS 304L qualities, it has limitations such as void swelling, low thermal and electric conductivity, and although their mechanical properties are good, they are far away from the modern materials [11,27]. In this sense, the metal matrix nanocomposites (MMNCs) are pointed as the path to achieve the balance between the mechanical and physical properties. There are barely any studies about the incorporation of CNTs in ferrous matrices

or similar materials due to the carbon degradation in temperatures surrounding 700 °C (in an atmospheric environment), which makes it harder to study the behavior of the nanostructured metal composites with high melting points. CNTs are an alternative form to introduce carbon in stainless steel due to their high potential of reinforcement that could have the characteristics of Orowan mechanism or load transfer, without affecting their inherent properties.

Patel et al. [28] studied the CNT incorporation in SS through scalable chemical vapor infiltration process, with a great improvement in the mechanical properties if compared to the specimen without CNT. However, this technique is highly complex. It was obtained a 103% increment to the mechanical properties with the addition of carbon nanotubes inside the powder metal matrix. Although, the control sample has yield strength of 255 MPa while the composite has 520 MPa, it is, 104% of increment but with the addition of iron powder dry-coated with iron oxide. Hardness measurement was 81.8 HRB, similar to the conventional AISI 430. These results did not show any variation in this property, but the enhancement in the yield strength was a great achievement. Loayza et al. [29] demonstrated the possibility to incorporate CNT in SS 316L via P-GTAW. The nanostructured wires were manufactured by electrochemical deposition. The results showed that the heterogeneous distribution and poor anchoring of MWCNT in the SS 316L, resulted in a decrease of the lateral hardness, despite an increase of the superficial hardness.

So far, the 304LSS-CNT nanocomposite has not been manufactured via arc welding, using a nanostructured flux core. In this paper, this process was used to incorporate and disperse MWCNT in SS 304L, with a mixing time variation of 0, 30, 60 and 90 min in order to determine the best state of aggregation in the SS matrix, and thus, to obtain a 304LSS-CNT nanostructured powder. After the MA process, the nanostructured powder was used to fill a cored electrode or tubular wire, which was welded via Pulsed Gas Tungsten Arc Welding (P-GTAW); the schematic process is observed in Fig. 1. This is a new methodology in order to produce a nanocomposite, because MA is a simple way to manufacture nanostructure flux for the arc welding, and the P-GTAW is an economical route to melting the novel tubular wire with nanostructured intern flux for metal matrices with high hardness. For the aggregation state analysis and defects grade quantification of CNT in the metal matrix, the Raman spectroscopy was used; the crystalline structure was observed via X-ray diffraction (XRD) and the dispersion was verified through scanning electronic microscope (SEM). Vickers hardness test characterized the nanocomposite mechanical properties.

Table 1

Base metal and additional wire chemical composition.

Type	Fe	C	Cr	Ni	Mn	Si
AISI 304L	64.9–74	≤0.03	18–20	8–12	≤2.00	≤1.00

Table 2

Mechanical properties of base metal and additional wire.

Type	Ultimate strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation at break	Microhardness, Vickers (HV)
AISI 304L	564	210	58%	159

2. Experimental procedure

MWCNT were obtained from CTnanotubos, headquartered in Federal University of Minas Gerais, fabricated via chemical vapor deposition with a 95.7% of purity. SS 304L powder with $44 \pm 5 \mu\text{m}$ grain size was acquired from BRATS company. Chemical composition and mechanical properties of the SS are shown in Tables 1 and 2, respectively. To determine the aggregation state of the MWCNT in the metal matrix, a Raman spectroscopy Jovin Ivon, model T64000 was used, conducted with a 532 nm wavelength, three analyses were performed for results validation. Also, it was analyzed the crystalline structure of the nanostructured powder, as the characteristic peaks of MWCNT and SS were evaluated with a X-ray diffraction (XRD) Bruker, model 8 Advance with Bragg-Brentano geometry, Lyns Eye detector, Cu tube, Cu radiation ($K\alpha_1 = 1.540598$) and Ni filter $K\beta$. Finally, dispersion *in situ* characterization of the different milling periods was verified through a scanning electron microscope (SEM) VEGA3 TESCAN with a beam acceleration voltage of 20 kV. To obtain the nanostructured powder, 5 wt % MWCNT (this assures that even with some expected material losses, there would still be enough CNTs to be incorporated) was blended with SS 304L powder, together with 40 ml of isopropanol [16–18,30,31]. Later, the mixing was submitted to ultrasonic bath (55 kHz, 120 W) for 30 min, to diminish amorphous carbon and to detangle CNT clusters caused by the Van der Waals force [6]. Then, the samples were dried for 30 min in 350°C to guarantee that all humidity was evaporated and the powder was properly dried, as shown in Fig. 2. It was later introduced in the MA process with a ball-to-powder ratio of 30:1, and subjected to

200 rpm rotation speed to obtain a better anchoring with the metal matrix. To avoid an overheating behavior, in every 10 min of MA there was a break of the same period. Samples were taken before the MA and after 30, 60 and 90 min of milling periods. Fig. 2 displays the process to obtain the mixture. It is worth noting that all the above-mentioned parameters were adapted from similar experiments but with varied materials due to the lack of studies involving the metal matrix used in this work. The results expressed via Raman spectroscopy and XRD gave the certainty regarding the presence of CNT in the SS 304L metal matrix, which was further corroborated with SEM images, thus marked by the white arrows. To perform the P-GTAW process, a Digital Plus A7 power source was required. The welding parameters were 200 A peak current, 150 A base current, 0.5 s peak time, 1 s base time, welding velocity of 15 cm/min, and an angle groove of 60° , as displayed in Fig. 1 (f). The tubular wire with the nanostructured core flux was submerged directly into the weld pool to avoid direct contact with high temperatures generated in the electric arc, as previously studied [29]. In this case, three flux cored tubular wires, containing SS 304L, 304LSS-CNT with 0 and 60 min of MA were used. To evaluate the nanotubes inclusion in the metal matrix, the welded samples were fractured and then analyzed via SEM. The hardness evaluation was performed using a Mitutoyo equipment with a 10 N load.

3. Results and discussion

3.1. 304LSS-CNT powder characterization

XRD analysis is shown in Fig. 3, with the purpose of comparing the different blending periods and showing the principal peaks of MWCNTs and SS 304L, as received. The peak that characterizes the MWCNT crystallographic orientation occurs at 25.4° [32,33], corresponding to C(002) lattice of carbon nanotubes, which can be related to the interplanar distance of the graphene sheet that forms the CNT. Moreover, it displays characteristic diffractions of the SS 304L [34] for austenitic $\gamma(111)$, $\gamma(200)$ and $\gamma(222)$, as well as martensitic $\alpha(110)$. As it can be noticed, the CNT curve is gradually smoothed as the mixing period increases, with almost no highlight at the 90 min sample. This could happen for different reasons, such as the CNT amorphization, occasioned by the longer MA period associated with greater CNT damage, and an increasing CNTs dispersion in the metal matrix [15].

As displayed in Fig. 4, D and G bands spectra are highlighted in all

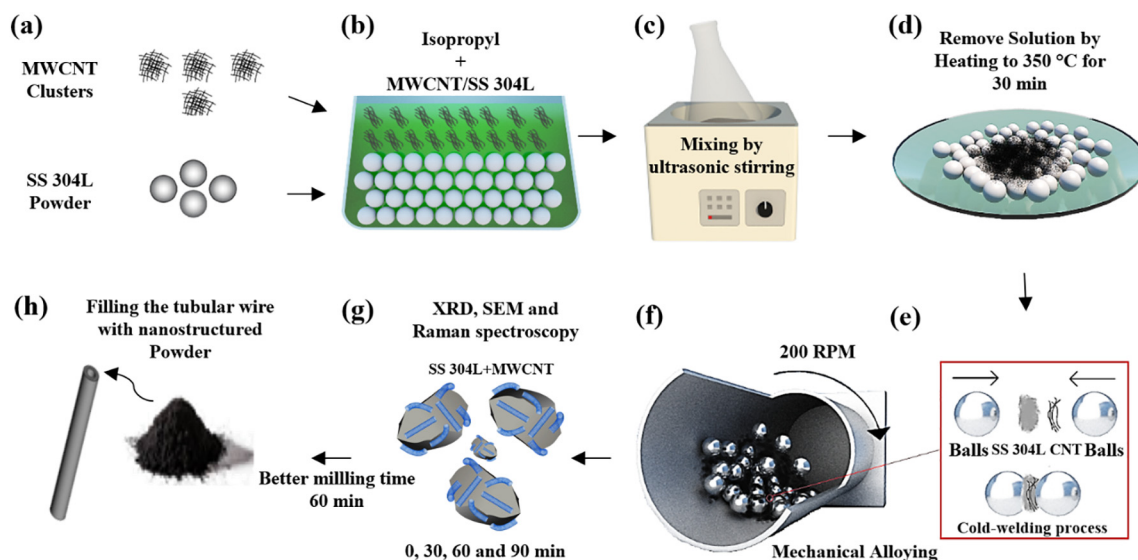


Fig. 2. Mixture process schematic of 5 wt% CNT/AISI 304L. (a) CNT clusters and SS 304L, (b) blending with 40 ml of isopropanol, (c) mixing by ultrasonic stirring, (d) solution dried by heating to 350°C , (e) schematic illustration of cold-welding process by MA (f) MA to 200 rpm, (g) characterization via XRD, Raman spectroscopy and SEM and (h) filling the tubular wire with nanostructured powder.

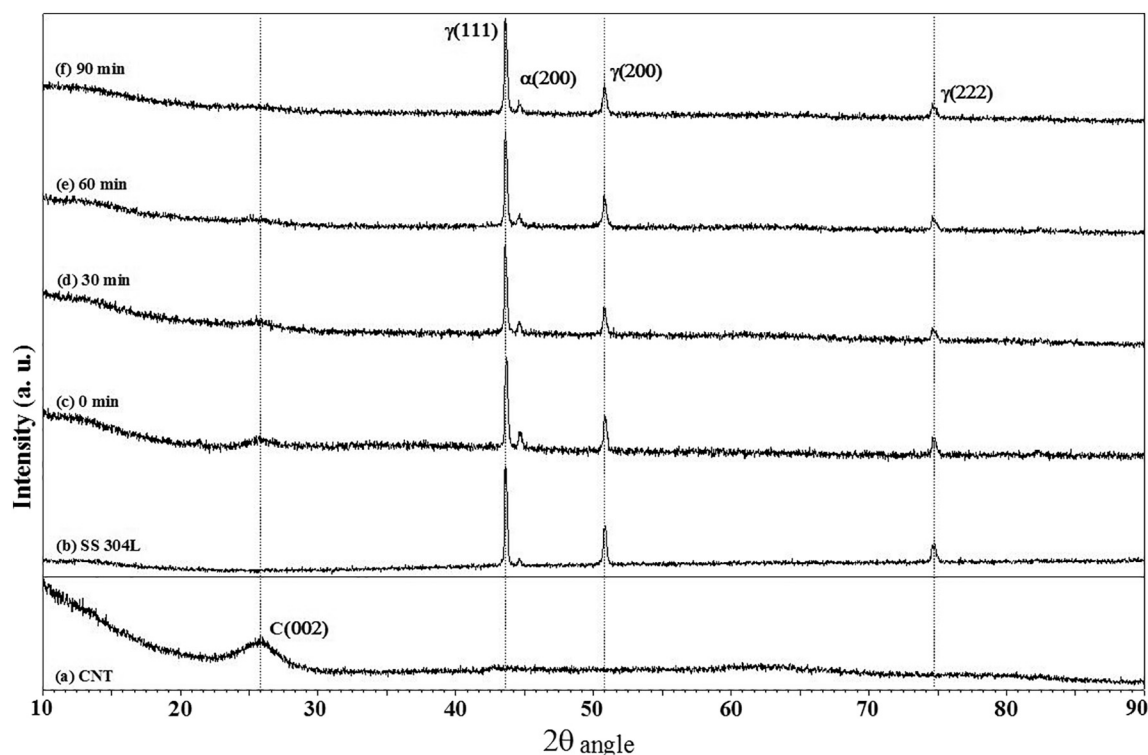


Fig. 3. XRD (a) MWCNT and (b) SS 304L as received. Blending of CNT/SS 304L to (c) 0 min, (d) 30 min, (e) 60 min and (f) 90 min.

analyzed samples; it confirms the presence of MWCNTs [35,36], for both the MWCNTs as received and as in different blending periods. These bands are the main evidences of the CNT in the metal matrix, as the D-band represents the structure disorder and CNT defects, indicating its density, and also shows the tangential sp^2 vibration of carbon atoms, associated with their graphitization and high mechanical forces [37]. The D-band has a variation from 1338 cm^{-1} to 1353.1 cm^{-1} and G-band changes from 1572 cm^{-1} to 1594.3 cm^{-1} , MWCNT as received and as after 90 min of MA, respectively. These results indicated an increase of the electronic interaction between the MWCNTs and SS 304L due to the higher tensile strain caused by the MA process [38]. It is noteworthy that similar results have been found in other researches with different metal matrices, such as aluminum [39] and magnesium [40]. Besides, the D band peak is slightly bigger than the G band, which indicated a low graphitization level [41]. It also can be noticed that the more the Mechanical Alloying periods are increased,

the more the G-Band wavenumber is shifted to the right, which means that there is an increase of the electronic interaction between the SS 304L and MWCNTs due to the higher strains caused by the MA process [38].

In addition, to determine which mechanical alloying period ensured the least CNT damages, the ID/IG ratio was calculated by Gaussian analyses distribution. The analysis of MWCNTs displays an ID/IG relation: 1.10 with no processing whatsoever; after the blending of MWCNTs with SS 304L, the value changes to 1.11, and with the MA to 30, 60 and 90 min, the relation was 1.10, 1.11 and 1.35, respectively. These results indicated that the 90 min sample has 22.06% more defects than the 60 min one, indicating that higher MA periods tend to cause more damage in MWCNTs when SS powder is used as metal matrix. Moreover, for the 30 and 60 min of MA, no additional defects were found, which could indicate a better aggregation state of MWCNTs in the metal matrix [15,41,8]. The Raman results of this work are deeply

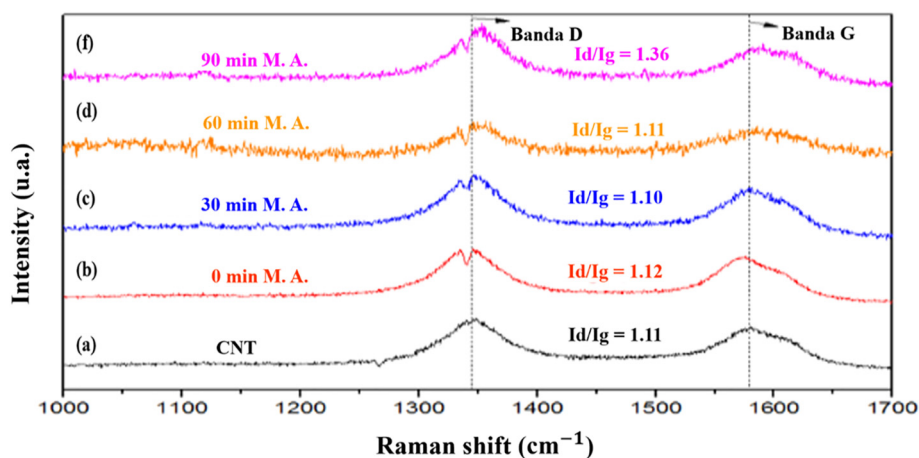


Fig. 4. Raman spectroscopy analyses show D-band and G-band with variation of position in the time of mechanical alloying. It is showing the I_d/I_g intensity rates for (a) MWCNT as received, (b) 0 min, (c) 30 min of MA, (d) 60 min of MA and (e) 90 min of MA.

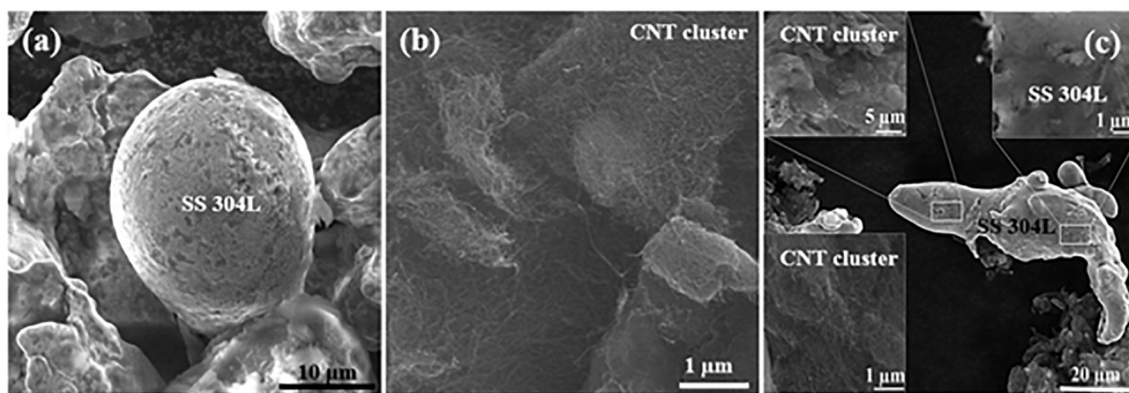


Fig. 5. a) SS 304L metal matrix; b) CNT clusters as received and c) 0 min sample, indicating that the carbon nanotubes are completely clustered in random regions, presenting several regions with no MWCNT presence.

discussed separately by REIS et al., which confirmed that the 60 min sample had the lowest amorphous carbon degree (ACD), showing a dual charge transfer that occurred between the innermost layers of the MWCNTs and the stainless steel metal matrix, with a strong electronic interaction [42].

Fig. 5 (a) and (b) shows the SS 304L powder and the MWCNTs, as received. Right after the blending, ultrasonification and drying, an extremely heterogenic dispersion is observed in Fig. 5 (c), containing zones with agglomeration of MWCNTs clusters and others with no nanotubes whatsoever. With 30 min of MA, the zones with MWCNTs dispersed along the SS 304L metal matrix are more noticeable, indicating that the mixture process has begun to attach the MWCNT to the matrix, as observed in Fig. 6 (a); however, in other zones some MWCNTs clusters can still be visualized. Following, in 60 min of MA, as Fig. 7 explicit, a better dispersion and attaching state of MWCNT with the metal matrix can be observed; the nanotubes can be found in different places of the powder, with similar aggregation as seen in Fig. 6 (b). Finally, for 90 min of MA, the damage in the MWCNTs occasioned by the repeated impact of the steel balls and the irregular form of the SS 304L powder [8, 14, 15, 43] are evident. In Fig. 6 (c), it can also be observed that there are nanotubes clustered, presenting no contact with the metal matrix, problem that did not occur with the 60 min mechanical alloyed sample. These images allow identifying the in situ dispersion state of MWCNTs comparing to results obtained by Raman spectroscopy and XRD. The main difficulty to incorporate CNTs in metal matrices is its hardness combined with the low wettability of the CNTs, which is overcome by the MA process, facilitating the anchoring of the carbon nanotubes in the stainless steel powder [11]. The next step was manufacturing a tubular wire with nanostructured powder (304LSS-CNT) by melting via arc welding. This is fundamental in the

incorporation matter, due to almost all processes used to introduce CNT are hot pressing, melting and spark sintering, where the high temperatures and the high processing period could contribute for CNTs degradation, forming Cr carbides in the boundary grain [11,27]. The quick solidification of the weld metal could allow the survival of the CNTs in high temperatures. Carbon nanotubes have a high thermal conductivity, $2500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, and a high anisotropy thermal conductivity between its length and radial direction (almost 25 times) [44,45]. There is a structure conservation of the CNTs, probably for a short time in high temperatures, which is ideal to manufacture nanostructured coatings and joints, with better mechanical properties, without reducing their corrosion resistance due to the carbon nanotubes increment in many kinds of materials [1,46].

3.2. 304LSS-CNT composite characterization

Fig. 8 displays the weld samples used as filling of the tubular wire in three different conditions. SS 304L powder, 304LSS-CNT nanostructured powder with 0 min and 60 min of MA. There are no defects or discontinuities in the center of the beam. The nanocomposite was successfully manufactured, showing a good visual appearance in both 0 min and 60 min of MA. In Fig. 8 (a), the typical microstructure of the Austenitic Stainless Steel (austenite plus delta ferrite) is observed. The addition of CNT already generates changes in this typical microstructure, as apparently the ferrite decreases and the grain boundary is more susceptible to appear. For the tubular wire filled with nanostructured powder 304LSS-CNT in 60 min of MA, the austenite is more evident and the effect is similar to an aging heat treatment process, finding possible Laves phases in the microstructure [47,48]. Laves phase particles precipitate help to strengthen the material and this

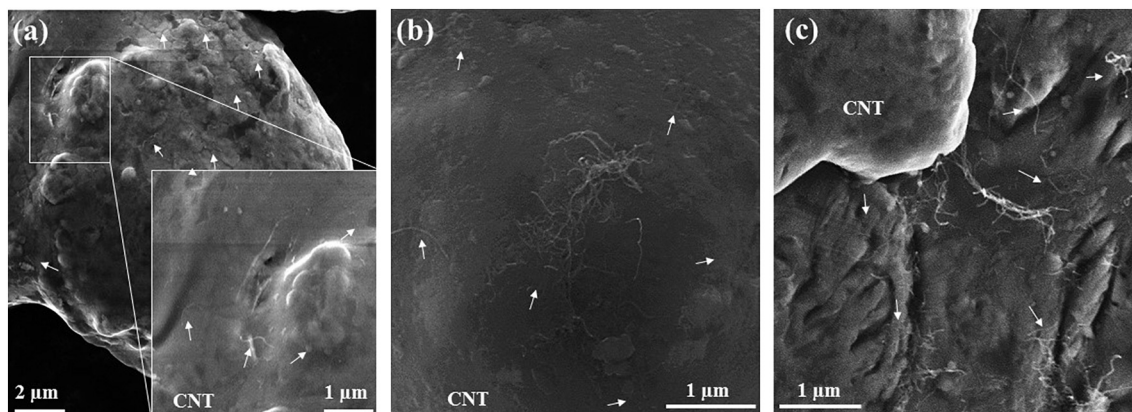


Fig. 6. Mechanical alloying with a) 30 min, b) 60 min and c) 90 min.

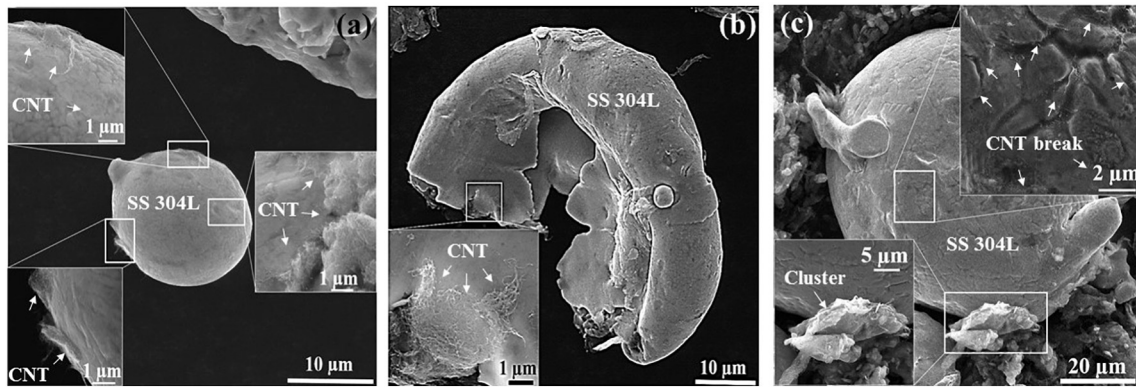


Fig. 7. Mechanical alloying with a) 60 min time of blending with 20 μm showing a good dispersion and attaching in different regions of the SS 304L powder (b) and (c).

might contribute to the hardness increase [49]. Precipitation of intermetallic Laves phase occurs during creep exposure or isothermal aging treated close to 600 °C, and the effect could be deeply studied in future tests. In Fig. 9, the presence of MWCNTs incorporated in the metal matrix through the arc welding is observed; however, some agglomerations in the fractured zone are still present, which could cause a decrease of the mechanical properties. Similar results have been found by Loayza et al. [29], but in this case the distribution was only obtained in the surface of the weld metal. In this paper, though, regarding the fractured zone, the results indicated a better distribution of the carbon nanotubes in the weld metal, in a material with a high melting point. P-GTAW generally uses a solid electrode and the only arc welding process that uses a tubular wire with intern flux is the Flux Cored Arc Welding (FCAW). The latter has different variables to be controlled and, in addition, it has no report regarding the incorporation of carbon nanotubes via intern flux. Otherwise, Fattahi et al. [19] obtained the incorporation of CNT in an aluminum weld joint with improvement of the mechanical properties [50]. Similarly, Sabetghadam-Isfahani et al. [21] incorporated and characterized CNT in AZ31 magnesium alloys, improving their mechanical properties; all these materials are with lower melting points.

The cross-section hardness results are shown in Fig. 10. If compared to a wire filled only with SS 304L powder, the nanostructured powder with 5 wt % CNT content that underwent both 0 and 60 min of MA had a 5% and 30% increase of cross-section hardness, respectively. The weld metal (WM) presented a 40% increase in its superior hardness with addition of CNT/SS 304L powder if compared to SS 304L powder, showing the influence of the MA process in the CNT incorporation. As for the superior hardness, the 60 min MA sample is 27% higher than the SS 316L SMAW joints, consolidated in the market, as shown in Fig. 10; it also comes as a viable alternative because it overcomes some complex techniques with difficult industrial application [28]. Besides, the obtained results are in accordance with other publications that used the arc welding process [29,19,21]. The hardness increase can be related to the carbon nanotubes characteristic to pin the interplanar dislocations, which tends to increase the resistance to plastic deformation, and also enhancing ductility [51] Fig. 11.

4. Conclusions

The MWCNTs were mixed with SS 304L particles through mechanical alloying. The characterization of the nanostructured powder

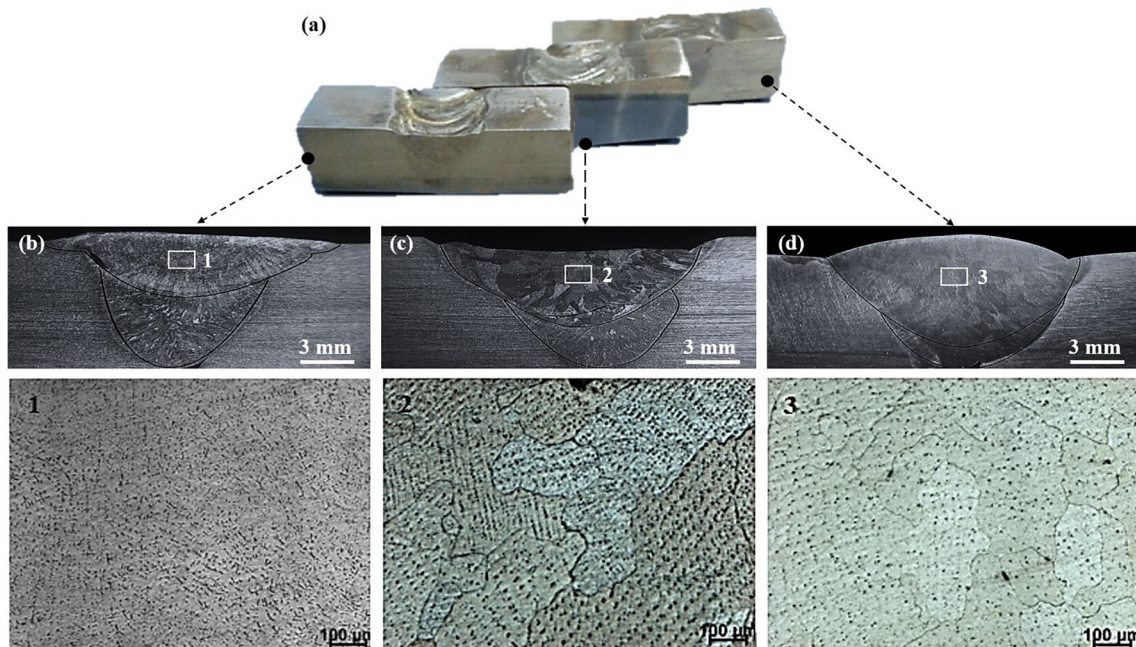


Fig. 8. (a) Weld samples showing (b) SS 304L powder, (c) 304LSS-CNT nanostructured powder with 0 min of MA, (d) 304LSS-CNT nanostructured powder with 60 min of MA, 1) SS 304L microstructure, 2) 304LSS-CNT 0 min of MA microstructure and 3) 304LSS-CNT 60 min of MA microstructure.

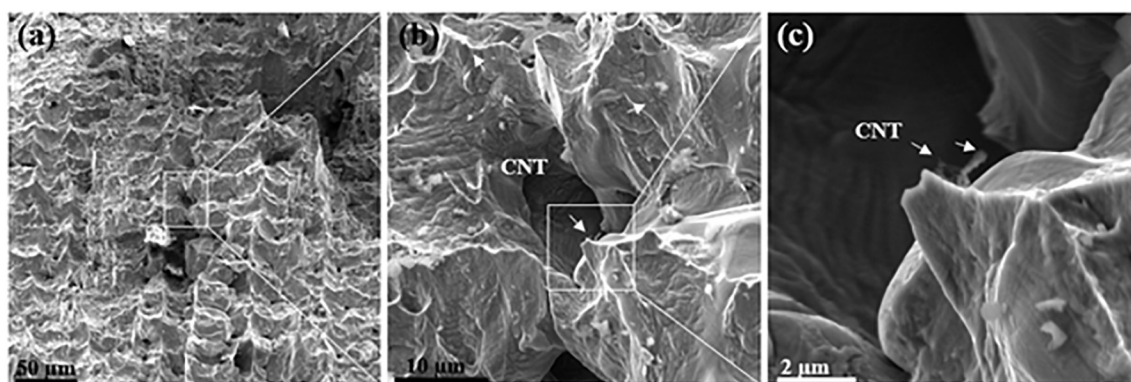


Fig. 9. Fractured surface of the nanocomposite with different magnifications, (a) 2000 μm , (b) 500 μm , (c) 100 μm and (d) 2 μm .

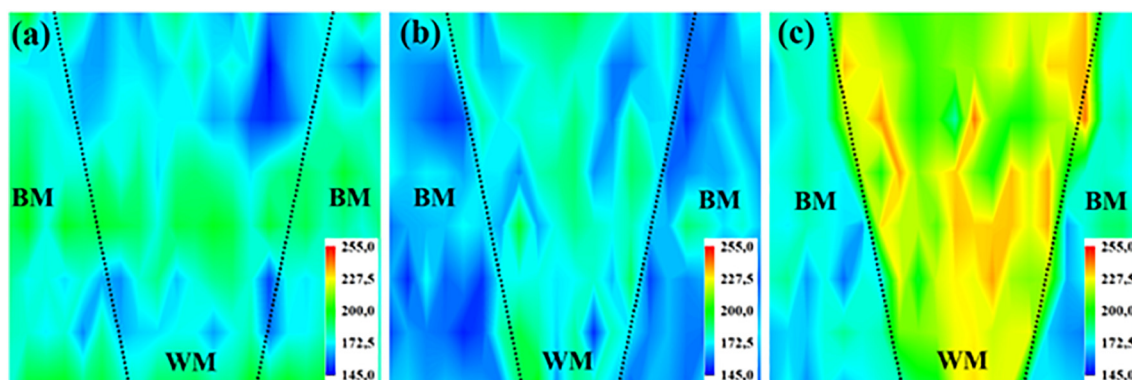


Fig. 10. Cross-section hardness mapping of the weld metal (WM) and base metal (BM) with (a) SS 304L blending with 5 wt% of CNT, (b) 0 min of MA and (c) 60 min of MA. Color scale in HV. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

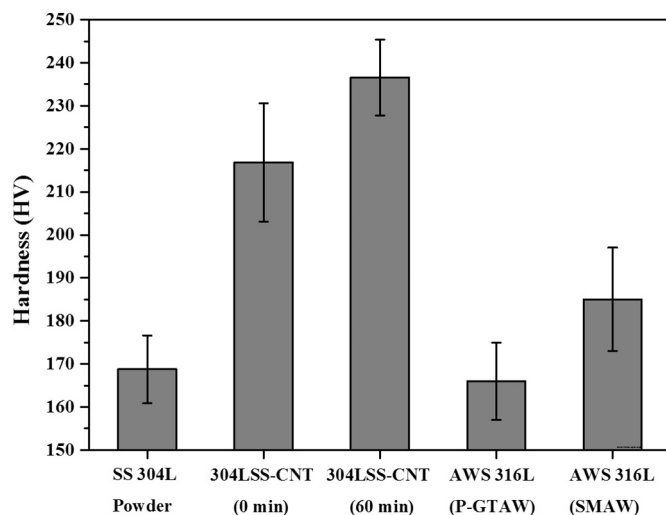


Fig. 11. Superior hardness of the weld metal with SS 304L powder, nanostructured powder to 0 min and 60 min of MA, AWS 316L commercial welding via P-GTAW and AWS 316L welding via SMAW.

showed that the 60 min milling period presented the best aggregation and dispersion state of the MWCNTs in the metal matrix, with reduced defects in its structure.

The use of a controlled MA allowed a cold-welding of the MWCNTs, improving the dispersion and attachment to the metal matrix. This study found the best time of MA, with minimal amorphous carbon degree and strong electronic interaction as mentioned before. This has a great novelty in the MMNCs field using metals with high hardness. Thus, the methodology to manufacture a nanostructured cored flux and

incorporate via P-GTAW was successfully developed.

Cross section hardness improvement of 30% was obtained comparing to regular wire filler, and a hardness increase of 27% in the superior section comparing to SS 316L SMAW joints commonly used in industry material, qualifying the process as a simple and economical way to obtain novel nanocomposites which can be used as coating, joint welds or structural components.

Acknowledgments

The author(s) disclosed receipt of the following financial support for the research, authorship, and/or publication of this article: CL received a scholarship from CAPES under the umbrella of the Partnerships Program for Education and Training (PAEC) between the (OAS) and the Coimbra Group of Brazilian Universities (GCUB), with the support of the Brazilian Ministry of Foreign Affairs and the Pan American Health Organization (PAHO/WHO). The authors would also like to provide special thanks to the work teams from the Material Characterization Laboratory (LCAM) of the Federal University of Pará (UFPA), where all the experimental tests were performed, and special thanks to the Engineering of Natural Resources of the Amazon Graduate Program (PRODERNA) which provided the main author's scholarship, number 170412/2017-2. The authors acknowledge to the LABNANO-AMAZON/UFPA network and to FINEP for the support to the facilities used in this work.

References

- [1] S. Bakshi, D. Lahiri, A. Agarwal, Carbon nanotube reinforced metal matrix composites—a review, *Int. Mater. Rev.* 55 (2010) 41–64.
- [2] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56–58.
- [3] P.M. Ajayan, J.M. Tour, Materials science: nanotube composites, *Nature* 447 (2007) 1066–1068.

- [4] S. Hong, S. Myung, Nanotube electronics: a flexible approach to mobility, *Nat. Nanotechnol.* 2 (2007) 207–208.
- [5] A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, M. Abasi, Y. Hanifehpour, S.W. Joo, Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 393.
- [6] B. Chen, S. Li, H. Imai, L. Jia, J. Umeda, M. Takahashi, K. Kondoh, An approach for homogeneous carbon nanotube dispersion in Al matrix composites, *Mater. Des.* 72 (2015) 1–8.
- [7] B. Chen, K. Kondoh, H. Imai, J. Umeda, M. Takahashi, Simultaneously enhancing strength and ductility of carbon nanotube/aluminum composites by improving bonding conditions, *Scr. Mater.* 113 (2016) 158–162.
- [8] B. Chen, S. Li, H. Imai, L. Jia, J. Umeda, M. Takahashi, K. Kondoh, An approach for homogeneous carbon nanotube dispersion in Al matrix composites, *Mater. Des.* 72 (2015) 1–8.
- [9] J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko, Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites, *Carbon* 44 (2006) 1624–1652.
- [10] J. Zhang, M. Terrones, C.R. Park, R. Mukherjee, M. Monthieux, N. Koratkar, Y.S. Kim, R. Hurt, E. Frackowiak, T. Enoki, Carbon science in 2016: status, challenges and perspectives, *Carbon* 98 (2016) 708–732.
- [11] C. Massey, M. Umanson, G. Vasudevamurthy, Thermal and mechanical properties of mechanically alloyed 304LSS-CNT metal matrix composites, *J. Compos. Mater.* 51 (2017) 1019–1028.
- [12] J. Eom, J. Park, H. Kwon, S. Rajendran, Electrochemical insertion of lithium into multivalued carbon nanotube/silicon composites produced by ballmilling, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1678–A1684.
- [13] K.T. Kim, S.I. Cha, S.H. Hong, S.H. Hong, Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. A* 430 (2006) 27–33.
- [14] A. Esawi, K. Morsi, Dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in aluminum powder, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.* 38 (2007) 646–650.
- [15] A.M. Esawi, K. Morsi, A. Sayed, A.A. Gawad, P. Borah, Fabrication and properties of dispersed carbon nanotube-aluminum composites, *Mater. Sci. Eng. A* 508 (2009) 167–173.
- [16] S. Simões, F. Viana, M.A. Reis, M.F. Vieira, Microstructural characterization of aluminum-carbon nanotube nanocomposites produced using different dispersion methods, *Microsc. Microanal.* 22 (2016) 725–732.
- [17] S. Simões, F. Viana, M.A. Reis, M.F. Vieira, Effect of dispersion method in the production of Al-CNTs nanocomposites, *Microsc. Microanal.* 22 (2016) 52.
- [18] S. Simões, F. Viana, M.A. Reis, M.F. Vieira, Aluminum and nickel matrix composites reinforced by CNTs: dispersion/mixture by ultrasonication, *Metals* 7 (2017) 279.
- [19] M. Fattahi, N. Nabhani, E. Rashidkhani, Y. Fattahi, S. Akhavan, N. Arabian, A new technique for the strengthening of aluminum tungsten inert gas weld metals: using carbon nanotube/aluminum composite as a filler metal, *Micron* 54 (2013) 28–35.
- [20] M. Fattahi, A. Gholami, A. Eynalvandpour, E. Ahmadi, Y. Fattahi, S. Akhavan, Improved microstructure and mechanical properties in gas tungsten arc welded aluminum joints by using graphene nanosheets/aluminum composite filler wires, *Micron* 64 (2014) 20–27.
- [21] A. Sabetghadam-Isfahani, M. Abbasi, S. Sharifi, M. Fattahi, S. Amirkhanlou, Y. Fattahi, Microstructure and mechanical properties of carbon nanotubes/AZ31 magnesium composite gas tungsten arc welding filler rods fabricated by powder metallurgy, *Diam. Relat. Mater.* 69 (2016) 160–165.
- [22] A. Sabetghadam-Isfahani, H. Zalaghi, S. Hashempour, M. Fattahi, S. Amirkhanlou, Y. Fattahi, Fabrication and properties of ZrO₂/AZ31 nanocomposite fillers of gas tungsten arc welding by accumulative roll bonding, *Arch. Civ. Mech. Eng.* 16 (2016) 397–402.
- [23] E. Ahmadi, M. Ranjkesh, E. Mansoori, M. Fattahi, R.Y. Mojallal, S. Amirkhanlou, Microstructure and mechanical properties of Al/ZrC/TiC hybrid nanocomposite filler metals of tungsten inert gas welding fabricated by accumulative roll bonding, *J. Manuf. Process.* 26 (2017) 173–177.
- [24] S. David, J. Vitek, T. Hebble, Effect of Rapid Solidification on Stainless Steel Weld Metal Microstructures and its Implications on the Schaeffler Diagram, *Welding Research Supplement*, (United States), 1987.
- [25] R. Mulford, E. Hall, C. Briant, Sensitization of austenitic stainless steels II. Commercial purity alloys, *Corrosion* 39 (1983) 132–143.
- [26] J. Armijo, Intergranular corrosion of nonsensitized austenitic stainless steels, *Corrosion* 24 (1968) 24–30.
- [27] H.-h. Cho, S. Lim, H.-H. Jin, J. Kwon, S.-J. Hong, C. Shin, Microstructures and high-temperature tensile properties of mechanically alloyed and spark plasma-sintered 304SS-CNT composites, *J. Compos. Mater.* (2018) 0021998317753887.
- [28] R.B. Patel, J. Liu, J.V. Scicolone, S. Roy, S. Mitra, R.N. Dave, Z. Iqbal, Formation of stainless steel-carbon nanotube composites using a scalable chemical vapor infiltration process, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 1387–1395.
- [29] C.R. Loayza, P.D. Assunção, D.C. Cardoso, D.J. Borges, A.A. Filho, M.A. Reis, E.M. Braga, Incorporation of AWS 316L wire nanostructured with nickel-carbon nanotube by arc welding, *J. Compos. Mater.* (2017) 0021998317735880.
- [30] S. Simões, F. Viana, M.A. Reis, M.F. Vieira, Improved dispersion of carbon nanotubes in aluminum nanocomposites, *Compos. Struct.* 108 (2014) 992–1000.
- [31] S. Simões, F. Viana, M.A. Reis, M.F. Vieira, Influence of dispersion/mixture time on mechanical properties of Al-CNTs nanocomposites, *Compos. Struct.* 126 (2015) 114–122.
- [32] P. Chen, X. Wu, X. Sun, J. Lin, W. Ji, K. Tan, Electronic structure and optical limiting behavior of carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2548.
- [33] D. Bera, G. Johnston, H. Heinrich, S. Seal, A parametric study on the synthesis of carbon nanotubes through arc-discharge in water, *Nanotechnology* 17 (2006) 1722.
- [34] M. Jain, T. Christman, Processing of submicron grain 304 stainless steel, *J. Mater. Res.* 11 (1996) 2677–2680.
- [35] L. Bokobza, J. Zhang, Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites, *Express Polym Lett* 6 (2012).
- [36] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon* 46 (2008) 833–840.
- [37] C. Domingo, G. Santoro, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Óptica Pura y Aplicada* 40 (2007) 175–186.
- [38] J.Z. Liao, M.J. Tan, R.V. Ramanujan, S. Shukla, Carbon nanotube evolution in aluminum matrix during composite fabrication process, *Materials Science Forum*, 690 Trans Tech Publ, 2011, pp. 294–297.
- [39] X. Zhu, Y.-G. Zhao, M. Wu, H.-Y. Wang, Q.-C. Jiang, Fabrication of 2014 aluminum matrix composites reinforced with untreated and carboxyl-functionalized carbon nanotubes, *J. Alloys Compd.* 674 (2016) 145–152.
- [40] G. Han, Z. Wang, K. Liu, S. Li, X. Du, W. Du, Synthesis of CNT-reinforced AZ31 magnesium alloy composites with uniformly distributed CNTs, *Mater. Sci. Eng. A* 628 (2015) 350–357.
- [41] M.A.L. dos Reis, E.M. Rodrigues, J. Del Nero, S. Simões, F. Viana, M.F. Vieira, M.T. Vieira, One-step synthesis and characterization of a nanocomposite based on carbon nanotubes/aluminum and its reinforcement effect on the metal matrix, (2015).
- [42] M.A.L. dos Reis, N.M. Barbosa Neto, M.E.S. de Sousa, P.T. Araujo, S. Simões, M.F. Vieira, F. Viana, C.R. Loayza, D.J. Borges, D.C. Cardoso, Raman spectroscopy fingerprint of stainless steel-MWCNTs nanocomposite processed by ball-milling, *AIP Adv.* 8 (2018) 015323.
- [43] K. Morsi, A. Esawi, Effect of mechanical alloying time and carbon nanotube (CNT) content on the evolution of aluminum (Al)-CNT composite powders, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 4954–4959.
- [44] F. Deng, Q.-S. Zheng, L.-F. Wang, C.-W. Nan, Effects of anisotropy, aspect ratio, and nonstraightness of carbon nanotubes on thermal conductivity of carbon nanotube composites, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 021914.
- [45] J. Chen, L. Wang, X. Gui, Z. Lin, X. Ke, F. Hao, Y. Li, Y. Jiang, Y. Wu, X. Shi, Strong anisotropy in thermoelectric properties of CNT/PANI composites, *Carbon* 114 (2017) 1–7.
- [46] R. Karslioglu, H. Akbulut, Comparison microstructure and sliding wear properties of nickel-cobalt/CNT composite coatings by DC, PC and PRC current electrodeposition, *Appl. Surf. Sci.* 353 (2015) 615–627.
- [47] B. Weiss, R. Stickler, Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel, *Metall. Trans.* 3 (1972) 851–866.
- [48] G. Dimmler, P. Weinert, E. Kozeschnik, H. Cerjak, Quantification of the Laves phase in advanced 9–12% Cr steels using a standard SEM, *Mater. Charact.* 51 (2003) 341–352.
- [49] L. Korcakova, J. Hald, M.A. Somers, Quantification of Laves phase particle size in 9CrW steel, *Mater. Charact.* 47 (2001) 111–117.
- [50] M. Schnick, U. Füssel, M. Hertel, A. Spille-Kohoff, A. Murphy, Metal vapour causes a central minimum in arc temperature in gas-metal arc welding through increased radiative emission, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2009) 022001.
- [51] K.P. So, X. Liu, H. Mori, A. Kushima, J.G. Park, H.S. Kim, S. Ogata, Y.H. Lee, J. Li, Ton-scale metal-carbon nanotube composite: the mechanism of strengthening while retaining tensile ductility, *Extreme Mech. Lett.* 8 (2016) 245–250.

Carbon

304L stainless steel particles bonded with carbon nanotubes: Role of chemical treatment with H₂O₂ --Manuscript Draft--

Manuscript Number:	
Article Type:	Research Paper
Keywords:	Raman Spectroscopy; Nanoparticles; Hydrogen Peroxide; 304 Stainless Steel; MMNC; MWCNT Composite
Corresponding Author:	Cristhian Ricardo Loayza Loayza, M. D. Universidade Federal do Para Belem, BRAZIL
First Author:	Victor Oliveira Ferreira, Eng.
Order of Authors:	Victor Oliveira Ferreira, Eng.
	Eduardo de Magalhães Braga, PhD
	Nielson Fernando da Paixão Ribeiro, PhD
	Diego Jorge Alves Borges, M.D.
	Ivan Guillermo Solórzano-Naranjo, PhD
	Marcos Allan Leite dos Reis, PhD
	Cristhian Ricardo Loayza Loayza, M. D.
Abstract:	This paper investigated the selective oxidation process of Multiwalled Carbon nanotubes (MWCNT) specimens with 304L stainless steel particles using hydrogen peroxide (H₂O₂) at temperatures (10 and 20 °C) and controlled reaction times (10 and 20 min). The sample treated at 10 °C for 20 min showed attenuation of 42% and 55% in the X-ray intensity in the $\gamma(111)$ and $\alpha(110)$ peaks of the metal particles, respectively. Deconvoluted Raman spectra revealed an enhancement until 21% of the crystallinity ($I_D/I_G = 0.55$) of the nanotube walls, achieving a reduction of 76% in its amorphous carbon degree, besides high doping with a charge transfer of 0.0065 electrons (n-doping) per carbon atom. Scanning and Transmission Electron Microscopy micrographics indicating the morphology, dispersion, impurities, defects, and bonding of the particles together with the carbon nanotubes. Both time and temperature variables affected the kinetic conditions for the chemical treatment of MWCNT using H₂O₂.
Suggested Reviewers:	Srinivasa Rao Bakshi, PhD Professor, Indian Institute of Technology Madras sbakshi@iitm.ac.in We suggest Professor Bakshi is due to his outstanding work with the development of carbon nanotubes research, being cited for more than 3000 times in the materials field. Because of this, we consider Professor Bakshi one of the most qualified authorities in the nanocomposites field.
	Amal Esawi, PhD Professor, The American University in Cairo a_esawi@aucegypt.edu Amal Esawi is a professor of mechanical engineering specializing in advanced materials. She obtained both her BSc in mechanical engineering and MSc in materials engineering from AUC. Upon completing her PhD in materials engineering from the University of Cambridge, she worked for five years as a research associate with the renowned materials professor Mike Ashby at the Engineering Design Centre of Cambridge University Engineering Department. She joined AUC in 2001 upon returning back to Egypt. Esawi received the Egyptian National Award in Engineering Sciences in 2009, which is granted annually by the Egyptian Academy of Scientific Research and Technology in recognition of outstanding research achievements nationwide. She also received the AUC Excellence in Research Endeavors award in the same year. Esawi is one of the founding members of the Yousef Jameel Science

	and Technology Research Center. Her research interests are in the field of nanocomposites with a particular interest in developing light and strong materials for structural applications, as well as membranes for filtration and desalination applications. She is a reviewer for several international journals in the field of nanocomposites. On the professional level, she is a chartered engineer registered with the engineering council in the United Kingdom, the first female chartered mechanical engineer in Egypt - and is a member of the UK's institution of mechanical engineers (IMechE). She is a member of the Presidential Specialized Council for Education and Scientific Research, which is mandated to advise the Egyptian President on issues related to education and scientific research.
	Sai Ramudu Meka, PhD Senior Research Scientist, Indian Institute of Technology Roorkee sairamudu@gmail.com; s.r.meka@mt.iitr.ac.in Senior Research Scientist, Max Planck Institute for Intelligent Systems. Carried research investigations to gain the fundamental understanding of the nitriding behavior of iron-based and titanium-based alloys, martensitic phase transformation in maraging steels, nanocrystalline microstructure evolution in ball milled metals and the thermal stability of nanocrystalline microstructures. I was a daily advisor for 2 Post-docs, 3 Ph.D students, 9 Master thesis students and 2 Bachelor thesis students in the department of Prof. Dr. Ir. E. J. Mittemeijer.
Opposed Reviewers:	

Declaration of interests

☒ The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

☐The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests:

Dear,

Editor-in-Chief of Journal of Carbon

Prof. Dr Mauricio Terrones

We are thankful to submit our manuscript entitled “304L stainless steel particles bonded with MWCNT: Role of chemical treatment with H₂O₂”, that is a research article. An innovative approach to manufacture metal matrix nanostructured powder has proven to be the best promissory route to attach MWCNT along the SS304L powder. Raman spectroscopy was used to analyze the nanostructured powder attachment, through the sophisticated fitting of the typical peaks. XRD, SEM, and TEM analyses confirmed the behavior alteration due to the applied procedure, proving modifications in the hexagonal lattice of the CNT, such as amorphous carbon elimination, crystalline improving, and high doping. The nanostructured powder suffered exceptional improvements in the bonding between the particles and the carbon nanotubes at 10 °C for 20 minutes. The chemical treatment at 10 °C process achieved the most outstanding results with ID/IG rate of 0.55, reduction of 76% in their amorphous carbon degree, and a charge transfer of 0.0065. This material demonstrates an extraordinary potential to application in the fabrication of nanostructured powders of several types of metal matrix. The results presented here can be used as an inspiration for the development of a novel low-cost nanostructured powders.

Best regards,

Cristhian Ricardo Loayza Loayza

Author's affiliation and contact information

1. Victor Oliveira Ferreira

Affiliations: FEQ/UFPA, Federal University of Para, 66075-110, Belém PA, Brazil.

e-mail: victorof9@hotmail.com

Cell phone: +55 91 8211-4188.

ORCID: 0000-0003-4645-5003

2. Eduardo de Magalhães Braga

Affiliations: PPGEM/UFPA, Federal University of Para, Belém PA, Brazil.

PRODENA/ITEC, Federal University of Para, Belém PA, Brazil.

e-mail: edbraga@ufpa.br

Cell phone: +55 91 9325-7952.

ORCID: 0000-0003-0739-7592

3. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro

Affiliations: FEQ/PPGEQ/UFPA, Federal University of Para, Belém PA, Brazil.

e-mail: nielson@ufpa.br

Cell phone: +55 91 3201-7246.

ORCID: 0000-0001-6145-7993

4. Diego Jorge Alves Borges

Affiliations: EESC/USP, University of São Paulo, São Carlos SP, Brazil.

e-mail: diegojborges@usp.br

Cell phone: +55 91 8077-7785.

ORCID: 0000-0002-2902-0836

5. Ivan Guillermo Solorzano-Naranjo

Affiliations: DEQM/PUC-Rio, Pontifica Universidade Católica PUC-Rio, Rio de Janeiro RJ, Brazil

e-mail: guisol@puc-rio.br

Cell phone: +55 21 9876-6243.

6. Marcos Allan Leite dos Reis

Affiliations: PRODENA/ITEC, Federal University of Para, Belém PA, Brazil.

e-mail: marcosallan@ufpa.br

Cell phone: +55 91 9991-1852.

ORCID: 0000-0003-2226-2653

7. Cristhian Ricardo Loayza Loayza

Affiliations: PRODENA/ITEC, Federal University of Para, Belém PA, Brazil

e-mail: crislo@ufpa.br

Cell phone: +55 91 8953-7669

ORCID: 0000-0002-0662-715X

CARBON submission checklist

Please check the following points before approving the pdf file for your manuscript. Manuscripts that do not conform may be returned for correction and resubmission. You should be able to answer “yes” to all of the following questions. Items 11 and 14 may not be applicable.

1. Is the manuscript double-spaced or 1.5-spaced with a font size of 12 pt.? (Times or New Times Roman preferred)?

Yes.

2. Have you given full addresses and affiliations for all co-authors?

Yes.

3. Does the manuscript include a one paragraph abstract of less than 200 words (Review articles and Research papers) or less than 100 words (Letters)? Make sure the abstract is included in the manuscript. For the manuscript of a Letter separate the abstract from the text by an extra line space or a horizontal line.

Yes.

4. Is the corresponding author or corresponding authors identified by * and contact details (tel. number and e-mail address) given as a footnote to the first page? Do not include the address, which should be included in the ms heading as part of the author affiliations. Use the following format:

*Corresponding author. Tel: 401 863-2685. E-mail: Robert_Hurt@brown.edu (Robert Hurt)

Yes.

Note: Carbon allows more than one corresponding author to be listed on the manuscript. During submission, however, the electronic system will request a single corresponding author with whom we will communicate during the review purposes. We recommend this author be one of the senior members of the author team.

5. Are sections given Arabic numbers with subsections numbered using the decimal system? For example:

2. Experimental

2.1 Sample preparation

2.1.1 Sample modification

NOTE: Acknowledgements and References sections are **not** numbered.

Yes.

6. References.

- are they each given a different number? (do not use 14a. b. c etc.)

Yes.

- do they all include manuscript titles and page spans?

Yes.

- have you given the first six author names followed by et al.?

Yes.

- are they archival? “Web pages, private communications, unpublished results, etc. should be given as footnotes.”

- Yes.

7. Are all symbols translated correctly in the pdf file?

Yes.

8. Do figure and table captions appear on the same page as the item they describe?

Yes.

9. Have you designated all illustrative items as Figures? “Charts, diagrams, schemes and photographs are all to be referred to in CARBON as Figures”.

Yes.

10. Have you included the carbon in abbreviations (CNT, CNF, MWCNT etc.)?

NOTE: English grammar dictates that the abbreviation must refer to the **singular**. One does not use the plural noun as an adjective (fiber composites, fruit salad, nanotube dimensions, vegetable soup, etc.) One says “the production of MWCNTs”, but “MWCNT production”, “MWCNT properties”, etc.

Yes.

11. For a Letter to the Editor – is the text, including references, less than five double-spaced pages? Also, are there no more than five figures + tables combined?

NA.

12. Have you provided a list of names and e-mail addresses for at least three suggested international (at least two countries) peer reviewers? Also include a short rationale for the suggested reviewer choice.

Yes.

13. Does your use of abbreviations conform to the following guidelines given in the Editorial in CARBON 44/5?

1. To define an abbreviation, first write the term in full followed by the abbreviation in parentheses. "X-ray diffraction (XRD) examination showed that the samples were" Do not do the reverse.

Yes.

2. Never use or define an abbreviation in the manuscript title.

Yes.

3. Never use abbreviations in the Abstract without defining them, and only define them if they are used later in the Abstract.

Yes.

4. Define an abbreviation the first time it is used in the text, even though it may also have been necessary to define it in the Abstract.

Yes.

5. Only define an abbreviation if you are going to use it later.

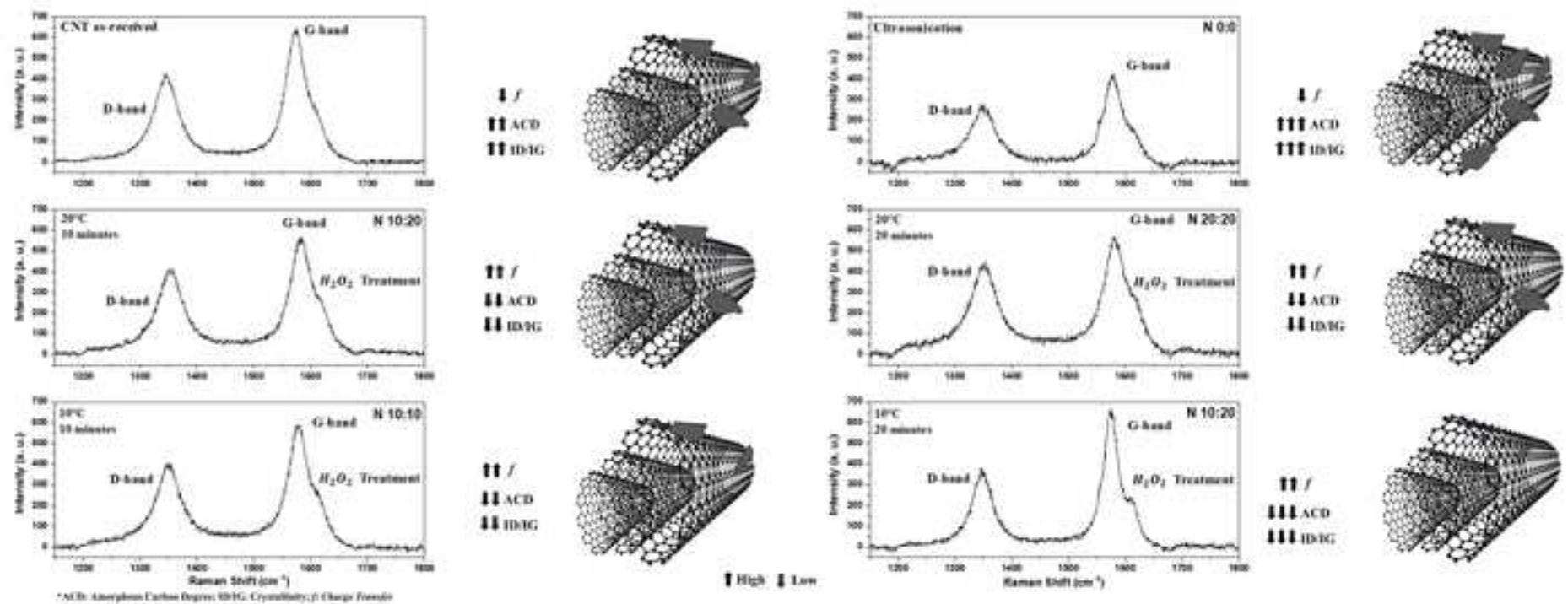
Yes.

14. If this is a resubmission as a result of comments from the Editor-in-Chief, have you included replies to these comments in your cover letter?

NA.

15. Have you included a Graphical Abstract, as specified by Elsevier (<https://www.elsevier.com/authors/journal-authors/graphical-abstract>)?

Yes.



* ACD: Amorphous Carbon Degree; IDIG: Crystallinity; f: Charge Transfer

Highlights

- H_2O_2 treatment successfully bonded the stainless-steel particles with carbon nanotubes.
- Kinetics conditions affect the interaction between the particles and nanoparticles.
- Treatment in H_2O_2 at 10 °C for 20 min had the best results in amorphous carbon reduction and crystallinity improving.

304L stainless steel particles bonded with carbon nanotubes: Role of chemical treatment with H₂O₂

Victor O. Ferreira^b, Eduardo M. Braga^{a,c}, Nielson F. P. Ribeiro^{a, b, c}, Diego J. A. Borges^f, Ivan G. Solórzano-Naranjo^e, Marcos A. L Reis^{a,d}, Cristhian R. L. Loayza^{a,*}.

^a Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (PRODerna/ITEC/UFPA), Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém PA, Brazil.

^b Faculdade de Engenharia Química (FEQ/UFPA), Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém PA, Brazil.

^c Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM/UFPA), Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém PA, Brazil.

^d Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Pará, 68440-000, Abaetetuba PA, Brazil.

^e Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica PUC-Rio, Rio de Janeiro RJ, Brazil.

^f Escola de Engenharia de São Carlos, EESC/USP, University of São Paulo, 13566-590, São Carlos SP, Brazil.

* Corresponding author. Tel.: +55 91 98953-7669

E-mail: crislo@ufpa.br (Cristhian Loayza)

Abstract

This paper investigated the selective oxidation process of Multiwalled Carbon nanotubes (MWCNT) specimens with 304L stainless steel particles using hydrogen peroxide (H_2O_2) at temperatures (10 and 20 °C) and controlled reaction times (10 and 20 min). The sample treated at 10 °C for 20 min showed attenuation of 42% and 55% in the X-ray intensity in the $\gamma(111)$ and $\alpha(110)$ peaks of the metal particles, respectively. Deconvoluted Raman spectra revealed an enhancement until 21% of the crystallinity ($I_D/I_G = 0.55$) of the nanotube walls, achieving a reduction of 76% in its amorphous carbon degree, besides high doping with a charge transfer of 0.0065 electrons (n-doping) per carbon atom. Scanning and Transmission Electron Microscopy micrographics indicating the morphology, dispersion, impurities, defects, and bonding of the particles together with the carbon nanotubes. Both time and temperature variables affected the kinetic conditions for the chemical treatment of MWCNT using H_2O_2 .

Keywords: Raman Spectroscopy; Nanoparticles; Hydrogen Peroxide; 304 Stainless Steel; MMNC; MWCNT Composite.

1 Introduction

Metal Matrix (MM) reinforced with Carbon Nanotubes (CNT) have yield promising results, especially regarding the enhancement of the mechanical, physical, and electric properties [1]. Furthermore, achieving good dispersion, alignment, attachment with the metal matrix, purity, and crystallinity are long-standing issues to consolidate the production of Metal Matrix Nanocomposites -MMNC- [2]. Most of the research effort has been concentrated in MMNC based on aluminum, copper, and nickel due to their relatively good machinability, which allows the production of nanostructured composites via Powder Metallurgy owing to carbon nanotubes tendency to degrade when submitted to high temperatures for a long period of time. Several techniques have been used to overcome this limitation [3–5], but the attachment of the Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNT) in the MM is still a limitation to overcome in virtue of the poor wettability that nanotubes exhibit. Another limitation is the price of pure MWCNTs, so new methods combining purification techniques with MM great attachment are crucial to the development of stronger and cheaper nanocomposites [6].

There are many MWCNT purification methods reported in the literature [7], such as filtration, chromatography, centrifugation, and chemical treatments. The latter used strong acids and alkalis, such as HCl [8] and NaOH [9], for a selective oxidation of impurities, namely as amorphous carbon and catalyst residues. The over exposition to those etchants damages the MWCNT structure due to the lack of selectivity control of the oxidation reaction and extreme pH, affecting the crystallinity and making the nanotube unfeasible to several applications. In this sense, the selective oxidation using Hydrogen peroxide (H_2O_2) appears as an alternative approach as it is a smooth reagent, barely damaging the hexagonal lattice of the MWCNTs [10].

The oxidation and stability of MWCNTs were investigated, exposed in a 30% v/v H_2O_2 solution at room temperature for up to eight weeks and at 80°C for 8h [11]. The researchers observed that the selective oxidation process generated oxygen-containing groups at the surface of the nanotubes, but also some superficial defects were detected; the Raman spectroscopy results showed that a shorter oxidation time could improve the graphitization degree, while a longer period might deteriorate the structure of the MWCNT. This effect was also studied using H_2O_2 together com UV radiation, which support to induce photolysis in the peroxide forming strong OH oxidizing radicals [12],

as the defects acting as reaction sites that starts easier the oxidation process. The methodology also generated a “onion effect” as the defective layers of the MWCNT were removed by the peroxide action [13]. H_2O_2 was employed as Chemical Treatment to study both graphitization and doping effects regarding a mixture of MWCNTs with 304L Stainless Steel (304L SS) powder particles, which were utilized as a flux in a tubular rod to produce claddings via arc welding [14]. The investigation proved that the CT increased both the attachment and dispersion of the MWCNTs throughout the surface of the metal matrix, which led to the best incorporation results regarding the fabrication of the nanostructured composite.

On the other hand, Raman spectroscopy is a standard method to assess the molecular interaction of the carbon nanostructures, becoming one of the most used techniques to investigate effects of the selective oxidation in MWCNTs. This technique provides an in-depth study of the structural aspects of CNTs such as graphitization, purity, functionalization, interaction with MM, and others; through the study of Full Width at Half Maximum (FWHM), as well as the intensity and position of the main peaks of the spectrum. The use of computer software allowed to fit the D and G-bands and their overtones (D' , G' , 2D), therefore investigating the effects of the several treatments given to the MWCNT [5,15]. Thus, this paper shows that kinetic control parameters influence the electronic doping, purity, crystalline, and interactions of the MWCNT with the particles of 304L SS as Metal Matrix, since this MM has the best cost-benefit between the stainless steels, besides establishing the best condition, among those analyzed, regarding both temperature and duration of the selective oxidation with H_2O_2 .

2 Experimental Procedure

2.1 Materials.

This study used MWCNT with a purity of 95.7%, outer diameter of 10-30 nm, tube length of 5-30 μm , and specific surface area of 100 m^2/g . The MM particles were of AISI 304L SS with an average size of 44 μm . Isopropyl alcohol with 100% purity and hydrogen peroxide - H_2O_2 - (30% v/v), were the surfactant and the oxidant agent, respectively.

2.2 Experimental procedure.

A previous research demonstrated the effect of the chemical treatment with hydrogen peroxide over the nanostructured powder (304L SS-CNT) at room temperature for 15 min [14]; however, the effect of both temperature and time variation is unknown so far. The scope of this paper was to control the kinetic conditions to treat the nanostructured powder. Two temperatures (10 and 20 °C) were tested in two different times (10 and 20 min), either. The lower temperature would allow a better control of the reaction, while the higher temperature is closer to the room conditions. The samples were designed as NX:Y, where N refers to the nanotubes, X signals the temperature (°C) and Y marks the time (minutes), called as N10:10, N10:20, N20:10, and N20:20. The samples were individually prepared in a random order to minimize possible operational errors and not let personal perspectives infer the interpretation of the results. Figure 1 presents a schematic representation of the whole experimental procedure and Figure 2 reveals the synthesis and characterization steps applied. Previous researchers found that 5wt.% MWCNT is dispersed efficiently in these type of 304L SS particles [16]. Clustered MWCNT were mixed with 304L SS powder particles with isopropyl alcohol and sonicated for 15 min [17]. The N0:0 was extracted to be dried, serving as reference to verify the effect of the treatment with H₂O₂. After ultrasonication, the four samples were treated with H₂O₂ applying the parameters indicated above. The liquid mix was deposited in a refractory container with a temperature of 130 °C for 1.5 hours to stop the reaction, after receiving the specific treatment varying time and temperature.

X-ray diffraction analyses were performed in a diffractometer Brand Bruker, model D8 Advance, Bragg-Brentano geometric, LynxEye detector, Cu radiation. The conditions were 40 kV, 40 mA, a divergent slit of 0.6 mm, Soller slit of 2.5°, between the angles for 5° to 75°, angle steps of 0.2 s (714.4 s total time). High score software plus identified the phases of the materials. The Raman spectroscopy analysis were performed in a Brand Jobin Ivon, model T64000 spectroscopy, at the following conditions: potency of 100 mW, 514 nm wavelength, 100 s of accumulation time, with four times. The software Peak fit served to treat the Raman spectroscopy data. The morphology and attachment of the CNT with the MM particles were characterized via a Scanning Electron Microscope (SEM) Veja3 Tescan operating at 20 kV. The effect over the crystalline structure of the nanotubes was studied using Electron Microscope JEOL 2100F operating

at 200kV under diffraction contrast and phase contrast modes. The last allowed to achieve High Resolution (HRTEM) performance with this samples.

3 Results and discussions

3.1 X- Ray Diffraction Results

Figure 3 shows the austenitic structure (JCPDS 33-0397), $\gamma(111)$, $\gamma(200)$, $\gamma(200)$ and ferritic (ICSD-00-003-1044), $\alpha(111)$, representing the typical pattern of the 304L SS. This implies that stainless steel particles have different preferred growth planes and can even be polycrystalline, product of their manufacturing process. It is worth noting that the signature was common for all samples, which suggests that the treatments did not produce a phase transformation of the MM particles. The CNTs attenuated the intensity of the characteristic peaks of the MM, which is related to the XRD high absorption capacity of the nanotubes [18–21]; however, this drop was more evident with the chemically treated samples at low temperature, with a 42% reduction in peak intensity $\gamma(111)$ of both in relation to pure particles of the MM. At 20 °C, this was even more significant for 10 minutes (46%) for most austenitic peaks; on the other hand, the effect weakens as the time increases (20 minutes), suggesting a lower attachment of the nanotubes with MM. The low temperature affected more significantly the peak $\alpha(110)$, around 55% in 20 minutes. The center position shifted mildly to the left with the addition of CNT, with a slightly more influence in the N10:20. All these results indicate that the treatment conditions strongly influence the interaction between particles and nanoparticles, where the low temperature did not have a significant variation over time, contrary to that occurred at 20 °C, concerning to the sonicated process. The summary of the main features of the curves is found in the supplementary materials S 1.

3.2 Raman spectroscopy results

The deconvoluted Raman spectra of the specimens are presented in the supplementary materials (S 2 and S 3). The region between 1100 and 2000 cm^{-1} provides information of the D and G-bands, which evaluates the structural disorder given by the presence of inactive carbon -as sp^3 hybrid carbon or other impurities derived from fabrication-, and graphitization of the MWCNTs, respectively [22]. The D and G spectrum bands were deconvoluted in nine main Lorentzian sub-bands: S, D_l, D_r, D_{Middle}, Breit-Wigner-Fano Like (BWF_{like}), G_{inner}, G_{outer}, and D'. The N0:0 and N20:20 samples

had the presence of a Satellite “S” sub-band. In 2550-2850 cm^{-1} region, the 2D-band, related to doping, was deconvoluted in two features: 2D-left (2D_l) and 2D-right (2D_r). Table 1 detailed the center peaks position of each sub band found.

In the as-received MWCNTs it was noticed a split of D in two features called D-left (D_l) and D-right (D_r). The D_l peak center position (1334 cm^{-1}) is related to sp^3 carbon discovered in the graphene [23]; it may have appeared due to the CNT clustered together with structural defects and impurities. This behavior is reinforced by analyzing the BWF_{Like} sub-band, which was significantly higher in the deconvoluted data of this sample. Therefore, this feature can result from the overlapping between BWF_{Like} and other vibrational modes of sp^3 hybrid carbon located in the outermost walls of the CNT, such as defects derived from the manufacture process. The BWF_{Like} appeared as a consequence of the electron charge transfer of the innermost walls that generated n-doping owing to the deformations presents in the as-received CNT [5]. The low Fermi levels of the outermost walls produced a remotion of the electrons that were transferred to the inner walls and the impurities present. The BWF_{Like} intensity of the as-received CNT was 247% higher than the N0:0, indicating a reduction of the electrons transfer due to the decluttering. This intensity escalated again after the chemical treatments, independently of the time and temperature.

The N0:0 only had a D_r-peak, meaning that the sonication treatment made a specific functionalization appear due to aromatic polycyclic structures (S satellite peak) and removed the D_l sub-band. Besides, the process exfoliated the defective outermost layers of the nanotubes. The reduction of the BWF_{Like} peak intensity confirms the same effect. A satellite-peak (S) appear after sonication, which indicates that the functionalization is already present as a product of the exfoliation of the outermost walls, reshaping sp^2 carbon into sp^3 , a similar effect to the one found in Ref. [5]. The sonication process was used in various researches, which resulted in a decrease of the clusters but increased the damage of the outermost walls, directly tied to the D-band intensity increment [6,24,25]. Functionalization can generate S-peaks in the D-band, located close to the S-peak in the N0:0, but applying as oxidant HNO_3 , a strong acid with high reactivity, favoring the functionalization via defects [26].

I_D/I_G rate is the most common method by its easy understanding as it is possible to compare the crystallinity level of the various samples of the same or different works

[27]. Since G_o sub-band shows the graphitization degree (crystallinity) of the outermost walls of the CNT [5], and G_i indicates the crystallinity of the innermost walls of the MWCNT, the I_D/I_{G_o} rate expresses the crystallinity level in the outermost walls of the nanotubes, and the I_D/I_{G_i} one relates to the innermost walls. On the other hand, the I_{G_i}/I_{G_o} express the crystalline similarity of the outer walls in relation to the inner ones. D' -sub band is an overtone of the disorder induced referred to the D-band, as $I_{D'}/I_{G_{inner}}$ and $I_{D'}/I_{G_{outer}}$ rates are calculated to corroborate its behavior. The relation between D_{middle} sub-band (related to the amorphous carbon) and these sub-bands (G_o and G_i) areas serves to quantify the amorphous carbon degree (ACD). These relations are shown in Figure 4.

As the one scope of this paper was to purify the CNT without affecting their structure and properties, the reaction temperature was properly controlled in short time intervals. In this sense, in the chemically treated samples was still possible to observe defects in the CNT, based on the FWHM of the D-band. A larger FWHM implies a greater number of vibration modes (wave number interval) related to the defects excited by the laser in the Raman spectroscopy, which implies a higher variability of defects in the structure. In N0:0, the sub-band D_1 did not appear in the Raman spectrum, as result of the ultrasonication, which can separate carbon nanotubes and amorphous carbon. Amorphous materials are more susceptible to oxidation and to be partially eliminated in the drying process after the treatment, which implicated that D_1 was not detected in any subsequent experiment performed and the intensity decline of the BWF_{Like} . Besides the fact that ultrasonication could open carbon nanotubes clusters, this process is also responsible for harming its outermost walls, generating defects, and functionalization [24]. Damage and functionalization of the outermost walls were noticed by the growth in the D_r amplitude and the presence of the S satellite mode, respectively, if compared to the as-received material. Another evidence was the high increment in FWHM of D in N0:0, as stated in S4. It means that not only the volume but also the variability of functionalization groups was increased, either. The treatments with H_2O_2 stayed relatively mild if compared to other ones described in the literature [10,28–30].

The H_2O_2 chemical treatment mitigated the ultrasonication effect over the variability of defects, reducing 27% the FWHM of the D-band of the N10:20 when compared to the N0:0. Besides, S-peak was not found in N10:10, N10:20, and N20:10, appearing only in the most aggressive experiment tested (N20:20), possibly due to defect functionalization usually caused by the use of oxidants in nanotubes [31]. Other

experiment using hydrogen peroxide are significantly more aggressive than the ones tested in the present work [10,11,28,29,32], as the nanotubes were functionalized. The amorphous carbon quantification, due to the treatments, used the Amorphous Carbon Degree (ACD) relation [5], described by equation 1, as AD_m . AG_i , and AG_o are the relative areas of D_m , G_i , and G_o , respectively. Results of each specimen are presented in Figure 4.

$$ACD = 100\% \left[\frac{\Sigma AD_m}{\Sigma (AG_i + AG_o)} \right] \quad \text{Equation 1}$$

The ultrasonication process increased both the I_D/I_G rate and the ACD, regarding the as-received nanomaterial due to the decluttered of the CNT clusters, which exposed impurities, and to the damaged walls degradation decurrent of the manufacturing process. After the treatment with H_2O_2 at 10 °C for 10 min, the amorphous carbon degree reduced and the I_D/I_G rate incremented; this last is associated with exfoliation of the damaged walls owing of the H_2O_2 capacity for attack sites of punctual defects [13]. The sample N10:20 had the best performance with the lowest I_D/I_G rate (0.55) and ACD (4.8%) than the other parameters, 21% and 76% lower than the N0:0, indicating a high graphitization and a purification effect by the action of the reagent for 20 min at 10 °C. This could implicate that the peroxide and the MWCNT had a more controlled reaction at this temperature. Meanwhile, with the temperature of 20 °C, there was a reduction in the ACD of 42% and 28% for 10 min and 20 min, respectively; reducing slightly their crystallinity (high I_D/I_G rate), when compared to the N0:0.

Considering that all treatments reacted more intensively in the outermost and innermost walls of the MWCNTs, the comparison between them can be made by the I_{Dx}/I_{Gx} rates (Figure 5). It is also convenient to compare the crystallinity of both the innermost and the outermost walls of MWCNTs using I_{G0}/I_{Gi} rate (Figure 6a). For the N0:0, the I_D/I_{G0} rate indicates that there are many carbon structures bonded with the outermost walls, favoring further the cluster formation by molecular bonding, as Van der Waals force and hydrogen bonds. The isopropyl alcohol (N0:0) was not enough to purify given their great ACD.

CNT treated with H_2O_2 at 10 °C for 10 min (N10:10) declined close to 24% the I_D/I_{G0} rate and 12% the I_D/I_{G0} rate, while the I_D/I_{Gi} rate grown 35%, implying a rise in the graphitization grade (defect level) of the outmost walls and a reduction of the innermost

walls concerning the N0:0. The I_{G0}/I_{Gi} rate was close to one, signaling a lattice similitude, as the external walls had more initial defects inherent to the fabrication process. This effect was observed by the increment of 75% in I_{G0}/I_{Gi} rate comparing to N0:0. Holding the temperature for more 10 min (N10:20), the ACD decreased 64% if compared to the N10:10, and the I_{G0}/I_{Gi} rate reduced 43%, implying a loss in the graphitization of the outermost walls regarding to the inner ones, when the experiment time was 20 minutes. These results reveal that the H_2O_2 have the capacity to exfoliate the defective layers, as demonstrated in a previous work using H_2O_2 and UV radiation, called as the “onion effect” and its capacity to shrink the walls numbers [13]. Other researches with H_2O_2 did not describe this effect [10,11,28,29,32], being only recently approached [14], confirming the potential of the peroxide to attack selectively the MWCNT.

Otherwise, in the N20:10 (20 °C for 10 min), the beginning of the functionalization process can be visualized by analyses of the FWHM and the amorphous structure formation. The latter is due to the reaction of peroxide with the exfoliated walls of the nanotubes, incrementing the ACD. With higher time (N20:20), the harming effects of the H_2O_2 become apparent, as confirmed by the rise of ACD and the rates $I_D/I_{G0} - I_{D'}/I_{G0}$, as well as by a new S (satellite) peak that appears in the spectrum. These results indicate that with relatively high temperature and exposition time, the functionalized groups degrade and form amorphous carbon. Figure 6b identified the FWHM of the G-band sub peaks of all samples. In the supplementary materials, S3 presents a summary of the data extracted from the Raman Spectroscopy. N0:0 increased 32% in the defect variability by the sonication process when compared with the as-received CNT, which was decreased with the addition of H_2O_2 . N10:20 showed the lowest level, only 27% concerning to the N0:0. For the highest temperature and time, N20:20, an S-peak was observed. This effect could be associated with the H_2O_2 treatment, which may generate a functionalization process while the selective oxidation continues.

In the N0:0 condition, D-band had a small redshift ($\sim 0.2 \text{ cm}^{-1}$) compared with the as-received CNT. D_{middle} behavior was more evident ($\sim 21 \text{ cm}^{-1}$), indicating an influence of the ultrasonication over the amorphous carbon, decluttering the MWCNTs and exposing the amorphous carbon, impurities, and other defects; producing strain and inducing photon softening. While for the D' sub-band, a little blueshift (1.75 cm^{-1}) was detected, suggesting a change in the interaction modes, which was palpable only in this resonant. As all the samples treated with H_2O_2 were previously sonicated, it can be

noticed that both temperature and time influenced strongly in their behavior. For the 10 °C both samples had redshift increment with the time. With 10 min, the redshifts were -0.3 cm^{-1} , -4 cm^{-1} , and -1.4 cm^{-1} for the D_r , D_{middle} , and D' , respectively. For 20 min were -1.6 cm^{-1} , -6.3 cm^{-1} , and -2.7 cm^{-1} , showing an evident effect of the experiment time over the CNT lattice, increasing the strain and consequently the photon softening (n-doping). At 20 °C, the behavior was different, exhibiting a blueshift at 10 min, for the three sub bands of 3 cm^{-1} , 9.3 cm^{-1} , and 5.2 cm^{-1} . However, this blueshift diminishes with the time (20 min) for the first ($D_r < 0.9$) and second order ($D' < 3.8$) of the D-band, demonstrating that the variation of the temperature in the CT produces compression and causes photon hardening (p-doping), but this compression diminishes its effect over time.

The D_{middle} had the most notorious alteration, passing of blueshift (9.3 cm^{-1}) in 10 min, for redshift (-3.5 cm^{-1}) in 20 min, emphasizing that the CT affects the amorphous carbon preferentially. The temperature effect was striking, producing strain by tensile at 10 °C and compression at 20 °C. The I_D/I_{G_0} rate of the as-received CNT was close to two, indicating a poor crystallinity of the more external walls, while I_D/I_{G_i} rate was less than one, demonstrating an excellent crystallinity of the inner ones. The ultrasonication process enhanced the crystallinity of the more external ones, while that deteriorated the inner ones. For the N10:10, whereas the inner walls crystallinity lessened, the outer ones increased regarding N0:0. The N10:20 had improvements in both walls. The N10:10 augmented the crystallinity of the external walls, regarding the as-received CNT, as described in Ref. [14]; however, their crystallinity reduced when comparing to the N0:0; becoming more obvious with high time (N20:20). The $I_D/I_{G_{\text{inner-outer}}}$ rate of the second order (D' sub-band) responded of similar mode to the first order one.

The redshift was more apparent for the N0:0, N10:10, and N10:20, when observing the G position of both the inner and outer walls (G_{inner} and G_{outer}) of the MWCNTs, as their behavior were analogous to the D-band. Similarly, at 20 °C a blueshift occurred, which was then alleviated with the reaction time growth, as seen in Figure 6a. The ΔG center position ($G_{\text{outer}} - G_{\text{inner}}$) evidenced an identical performance (Figure 6b). The figure indicates the defect distribution in the lattice, analyzed through the FWHM index. A higher FWHM implies a higher average defect distance [33]. In this sense, the samples at 10 °C had low average longitudinal defects. The FWHM augmented with the sonication process and posteriorly with the CT, which corresponds to the decluttering and surface modification. However, for the N10:20 the FWHM was minor, suggesting a possible

effect of the temperature as well as the time exposition, over the reaction effect of the H_2O_2 in the bend. At 20 °C, the FWHM enlarged with time. In all the cases, both walls of the nanotubes had an identical performance. The I_{Go}/I_{Gi} rates were like the FWHM response for the N0:0, N10:10, and N10:20. However, the N10:10 changed, having a rate close to one, meaning identical external and internal wall conditions. For the N10:20, the outer walls suffered more lattice changes. A related outcome occurred with the increment of the temperature; however, the increasing time affected the external walls more intensely. The I_{Dx}/I_{Gx} rates (Figure 5) indicate that the CNT treated at 20 °C have more defects and these are closer between them, showing a concentration of CNT imperfections, while at 10 °C their lattice was maintained more crystalline.

The charges transfer (f) were 0.0037 and 0.0065 electrons (n-doping) per carbon atom of the more external walls and the inner walls, respectively, for the N10:20 regarding the N0:0. Otherwise, the N20:20 had a f growth for 0.0065 and 0.01 holes (p-doping) per carbon atom of both the external walls and the inner walls, respectively, indicating a higher charge transfer for both walls with respect to the N0:0 [34]. The higher temperature affected more the CNTs by augmenting the electron interaction. However, this temperature deteriorated the CNT walls, appears of S satellite sub-bands, amplifying the ACD, and drastically reducing the electron doping.

In the supplementary materials, S 3 presents the 2D region (or overtone of the D-band), in which the peaks $2D_i$ (2670 and 2887 cm^{-1}) and $2D_r$ (2699 and 2717 cm^{-1}) can be noticed, reflecting the behavior of the outer and inner walls, respectively [15,35]; as their position depends on the wavenumber of the laser used in the equipment for the analysis [33]. These sub-bands highlight defects in the crystalline structure and electronic doping (electron-phonon interaction), aiding the understanding of the interchange between the CNT and the MM [5]. Higher I_{2D_i}/I_{G_i} rates indicate strong electronic interaction (high doping) between the inner and outer walls. Besides, their variation has a relation with their crystallinity and their bonding with external structures. In the as-received CNT, the high density of the clusters produced a strong interaction among their outer walls, overlapping other electronic exchanges. The rate soared 19% by the sonication treatment (N0:0), given the better dispersion, improving the interaction between the walls, but due to the sp^3 carbon bonds, they still did not exchange electrons with the MM so efficiently. In the N10:10, the rate increased by 45% relating to N0:0, evidencing a doping effect by removing damaged walls. This rate dropped 28% for the N10:20, the lowest in all the

samples, which could indicate a bond between the CNT and the MM due to the low ACD, given that there was no evidence of other structures in the spectrum.

The doping of the innermost walls decreased at 20 °C because of the functionalization increment. I_{2D_r}/I_{2D_l} rate confirmed the result (Figure 8a), as values close to one tend to indicate a high intern interaction, i.e., higher values are a reflex of stronger interaction between the CNT and the MM. The same effect is observed between CNT filled with Al_4C_3 [15], as exited doping between the innermost walls and the carbide. The $2D_l$ and $2D_r$ center position is another methodology to confirm this result, because the CNT with higher interaction with the Al_4C_3 had an approach in both sub-bands. As for the N10:20 specimen, the difference between the center of the sub-bands ($2D_r-2D_l$) passed 28 cm^{-1} (N0:0) to 23 cm^{-1} (Figure 8b). The second order sub-bands ($2D_{r,l}$) position, the N0:0, sonication process, had a blueshift concerning the pristine CNT, evidencing a possible variation in the response of the material in these sub-bands, proving additional information over the electron interaction. However, the temperature and time effects were analogous that the first-order bands (D and G-band), previously described.

Figure 8 shows that both peaks had blueshift concerning the pristine CNT, signaling compression of CNTs, as expected by the interaction with the MM. The N10:10 treatment did not significantly change the centers of the peaks relating to the N0:0 one. However, with the time increment (N10:20), both peaks had redshift (higher electronic exchange). Regarding at 20 °C (N20:10 and N20:20), both had a blueshift due to a possible functionalization. As both sub-bands moved together, the doping is similar, contrary to Ref. [15] that observed two different doping types between the inner and outermost walls, a possible effect of the carbonate filled. This result implicates that the Δ center between the peaks could be a referent of a strong influence on the exchange transfer of the electrons.

3.3 Morphologic analyses

3.3.1 SEM micrographs

Figure 9 and S 5 displayed the morphology of the particles of 304LSS and their attachment with the MWCNT. Although the CNT clusters, as better seen in the Figure 9 (b, e, f) and supplementary material -S 5 (c, e, f), the bonding stills remains strong, due to the doping and charge transfer. The variation of the morphology in a same particle

(Figure 9 d, e and S 5e) could indicate a polycrystalline feature, which was reinforced by the XRD analyses, which revealed many typical planes of the 304L SS. This kind of polycrystalline feature could be associated with the spray drying manufacturing process of the powder particles. In some regions, the nanotubes had an excellent dispersion in the MM, as viewed in the Figure 9 (b, f) and supplementary material -S 5f. As various shapes of the particles were found, it revealed that the powder was not homogeneous, without that to affect the response of the CNT to chemical treatment.

3.3.2 TEM micrographs

Figure 10 shows the TEM micrographics of the as-received CNT, displaying amorphous carbon, defects, and exfoliation associated to the CDV manufacturing process. After CT for the N10:20 (Figure 10c, d), the amorphous carbon was successfully removed, as the micrograph only presents punctual defects. This suggests that the chemical treatment acted effectively in eliminating the AC, causing a crystallinity enlargement, which corroborates the results supplied in Figure 4. CNT with shorter lengths and diameters can also be observed, indicating their preservation after of the process. These TEM results are in agreement with the Raman spectroscopy. Internal and external walls were less damaged, however, they slightly increased the wettability, enough to ensure the attachment of the CNT with the 304LSS powder particles. The exfoliation, bending, tangling, compression, buckling, strain, deformations, defects and impurities of the as-received CNTs are better illustrated in the bright field mode -BF- (S 6a and S 7a), being the dark field -DF- (S 6b and S 7b) mode highlighted these features. The dark field-like (S 6d and S 7d) proved to be a powerful tool to analyze the structural features of the CNTs, as suggested in a previous paper [5], with a performance close to the dark field mode and, even, with a more remarkable distinction of the nanotubes attributes. Supplementary materials (S 6c and S 7c) show the selected area electron diffraction patterns (SAED), both indicated characteristics of the amorphous and crystalline materials. The first ones are the correlated of the amorphous carbon and the second ones of the catalyst nanoparticles.

4 Conclusions

We successfully achieved the attachment of AISI 304L stainless steel particles with multi-walled carbon nanotubes by means of chemical treatment in conditions of temperature

and time controlled, using isopropyl alcohol and hydrogen peroxide. The main experimental findings of the present study can be summarized as follows:

- The as-received metallic sample treated at 10 °C for 20 min had the high absorption of X-ray, reducing 42% and 55% of the $\sigma(111)$ and $\alpha(110)$ reflections intensity, respectively; respect the one without treatment.
- Raman spectroscopy results demonstrated that the effect of H_2O_2 on de nanostructured particles (304L SS-CNT) depends on both temperature and time.
- The ultrasonication process (N0:0) revealed structural defects of the CNT that were inherent in the manufacturing process.
- The experiments at low temperature (N10:10, N10:20) achieved the best performance, resulting in minor ACD values (76% lower) and defects, high doping (according to 2D sub-band analyses), and high crystallinity (21% higher). This can be corroborated in the TEM micrographs.
- The N10:20 reached a stronger interaction between the CNT and the stainless-steel powder particles of 0.0065 electrons per carbon atom, identifying this parameter as the most proper in the process to manufacture nanostructured particles in large-scale industry. This bonding was confirmed by the SEM micrographs.
- CNT chemically treated (with H_2O_2 at 10°C) shows a stronger attachment with the 304LSS particles, allowing to suggest these parameters could be suitable when applied to other Metal Matrix.

Acknowledgments

The authors are also grateful to the work teams from the Material Characterization Laboratory (LCAM) of the Federal University of Pará (UFPA), where all the experimental tests were performed, and LABNANO-AMAZON/UFPA network and FINEP for supporting the facilities used in this work. Thanks to the LABNANO/CBPF for technical support during electron microscopy work.

Funding

The authors acknowledge the financial support from the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development – CNPq. C. R. L. L. received a scholarship

(No 170412/2017-2). M. A. L. R is grateful for a CNPq Research Grant (No 308826/2019-1).

CRedit author statement

Victor Ferreira and Cristhian Loayza: performed visualization, investigation, writing–original draft preparation, methodology and conceptualization. Eduardo Braga help with the funding acquisition, resources, and project administration. Nielson Ribeiro, Diego Borges, and Marcos dos Reis accomplished writing-review and Editing. Guillermo Solórzano realized investigation and supervision, writing-review, and Editing.

References

- [1] A. Agarwal, S.R. Bakshi, D. Lahiri, Carbon Nanotubes, Taylor & Francis, 2011. <https://doi.org/https://doi.org/10.1201/b10281>.
- [2] A. Bianco, Y. Chen, E. Frackowiak, M. Holzinger, N. Koratkar, V. Meunier, S. Mikhailovsky, M. Strano, J.M.D. Tascon, M. Terrones, Carbon science perspective in 2020: Current research and future challenges, Carbon N. Y. 161 (2020) 373–391. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.055>.
- [3] D. Lin, M. Saei, S. Suslov, S. Jin, G.J. Cheng, Super-strengthening and stabilizing with carbon nanotube harnessed high density nanotwins in metals by shock loading, Nat. Sci. Reports. (2015) 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep15405>.
- [4] C.R.L. Loayza, P.D. da C. Assunção, D.C.S.C. Cardoso, D.J.A. Borges, A.A. Castro Filho, M.A.L. dos Reis, E.M. Braga, Incorporation of AWS 316L wire nanostructured with nickel-carbon nanotube by arc welding, J. Compos. Mater. (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1177/0021998317735880>.
- [5] M.A.L. Dos Reis, N.M. Barbosa Neto, M.E.S. De Sousa, P.T. Araujo, S. Simões, M.F. Vieira, F. Viana, C.R.L. Loayza, D.J.A. Borges, D.C.S. Cardoso, P.D.C. Assunção, E.M. Braga, Raman spectroscopy fingerprint of stainless steel-MWCNTs nanocomposite processed by ball-milling, AIP Adv. 8 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5018745>.
- [6] A.F. ISMAIL, P.S. GOH, J.C. TEE, S.M. SANIP, M. AZIZ, a Review of Purification Techniques for Carbon Nanotubes, Nano. 03 (2008) 127–143. <https://doi.org/10.1142/S1793292008000927>.
- [7] M.F.L. De Volder, S.H. Tawfick, R.H. Baughman, A.J. Hart, Carbon Nanotubes : Present and Future Commercial Applications, Science (80-.). 339 (2013) 535–539. <https://doi.org/10.1126/science.1222453>.
- [8] P. Taylor, Q. Fan, Z. Qin, Reducing defects on multi-walled carbon nanotube surfaces induced by low-power ultrasonic-assisted hydrochloric acid treatment, J. Exp. Nanosci. (2010) 37–41. <https://doi.org/10.1080/17458080903536541>.

- [9] K.I. Kabel, A.A. Farag, E.M. Elnaggar, A.G. Al-Gamal, Removal of Oxidation Fragments from Multi-walled Carbon Nanotubes Oxide Using High and Low Concentrations of Sodium Hydroxide, *Arab. J. Sci. Eng.* 41 (2016) 2211–2220. <https://doi.org/10.1007/s13369-015-1897-1>.
- [10] Y. Peng, H. Liu, Effects of Oxidation by Hydrogen Peroxide on the Structures of Multiwalled Carbon Nanotubes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 6483–6488. <https://doi.org/10.1021/ie0604627>.
- [11] I.A. Safo, F. Liu, K. Xie, W. Xia, Oxidation and stability of multi-walled carbon nanotubes in hydrogen peroxide solution, *Mater. Chem. Phys.* 214 (2018) 472–481. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.05.001>.
- [12] O. Martin, H.R. Gutierrez, A. Maroto-Valiente, M. Terrones, T. Blanco, J. Baselga., An efficient method for the carboxylation of few-wall carbon nanotubes with little damage of their sidewalls, *Mater. Chem. Phys.* 140 (2013) 499–507. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.03.060>.
- [13] V.J. González, S.M. Vega-Díaz, A. Morelos-Gómez, K. Fujisawa, M. Endo, O.M. Cadiz, J.B. Llido, M. Terrones, H₂O₂/UV layer-by-layer oxidation of multiwall carbon nanotubes: The “onion effect” and the control of the degree of surface crystallinity and diameter, *Carbon N. Y.* 139 (2018) 1027–1034. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.07.062>.
- [14] D.J.A. Borges, D.C.S. Cardoso, E.M. Braga, A.A.F. Castro, M.A.L. Dos Reis, C.R.L. Loayza, Stainless steel weld metal enhanced with carbon nanotubes, *Sci. Rep.* 10 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-75136-z>.
- [15] P.T. Araujo, N.M. Barbosa Neto, M.E.S. Sousa, R.S. Angélica, S. Simões, M.F.G. Vieira, M.S. Dresselhaus, M.A. Leite dos Reis, Multiwall carbon nanotubes filled with Al₄C₃: Spectroscopic signatures for electron-phonon coupling due to doping process, *Carbon N. Y.* 124 (2017) 348–356. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.08.041>.
- [16] C.R. Loayza L., D.J.A. Borges, D.C.S. Cardoso, P.D.C. Assunção, V.O. Ferreira, P.E.C. Baia, A.A. Castro F., M.A.L. Reis, E.M. Braga, A new approach for the reinforcement of SS 304L via arc welding: Using nanostructured flux cored

- p>electrode,
- Diam. Relat. Mater.*
- 92 (2019) 138–145.
-
- <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.12.006>
- .
- [17] S. Simões, F. Viana, M. Reis, M. Vieira, Aluminum and Nickel Matrix Composites Reinforced by CNTs: Dispersion/Mixture by Ultrasonication, *Metals (Basel)*. 7 (2017) 279. <https://doi.org/10.3390/met7070279>.
- [18] B. Gao, Z. Wu, H. Ågren, Y. Luo, Chirality and diameter dependent x-ray absorption of single walled carbon nanotubes, *J. Chem. Phys.* 131 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3181809>.
- [19] T. Fujimori, S. Tsuruoka, B. Fugetsu, S. Maruyama, A. Tanioka, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, M. Endo, K. Kaneko, Outstanding X-ray shielding effects of carbon nanotubes, (2012) 1–10. https://www.researchgate.net/publication/267987117_Enhanced_X-Ray_Shielding_Effects_of_Carbon_Nanotubes.
- [20] K.P. So, D. Chen, A. Kushima, M. Li, S. Kim, Y. Yang, Z. Wang, J.G. Park, Y.H. Lee, R.I. Gonzalez, M. Kiwi, E.M. Bringa, L. Shao, J. Li, Dispersion of carbon nanotubes in aluminum improves radiation resistance, *Nano Energy*. 22 (2016) 319–327. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.01.019>.
- [21] H.C. Lau, A.V. Radhamani, S. Ramakrishna, Carbon Nanotubes Reinforced Stainless Steel Composites for Offshore Applications CNT-Stainless Steel Composites, in: *Offshore Technol. Conf. Asia*, Kuala Lumpur, Malaysia, 2020. <https://doi.org/10.4043/30087-MS>.
- [22] L. Bokobza, J. Zhang, Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites, *Express Polym. Lett.* 6 (2012) 601–608. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.63>.
- [23] T. Pichler, S. Reich, H.R. Soni, P. Vecera, J.C. Chaco, K. Edelthalhammer, H. Peterlik, F. Hauke, A. Hirsch, Precise determination of graphene functionalization by in situ Raman spectroscopy, *Nat. Commun.* (2017). <https://doi.org/10.1038/ncomms15192>.
- [24] K.L. Lu, R.M. Lago, Y.K. Chen, M.L.H. Green, P.J.F. Harris, S.C. Tsang,

- Mechanical Damage of Carbon Nanotubes by Ultrasound, Carbon N. Y. (1996) 814–816. <https://ora.ox.ac.uk/objects/uuid:a2ef5c7d-4bae-4847-9be1-4cc1d9bf65c0>.
- [25] C. Yang, X. Hu, D. Wang, C. Dai, L. Zhang, H. Jin, S. Agathopoulos, Ultrasonically treated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as PtRu catalyst supports for methanol electrooxidation, J. Power Sources. 160 (2006) 187–193. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.015>.
- [26] S.L.H. Rebelo, A. Guedes, M.E. Szeftczyk, A.M. Pereira, J.P. Araújo, C. Freire, Progress in the Raman spectra analysis of covalently functionalized multiwalled carbon nanotubes: Unraveling disorder in graphitic materials, Phys. Chem. Chem. Phys. 18 (2016) 12784–12796. <https://doi.org/10.1039/c5cp06519d>.
- [27] A.C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, Nat. Nanotechnol. 8 (2013) 235–246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>.
- [28] B. Czech, P. Oleszczuk, A. Wiącek, Advanced oxidation (H₂O₂ and/or UV) of functionalized carbon nanotubes (CNT-OH and CNT-COOH) and its influence on the stabilization of CNTs in water and tannic acid solution, Environ. Pollut. 200 (2015) 161–167. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.02.020>.
- [29] M.K. Mohammed, I.M. Radhi, D.A. Yas, A.M. Abbas, F.H. Abdulrazzak, Purification and Functionalization of Carbon Nanotubes Based on Hydrogen Peroxide, Int. J. Adv. Biotechnol. Res. (2017). https://www.researchgate.net/profile/Firas_Abdulrazzak2/publication/320245130_Purification_and_Functionalization_of_Carbon_Nanotubes_Based_on_Hydrogen_Peroxide/links/59d759ffaca27213dfa50ff5/Purification-and-Functionalization-of-Carbon-Nanotubes-Based-on-Hydrogen-Peroxide.pdf.
- [30] M.-U. Kim, J.-M. Lee, H.-G. Roh, H.-J. Kang, S.-H. Park, S.-J. Oh, J.-S. Lee, J.-S. Park, Covalent Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Surface via Chemical Treatment, J. Nanosci. Nanotechnol. 17 (2017) 2463–2470. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.13311>.

- [31] A.F. Ismail, P. Goh, J.C. Tee, M. Aziz, A review of purification techniques for carbon nanotubes, *NANO Br. Reports Rev.* (2008). <https://doi.org/10.1142/S1793292008000927>.
- [32] S. Gao, B.S. Villacorta, L. Ge, T.E. Rufford, Z. Zhu, Effect of sonication and hydrogen peroxide oxidation of carbon nanotube modifiers on the microstructure of pitch-derived activated carbon foam discs, *Carbon N. Y.* 124 (2017) 142–151. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622317308229>.
- [33] E.F. Antunes, A.O. Lobo, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, A.A. Martin, C. Veríssimo, Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation, *Carbon N. Y.* 44 (2006) 2202–2211. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.003>.
- [34] G. Chen, S. Bandow, E.R. Margine, C. Nisoli, A.N. Kolmogorov, V.H. Crespi, R. Gupta, G.U. Sumanasekera, S. Iijima, P.C. Eklund, Chemically Doped Double-Walled Carbon Nanotubes: Cylindrical Molecular Capacitors, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.257403>.
- [35] S. Cui, I.A. Kinloch, R.J. Young, L. Noé, M. Monthieux, The Effect of Stress Transfer Within Double-Walled Carbon Nanotubes Upon Their Ability to Reinforce Composites, *Adv. Mater.* 21 (2009) 3591–3595. <https://doi.org/10.1002/adma.200803683>.

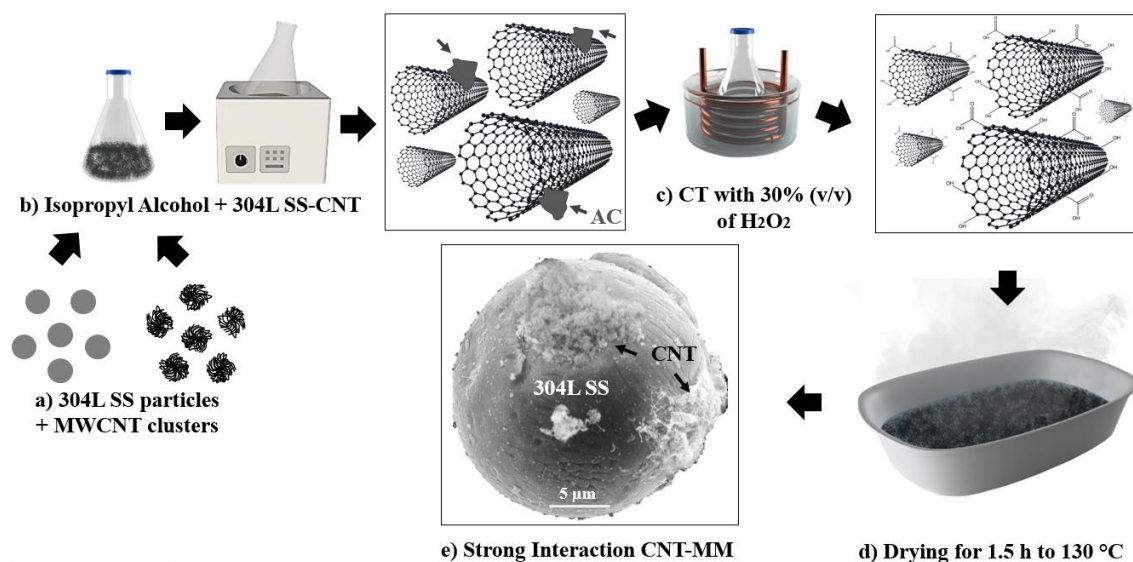


Figure 1 Schematic illustration of experimental procedures. a) Mixture of the 304L SS with MWCNT clusters, b) Ultrasonication of the mixture for 15 min in isopropyl alcohol, c) Chemical treatment with H₂O₂ varying the temperature and time, d) Drying for 1.5 hours at 130 °C to finish the H₂O₂ reaction, and e) SEM image showing an 304L SS powder particle with CNT attach on its surface (The color version of this figure is included in the online version of the journal).

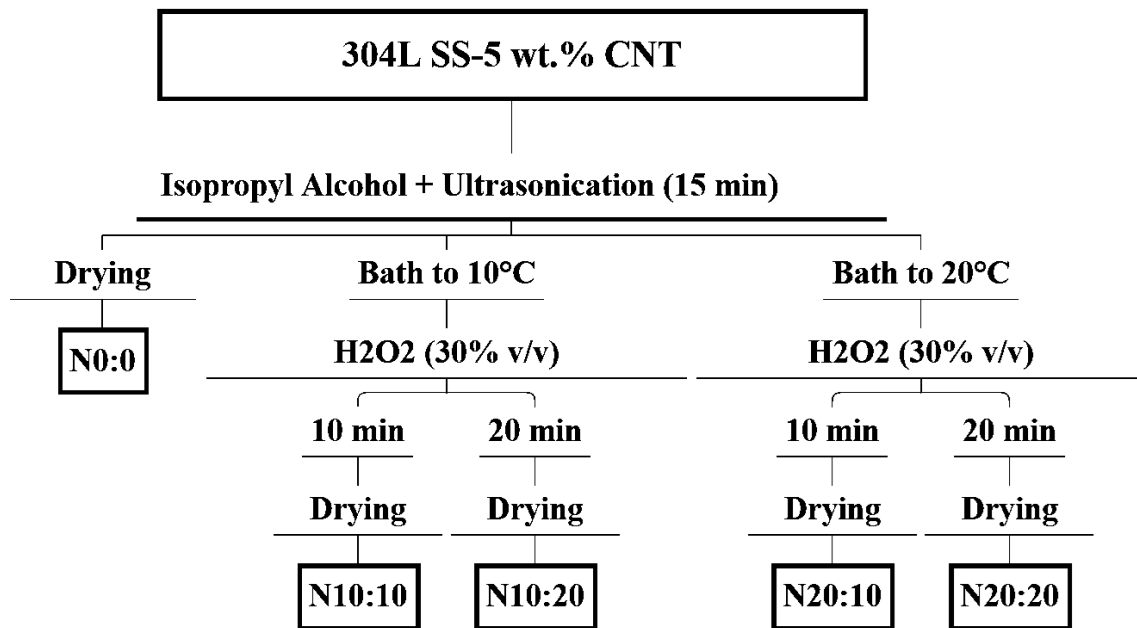


Figure 2 Schematic of the process, showing the procedures to the different samples and their nomenclature.

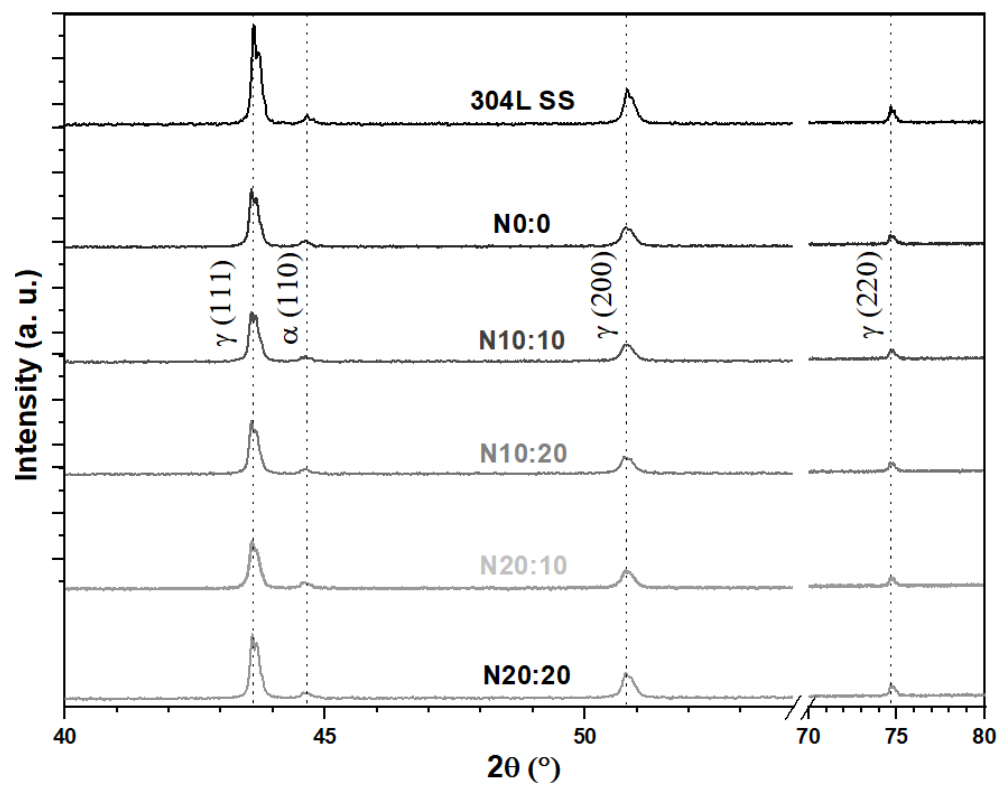


Figure 3 XRD results in the various times and temperatures of chemical treatment.

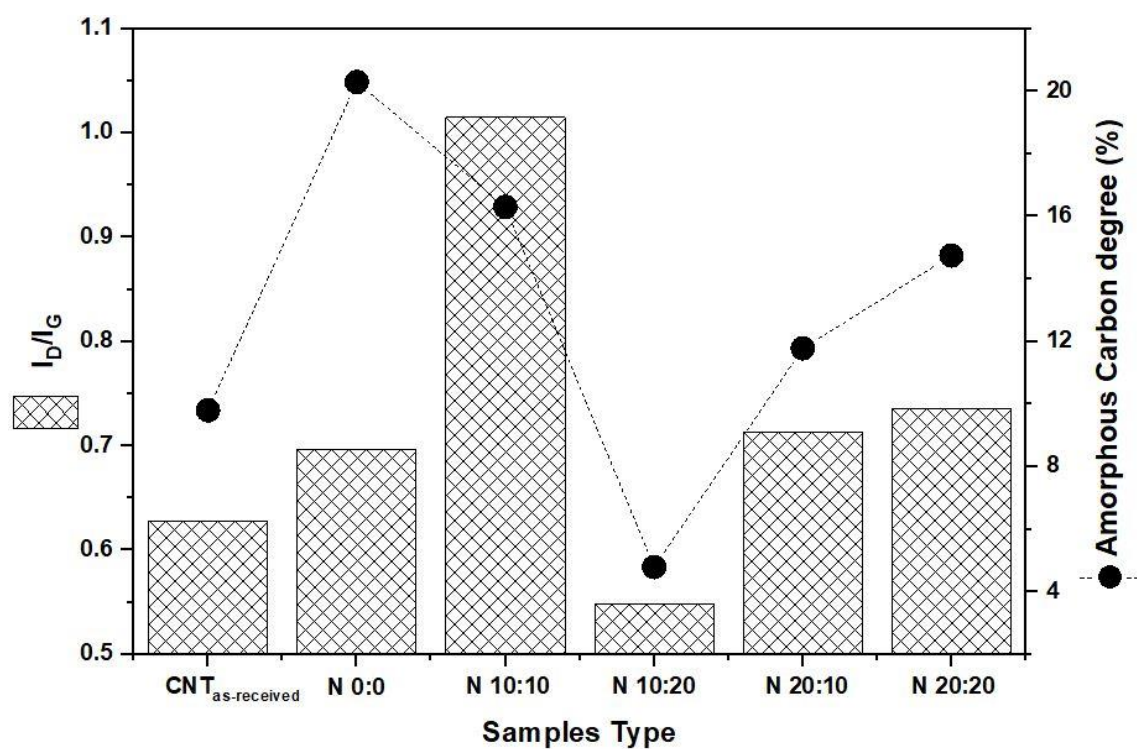


Figure 4 I_D/I_G ratio and Amorphous Carbon Degree (ACD) obtained for different samples (The color version of this figure is included in the online version of the journal).

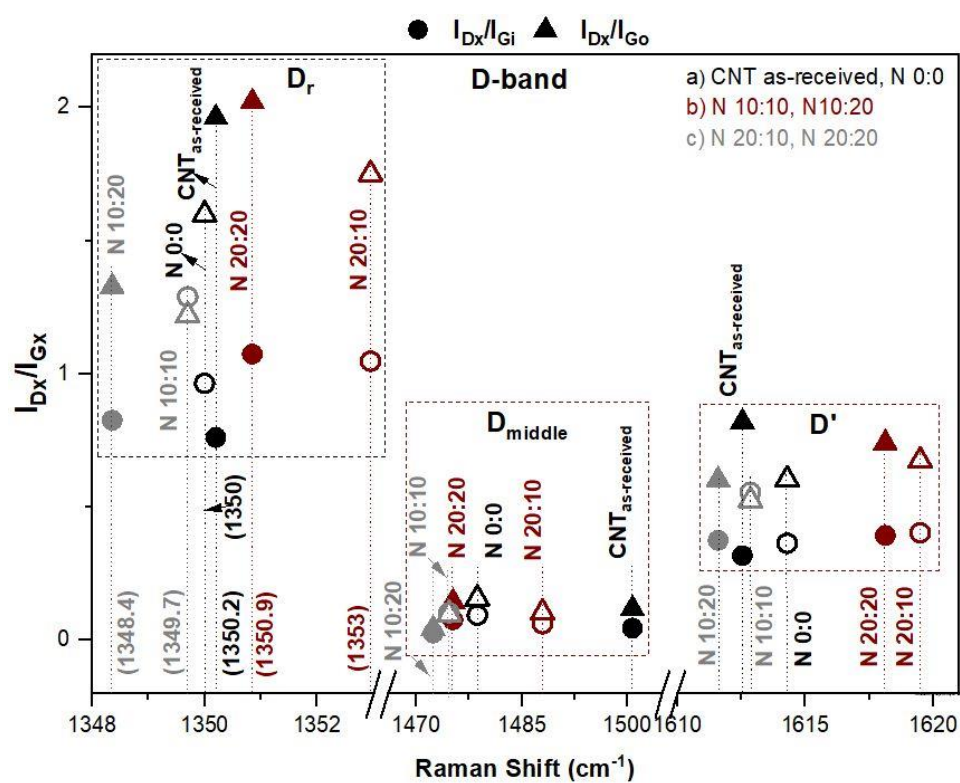


Figure 5 Intensity ratios of peaks: first and second order modes (D_r , D_{middle} , and D'), where the I_{Dx} and I_{Gx} corresponds to intensities for each Raman band (The color version of this figure is included in the online version of the journal).

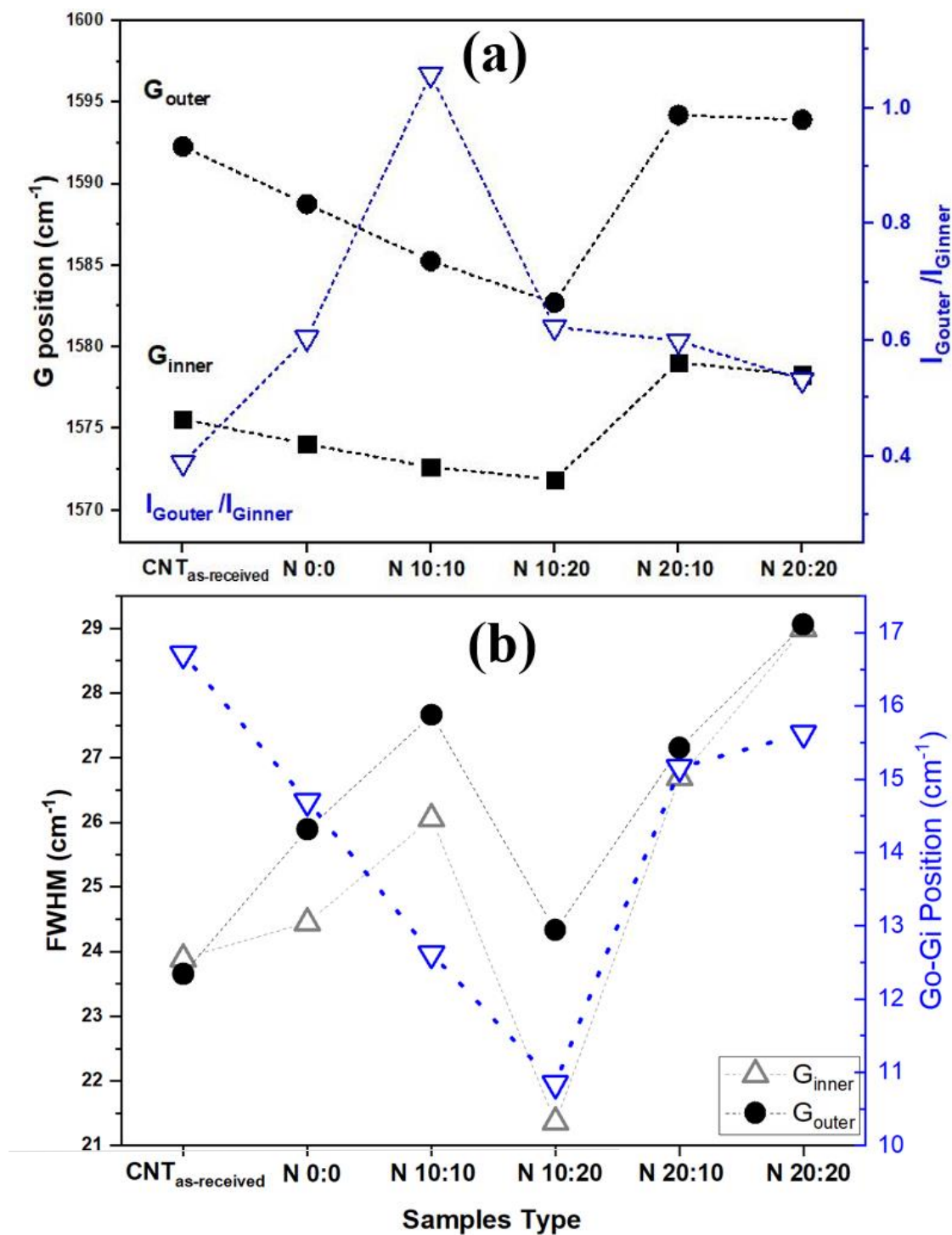


Figure 6 First-order: The (a) presents the $I_{G_{outer}}/I_{G_{inner}}$ ratio and the G position. (b) FWHM to the various samples and Δ G position ($G_{outer} - G_{inner}$). (The color version of this figure is included in the online version of the journal).

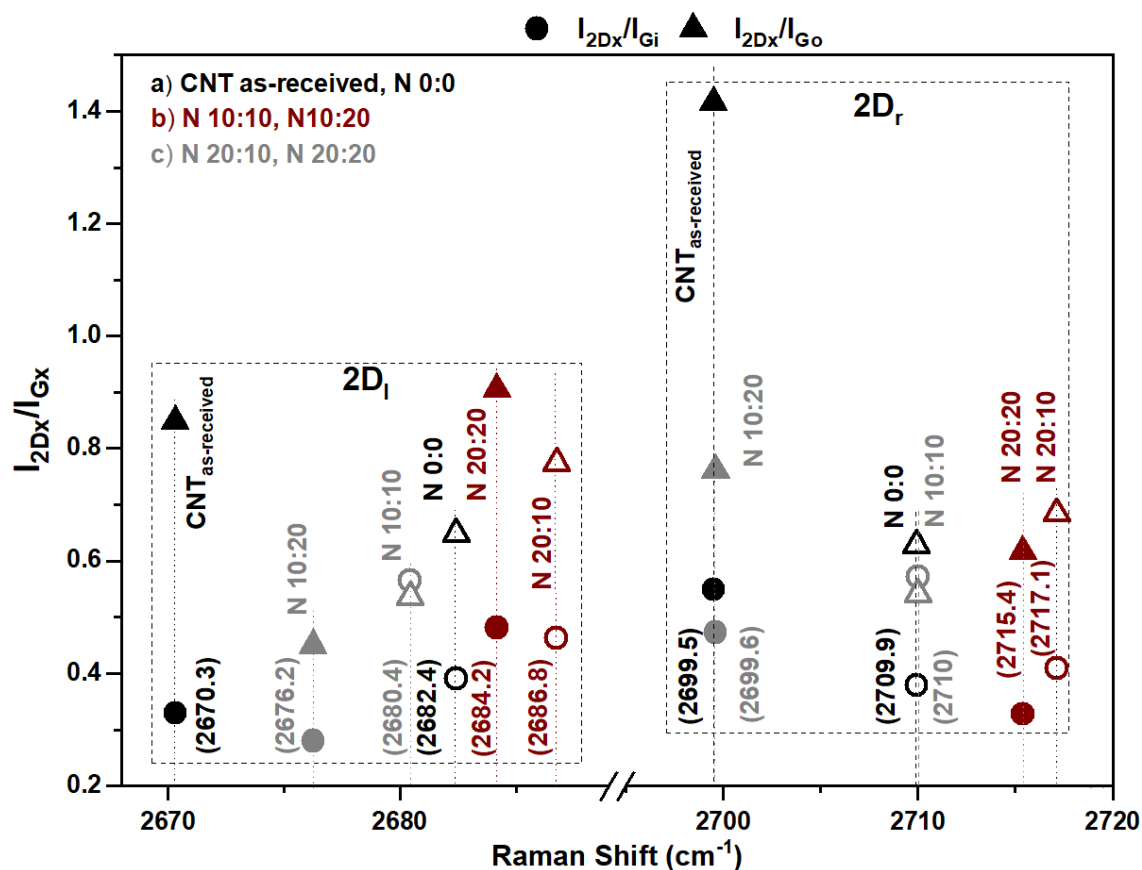


Figure 7 Intensity ratios of peaks: Second order modes ($2D_1$ and $2D_2$), where the I_{2Dx} and I_{Gx} corresponds to intensities for each Raman sub-band (The color version of this figure is included in the online version of the journal).

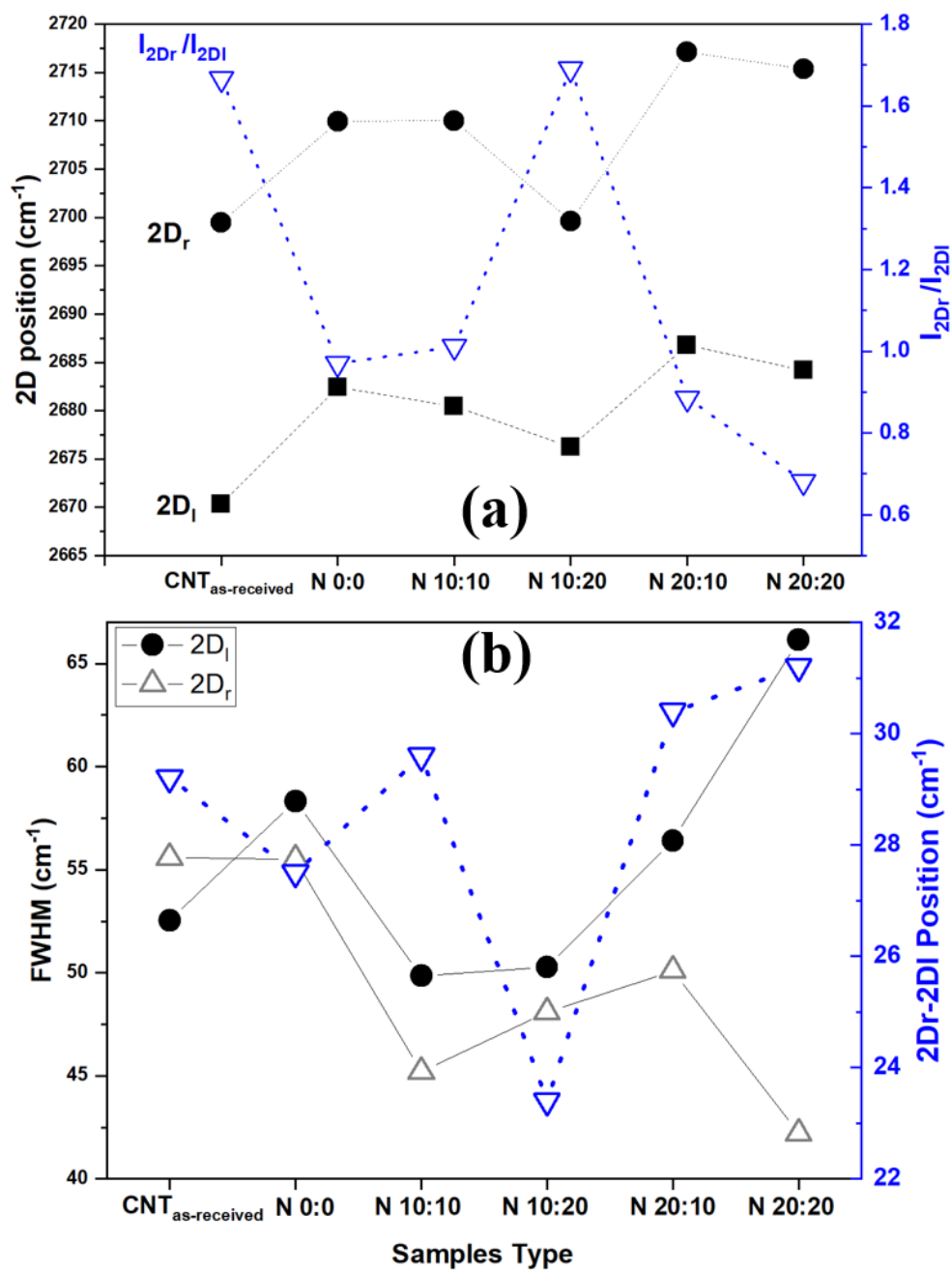


Figure 8 Second-order sub-bands: the (a) presents the I_{2Dr}/I_{2DI} ratio and the 2D position. (b) FWHM to the various samples and $\Delta 2D$ position ($2D_r - 2D_i$) (The color version of this figure is included in the online version of the journal).

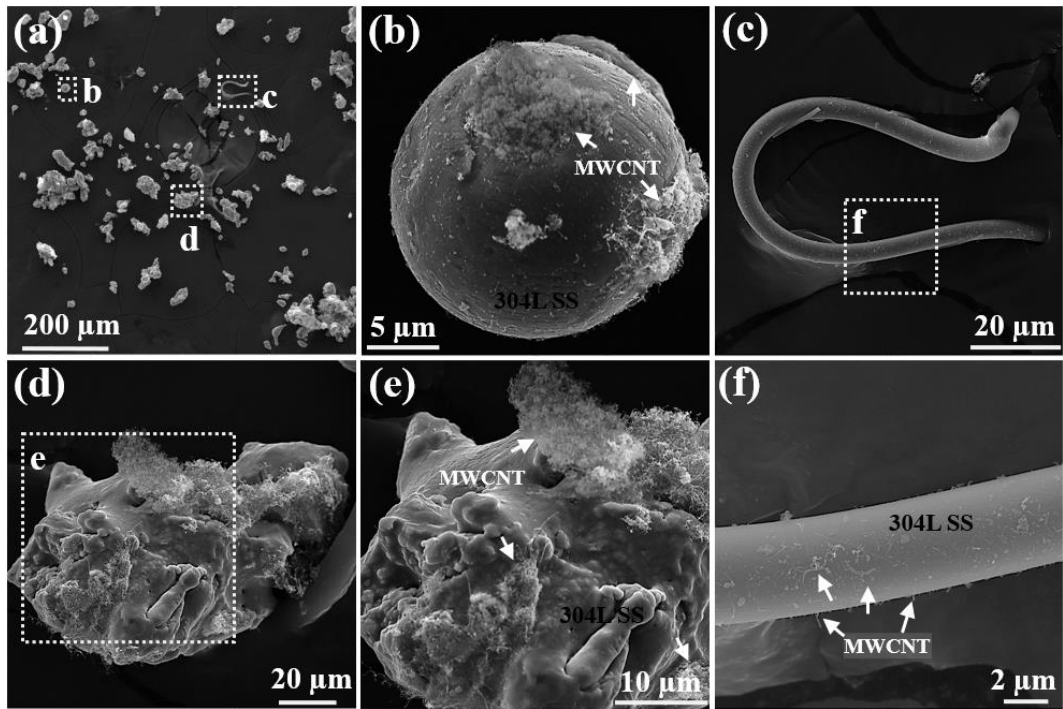


Figure 9 SEM micrograph of the 304L SS powder particles nanostructured with MWCNTs treated with CT. (a) low magnification, (b, c, d) magnification of the particles with different shapes and strongly attachment with the nanotubes, and (d, f) high magnification showing the interface of the carbon nanotubes with the MM.

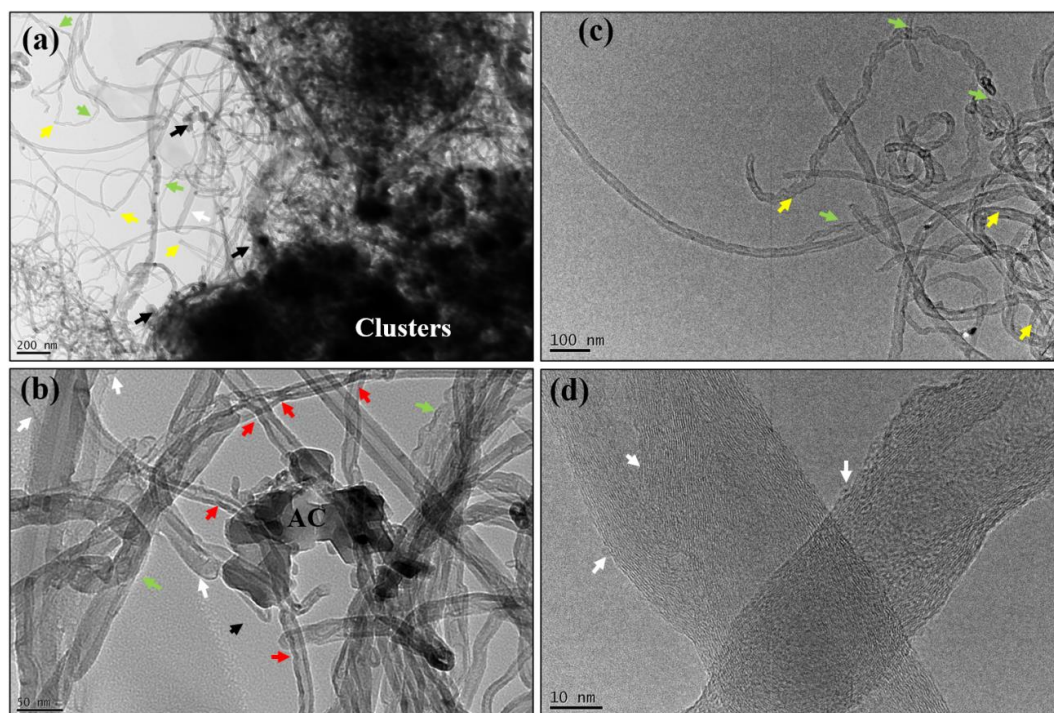


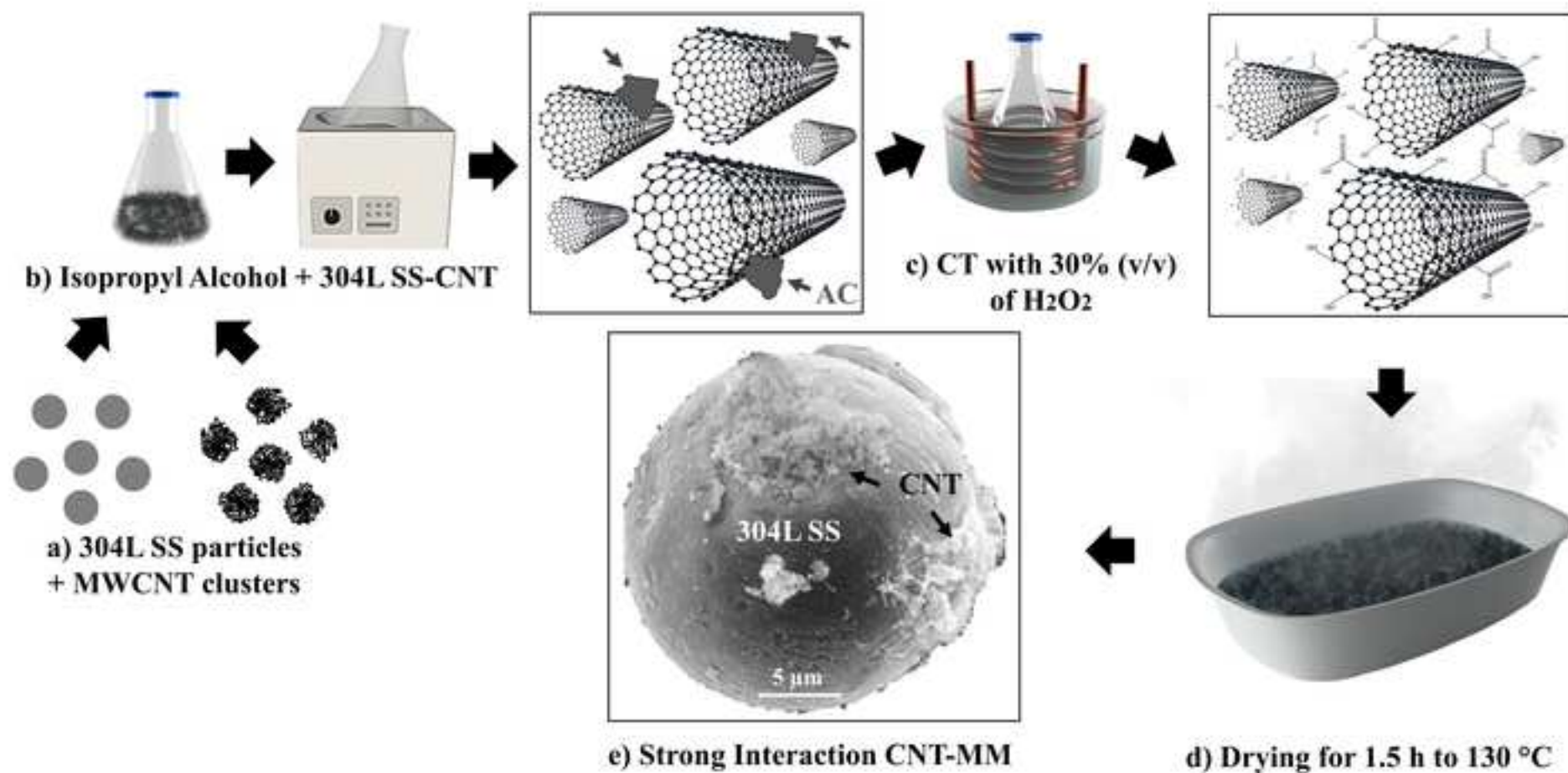
Figure 10 TEM micrographs for the as-received CNT (a, b) and after chemical treatment N10:20 (c, d). The TEM image supports to identify several structural changes such as exfoliation (white arrow), compression (red), buckling (yellow), amorphous carbon -AC- (black), clusters, and tangling (green). (The color version of this figure is included in the online version of the journal).

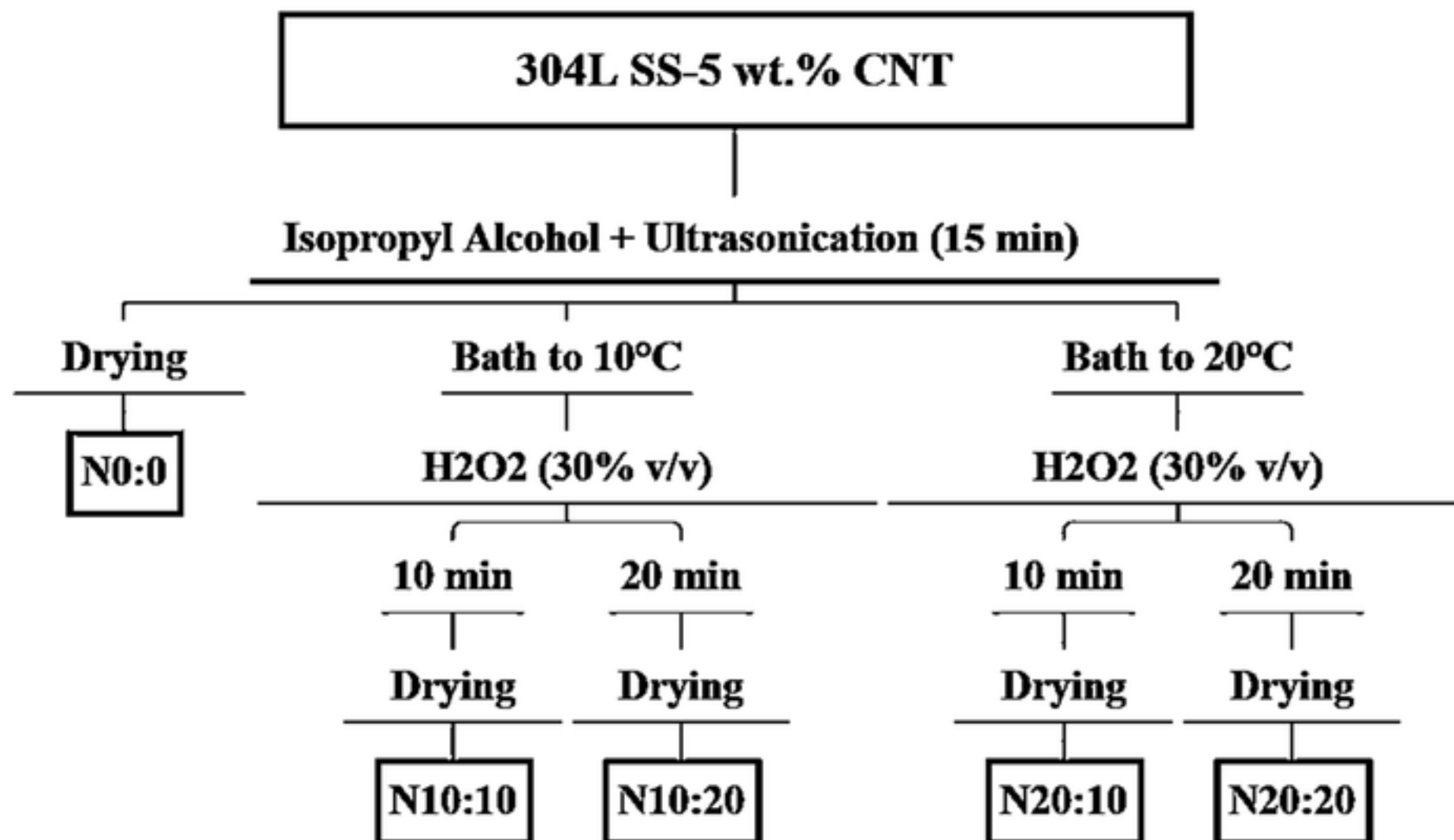
Table 1 Summary of the wave numbers of the Raman peaks obtained from Lorentzian deconvolutions of D, D', G, and 2D bands.

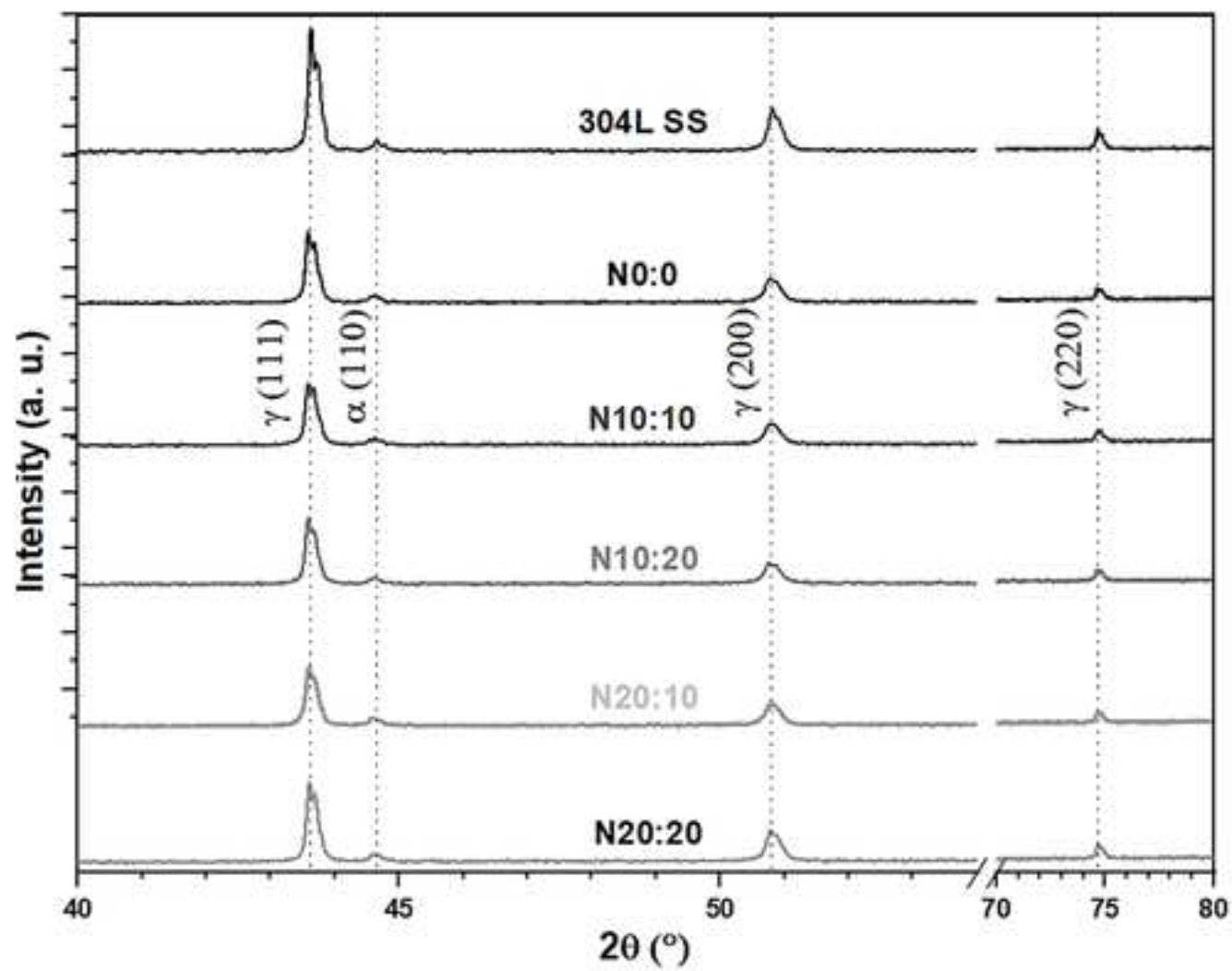
Specimen	S	D_l	D_r	D_{Middle}	BWF_{like}	G_{inner}	G_{outer}	D'	2D_l	2D_r
CNT	-	1334	1350	1501	1562	1576	1593	1613	2670	2700
N0:0	1268	-	1350	1479	1555	1574	1589	1614	2682	2710
N10:10	-	-	1350	1475	1556	1573	1585	1613	2680	2710
N10:20	-	-	1348	1472	1557	1572	1583	1612	2676	2700
N20:10	-	-	1353	1488	1561	1579	1594	1619	2687	2717
N20:20	1260	-	1351	1475	1558	1578	1594	1618	2684	2715

S 1 Summary of the features of the main peaks for the various samples.

		304L SS	N0:0	N10:10	N10:20	N20:10	N20:20
$\gamma(111)$	2θ	43.67°	43.64°	43.64°	43.63°	43.64°	43.65°
	Intensity	1683	1043	978	978	914	1180
	FWHM	0.21	0.22	0.23	0.22	0.23	0.22
$\alpha(110)$	2θ	44.67°	44.61°	44.63°	44.62°	44.62°	44.64°
	Intensity	146	73	73	66	100	102
	FWHM	0.22	0.17	0.21	0.18	0.21	0.22
$\gamma(220)$	2θ	50.85°	50.82°	50.82°	50.81°	50.82°	50.83°
	Intensity	778	453	407	404	417	580
	FWHM	0.27	0.28	0.28	0.29	0.28	0.28
$\gamma(200)$	2θ	74.74°	74.72°	74.73°	74.71°	74.72°	74.74°
	Intensity	475	277	282	258	223	364
	FWHM	0.40	0.39	0.39	0.38	0.36	0.40







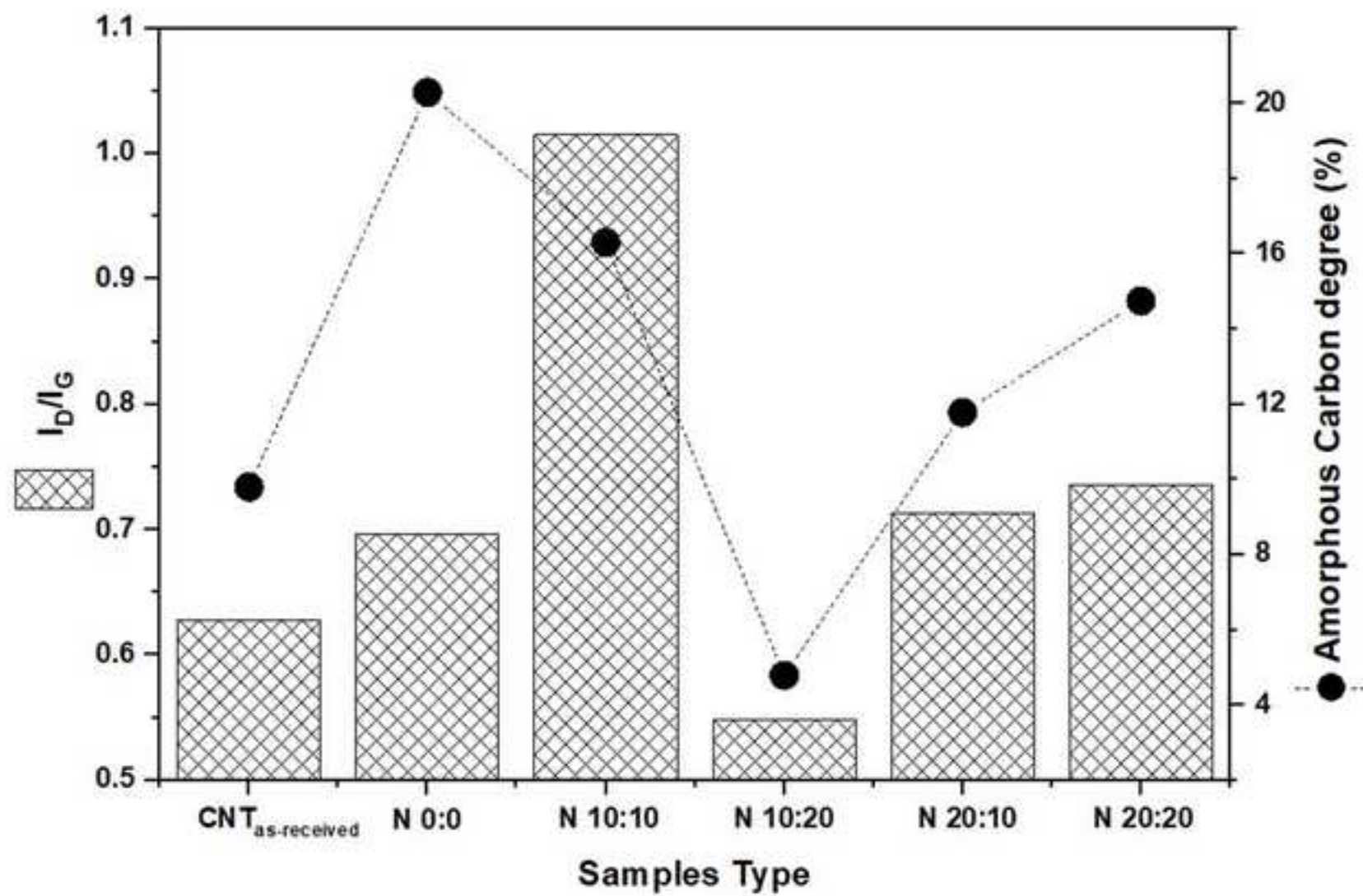


Figure 5

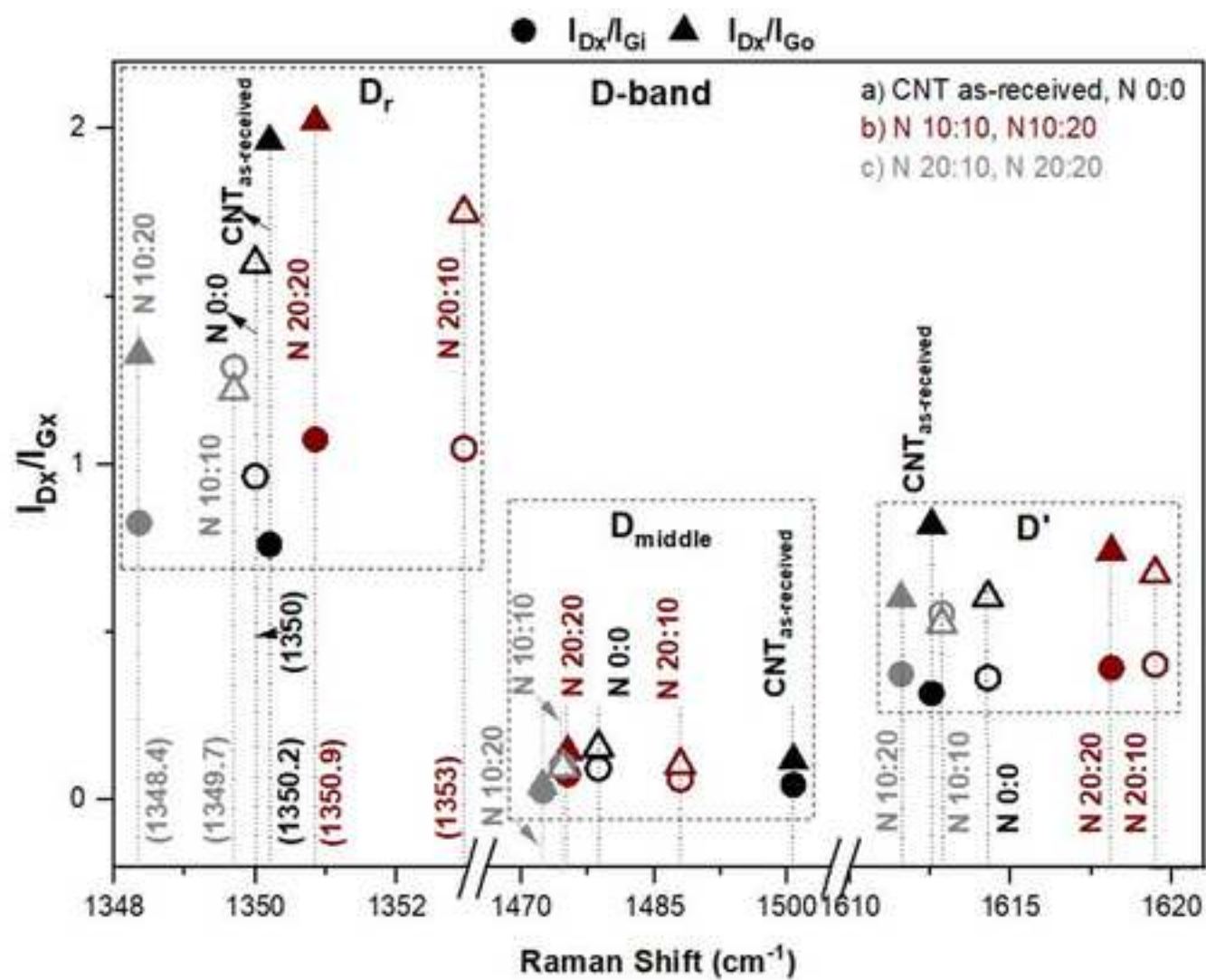
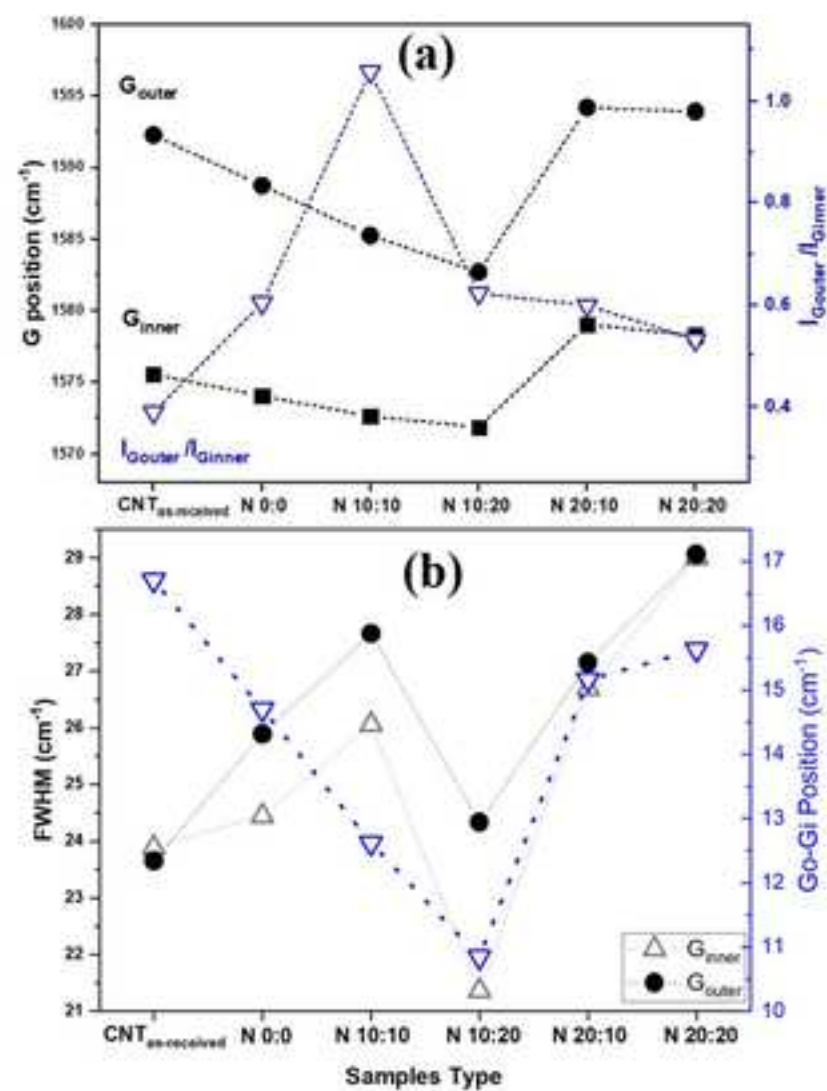


Figure 6



[Click here to access/download;Figure\(s\);Figure 7.tif](#) 

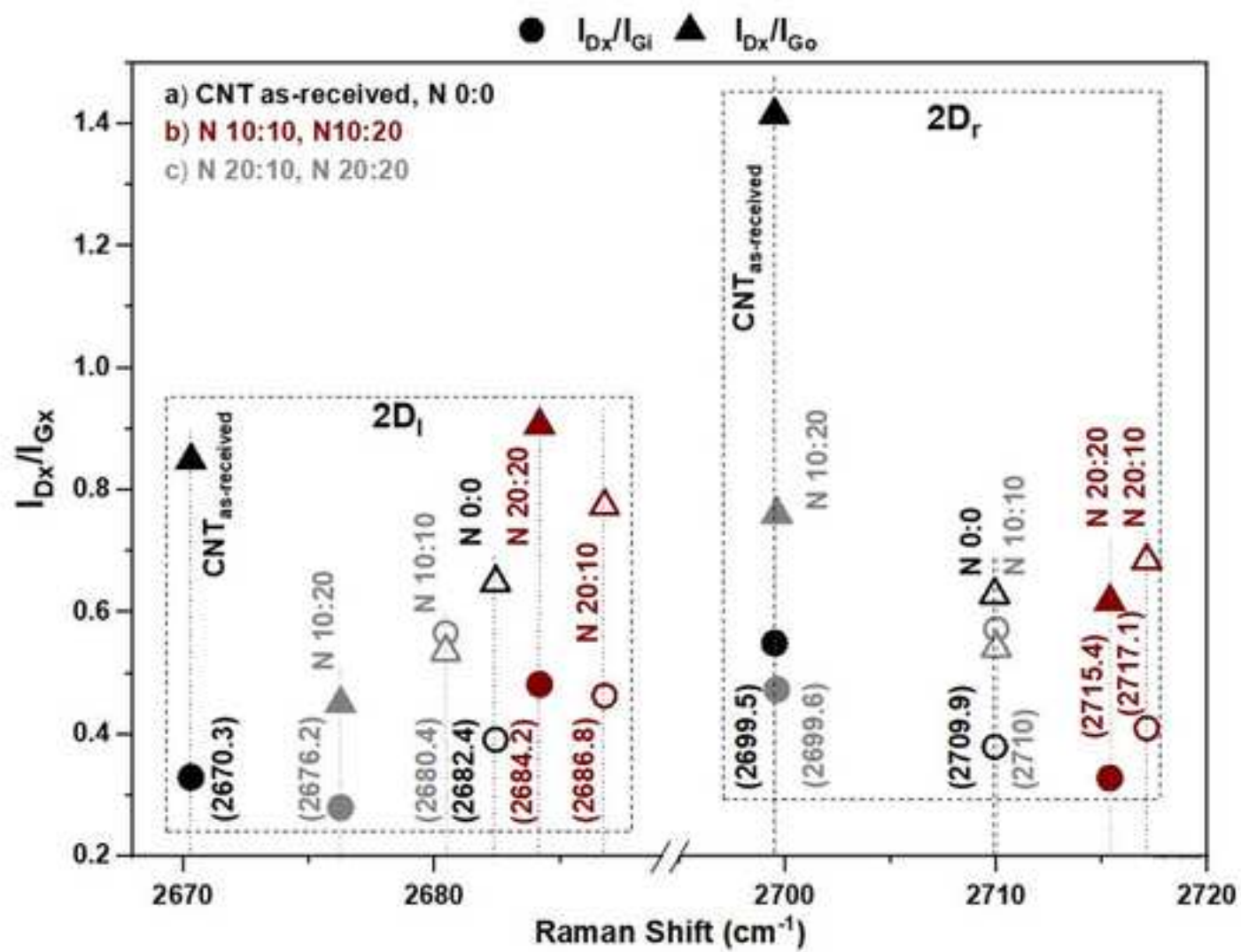
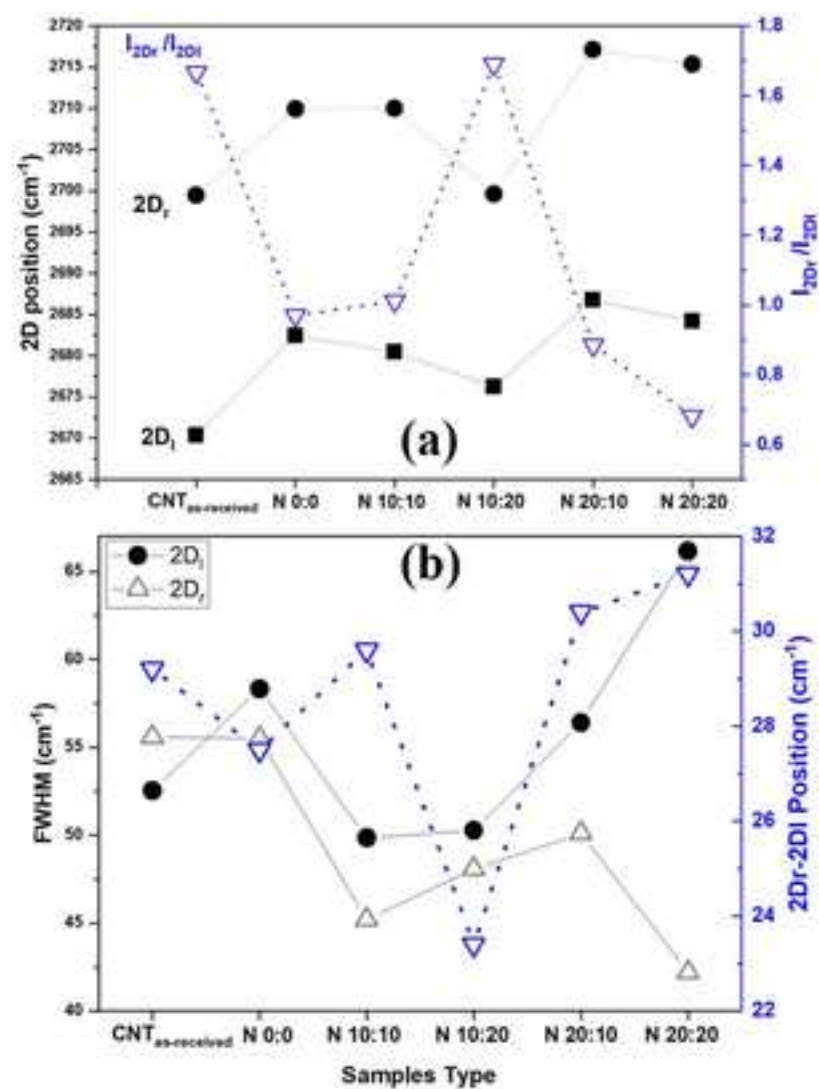
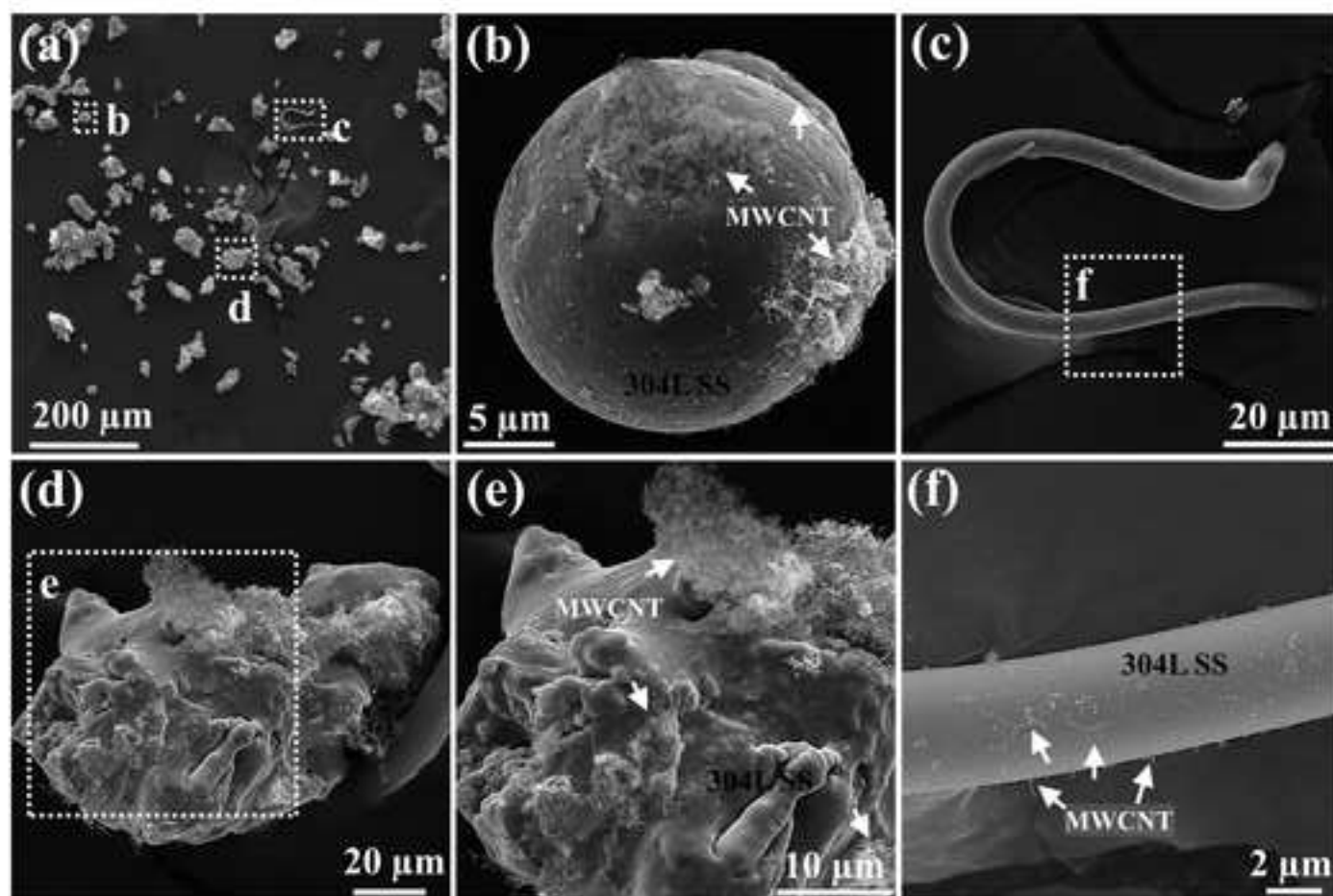
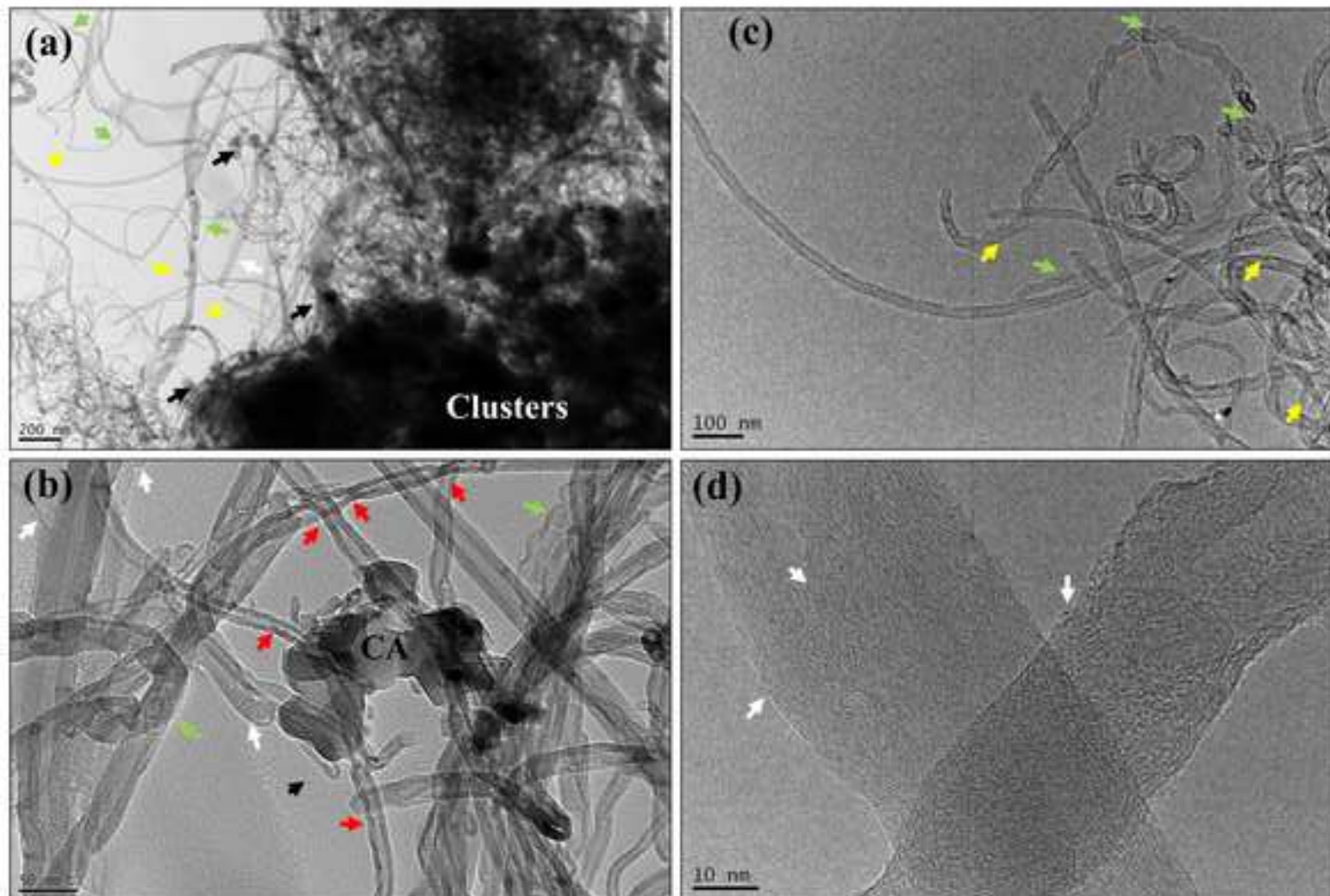
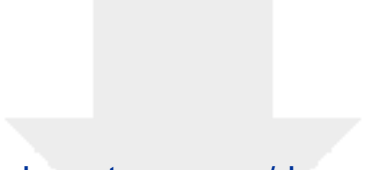


Figure 8

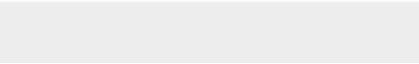








Click here to access/download
Supplementary Material
Supplementary Material.pdf



Applied Surface Science

Stainless steel-CNT composite manufactured via electric arc welding.

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	
Article Type:	Full Length Article
Keywords:	MWCNT; Nanocomposite; Raman; Cavitation Erosion; EBSD; ASTM G32.
Corresponding Author:	Cristhian Loayza, M. D. Federal University of Para: Universidade Federal do Para Belém, Pará BRAZIL
First Author:	Cristhian Loayza, M. D.
Order of Authors:	Cristhian Loayza, M. D. Danyella Crystyane Cardoso, M.D. Diego Álvés, M.D. Ademir Castro, Eng. Antônio Bozzi, PhD Marcos Leite dos Reis, PhD Eduardo de Magalhães Braga, PhD
Abstract:	Multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) influence in stainless steel using electric arc welding is reported. A tubular rod with nanostructured flux-cored formed by 304L stainless steel particles and MWCNT chemicals treated with H ₂ O ₂ were used as additional material. ID/IG rate decreased from 1.12 to 0.68 and the amorphous carbon degree diminished from 76.5% to 17% after the treatment. A simple deposition bead with two layers was applied over 304L SS plates, making a cladding with an austenitic microstructure with carbide precipitation. Stainless steel composite with carbon nanotubes (SSCC) grain size reduced 64%, the high angles boundaries (HAB) incremented, its microhardness increased 45% (305 HV0.3) and the average erosion rate (AER) was 64% lower (0.53 mg/h), as compared with the 304L SS. Here, it was observed for the first time the MWCNT influence over the cavitation erosion strength in stainless steel, showing viable economically for large-scale industry.
Suggested Reviewers:	Amal Esawi, PhD Professor, The American University in Cairo a_esawi@aucegypt.edu Amal Esawi is a professor of mechanical engineering specializing in advanced materials. She obtained both her BSc in mechanical engineering and MSc in materials engineering from AUC. Upon completing her PhD in materials engineering from the University of Cambridge, she worked for five years as a research associate with the renowned materials professor Mike Ashby at the Engineering Design Centre of Cambridge University Engineering Department. She joined AUC in 2001 upon returning back to Egypt. Esawi received the Egyptian National Award in Engineering Sciences in 2009, which is granted annually by the Egyptian Academy of Scientific Research and Technology in recognition of outstanding research achievements nationwide. She also received the AUC Excellence in Research Endeavors award in the same year. Esawi is one of the founding members of the Yousef Jameel Science and Technology Research Center. Her research interests are in the field of nanocomposites with a particular interest in developing light and strong materials for structural applications, as well as membranes for filtration and desalination applications. She is a reviewer for several international journals in the field of nanocomposites. On the professional level, she is a chartered engineer registered with the engineering council in the United Kingdom, the first female chartered mechanical engineer in Egypt - and is a member of the UK's institution of mechanical engineers (IMechE). She is a member of the Presidential Specialized Council for Education and Scientific Research, which is mandated to advise the Egyptian President on issues related to education and

	scientific research.
	Mehdi Fattahi, PhD Research, Petroleum University of Technology fattahi.put@gmail.com We suggest Professor Fattahi is due to his outstanding work with the development of nanomaterials research with arc welding applications, being highly cited in the materials field.
	Sai Ramudu Meka, PhD Professor, Indian Institute of Technology Roorkee s.r.meka@mt.iitr.ac.in Senior Research Scientist, Max Planck Institute for Intelligent Systems. Carried research investigations to gain the fundamental understanding of the nitriding behavior of iron-based and titanium-based alloys, martensitic phase transformation in maraging steels, nanocrystalline microstructure evolution in ball milled metals and the thermal stability of nanocrystalline microstructures. I was a daily advisor for 2 Post-docs, 3 Ph.D students, 9 Master thesis students and 2 Bachelor thesis students in the department of Prof. Dr. Ir. E. J. Mittemeijer.
	Srinivasa Rao Bakshi, PhD Professor, Indian Institute of Technology Madras sbakshi@iitm.ac.in We suggest Professor Bakshi is due to his outstanding work with the development of carbon nanotubes research, being cited for more than 2800 times in the materials field. Because of this, we consider Professor Bakshi one of the most qualified authorities in the nanocomposites field.

Dear,

Editor-in-Chief of Journal of Applied Surfaces Sciences

Prof. PhD Henrik Rudolph

We are thankful to submit our manuscript entitled “**Stainless Steel-CNT Composite manufactured via electric arc welding**”, which is a research article. An innovative approach to manufacture metal matrix nanocomposites has been proven to be the best promising route to attach and scatter MWCNT along with the SS304L micrometric particles. A nanostructured powder served as flux-cored in a tubular rod for use as additional material in cladding to manufacture a Stainless-Steel Composite with Carbon Nanotubes incorporation, using the arc welding process. The nanostructured composite increased in 45% its hardness (305 HV_{0.3}) regarding conventional stainless-steel cladding (210 HV_{0.3}), reduced both by 64% of the grain size and the Average Erosion Rate (0.53 mg/h) in the vibratory cavitation test. This material demonstrates the potential to applicate in hydraulic runner turbine claddings, with an experimental cost of manufacture 43% lower (64.3 USD/Kg) than commercial high-performance wires, as Stellite 6 (112.8 USD/kg). The results presented here can be used as an inspiration for the development of a novel low-cost nanocomposite.

Best regards,

Cristhian Ricardo Loayza Loayza

Author's affiliation and contact information

1. Cristhian Ricardo Loayza Loayza

Affiliations: PRODERNA/ITEC, Federal University of Pará, Belém PA, Brazil

e-mail: crislo@ufpa.br

Cell phone: +55 91 8953-7669

ORCID: 0000-0002-0662-715X

2. Danyella Crystyane Cardoso Silva

Affiliations: PPGEM/UFPA, Federal University of Pará, 66075-110, Belém PA, Brazil.

e-mail: cardosodanyella7@gmail.com

Cell phone: +55 91 9367-6164.

3. Diego Jorge Alves Borges

Affiliations: EESC/USP, University of São Paulo, São Carlos SP, Brazil.

e-mail: diegojborges@usp.br

Cell phone: +55 91 8077-7785.

ORCID: 0000-0002-2902-0836

4. Ademir Angelo Castro Filho

Affiliations: PPGEM/UFPA, Federal University of Pará, 66075-110, Belém PA, Brazil.

e-mail: eng.angelo80@gmail.com

Cell phone: +55 91 8396-7300

ORCID: 0000-0003-4713-0817

5. Antônio César Bozzi

Affiliations: PPGEM/UFES, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brazil

e-mail: acesarbozzi@yahoo.com.br

Cell phone: +55 27 98824-5135.

ORCID: 0000-0003-4857-0216

6. Marcos Allan Leite dos Reis

Affiliations: PRODERNA/ITEC, Federal University of Pará, Belém PA, Brazil.

e-mail: marcosallan@ufpa.br

Cell phone: +55 91 9991-1852.

ORCID: 0000-0003-2226-2653

7. Eduardo de Magalhães Braga

Affiliations: PPGEM/UFPA, Federal University of Pará, Belém PA, Brazil.
PRODERNA/ITEC, Federal University of Para, Belém PA, Brazil.

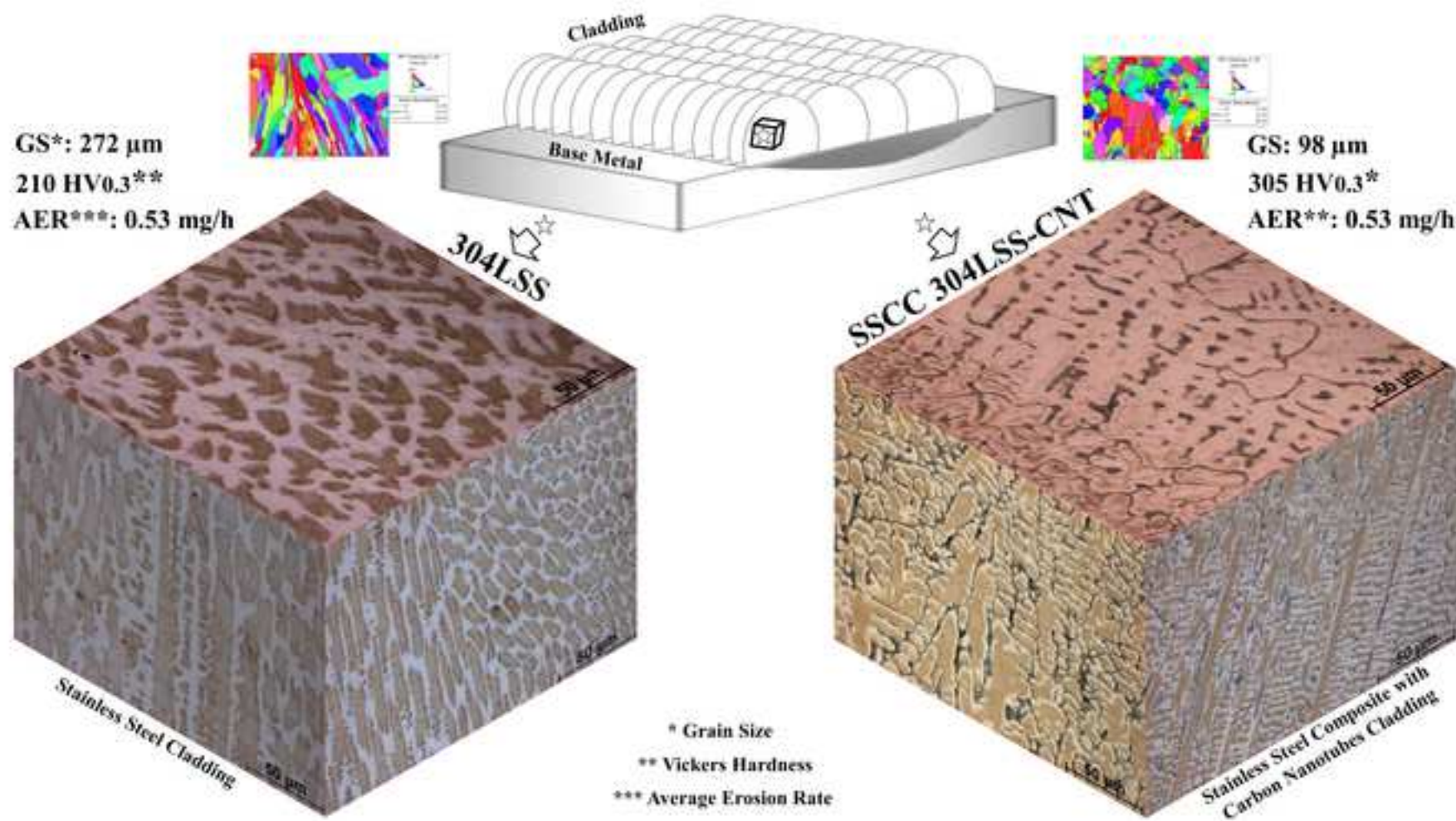
e-mail: edbraga@ufpa.br

Cell phone: +55 91 9325-7952.

ORCID: 0000-0003-0739-7592

Highlights

- H_2O_2 treatment successfully bonded the stainless-steel particles with carbon nanotubes, producing a nanostructured flux-cored.
- Stainless Steel-CNT Composite had higher mechanical properties and good microstructural performance.
- Carbon Nanotubes influence the cavitation erosion performance of the stainless steel has been reported for the first time, with an Average Erosion Rate of 0.53 mg/h.
- DRX analyses showing a growth of the $\gamma(111)$ phase after the vibratory cavitation test.
- The manufactured cost of the nanostructured flux-cored rod coil was 64.3 USD/kg.



Stainless steel-CNT composite manufactured via electric arc welding.

Loayza C. R.^a; Cardoso D. C. S.^b; Borges D. J. A.^b; Castro A. A. F.^b; Bozzi A. C.^d; Dos Reis M. A. L.^{c, d}; Braga E. M.^{a, b}

^a Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (PRODERNA/ITEC), Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém PA, Brazil.

^b Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM/UFPA), Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém PA, Brazil.

^c Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Pará, 68440-000, Abaetetuba PA, Brazil.

^d Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM/UFES), Universidade Federal do Espírito Santo, 29075-910, Vitória, ES, Brazil.

Abstract

Multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) influence in stainless steel using electric arc welding is reported. A tubular rod with nanostructured flux-cored formed by 304L stainless steel particles and MWCNT chemicals treated with H₂O₂ were used as additional material. I_D/I_G rate decreased from 1.12 to 0.68 and the amorphous carbon degree diminished from 76.5% to 17% after the treatment. A simple deposition bead with two layers was applied over 304L SS plates, making a cladding with an austenitic microstructure with carbide precipitation. Stainless steel composite with carbon nanotubes (SSCC) grain size reduced 64%, the high angles boundaries (HAB) incremented, its microhardness increased 45% (305 HV_{0.3}) and the average erosion rate (AER) was 64% lower (0.53 mg/h), as compared with the 304L SS. Here, it was observed for the first time the MWCNT influence over the cavitation erosion strength in stainless steel, showing viable economically for large-scale industry.

Keywords: MWCNT; Nanocomposite; Raman; Cavitation Erosion; EBSD; ASTM G32.

1 Introduction

Metallurgical research has been substantially increasing over the years, developing materials such as glass metals, high entropy alloys ¹², low-density steels ³, rubber metals ⁴, and Matrix Metal with Nanoparticles Addition (MMN) ^{5,6}. The latter has gained special attention from researchers during the three past decades, with the discovery of artificial allotropic carbon forms ⁷, as fullerenes ⁸, carbon nanotubes ⁹, and graphene ^{10,11}, with advantages that make them feasible to substitute conventional products in all the industrial fields, therefore signaled by the scientific community as the materials with the highest potential to transform the XXI century, starting the carbon era ¹². However, despite their innate mechanical, physical, thermal, and electrical properties, the expensive large-scale production and manufacture defects still limit their full incorporation in industrial processes, although they are still attractive as a reinforcement of ceramic, polymeric, and metallic matrices ¹³.

In this regard, carbon nanotubes (CNT) can act as an ideal nanofiber for the reinforcement of metal matrices ¹⁴, as it can be bunched, twisted, compressed, flattened, without losing its properties ¹⁵; it also allows CO₂ adsorption of the environment, making it a fundamental material for sustainable development. Such features motivated the improvement of these nanoparticles in the large-scale manufacturing process, making their price drop from 1000 USD/kg (1993) for 1 USD/kg (2011) ¹⁶, reaching a cost of 50 USD/kg (2018) ¹⁷ with the potential of a reduction up to 5 USD/kg in a short period ¹⁸. All these factors are encouraging its increasing use in several areas, mainly in nanostructured metal composites (NMC). CNTs were incorporated in matrices with great machinability such as Ni ¹⁹, Si ²⁰, Cu ²¹, and Al ²²⁻²³, boosting their performance. However, research in the ferrous metal matrix is recent and scarce ²⁴⁻²⁸, with a gap about its influence on microstructure and mechanical properties, especially in stainless steel, which are highly required in hydroelectric turbine runners blade ²⁹⁻³¹, as both high corrosion and cavitation erosion strengths are required.

In this paper, a stainless-steel composite with carbon nanotubes (SSCC) was manufactured using arc welding processes, commonly used in the repair of hydraulic turbine components, to check their influence on microstructure, microhardness, and vibratory cavitation strength.

2 Experimental Procedure

Materials. Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNT) with 95.7 % purity, 10-30 nm outer diameter, 5-30 μm length, and 100 m^2/g specific surface area. 304L Stainless Steel (SS) powder particles with 45 μm average size were mixed to fabricate the nanostructured flux. The mechanical properties for both elements are shown in Table 1. Isopropanol (PA) and hydrogen peroxide (30% v/v) were used as surfactant and oxidant agents, respectively. The tubular rode and the base metal plates were of 304LSS.

Nanostructured flux. 5 wt.% MWCNT were ultrasonicated (55 Hz, 120 W) for 15 min at 10 °C together with 6 g of stainless-steel powder in 40 ml of isopropanol. Then, was added 30% v/v of H_2O_2 and sonicated for 25 min keeping the temperature, to realize the chemical treatment (CT). After this, the nanostructure powder was dried for 1 hour at 130 °C. Then the bending was characterized using X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Scanning Electron Microscopy Microscope (SEM), and Transmission Electron Microscope (TEM).

Welding procedure. Tubular rods of stainless steel were used as additional material. They were filled with SS304L powder and the others with nanostructured powder (304L SS-CNT). Pure Argon acted as the shielding gas. The cladding process used the Pulsed Gas Tungsten Arc Welding (P-GTAW), over 304L stainless steel plates, to minimize the dilution effect. The welding parameters performed a peak current of 130 A, base current of 80 A, peak time of 1.5 s, base time of 1 s, and welding velocity of 20 cm/min. The heat input was 0.22 $\text{kJ}\cdot\text{mm}^{-1}$. The cladding had two layers and close of 30% of overmount between the parallels passes, as schematized in Figure 1. One sample used as a filling the nanostructured powder and the other one 304L SS particles.

Figure 1 also indicates the system reference adopted for all the analyses, called X1 (ϕ_1), Y1 (ϕ_1), and Z1 (ϕ); aligned with the welding direction (WD), normal direction (ND), and transversal direction (TD), respectively. Both claddings had different heights because the rod filled with stainless steel particles deposited a higher volume than the one filled with the nanostructured flux. Chemical composition was analyzed with optical emission spectrometry, detailed in Table 2.

Cladding Characterization. Both samples were characterized using optical microscopy, scanning electron microscopy with Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), and Electron Backscatter Diffraction (EBSD). Kernel Average Misorientation (KAM)

measured the grain local misorientation, associating with the dislocation density with the plastic deformation cumulative, which allows evaluated the elastic energy that each phase has. Euclidean Distance Matrix (EDM) shows the distance between the grain center point to the nearest contour. Inverse Pole Figure (IPF) identifies the localization of a sample direction in relation to the crystalline reference system. Orientation Distribution Function (ODF) associates each crystallographic orientation of the volumetric percentages of crystals into a polycrystalline sample that are in a specific orientation.

Vickers microhardness ($HV_{0.3}$) availed mechanical properties based on the ASTM E92-17 standard and the vibratory cavitation test, using the indirect method, determined the cavitation erosion strength of the stainless-steel composite com CNT (304LSS-CNT), using the 304L SS, as a reference. The samples were tested for 20 hours, on a Telsonic DG-2000 equipment according to ASTM G32-16 standard. The frequency of the system was 20 kHz, and the peak amplitude was 50 μm , the tip of the vibratory sonotrode was titanium with a diameter of 18 mm, with a separation of 0.5 mm. The temperature of distilled water kept at 25 ± 2 °C. The X-ray diffraction (XRD) technique was used to characterize the surface of the coatings before and after the cavitation process.

3 Results and discussions

Nanostructured flux Characterization

Figure 2 showed the Raman spectra deconvoluted for the as-received CNT and CT. The signal fingerprints of both D and G-bands changed significantly with the chemical treatment. The deconvolution of the CNT Raman spectrum received, split the D-band into three sub-bands called D_i , D_r , and D_{Lo} , which indicated structural alterations on the surface of the MWCNT, as to defects, impurities, and amorphous carbon, by the chemical vapor deposition (CVD) process. Longitudinal optical phonon component of the D-band (D_{Lo}) only appears in the as-received sample, showing the exfoliation effect of nanotubes when undergoing chemical treatment. G-band registered four sub-bands G_{BWF} , G_{inner} , G_{outer} , and D' . G_{outer} intensity was 33% lower than the G_{inner} ($I_{Go}/I_{Gi}=0.33$) for the CNT as received, which indicate that the tangential vibration of the innermost walls was more intense, implicating that the outermost walls had high defects and impurities in the hexagonal lattice. Chemically treated MWCNT had a similar intensity between their inner

and outer walls ($I_{Go}/I_{Gi}=1.06$), a sign of the H_2O_2 treatment effect, which simultaneously increased both intensities, but with greater influence on the external walls.

G_{inner} and G_{outer} peak position, **Figure 2**, had a redshift at the CT sample, which indicated that the walls suffered strain deformation in the process; the effect was more palpable in the external walls. I_D/I_G ratio also indicated that the outer walls are more exfoliated for the chemically treated CNT (0,68) compared with the pristine (1.12). Second-order scattering D' ³³ sub-band changed their behavior, indicating that there are other modes of interaction in this second-order sub-band, referring to other types of defects. Analyzing the external (I_D/I_{Gouter}) and internal (I_D/I_{Ginner}) sub-bands, the same behavior is observed. There was a decrease in the I_D/I_{Gouter} ratio of 64%, while $I_{D'}/I_{Gouter}$ reduced 4% when they were chemically treated, which suggests an increase in the crystallinity of the layers. The hydrogen peroxide treatment affected the inner walls³⁴ of the MWCNTs, slightly reducing their crystallinity as it was registered an increase of 17% and 214% for the I_D/I_{Ginner} and $I_{D'}/I_{Ginner}$, respectively. H_2O_2 removed the defective layers of the MWCNT, most external and internal layers, and sp^3 carbon. This oxidation effect of peroxide has been described by several authors^{35–39}, who describes the so-called onion effect, evidencing its action by removing defective layers and creating sites of defects, which facilitates their further purification. The effect of temperature on the treatment of CNT with peroxide is important to purify the CNT walls, dropping amorphous carbon, impurities, and boosting their crystallinity²⁸.

D_{middle} sub-band reduces significantly the intensity with the CT, indicating the amorphous carbon decreases^{40 41 42}. The $I_{Dmiddle}/I_G$ ratio is the better way to measure the amorphous carbon degree and impurities of the CNT⁴³, instead of the I_D/I_G ratio; however, when using the same laser wavelength on the Raman equipment, both ratios are complementary. The calculation of the nanotubes as received was 97.8%, close to that reported by the manufacturer (95.6%). However, the chemical treatment purified above the reference value for high purity carbon nanotubes ($I_{Dmiddle}/I_G = 0.06$)⁴⁰, with a value of $I_{Dmiddle}/I_G = 0.054$. Therefore, chemically treated nanotubes can be considered 100% pure for analysis purposes. The amorphous carbon degree (ACD)⁴⁴ decreased from 76.5% to 17% after the chemical treatment due to the amorphous carbon elimination, increasing the crystallinity and exfoliation of defective walls.

Figure 3 (a, b) show SEM micrographs of the CNT as received and CT, respectively. The chemical treated sample showed a better distribution of the nanotubes (black) into the 304LSS particles (white), which is associated to the mitigation of the Van der Waals force by the H₂O₂ effect ^{45,46}, clusters and the attachment improvement of the MM particles. TEM micrographs of the CNT as received (c, e) indicated several defects, strain, and impurities derived from the manufacturing processes, such as amorphous carbon (AC) and exfoliation of the outer walls. However, in chemically treated nanotubes (d, f), these impurities were not observed, as the results presented structures with few defects, less exfoliation of the walls and few deformations (compression, buckling, and tangling), evidencing a good crystalline of both outer and inner walls. These variations in the morphology of the nanotubes are associated with the effect of the controlled hydrogen peroxide reaction at 10 °C. XRD diffraction analyses are shown in the Supplementary Material S 1, showing a reduction in the intensity of the peaks.

Claddings Characterization.

Microstructural Analyze. **Figure 4a** shows the microstructure of the 304LSS weld metal, as the dark regions are Delta ferrite (δ) and bright ones are austenite (γ). The Cr_{eq}/Ni_{eq} rate (Table 3), indicated that the primary solidification mode (PSM) was Ferritic- Austenitic (FA). This is confirmed by the microstructural results, where intercellular austenite is observed (primary ferrite with second-phase austenite - A_E). This microstructure is characterized by ferrite nuclei surrounded by a layer of transformed austenite (A_T) and an outermost layer of A_E . The A_T occurred when ferrite had partially been transformed to austenite by diffusion-controlled in the F/A boundaries, during the solid-state transformation. The faceted edges derived from the orientation relationship between δ and A_T ⁴⁷. The PSM derived from the epitaxial growth in the line of the fusion; an initial planar solidification, following by a columnar one. In some regions, the austenite mode of dendrites occurred into the grains. The (100) direction is preferred, as expected in austenite stainless steel weld metal when austenite and ferrite solidify in a preferred direction, which usually coincides for both phases ⁴⁸, but is not necessarily the same ⁴⁹.

Regarding the welding parameters, the cooling rate (CR) was $\sim 10^{3.13}$ K/s, using the equations to the heat-flow calculation ⁵⁰, which justifies the intercellular austenite microstructure as the primary ferrite cells had grown in direction to the heat-flow. The

variation in the CR could be associated with the pulsing effect, which interrupts the grain growth and breaks the crystal nuclei seeds ⁵¹, and the reheating produced by the welding overlap, which generates the growth of larger grains ⁵². The ferrite number changed with the calculation method, varying between 6 to 10%, which would help to prevent hot cracks during solidification. However, as observed in the microstructure, the dark regions occupied more than half of the image. Delta ferrite was probably dissolved by the reheating due to the multi-passes of the cladding, favoring the sigma-phase (σ) formation, which is not desired on the weld metal. This dissolution can be beneficial when greater corrosion resistance at high temperatures is required ⁵³, but causes several problems during the weld metal solidification.

Figure 4b identified that the 304LSS microstructure was affected by the inclusion of MWCNT, forming the stainless-steel composite with carbon nanotubes (SSCC), named 304LSS-CNT. The nanotubes probably segregated around the dendrite's contour and boundaries grains. The PSM changed by the variation of the alloy chemical composition since carbon is a gammagen element and contributed to the achievement of a cellular-dendritic austenite morphology. Its ferritic number was low, with values close to zero. The liquid solidified in primary austenite without a solid-state transformation mechanism involved. When the solidification occurred, the solute was segregated around the cellular and dendrites nuclei. The primary carbide M_7C_3 were precipitated around the boundary of the structures of solidification, while the secondary carbides $M_{23}C_7$ were formed in the liquid phase with a spherical shape, but with smaller carbon content. Microstructural images of the three regions can be observed better in the supplementary material S 2, S 3 e S 4.

Carbon nanotubes begin to degrade above 1600 °C ^{54,55}, being able to form carbines due to the high temperatures of the melting pool, but as the cooling happened quickly, the time for them to degrade was limited. In this sense, the outermost walls may have been dissolved, but the innermost walls would still be preserved, maintaining their properties, helping to strengthen metal matrices. As reported elsewhere, this reinforcement effect in welded joints of low carbon steels using the SMAW process was achieved with graphene as an additive in coated electrodes, producing changes in their microstructure and increasing the hardness, ultimate tensile strength, and ductility of these joints ⁵⁶.

S 5 presents micrographs of the central region of the coatings' lateral cross-section, which covers the entire length of the reinforcement from the interface with the thermally affected zone of the base metal to the surface of the beads, as specified in Figure 1, as the stainless-steel layers had higher heights. Two layers were deposited with several consecutive passes for both materials. The morphology of the grains changed remarkably, being elongated columnar type in the interface with the Heat Affected Zone (HAZ) and in the direction of the heat flow to the surface of the weld in stainless steel, refining on the surface with characteristics of equiaxial grains, while the metal with nanotubes has equiaxial grains along with its microstructure.

The average grain size of the 304L SS coating was $272 \mu\text{m} \pm 173 \mu\text{m}$, 178% higher than the SSCC 304LSS-CNT ($98 \mu\text{m} \pm 64 \mu\text{m}$), there is a significantly large variation between the grains of the conventional material (107-1230 μm). It was also noticed a homogeneity by the effect of the nanoparticles, which influenced the growth of the grains, but still has a few larger ones (36-436 μm). This effect occurs because CNTs instill grains growth, acting as a barrier^{57,58} that can prevent the dislocations motion²³. Additionally, nanoparticles act as alloy elements by connecting with elements such as Cr and Mn, segregating in interdendritic spaces, and changing the solidification conditions that influence the last alloy features microstructural.

EBSD analysis. The coatings used as additional material a tubular rod filled with internal flow of stainless-steel particles (Figure 5) and the 304LSS-CNT flux (Figure 6). Phases (a), KAM (b), EDM (c), IPF for X (d), Y (e), Z (f), as well as the inverse pole figures sets (g, h, i), respectively, are identified for both materials. A predominant austenitic phase was exhibited in both materials. In Figure 6a, regarding the austenitic stainless steel, the grains are divided into 2.5% of low (2° - 5°), 11.1% of medium (5° - 15°), and 76.4% of high ($>15^\circ$) angles. In SSCC they changed from 3.2%, 12.4%, and 84.5% to low, medium, and high angles, respectively (Figure 6a). The high angle boundaries (HAB) growth for steels with nanotubes are due to the decrease in grain size, which increases its perimeter. The medium angle boundaries (MAB) are mainly found in grains with low misorientation, while the low angle boundaries (LAB) area is located inside grains, showing a probable subdivision of the larger grains.

In the austenitic phase, analyzing between 0° and 5° , the KAM value was 4.18 (50x) for the 304LSS (Figure 5b), and 4.64 (100x) for the SSCC (Figure 6b), a sign that in this

phase there was a slight increase in elastic energy in the composite. For both coatings, this energy accumulation occurred inside the grains, with maximum values in the grain boundaries, in the case of 304L SS, and at the borders of the interdendritic regions for the SSCC. Euclidean distance matrix had a maximum value of 330 μm (50x) for the 304L SS (Figure 5c), where there was a growth of columnar grains in the heat flow direction, causing the center to be closer to the boundaries, which a decrease of the EDM value. Otherwise, for SSCC (Figure 6c), this distance was 140 μm (100x), but with an equiaxial grain shape and a more symmetrical morphology.

The inverse pole figures for X, Y, and Z directions of both coatings are shown in Figure 5 (d, e, f) and Figure 6 (d, e, f), as the grain growth preferred direction notoriously changed. The three preferred growth directions in austenitic steels of face-centered cubic (FCC) are $\langle 001 \rangle$, $\langle 101 \rangle$, and $\langle 111 \rangle$, distinguished by the color red, green, and blue, respectively⁵⁹. For both materials there is no defined preferred direction since the grains do not have an evident preferential color, indicating a great misorientation. The grains of the 304LSS tend to grow perpendicular to the edge of the melting pool, where there is the largest heat extraction. This behavior is directly associated with the welding direction, which is characteristic of the weld metal for materials with FCC structure, as its preferred growth orientation is $\langle 001 \rangle$ ⁴⁸. Additionally, as welding was performed with a slow velocity (200 mm/min), axial grains were formed along the curve as the arc advances, as observed at the top left of the micrograph. All of this corresponds to a competitive growth mechanism. When analyzing the inverse pole figures sets (Figure 5 g, h, i) for the stainless-steel coating, this orientation is even more evident mainly for the Y1 and Z1 axes, where the direction $\langle 001 \rangle$ became preferred, but also evidencing a tendency for $\langle 111 \rangle$.

In the SSCC 304LSS-CNT, this behavior was maintained in the inverse pole figure sets (Figure 6 g, h, i); however, there was a greater variation in grain orientation and morphology. The competitive behavior did not exist, inferring that there are several points for grains nuclei, which helped in the increment of the crystallographic directions present in the coating that has nanoparticles. These characteristic directions of austenitic stainless steels can be better evidenced in S 7, as the three main ones were grouped with their closest components.

Figure 7 (a, b) exhibited the distribution of misorientation angles, evidencing variations in the microstructural behavior on the coatings, given a higher concentration of low angles in stainless steel, observed by the neighbor pair method. Otherwise, in the random pairing method, both materials fall within the expected theoretical value, with a greater tendency to misorientation greater than 42° for the case of SSCC. This behavior of steel with nanotubes is associated with higher resistance of the material, given the increase of misorientation angles and decrease of low angles. Misorientations axes sets (Figure 7 c to j) exhibit a variation in coating behavior. While the preference for LAB is $\langle 001 \rangle$ in the SSCC, for the stainless steel this is more diverse, but with a slight preference for $\langle 111 \rangle$. In the MAB there was a greater variety of misorientations directions; in the 304L the main ones were $\langle 111 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, and $\langle 203 \rangle$, while for the SSCC highlighted $\langle 001 \rangle$, $\langle 214 \rangle$, $\langle 112 \rangle$, and $\langle 414 \rangle$. In the HAB, the greatest difference was shown in the disorientations of the material, with a preference for $\langle 111 \rangle$ in the SSCC and the $\langle 001 \rangle$ in the 304LSS.

The orientation distribution functions (ODF) of the Euler space were analyzed for convenience in $\varphi_2 = 0^\circ, 45^\circ, 65^\circ$ (Figure 8), observing in greater detail in the supplementary material (S 10). The austenitic stainless steel weld metal presented the characteristic texture components of CFC materials, with a highlight in the Cube $\{100\}\langle 100 \rangle$ (10.8%), R-Cube RD $\{013\}\langle 100 \rangle$ (5.7%), R-Cube ND $\{100\}\langle 110 \rangle$ (3.5%), III (3.6%), R-Goss ND $\{110\}\langle 110 \rangle$ (2.8%) in $\varphi_2 = 0^\circ$. These directions follow the list of orientations given by Kurdjumow-Sachs (K-S) $\{111\}_\gamma // \{110\}_\alpha$ $\langle 112 \rangle_\gamma // \langle 111 \rangle_\alpha$ and Nishiyama-Wasserman (N-W) $\{111\}_\gamma // \{110\}_\alpha$ $\langle 110 \rangle_\gamma // \langle 111 \rangle_\alpha$ ⁶⁰, but given the dissolution of ferrite⁵³ they did not grow so intensely, giving way to changes in these components. $\varphi_2 = 45^\circ$ spotlighted the one named as component I (19,4%), and Z $\{111\}\langle 110 \rangle$ (5,2%) and in $\varphi_2 = 65^\circ$ the components II and IV had percentages of 6.4% and 2.6%, respectively. The components found only in stainless steel (I, II, III, and IV) are uncommon in this type of matrices, being closer to the martensitic steel S410-L, manufactured by laser additive manufacture composed of several layers⁶¹, motivated by heating and subsequent cooling product of consecutive passes and second layer, and a possible epitaxial growth during solidification.

In the SSCC, for $\varphi_2 = 0^\circ$ the R-Cube RD $\{013\}\langle 100 \rangle$ (7,5%), Cube $\{100\}\langle 100 \rangle$ (4,2%), Brass $\{110\}\langle 112 \rangle$ (6,3%) and R-Goss ND $\{110\}\langle 110 \rangle$ (4%) were discovered. While in $\varphi_2 = 45^\circ$ it were found R-Copper $\{112\}\langle 100 \rangle$ (10,8%), Goss/Brass $\{110\}\langle 115 \rangle$ (6,2%),

Y {111}<112> (4,2%), Z {111}<110> (3,4%), Twin Cooper {552}<115> (3,9%), and Twin Goss {113}<332> (2,8%). For $\varphi_2 = 65^\circ$, V (12,7%) and S {123}<634> (3,9%) appeared. These relationships demonstrate the effect of carbon nanotubes on the weld metal, which completely changed their microstructural features, generating texture components that were close to the thermally affected zone of cold-rolled 304L austenitic stainless steels $\varphi_2 = 0^\circ$ and $\varphi_2 = 65^\circ$. This similarity with the thermally affected material may have happened as an effect of a phenomenon of preferential growth on the part of the recrystallized austenitic grains, which tends to be rearranged according to the K-S and N-W relationships. The weld metal solidified from the 304L austenitic stainless steel base metal. As they were composed of austenite and delta ferrite, which added to the thermal anisotropy of CNT⁶², it allowed them to align with the preferential direction of heat flow, simulating the effect of lamination but with larger grain than cold rolled material. For this reason, the ODFs are comparable to the HAZ of cold-rolled austenitic stainless steel and hot-rolled super duplex⁶³. This region suffered the effect of the temperature, producing recrystallization of the HAZ, which induces the growth of the grain in the preferred direction of this type of material.

In the three φ_2 exhibited, characteristics of the HAZ of duplex steels were detected⁶³, because the orientations at the time of grain growth are in line with the preferred ones already mentioned (K-S and N-W), especially in the material that has both phases (ferritic and austenitic). The SSCC also has similarities of cold-rolled 304LSS steel (especially for $\varphi_2 = 45^\circ$ e 65°), with a cold-swaged AISI 321⁶⁴, and with AWS 316L weld metal with the CNT incorporation, where the lamination effect was found⁶⁵. In relation to the 304LSS weld metal cladding, there is a similitude with the HAZ of the super duplex ($\varphi_2 = 0^\circ$ e 65°), and the base material in $\varphi_2 = 0^\circ$ ⁶³. Both coatings had different weld metal features of an AWS ER A5.9 309LMo, with austenitic and super duplex stainless steel dilution. In addition, the characteristics for the hot-rolled 316L SS⁶⁶ were noticed, reinforcing a tendency to the texture of the rolling type, but with larger grains.

In the S 10, S 11, S 12, and S 13, it is detailed the ODF in the Euler space of multiple random densities, main grain texture components map, the main fibers texture components map, and the table of the Euler angles, Miller Indexes, and texture components percent, respectively. The main fibers found in the materials were *Gamma* (γ), *Zeta* (ζ), *Alpha* (α), *Tau* (τ), and *Eta* (η), with their respective values of 8.2%, 18.4%, 18.2%, 9.6%, and 21.3%, for the SSCC 304LSS-CNT. The τ , γ , α and η , increased in

58%, 35%, 31%, and 8%, respectively, while the fiber ζ reduced 22% to the composite with nanotubes.

Figure 9 presented (a) a forward-scatter electron (FSE) micrograph of the SSCC 304LSS-CNT (500x), (b) phase maps, (c) KAM, (d, e, f) IPF, and IPF sets (g, h, i). The stainless-steel composite with nanotubes presented an austenitic matrix (94%) and carbides in the interdendritic regions, these being type M_7C_3 (3,9%). The maximum value of the Kernel average misorientation occurred in the interdendritic regions and inside the dendrite, implying an energy accumulation that can increase the resistance of the material because this shows the higher local strain level of the grains induced by dislocations⁶⁷. The IPF showed a clear trend in the austenite (001) for the three axes, which is confirmed with the IPF sets. Carbides changed their direction according to the X, Y, and Z axes, transitioning to (001), (110), and (111), respectively, as it can be explained by the morphology of these microconstituents. Figure 9 confirms an austenitic matrix microstructure and segregation of M_7C_3 in the interdendritic spaces, and of $M_{23}C_5$ into the dendrites, most likely associated with the thermolysis of the carbon nanotubes outer walls and bonding of the C with Cr and Mn.

EDS analyses. Figure 10 displays the SEM micrographs of the central region of both (a) stainless steel, and (b) the 304LSS-CNT, showing the grain boundaries and interdendritic spaces for both materials, respectively. The mapping of the chemical composition is also displayed at the bottom of the micrographs, being designated as “a” for the stainless-steel weld metal and “b” composite with nanotubes. The main chemical elements were Fe, Cr, Ni, Mn, and C. The Carbides type M_7C_3 can be formed by thermolysis of the MWCNT outermost walls, yielding carbon that bonded with chromium, given the great affinity of these elements. This bonding take place in the solidification edge, segregating to the grain boundaries and interdendritic spaces. SEM micrograph of the composite (Figure 10b), together with the chemical composition mapping (b1-b5), allows a better analysis of this segregation, having enrichment of C, Cr, and Mn in the interdendritic spaces, contrary to that in stainless steel (Figure 10a), as the distribution of the alloying elements was uniform (a1-a5).

Both in optical microscopy images (**Figure 4**, S 2, S 3, and S 4) and in scanning electron microscopy micrographs (Figure 10), three different regions can be observed in the weld metal composite, i.e., two located in the dendritic region (central and intermediate) and

one in the interdendritic region. In EDS punctual mapping were observed variations in the chemical composition of these regions, summarized in Table 4. The percentage of each region is 56.9% (central), 24.9% (intermediate), and 18.2% (interdendritic). A depletion of Cr and Mn in the central dendrite region was noticed, while Cr increased in the interdendritic region, along with a decrease in the amount of Fe and Ni, which would allow carbide formation ⁵⁰.

Tribological Test by Vibratory Cavitation. Figure 11 (a, b) presented the results of the vibratory cavitation test using the indirect method. Nanocomposite lost more material in the first four hours than the SS sample, becoming steady and further declining after four hours. After 20 hours, the nanocomposite had a cumulative mass loss of 10.6 mg, 67% lower than the SS 304L one (29.8 mg). The maximum erosion rate (MER=2.23 mg/h) and the erosion rate average (ERA=1.49 mg/h) of the 304L SS cladding were 232% and 181% higher than the SSCC (0.67 and 0.53 mg/h), respectively. The values were also lower than the commercial alloy called Stellite 21® (0.74 e 0.57 mg/h), widely used for runner's hydroelectric turbine reparations, due to their high cavitation strength, and tested under similar conditions. This strength is also compared to other commercial alloys already consolidated for decades in the market, as Cavitec® (0.45 mg/h), Cavitalloy (0.73 mg/h), and Durcavit (0.47 mg/h) ⁶⁸. Otherwise, a Stellite 250 solubilized alloy tested with similar parameters obtained an erosion rate of 0.34 mg/h ⁶⁹, smaller than the one obtained in the experimental procedure, but with an additional process that could still be added to the composite.

Figure 11(a) also shows a macrography of the composite coating surface at 8, 16, and 20 hours of vibratory cavitation test, more details are seen in the S 14. In the first hours of vibratory cavitation, there was a darker region, which may be associated with a lack of homogeneity of the deposited coating ⁷⁰. Additionally, SEM micrographs before 20 hours of vibratory cavitation (Figure 12 and Figure 14) allow identifying the type of failure that occurred in the material. Local plastic deformation was observed by the effect of the cavitation erosion, generating surface undulations that focus on grain boundaries, interdendritic spaces, and slip bands. These regions act as sites of stress concentration, as the continuous collapse of the bubbles produces a softening and subsequent localized loss of the material. In micrographs are appreciated points of material loss (*pittings*), craters, protruding steps, undulations, and fatigue cracks that characterize the eroded surfaces. This failure mechanism is characteristic of the fracture of the grain boundaries ⁷¹, and, in

this case, most likely of the regions where the formation of carbides exists. Additionally, there were still concentrations of carbon and chromium, in specific regions as seen in the EDS mapping, which may have helped in the strength of this material regarding the tribological phenomenon, contrary to the austenitic stainless-steel cladding. These mechanisms are better observed in the greatest magnification (S 15), as the carbon and chromium concentration points stand out.

Microhardness test. SS cladding presented homogeneous hardness changes along the surface of the sample with an average value of 210 HV_{0.3}, as the CNT incorporation increased it by 45% on average (305 HV_{0.3}), as seen in **Figure 14**, being close to Stellite® 21. This reinforcing effect was observed in other metallic matrices such aluminum^{57,58} 316LSS⁷⁰ and 304LSS^{27,28}, as well as in welds of low carbon steels with the addition of graphene⁵⁶. The stronger cavitation performance is associated with the increase of both hardness and grain refinement⁷². The lower grain size (Hall-Petch relation) produced little eroded particles, decreasing the erosion rate due to the work to remove the material is greater^{71,73,74}. The reinforcement mechanism could be associated to share load-transfer and looping transfer mechanism^{23,75,76}.

XRD analyses. The XRD analyses (Figure 15) demonstrated an unusual behavior regarding the characteristic peaks of stainless steel after the cavitation (AC) test due to CNT incorporation. The $\gamma(111)$ was substantially grown as the other main peaks disappeared, with exception of the $\gamma(220)$. The addition of CNT increased the intensity of all the austenitic peaks, inhibiting the ferritic $\alpha(110)$ one. Similar behavior was observed in other research using SS 316L²⁶, which had been attributed to a direct influence of the CNTs as they may induce X-ray reflection in a preferred crystal plane. This phenomenon can directly influence the diminishing of the austenitic $\gamma(111)$ and the increase of $\gamma(200)$ regarding SS nanostructured composites. On the other hand, after cavitation erosion, the $\gamma(200)$ disappeared as $\gamma(111)$ augmented, indicating either a microstructural change or a preferential erosion of less cavitation resistant planes, such as $\gamma(200)$. This transformation of characteristic peaks in ferrous materials was also observed when graphene was incorporated in a carbon steel⁵⁶; however, preferentially affecting the ferritic plane.

Figure 16 illustrated the possible behavior of the cladding during the cavitation test. The bubbles impacted with the surface with extreme velocities (hundreds of m/s), with enough pressure to deform it⁷⁷, removing preferentially the austenitic grains with $\gamma(200)$

orientation. AWS 309L used to repair hydraulic turbines did not have an austenitic-martensitic transformation, however, an austenitic accommodation occurred, $\gamma(111)$ e $\gamma(200)$ ⁷⁸, inversely to what had happened to the nanocomposite 304L SS-CNT.

ECONOMICAL VIABILITY. It is worth mentioning that it is economically feasible to manufacture a 15 Kg standard fluxed coil with stainless steel particles and carbon nanotubes, using different MWCNTs volume rates (1%, 1.5%, 2%), as it can be seen in S 17, S 18, and S 19, respectively. In this research, the cost to fabricate a nanostructured flux-cored rod coil of 15 kg with 1.5 wt.% MWCNT was estimated in 964 USD (64.3 USD/Kg) in the laboratory environmental, as the value of commercial high-performance wires is higher, e. g. the Stellite 6 (112.8 USD/Kg), as it is known elsewhere. These results are promising due to the possibility of further reducing costs, as the decrease in the acquisition prices of nanoparticles occurs ¹⁷, together with the optimization of manufacturing processes when taken to an industrial scale.

4 Conclusions

We successfully achieved the manufacturing of a nanostructure composite of stainless steel and carbon nanotubes using an arc welding process. The main experimental findings of the present study can be summarized as follows:

- A 64% reduction of grain size was registered, precipitating M_7C_3 carbides at interdendritic spaces and grain contours over an austenitic matrix, and $M_{23}C_5$ inside it. The set of disorientation axis evidenced transformations in both high and low angles as preference direction. The composite with nanotubes had a greater percentage of high angles (84.5%) and worse low ones (3.12%) if compared to the 304LSS, with 76.4% and 12.5% of high and low angles, respectively.
- ODF showed a rolling effect in the material with carbon nanotubes, which can possibly be attributed to the increment of mechanical properties, in which $\phi_2 = 45^\circ$ it was found R-Copper {112}, Goss/Brass {110}, Y {111}, Twin Cooper {552} and Twin Goss {113} textured components, which had not been shown in the conventional material. The τ , γ , α fibers registered 58%, 35%, and 31% increase, respectively, for the nanostructured composite.
- Microhardness results attested a 305 HV_{0.3} regarding the composite, 45% greater than the cladding without MWCNTs (210 HV_{0.3}), a value close to commercially available alloys such as Stellite 21® or Stellite 6®.
- This research is the first paper to ever report the effect regarding the increase in cavitation erosion resistance with the incorporation of carbon nanotubes in a stainless-steel matrix. The maximum erosion rate went from 2.23 mg/h to 0.67 mg/h, while the accumulated erosion rate changed from 1.49 mg/h to 0.53 mg/h, showing a reduction of 69% and 64%, respectively, which is comparable to already commercially available alloys, such as Stellite ® 21 (0.57 mg/h), Cavitec ® (0.45 mg/h), Cavitalloy® (0.73 mg/h), and Durcavit® (0.47 mg/h). More profound studies with controlled processes have the potential to enhance even further the reported results.
- Microstructural modifications in the SS-CNT composite after the cavitation erosion process were observed, modifying $\gamma(200)$ and $\gamma(111)$ phases without interfering with $\gamma(220)$. This phenomenon must be better understood in futures research.

- The fabrication process of the flux-cored tubular wire with carbon nanotubes has been proven feasible, with a standard 15 Kg coil price of about 964 USD, close to the materials used in the maintenance of high-performance hydroelectric turbines. However, it is still imperative to reduce CNT costs and improve the manufacturing process in the large-scale industry to further reduce its price.

Acknowledgments

The authors are also grateful to the work teams from the Material Characterization Laboratory (LCAM) of the Federal University of Pará (UFPA), where all the experimental tests were performed, and LABNANO-AMAZON/UFPA network and FINEP for supporting the facilities used in this work. Thanks to the LABNANO/CBPF for technical support during the electron microscopy work.

Funding

The authors acknowledge the financial support from the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development – CNPq. C. R. L. L. received a scholarship (No 170412/2017-2). M. A. L. R. is grateful for a CNPq Research Grant (No 308826/2019-1). This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brazil (CAPES) - Finance Code 001, for D. C. S. C., D. J. A. B., and A. A. C. F.

CRediT author statement

Cristhian Loayza and Danyella Cardoso: performed visualization, investigation, writing–original draft preparation, methodology and conceptualization. Eduardo Braga help with the funding acquisition, resources, and project administration. Diego Borges, Angelo Castro, and Marcos dos Reis accomplished writing-review and Editing. Antônio Bozzi realized investigation and supervision, writing-review, and Editing.

5 References

1. Yeh, B. J. *et al.* Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements : Novel Alloy Design Concepts and Outcomes **. 299–303 (2004). doi:10.1002/adem.200300567
2. Ranganathan, S. Alloyed pleasures : Multimetallic cocktails. **85**, 10–12 (2003).

3. Kim, S., Kim, H. & Kim, N. J. Brittle intermetallic compound makes ultrastrong low-density steel with large ductility. *Nature* **518**, 77–79 (2014).
4. Saito, T. *et al.* Multifunctional Alloys Obtained via a Dislocation-Free Plastic Deformation Mechanism. **300**, 464–467 (2003).
5. Agarwal, A., Bakshi, S. R. & Lahiri, D. Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **4**, 316 (2011).
6. Imani Yengejeh, S., Kazemi, S. A. & Öchsner, A. Carbon nanotubes as reinforcement in composites: A review of the analytical, numerical and experimental approaches. *Comput. Mater. Sci.* **136**, 85–101 (2017).
7. Zhang, J. *et al.* Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives. *Carbon N. Y.* **98**, 708–732 (2016).
8. C, F. N., Yakobson, B. I. & Smalley, R. E. Fullerene Nanotubes: C1,000,000 and Beyond. *Am. Sci. Online* 1–11 (2005).
9. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **353**, 412–414 (1991).
10. Kinloch, I. A., Jonghwan Suhr, Jun Lou, Young, R. J. & Ajayan, P. M. Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook. 547–553 (2018).
11. Stankovich, S. *et al.* Graphene-based composite materials. *Nature* **442**, 282–286 (2006).
12. Castro Neto, A. H. The carbon new age. *Mater. Today* **13**, 12–17 (2010).
13. Tiwari, S. K. *et al.* Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **41**, 257–317 (2016).
14. Thostenson, E. T., Li, C. & Chou, T. W. Nanocomposites in context. *Compos. Sci. Technol.* **65**, 491–516 (2005).
15. Ajayan, P. M. & Tour, J. M. Materials Science: Nanotube composites. *Nature* **447**, 1066 (2007).
16. Argawal, A., Bakshi, S. R. & Lahiri, D. *Carbon Nanotubes Reinforced Metal Matrix Composites*. (Taylor & Francis Group, 2011).
17. Douglas, A., Carter, R., Li, M. & Pint, C. L. Toward Small-Diameter Carbon Nanotubes Synthesized from Captured Carbon Dioxide: Critical Role of Catalyst Coarsening. *ACS Applied Materials and Interfaces* **10**, 19010–19018 (2018).
18. Moyer, K., Zohair, M., Eaves-Rathert, J., Douglas, A. & Pint, C. L. Oxygen evolution activity limits the nucleation and catalytic growth of carbon nanotubes from carbon dioxide electrolysis via molten carbonates. *Carbon* **165**, 90–99 (2020).
19. Suarez, S., Lasserre, F. & Mücklich, F. Mechanical properties of MWNT/Ni bulk composites: Influence of the microstructural refinement on the hardness. *Mater. Sci. Eng. A* **587**, 381–386 (2013).
20. Bakshi, S. R., Lahiri, D. & Agarwal, A. Carbon nanotube reinforced metal matrix

composites - a review. *Int. Mater. Rev.* **55**, 41–64 (2010).

21. Kim, K. T., Cha, S., Hong, S. H. & Hong, S. H. Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A* **430**, 27–33 (2006).
22. Muhulet, A. *et al.* Fundamentals and scopes of doped carbon nanotubes towards energy and biosensing applications. *Mater. Today Energy* **9**, 154–186 (2018).
23. So, K. P. *et al.* Ton-scale metal?carbon nanotube composite: The mechanism of strengthening while retaining tensile ductility. *Extrem. Mech. Lett.* **8**, 245–250 (2016).
24. Patel, R. B. *et al.* Formation of stainless steel-carbon nanotube composites using a scalable chemical vapor infiltration process. *J. Mater. Sci.* **48**, 1387–1395 (2013).
25. Syed, R., Jiang, W., Wang, C. & Iqbal Sabir, M. Fatigue life of stainless steel 304 enhancement by addition of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). *J. Mech. Sci. Technol.* **29**, 291–296 (2015).
26. Loayza, C. R. *et al.* Incorporation of AWS 316L wire nanostructured with nickel-carbon nanotube by arc welding. *J. Compos. Mater.* 002199831773588 (2017). doi:10.1177/0021998317735880
27. Loayza L., C. R. *et al.* A new approach for the reinforcement of SS 304L via arc welding: Using nanostructured flux cored electrode. *Diam. Relat. Mater.* **92**, 138–145 (2019).
28. Borges, D. J. A. *et al.* Stainless steel weld metal enhanced with carbon nanotubes. *Sci. Rep.* **10**, 1–13 (2020).
29. Koivula, T. On cavitation in fluid power. *Proc. 1st FPNI-PhD Symp. Hambg.* 371–382 (2000).
30. Woodford, D. A. Cavitation-erosion-Induced phase transformations in alloys. *Metall. Trans.* **3**, 1137–1145 (1972).
31. Kumar, P. & Saini, R. P. Study of cavitation in hydro turbines-A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **14**, 374–383 (2010).
32. Takakura, A. *et al.* Strength of carbon nanotubes depends on their chemical structures. *Nat. Commun.* **10**, 1–7 (2019).
33. Zhao, X., Ando, Y., Qin, L., Kataura, H. & Maniwa, Y. Multiple splitting of G-band modes from individual multiwalled carbon nanotubes Multiple splitting of G-band modes from individual multiwalled carbon nanotubes. **2550**, 1–4 (2002).
34. González, V. J. *et al.* H₂O₂/UV layer-by-layer oxidation of multiwall carbon nanotubes: The “onion effect” and the control of the degree of surface crystallinity and diameter. *Carbon N. Y.* **139**, 1027–1034 (2018).
35. Peng, Y. & Liu, H. Effects of Oxidation by Hydrogen Peroxide on the Structures of Multiwalled Carbon Nanotubes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 6483–6488 (2006).
36. Miyata, Y., Maniwa, Y. & Kataura, H. Selective oxidation of semiconducting

- single-wall carbon nanotubes by hydrogen peroxide. *J. Phys. Chem. B* **110**, 25–29 (2006).
37. Gao, S., Villacorta Hernandez, B., Ge, L., Rufford, T. & Zhu, Z. Effect of hydrogen peroxide oxidation of carbon nanotube additives on the microstructure of pitch-derived activated carbon foam. *Carbon* **2016** (2016).
 38. Gao, S., Villacorta, B. S., Ge, L., Rufford, T. E. & Zhu, Z. Effect of sonication and hydrogen peroxide oxidation of carbon nanotube modifiers on the microstructure of pitch-derived activated carbon foam discs. *Carbon N. Y.* **124**, 142–151 (2017).
 39. Adjei, I., Liu, F., Xie, K. & Xia, W. Oxidation and stability of multi-walled carbon nanotubes in hydrogen peroxide solution. *Mater. Chem. Phys.* **214**, 472–481 (2018).
 40. Choi, Y. C., Min, K. I. & Jeong, M. S. Novel method of evaluating the purity of multiwall carbon nanotubes using raman spectroscopy. *J. Nanomater.* **2013**, (2013).
 41. Shelimov, K. B., Esenaliev, R. O., Rinzler, A. G., Huffman, C. B. & Smalley, R. E. Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration. *Chem. Phys. Lett.* **282**, 429–434 (1998).
 42. Cabello, C., Rincón, S., Bartolo, P., Ruiz-Espinoza, J. & Zepeda, A. Incorporation of organic groups on the surface of multi-walled carbon nanotubes using an ultrasonic tip. *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures* **26**, 502–509 (2018).
 43. Behler, K., Osswald, S., Ye, H., Dimovski, S. & Gogotsi, Y. Effect of thermal treatment on the structure of multi-walled carbon nanotubes. *J. Nanoparticle Res.* **8**, 615–625 (2006).
 44. Dos Reis, M. A. L. *et al.* Raman spectroscopy fingerprint of stainless steel-MWCNTs nanocomposite processed by ball-milling. *AIP Adv.* **8**, (2018).
 45. Vaisman, L., Wagner, H. D. & Marom, G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Adv. Colloid Interface Sci.* **128–130**, 37–46 (2006).
 46. Ma, P. C., Siddiqui, N. ., Marom, G. & Kim, J. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **41**, 1345–1367 (2010).
 47. Elmer, J. W., Allen, S. M. & Eagar, T. W. Microstructural development during solidification of stainless steel alloys. *Metall. Trans. A* **20**, 2117–2131 (1989).
 48. Kou, S. *Welding Metallurgy*. (WILEY INTERSCIENCE, 2002).
 49. Inoue, H. & Koseki, T. Solidification mechanism of austenitic stainless steels solidified with primary ferrite. *Acta Materialia* **124**, 430–436 (2017).
 50. Kou, S. *Welding Metallurgy [Hardcover]*. (2002).
 51. Brumm, S. & Bürkner, G. Gas Metal arc Pulse Welding with Alternating Current for Lightweight Materials. *Mater. Today Proc.* **2**, S179–S187 (2015).
 52. Wang, Z., Palmer, T. A. & Beese, A. M. Effect of processing parameters on

- microstructure and tensile properties of austenitic stainless steel 304L made by directed energy deposition additive manufacturing. *Acta Mater.* **110**, 226–235 (2016).
53. Kim, S. H., Moon, H. K., Kang, T. & Lee, C. S. Dissolution kinetics of delta ferrite in AISI 304 stainless steel produced by strip casting process. *Materials Science and Engineering A* **356**, 390–398 (2003).
 54. Yudasaka, M., Ichihashi, T., Kasuya, D., Kataura, H. & Iijima, S. Structure changes of single-wall carbon nanotubes and single-wall carbon nanohorns caused by heat treatment. *Carbon N. Y.* **41**, 1273–1280 (2003).
 55. Liew, K. M., Wong, C. H., He, X. Q. & Tan, M. J. Thermal stability of single and multi-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **71**, 1–6 (2005).
 56. Jafarlou, H., Hassannezhad, K., Asgharzadeh, H. & Marami, G. R. Enhancement of mechanical properties of low carbon steel joints via graphene addition. *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)* **34**, 455–467 (2018).
 57. Simões, S., Viana, F., Reis, M. A. L. & Vieira, M. F. Improved dispersion of carbon nanotubes in aluminum nanocomposites. *Compos. Struct.* **108**, 992–1000 (2014).
 58. Simões, S., Viana, F., Reis, M. A. L. & Vieira, M. F. Microstructural Characterization of Aluminum-Carbon Nanotube Nanocomposites Produced Using Different Dispersion Methods. *Microsc. Microanal.* 1–8 (2016). doi:10.1017/S143192761600057X
 59. Huang, Y. M., Wu, Y. M. & Pan, C. X. EBSD study of solidification characteristics of austenitic stainless steel weld pool. *Mater. Sci. Technol.* **26**, 750–753 (2010).
 60. Kestens, L. A. I. & Pirgazi, H. Texture formation in metal alloys with cubic crystal structures. *Materials Science and Technology (United Kingdom)* **32**, 1303–1315 (2016).
 61. Khodabakhshi, F. *et al.* Effects of laser additive manufacturing on microstructure and crystallographic texture of austenitic and martensitic stainless steels. *Addit. Manuf.* **31**, (2020).
 62. Deng, F., Zheng, Q.-S., Wang, L.-F. & Nan, C.-W. Effects of anisotropy, aspect ratio, and nonstraightness of carbon nanotubes on thermal conductivity of carbon nanotube composites. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 021914 (2007).
 63. Eghlimi, A., Shamanian, M., Eskandarian, M., Zabolian, A. & Szpunar, J. A. Characterization of microstructure and texture across dissimilar super duplex / austenitic stainless steel weldment joint by austenitic filler metal. *Mater. Charact.* **106**, 208–217 (2015).
 64. Aletdinov, A. *et al.* EBSD investigation of microstructure evolution during cryogenic rolling of type 321 metastable austenitic steel. *Mater. Sci. Eng. A* **745**, 460–473 (2019).
 65. dos Reis, M. A. L. *et al.* Effects of CNTs addition on the microstructure and

- microhardness of stainless steel alloy/carbon-manganese non-alloyed steel welding. *J. Compos. Mater.* (2021). doi:10.1177/00219983211007201
66. Nezakat, M., Akhiani, H., Hoseini, M. & Szpunar, J. Effect of thermo-mechanical processing on texture evolution in austenitic stainless steel 316L. *Mater. Charact.* **98**, 10–17 (2014).
 67. Wang, Y. & Li, L. Microstructure Evolution of Fine Grained Heat Affected Zone in Type IV Failure of P91 Welds. *Weld. J.* (2016).
 68. Will, C. R., Capra, A. R., Pukaszewicz, A. G. M., da Chandelier, J. G. & Paredes, R. S. C. Comparative study of three austenitic alloy with cobalt resistant to cavitation deposited by plasma welding. *Weld. Int.* **26**, 96–103 (2012).
 69. Oliveira, D. B., Franco, A. R. & Bozzi, A. C. Influence of low temperature plasma carbonitriding on cavitation erosion resistance of the Stellite 250 alloy – A preliminary evaluation. *Wear* 203653 (2021). doi:10.1016/j.wear.2021.203653
 70. Loayza, C. R. L. *et al.* Incorporation of AWS 316L wire nanostructured with nickel-carbon nanotube by arc welding. *J. Compos. Mater.* 1–8 (2017). doi:10.1177/0021998317735880
 71. Bregliozzi, G., Di Schino, A., Ahmed, S. I. U., Kenny, J. M. & Haefke, H. Cavitation wear behaviour of austenitic stainless steels with different grain sizes. *Wear* **258**, 503–510 (2005).
 72. Yong, X., Xiao, N., Shen, H. & Song, Y. Responses of the corroded surface layer of austenitic stainless steel to different corrosive conditions under cavitation. *Mater. Sci. Eng. A* **671**, 118–126 (2016).
 73. Kishor, B., Chaudhari, G. P. & Nath, S. K. Cavitation erosion of thermomechanically processed 13/4 martensitic stainless steel. *Wear* **319**, 150–159 (2014).
 74. Escobar, J. D., Velásquez, E., Santos, T. F. A., Ramirez, A. J. & López, D. Improvement of cavitation erosion resistance of a duplex stainless steel through friction stir processing (FSP). *Wear* **297**, 998–1005 (2013).
 75. George, R., Kashyap, K. T., Rahul, R. & Yamdagni, S. Strengthening in carbon nanotube/aluminium (CNT/Al) composites. *Scr. Mater.* **53**, 1159–1163 (2005).
 76. Chen, B. *et al.* Length effect of carbon nanotubes on the strengthening mechanisms in metal matrix composites. *Acta Mater.* **140**, 317–325 (2017).
 77. Dular, M., Požar, T., Zevnik, J. & Petkovšek, R. High speed observation of damage created by a collapse of a single cavitation bubble. *Wear* **418–419**, 13–23 (2019).
 78. Santa, J. F., Blanco, J. A., Giraldo, J. E. & Toro, A. Cavitation erosion of martensitic and austenitic stainless steel welded coatings. *Wear* **271**, 1445–1453 (2011).

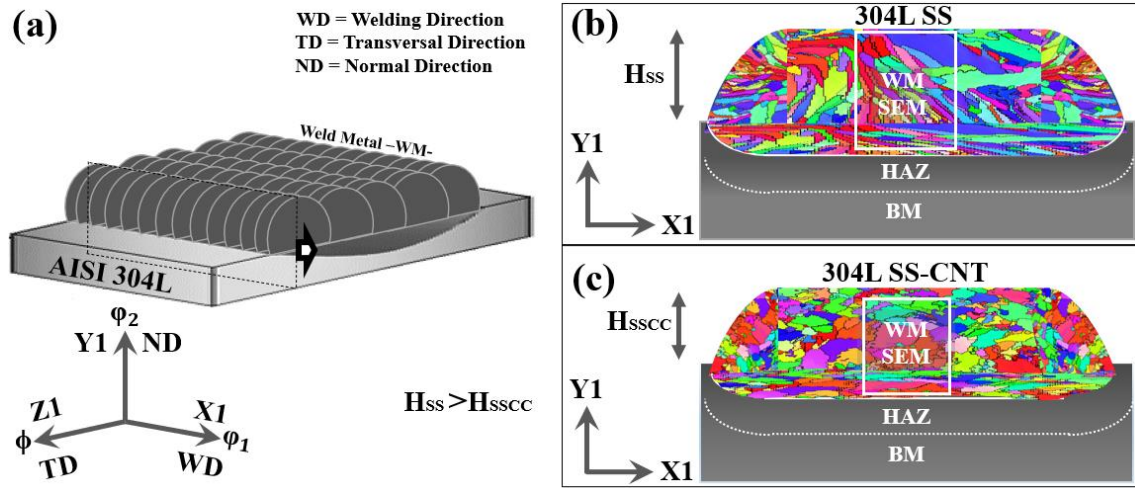


Figure 1 Schematic welding process and system reference for both materials (a). It explained the EBSD analyses zone for the claddings of 304L SS (b) and 304L SS-CNT (c). The 304L SS had a height (H_{ss}) higher than the 304L-CNT (H_{sscc}).

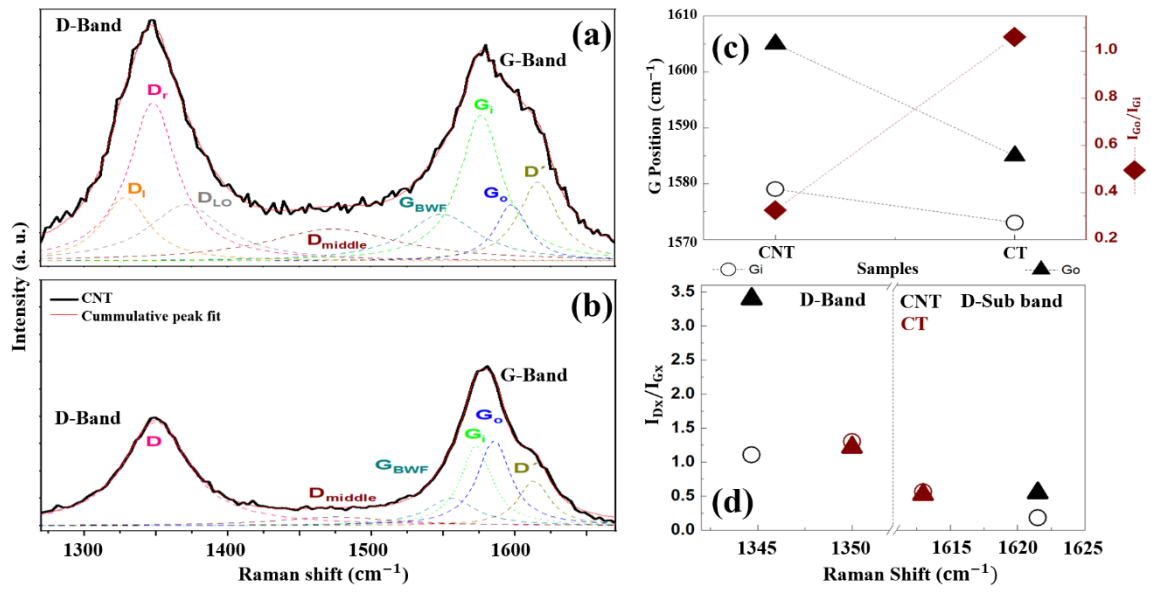


Figure 2 a) Raman spectra of the CNT as received, b) nanostructured flux 304LSS-CNT with CT for 25 min. c) Illustrates the G position and $I_{G_{outer}}/I_{G_{inner}}$ ratio, and d) the I_{Dx}/I_{Gx} ratios for the D-band and D'-sub band.

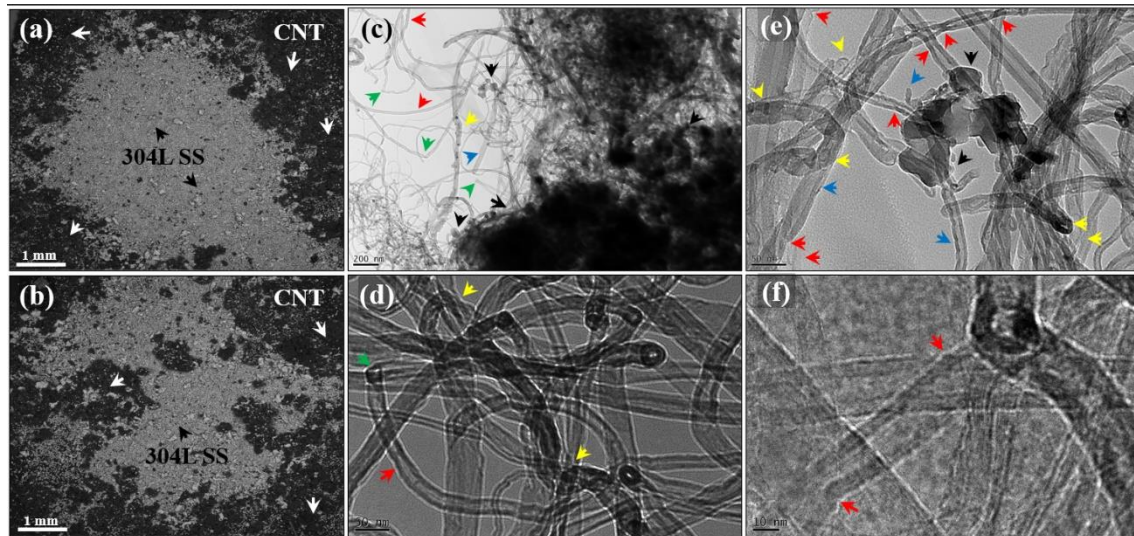


Figure 3 SEM micrographs for a) 304LSS-CNT as-received, and b) 304LSS-CNT chemical treated. TEM images of (c, e) CNT as received, and (d, f) CNT with Chemical Treatment. It allows the clear identification of several deformations such as exfoliation (white arrow), compression (red arrow), buckling (yellow), amorphous carbon (black), and tangling (green).

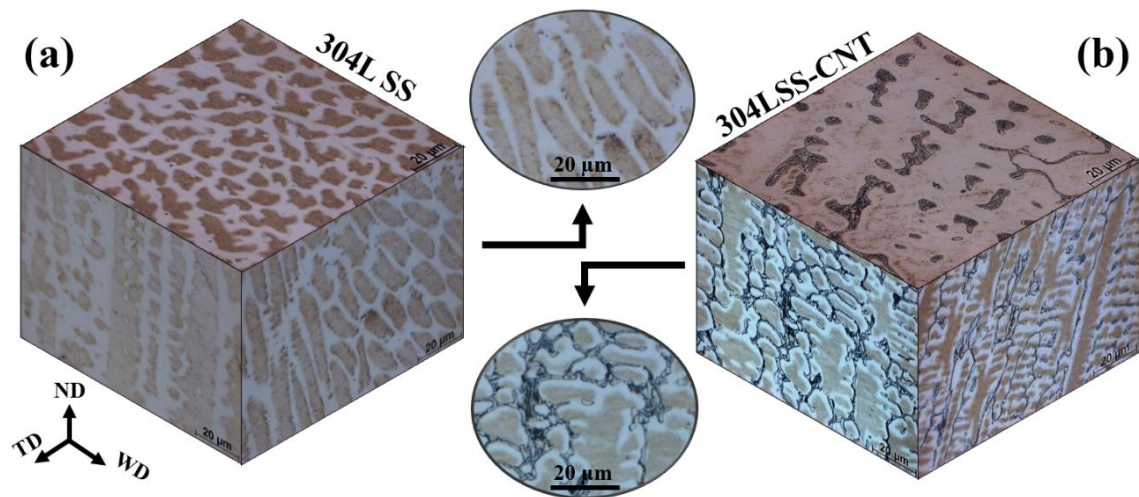


Figure 4 3D assembly of images indicating the longitudinal, transverse, and superior cross-section of the weld metal region for a) austenitic stainless steel 304L and b) SSCC 304LSS-CNT.

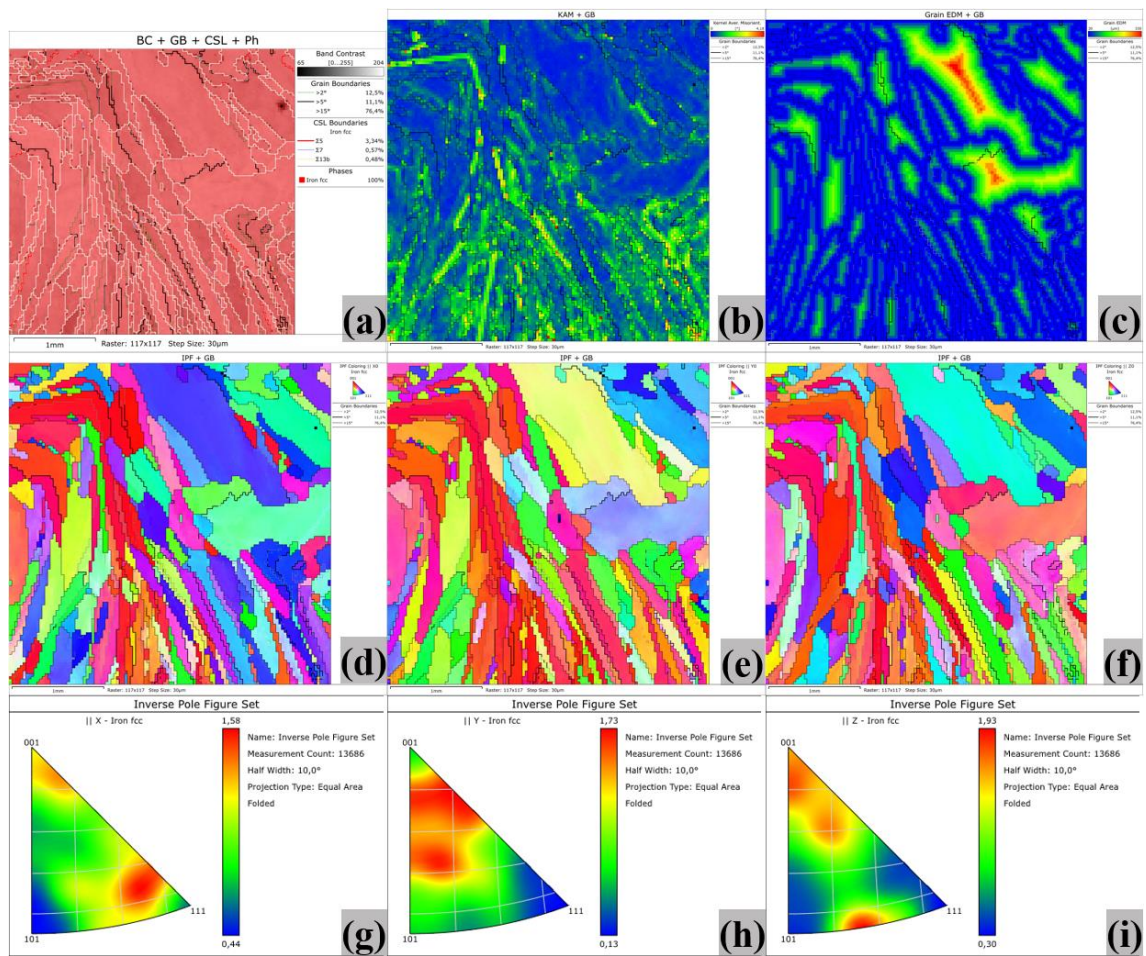


Figure 5 304LSS with a magnification of 50x, showing the phases present along with the contrast of grains, phases, CSL ($\Sigma 5$ -red-, $\Sigma 7$ -blue-, $\Sigma 13b$ -orange-) and measurement of the percentages of low (green), medium (black) and high angles (white) (a), KAM (b), grain EDM (c), inverse pole figures (IPF) with their respective inverse pole figures sets for X (d, g), Y (e, h), and Z (f, i).

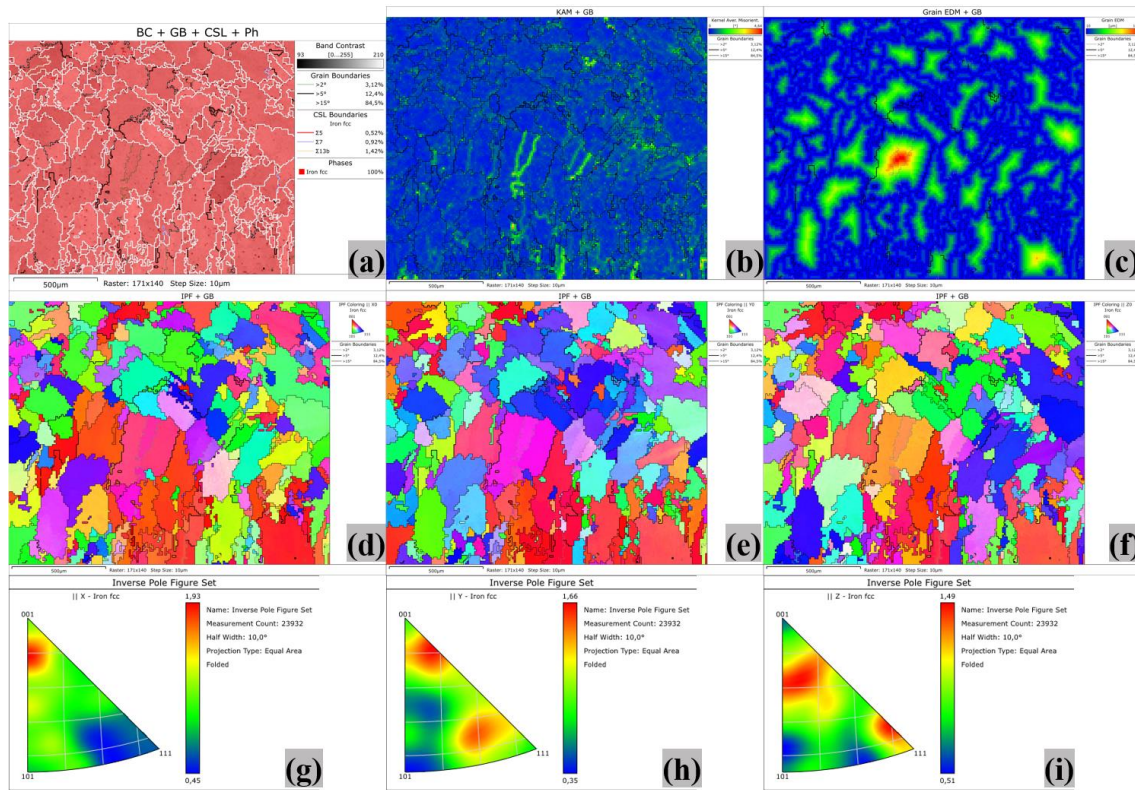


Figure 6 SS304LSS-CNT with a magnification of 50x, showing the phases present along with the contrast of grains, phases, CSL ($\Sigma 5$ -red-, $\Sigma 7$ -blue-, $\Sigma 13b$ -orange-) and measurement of the percentages of low (green), medium (black) and high angles (white) (a), KAM (b), grain EDM (c), inverse pole figures (IPF) with their respective inverse pole figures sets for X (d, g), Y (e, h), and Z (f, i).

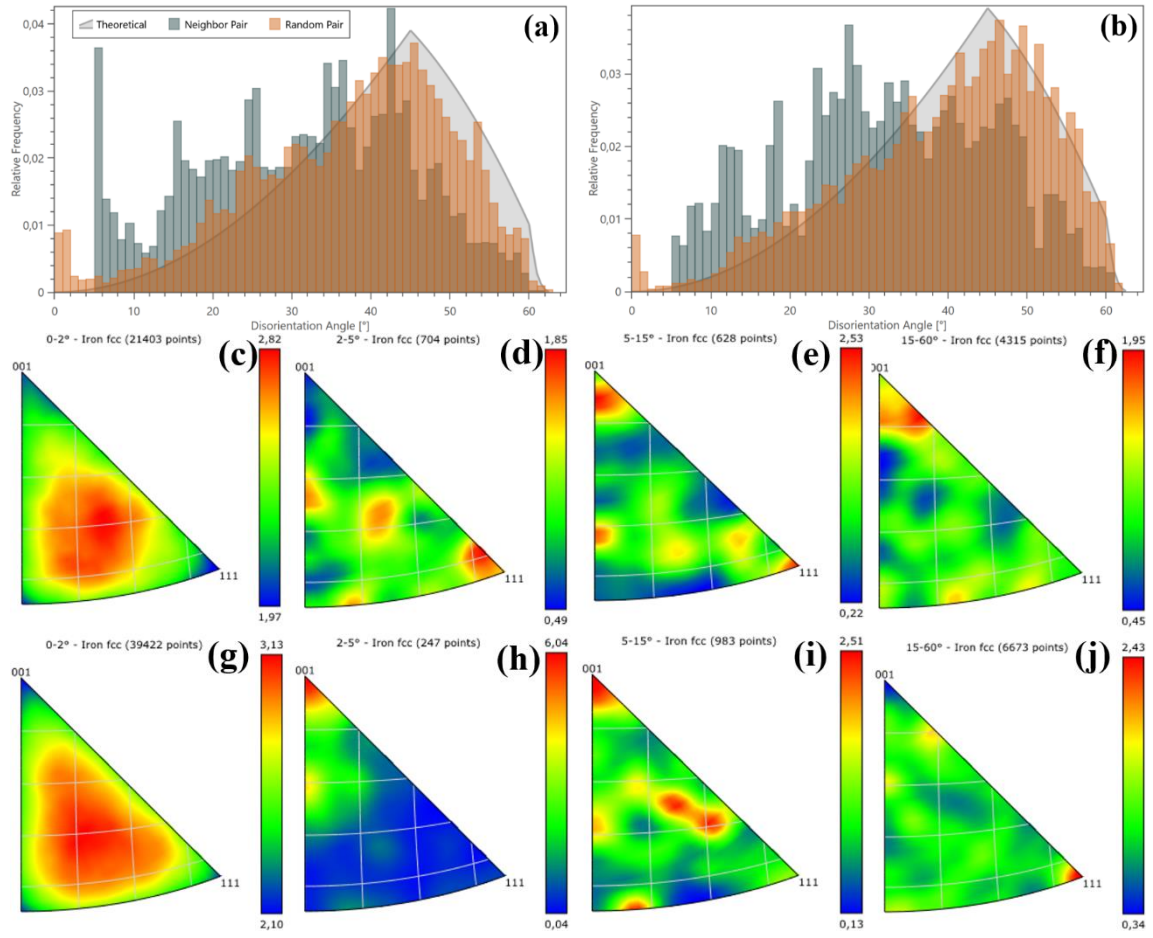


Figure 7 Misorientation angles distribution for 304LSS (a), and SSCC 304LSS-NTC (b). Misorientation axes sets for 304LSS (c, d, e, f) and SSCC 304L-CNT (g, h, i, j), showing ultra-low (0° - 2°), low (2° - 5°), medium (5° - 15°), and high (15° - 50°) misorientations.

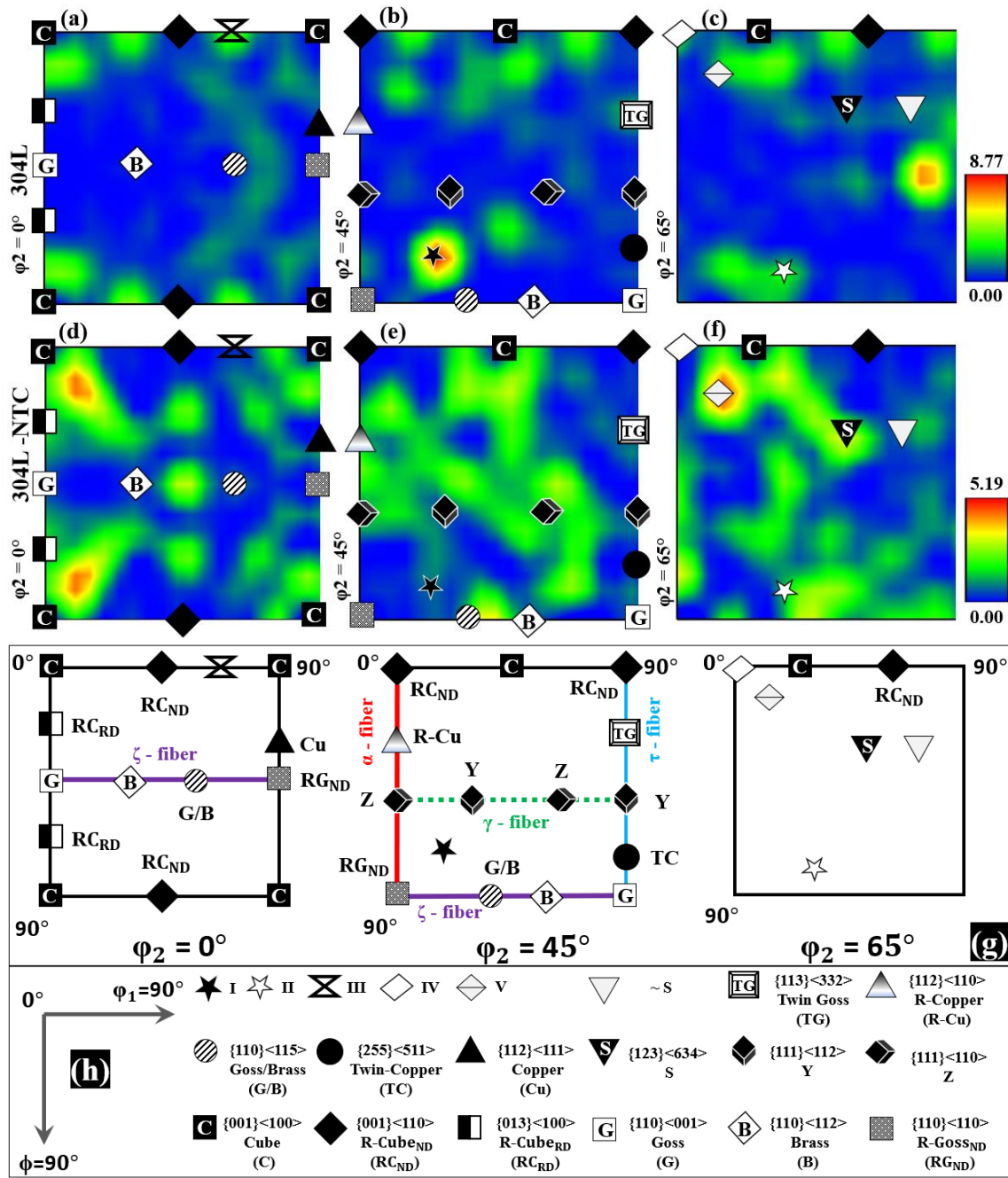


Figure 8 Orientations distribution functions (ODF) for $\phi_2 = 0^\circ$, 45° and 65° for the claddings (a, b, c) 304LSS and (d, e, f) SS304LSS-CNT. (g) Main orientations for $\phi_2 = 0^\circ$, 45° , and 65° in austenitic stainless steels, positions, and fibers observed in ODF. (h) Symbols, nomenclatures, and acronyms of the main crystallographic directions found in the material.

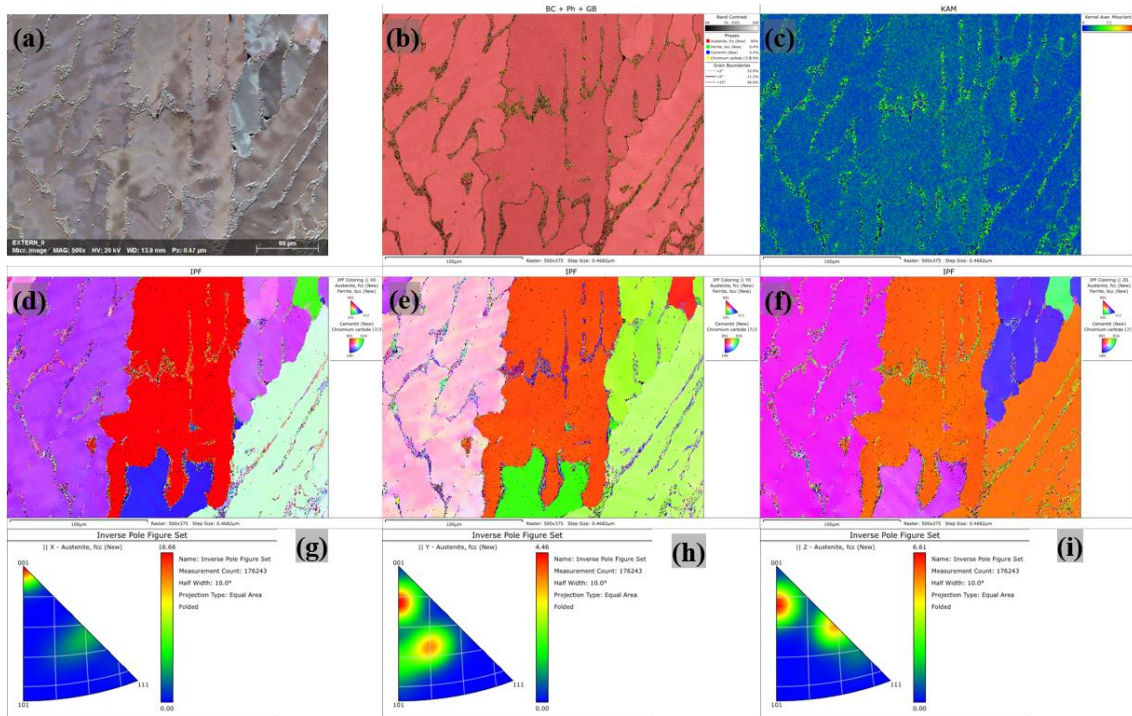


Figure 9 SS304LSS-CNT (a) FSE micrograph, (b) austenite phase and carbides (c) KAM, (d, e, f) IPF and (g, h, i) IPF sets for X, Y, and Z, respectively.

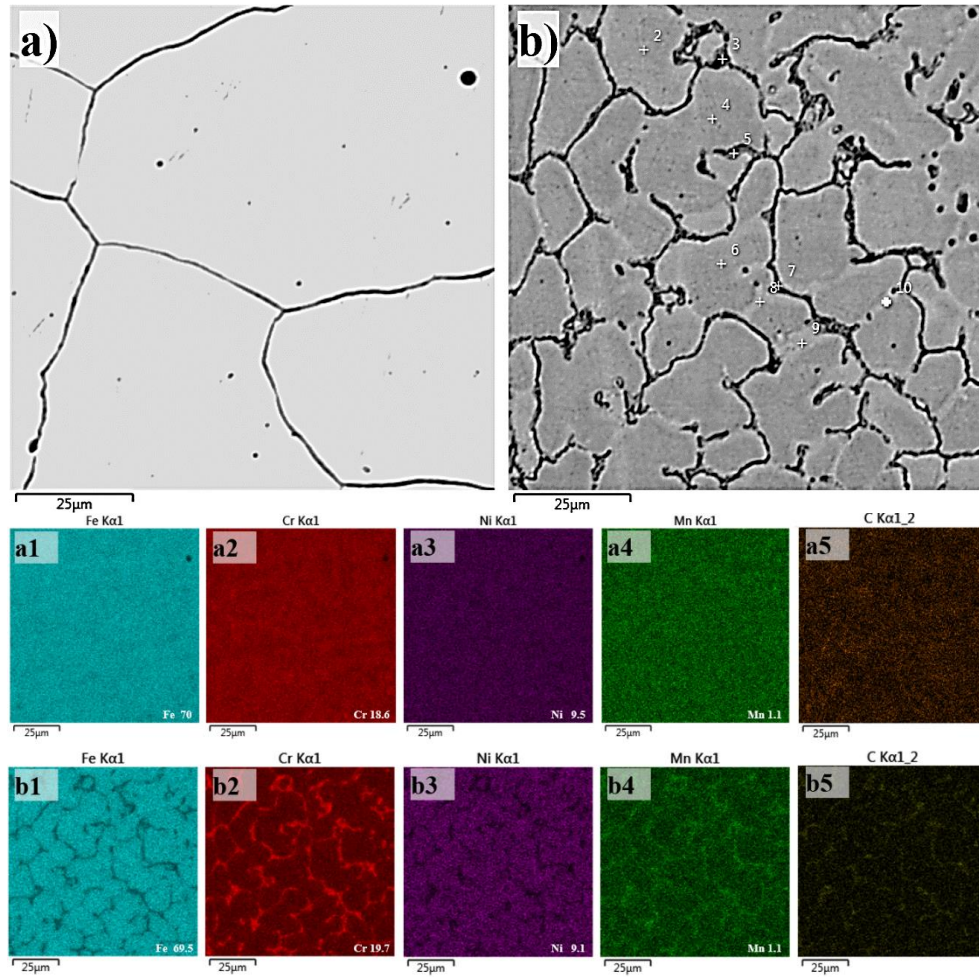


Figure 10 SEM micrographs using the technique of BSE for the cladding (a) 304L SS and (b) SSCC 304LSS-CNT. X-ray fluorescence dispersive energy spectroscopy analyses maps (EDS), showing the main alloy elements like Fe, Cr, Ni, Mn, and C for the 304L SS (a1 until a5), and the composite 304LSS-CNT (b1 until b5).

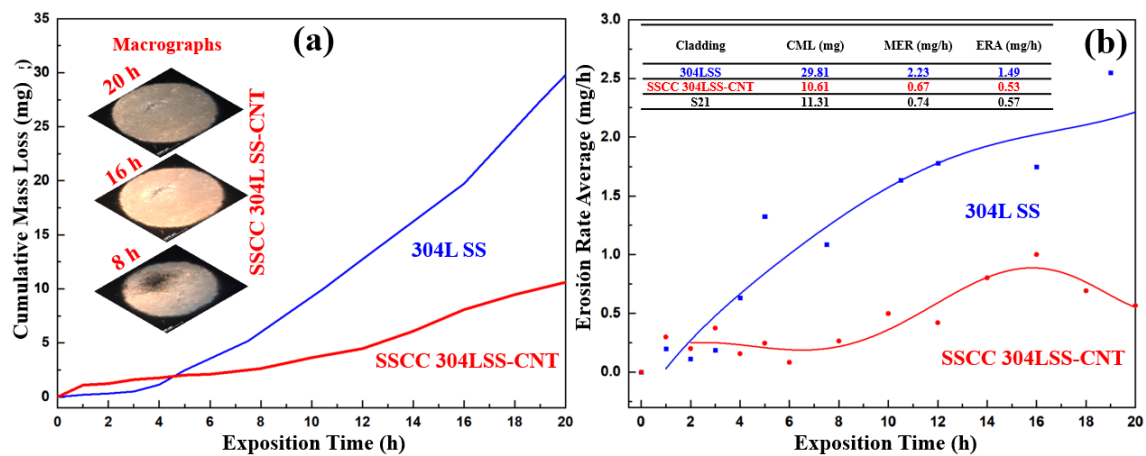


Figure 11 Cumulative mass loss (CML) and erosion rate average (ERA) vs time (a, b) for the 304L SS and the SSCC 304L SS-CNT.

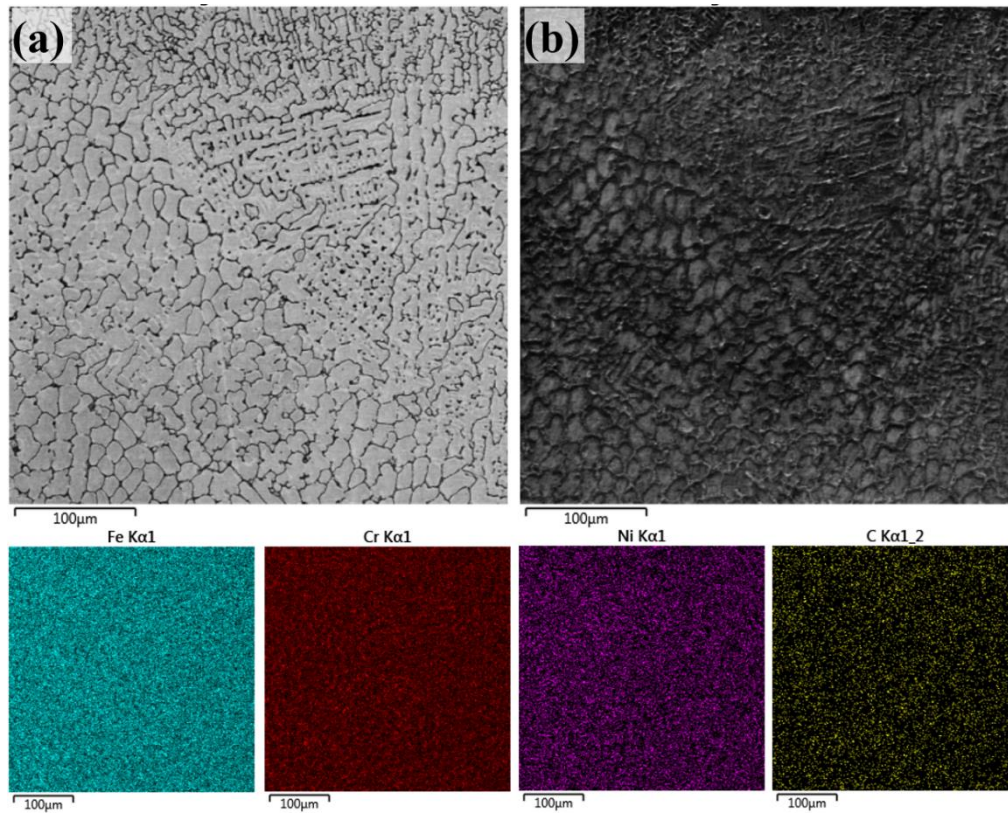


Figure 12 SS304LSS-CNT surface micrograph before the cavitation erosion test with a magnification of 500x, showing (a) BSE micrograph, (b) Secondary Electron (SE) micrograph and the chemical composition maps (down).

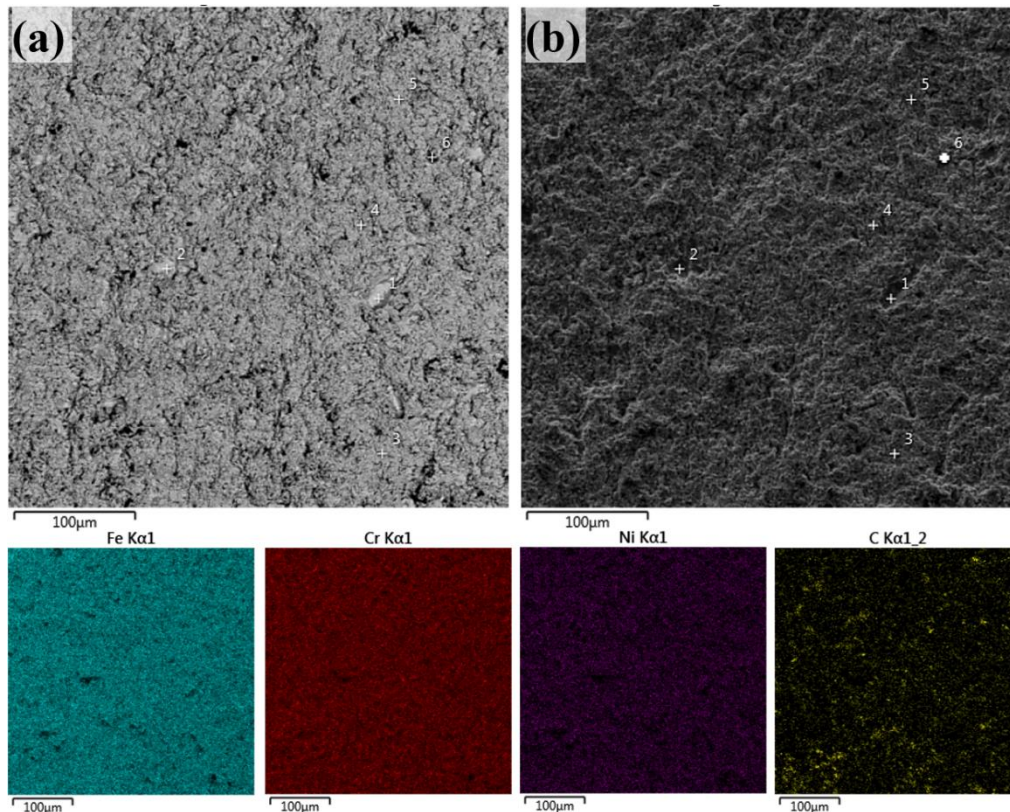


Figure 13 SS304LSS-CNT surface micrograph after 20 hours of cavitation erosion test with a magnification of 500x, showing (a) BSE micrograph, (b) Secondary Electron (SE) micrograph and the chemical composition maps (down).

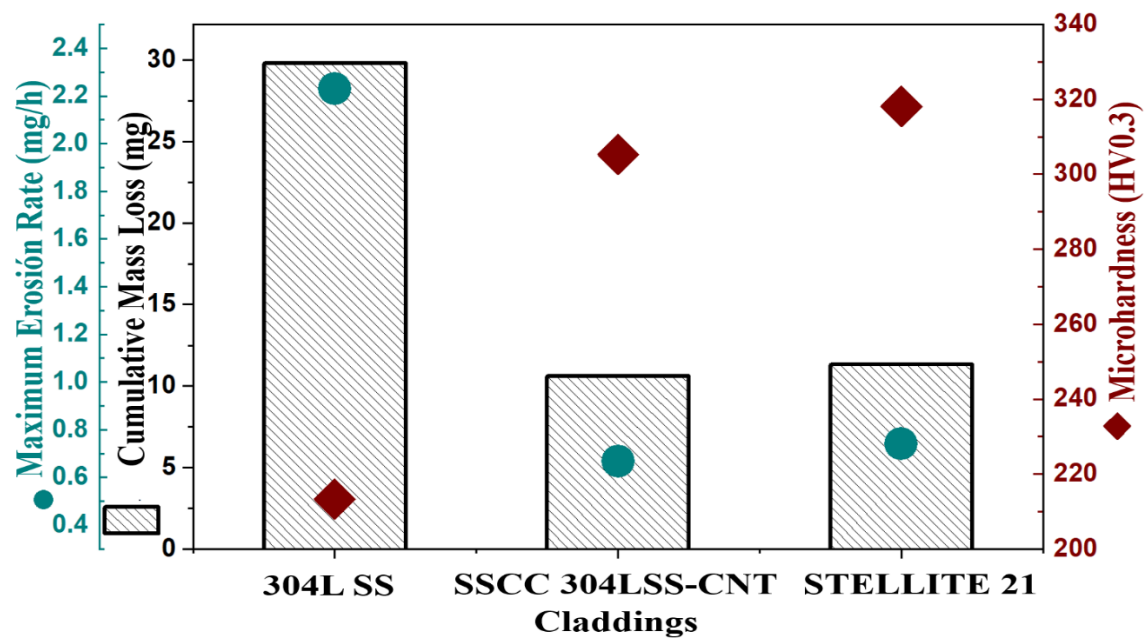


Figure 14: Summary of the maximum erosion rate, cumulative mass loss, and hardness for the analyzed samples, being compared with the commercial alloy Stellite 21.

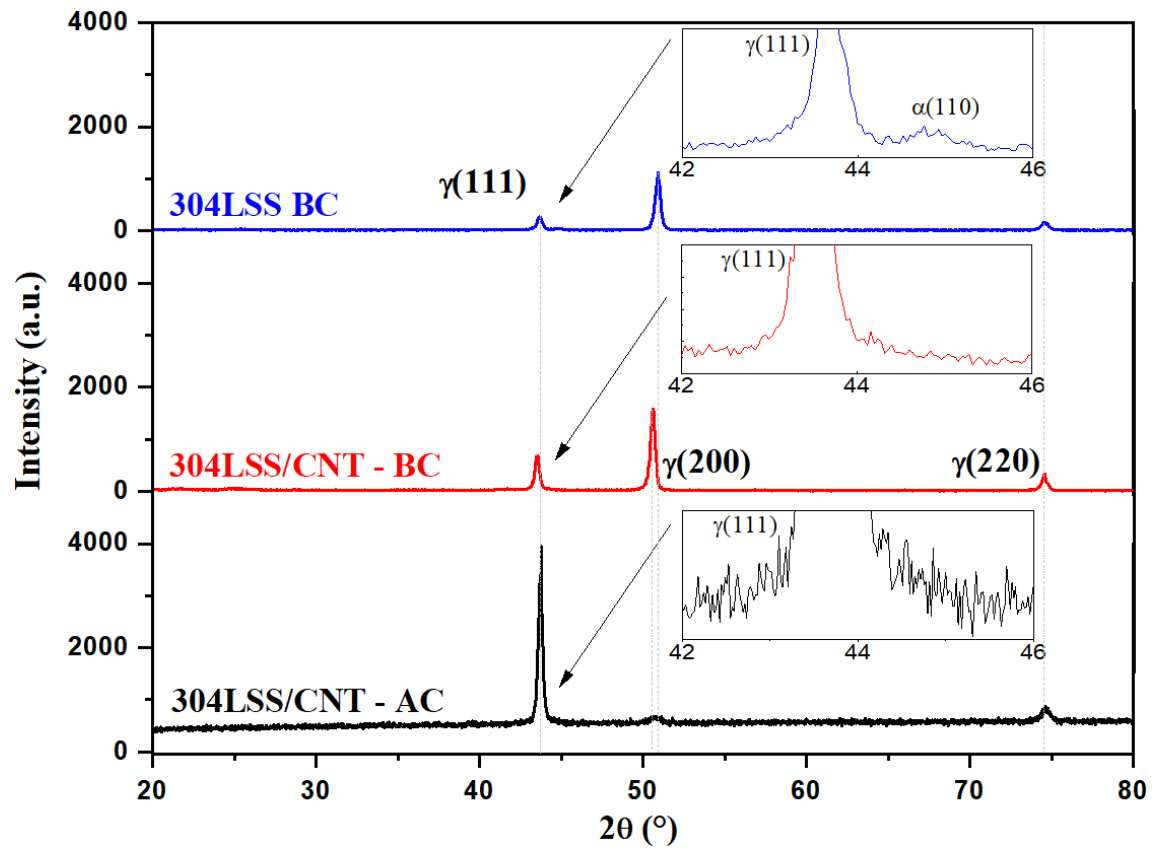


Figure 15 X-ray diffraction patterns for the 304LSS and 304LSS-CNT cladding, and the 304LSS-CNT cladding after 20 hours of cavitation erosion. Before cavitation (BC), After Cavitation (AC).

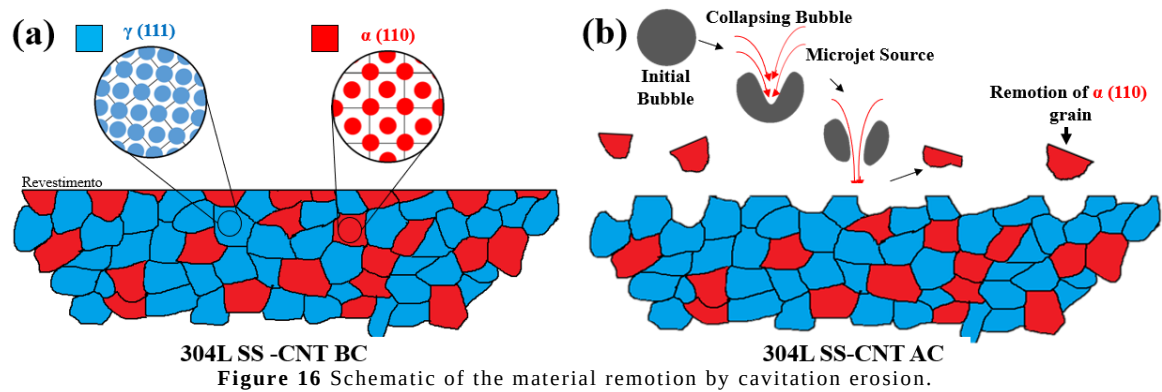


Table 1 Mechanical properties of the metal matrix and MWCNT

Material	YS (MPa)	UTS (MPa)	Strain (%)	Vickers (HV_{0.3})
304LSS	210	564	58	159
MWCNT	128x10 ⁴	100x10 ³	-	-
CNT ³²	105x10 ⁴	66x10 ³	5	-

Table 2: Chemical composition of the metal matrix

Material	Fe	C	Cr	Ni	Mn	Si	Fe+Cr+Ni
304LSS	65.4	0.03	19	10	2.00	0.8	97.2
304L SS-CNT	66.6	1.5	21.8	8.4	1.05	0.7	97.8

Table 3 Ferrite number calculate with various models to the 304LSS

Equations	Ni_{Eq}	Cr_{Eq}	Cr_{Eq}/Ni_{Eq}	FN	Solidification Mode
Schaeffler	11.90	20.13	1.69	6%	FA
DeLong	11.90	20.13	1.69	10%	FA
WCR-1992	11.05	19.00	1.72	9%	FA
Bermejo	11.28	19.00	1.68	6.1%	FA

Table 4 Chemical composition average obtained by X-ray Fluorescence Dispersion Spectroscopy (EDS) for the three regions found in the composite 304LSS-CNT.

Regions		Chemical Composition (wt.%)				
		Fe	Cr	Ni	Mn	Si
Dendrite	1) Central Region	72.9	15.9	9.4	0.9	0.7
	2) Intermediate Region	69.8	18.2	9.9	1.3	0.8
	3) Interdendritic Region	47.8	46.6	4.0	1.2	0.4

Declaration of interests

☒ The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

☐The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests:

Table 2 Chemical composition of the metal matrix

Material	Fe	C	Cr	Ni	Mn	Si	Fe+Cr+Ni
304LSS	65.4	0.03	19	10	2.00	0.8	97.2
304L SS-CNT	66.6	1.5	21.8	8.4	1.05	0.7	97.8

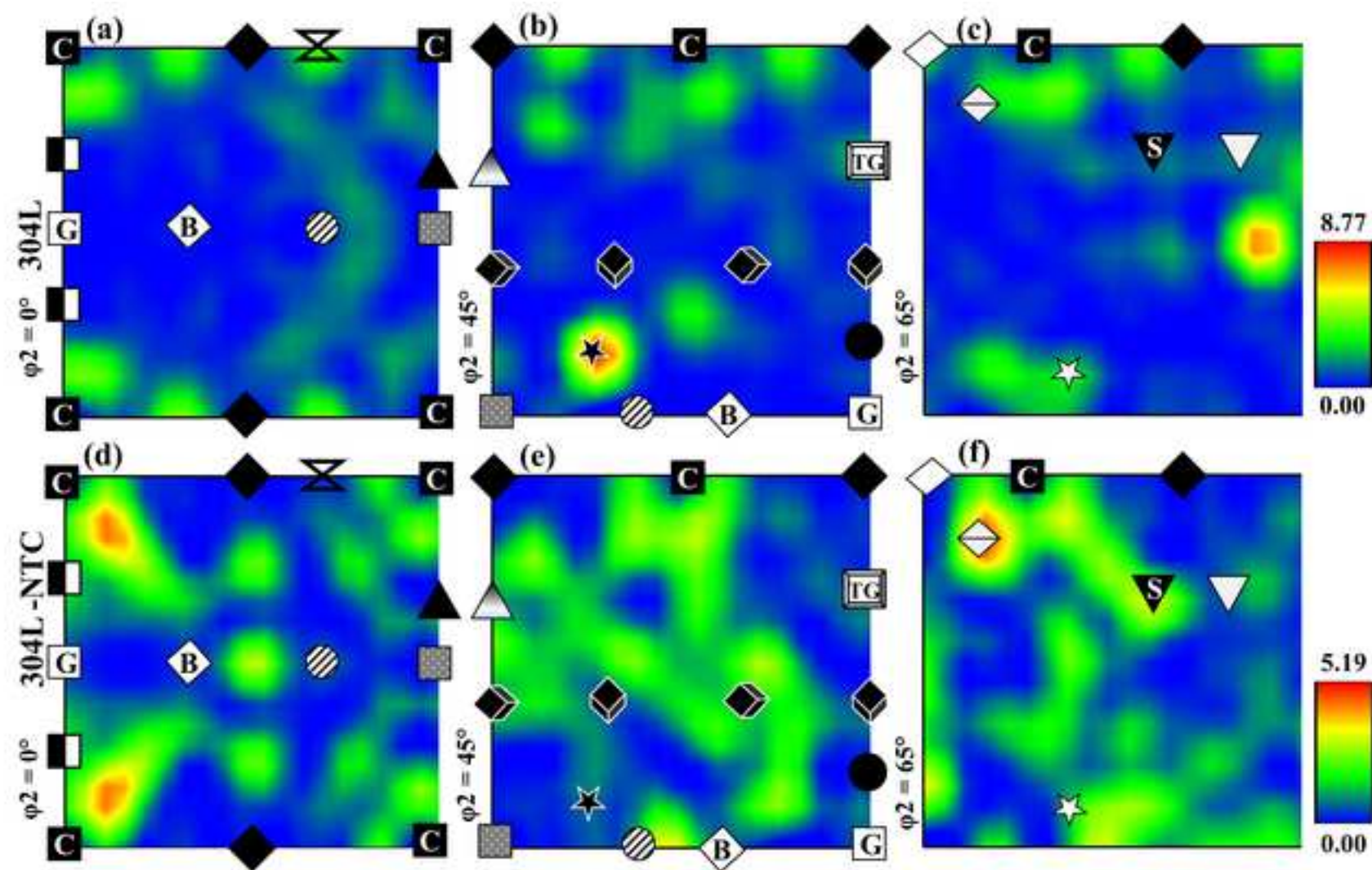
Table 3 Ferrite number calculate with various models to the 304LSS					
Equations	Ni _{Eq}	Cr _{Eq}	Cr _{Eq} /Ni _{Eq}	FN	Solidification Mode
Schaeffler	11.90	20.13	1.69	6%	FA
DeLong	11.90	20.13	1.69	10%	FA
WCR-1992	11.05	19.00	1.72	9%	FA
Bermejo	11.28	19.00	1.68	6.1%	FA

Table 4 Chemical composition average obtained by X-ray Fluorescence Dispersion Spectroscopy (EDS) for the three regions found in the composite 304LSS-CNT.

Regions		Chemical Composition (wt.%)				
		Fe	Cr	Ni	Mn	Si
Dendrite	1) Central Region	72.9	15.9	9.4	0.9	0.7
	2) Intermediate Region	69.8	18.2	9.9	1.3	0.8
	3) Interdendritic Region	47.8	46.6	4.0	1.2	0.4

Table 1 Mechanical properties of the metal matrix and MWCNT				
Material	YS (MPa)	UTS (MPa)	Strain (%)	Vickers (HV _{0.3})
304LSS	210	564	58	159
MWCNT	128x10 ⁴	100x10 ³	-	-
CNT ³²	105x10 ⁴	66x10 ³	5	-

Figure 8.1



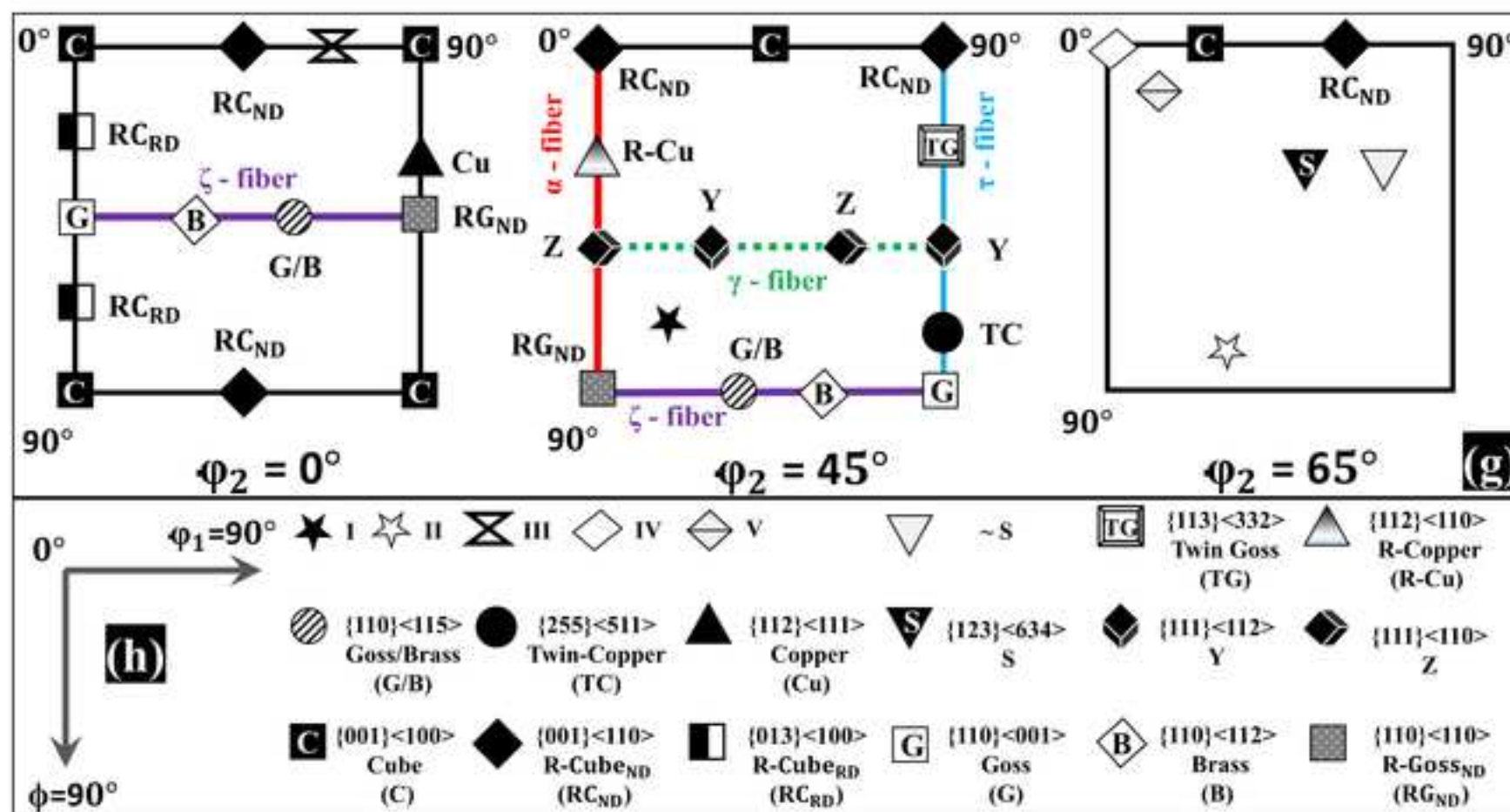
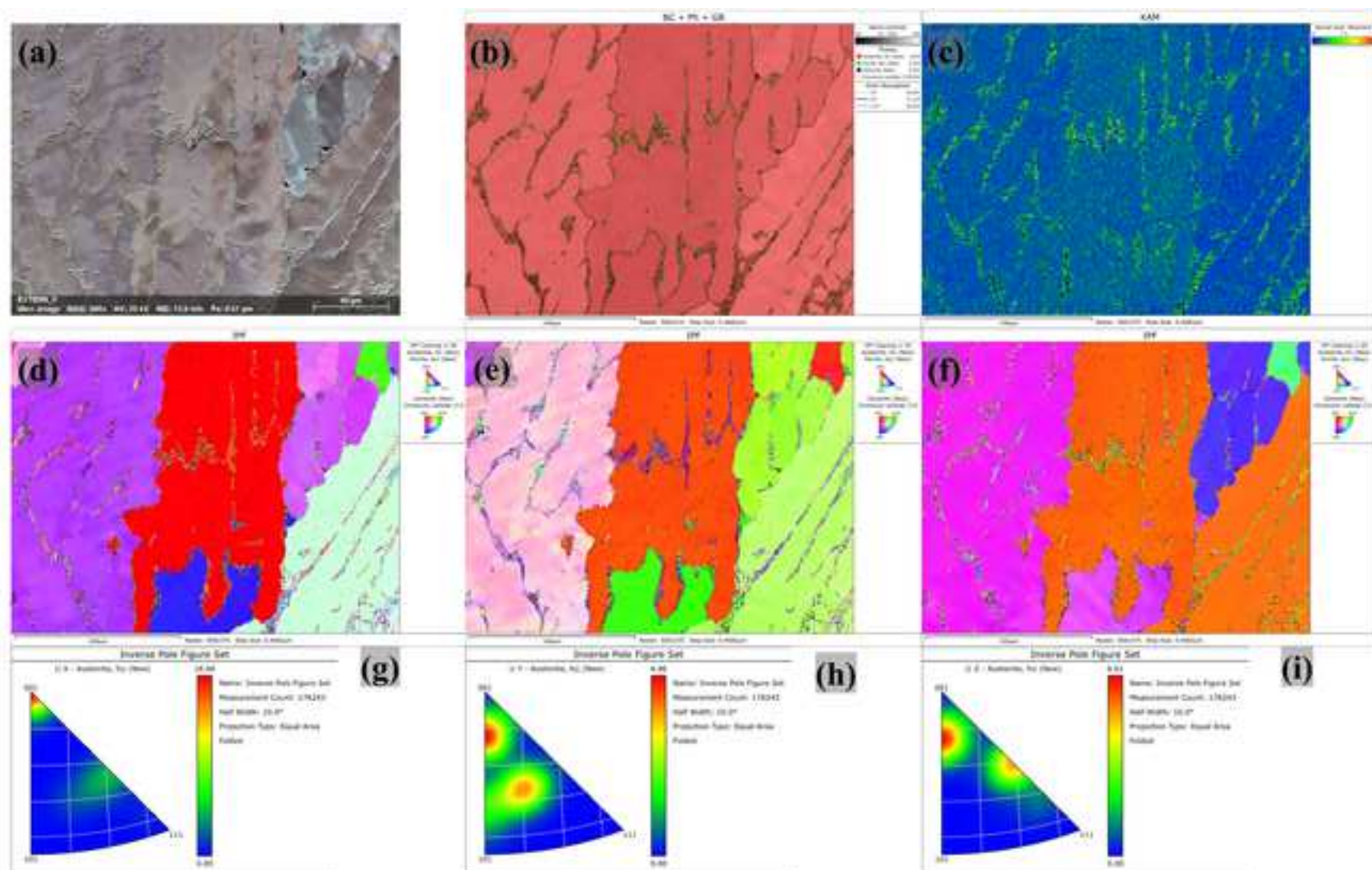


Figure 9

[Click here to access/download;Figure;Figure 9.tif](#)



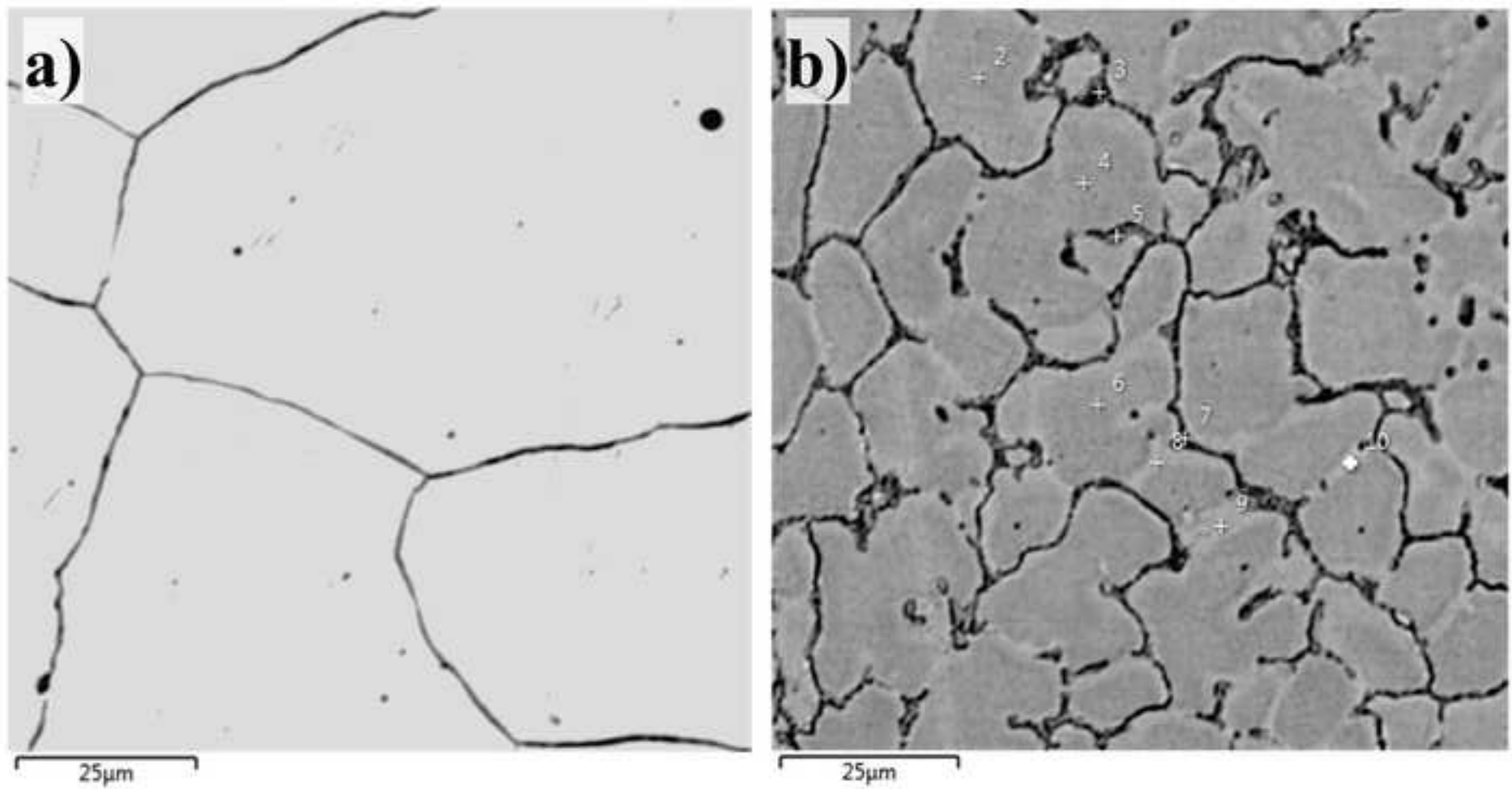
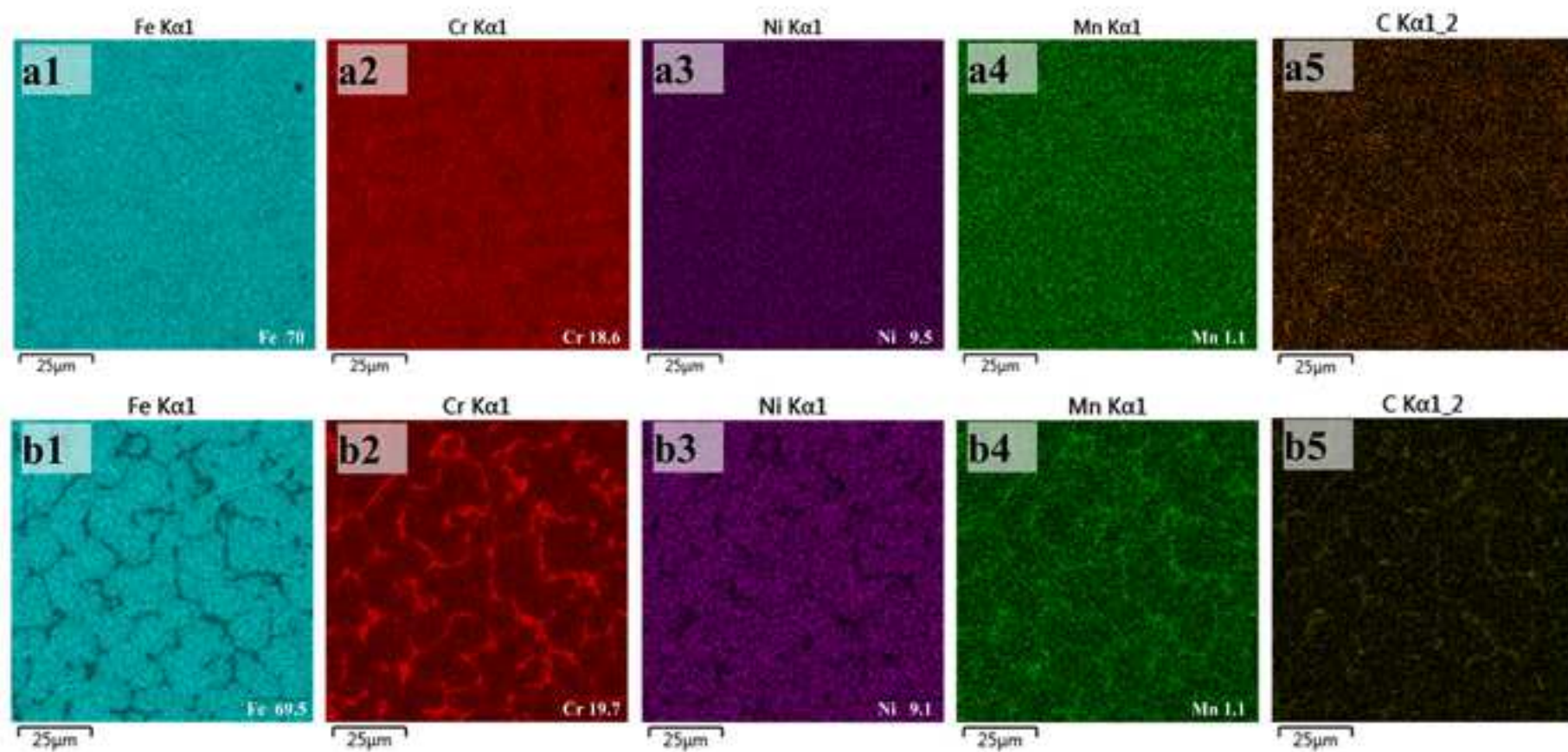
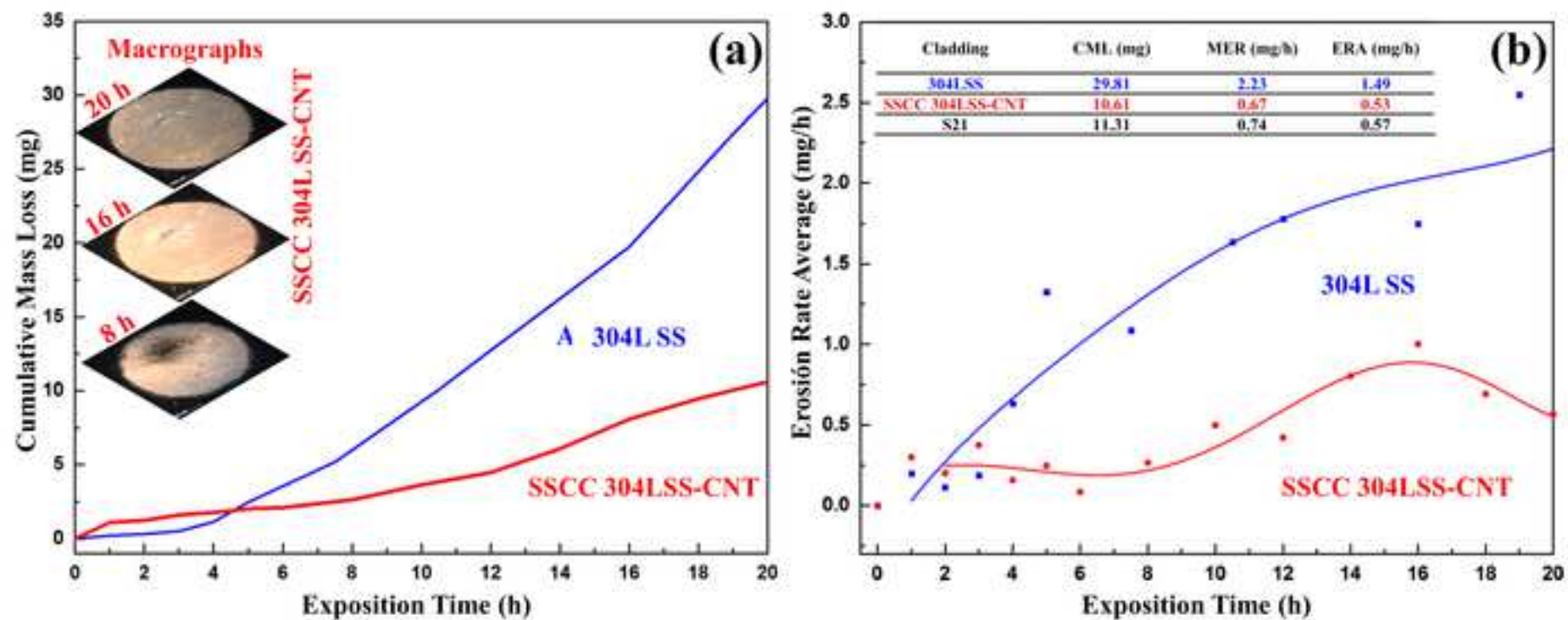
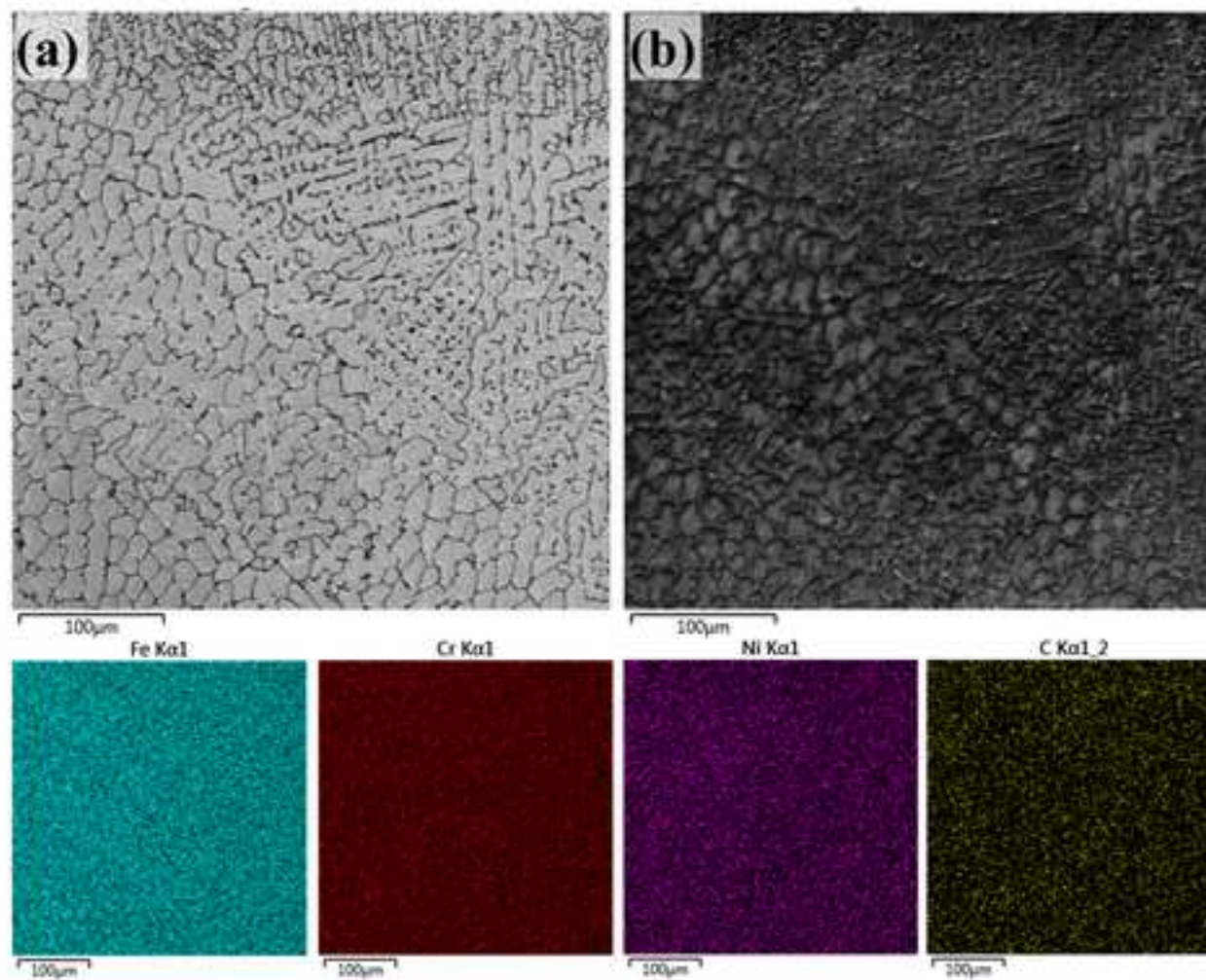


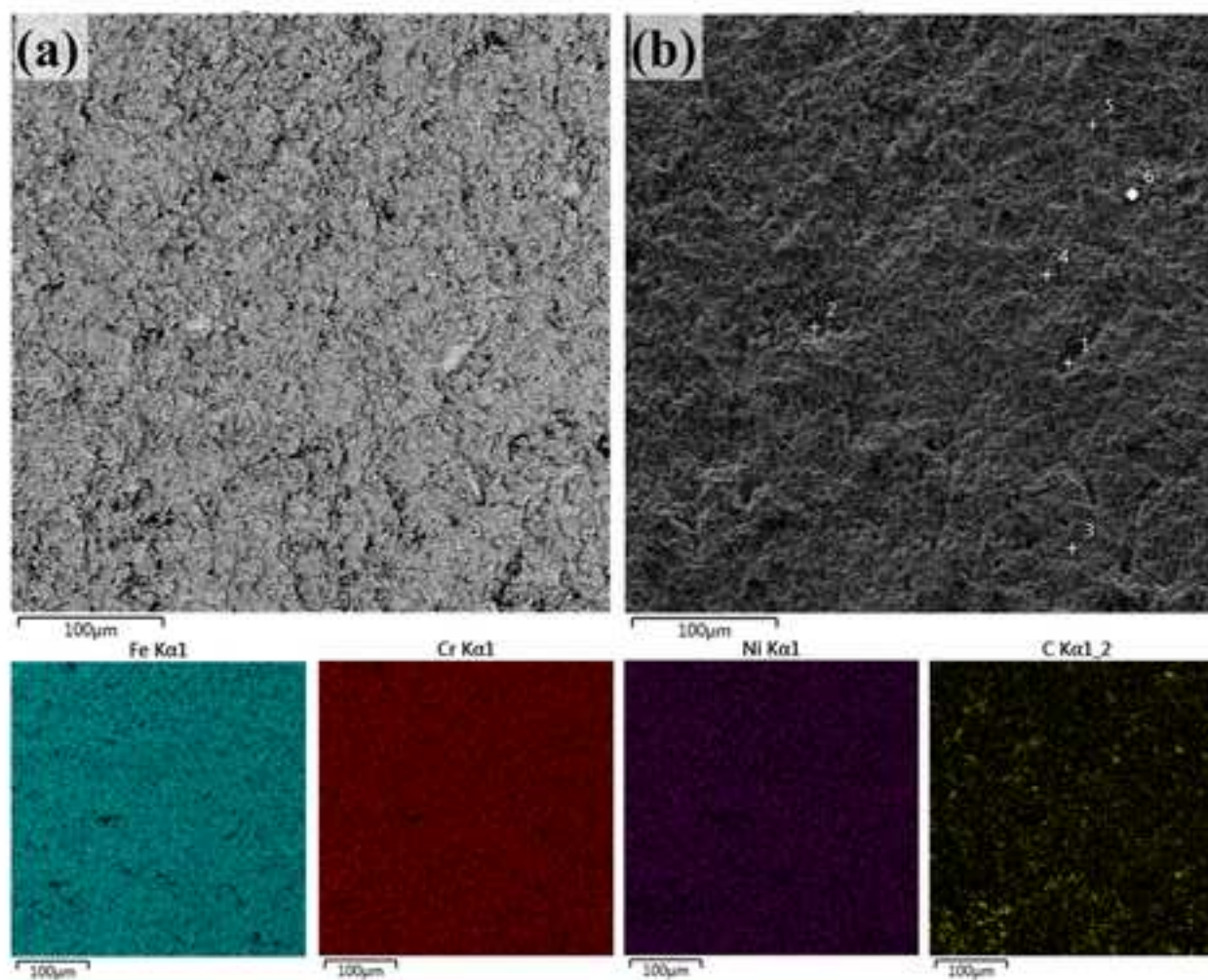
Figure 10.2

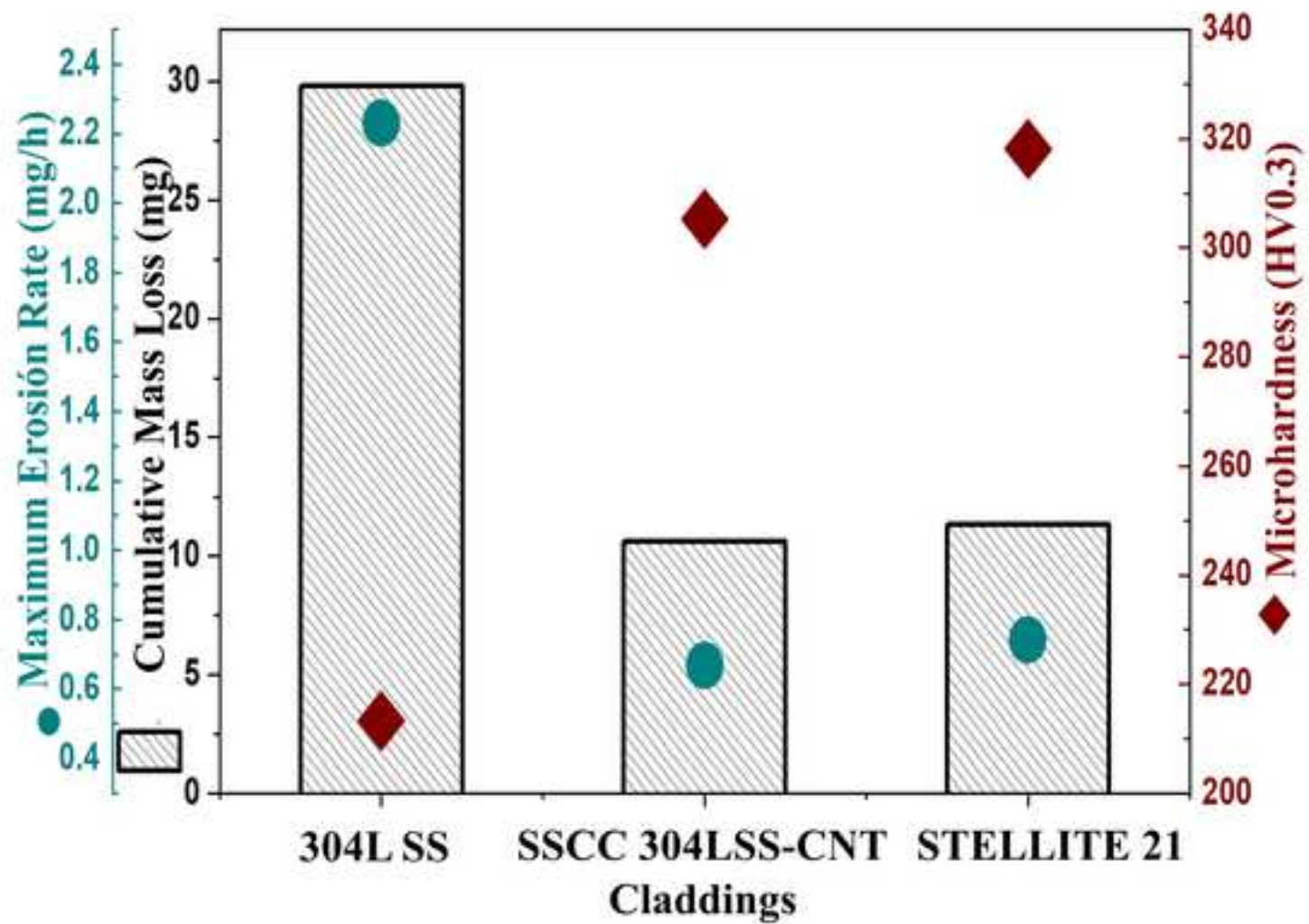
[Click here to access/download;Figure;Figure 10.2.tif](#)

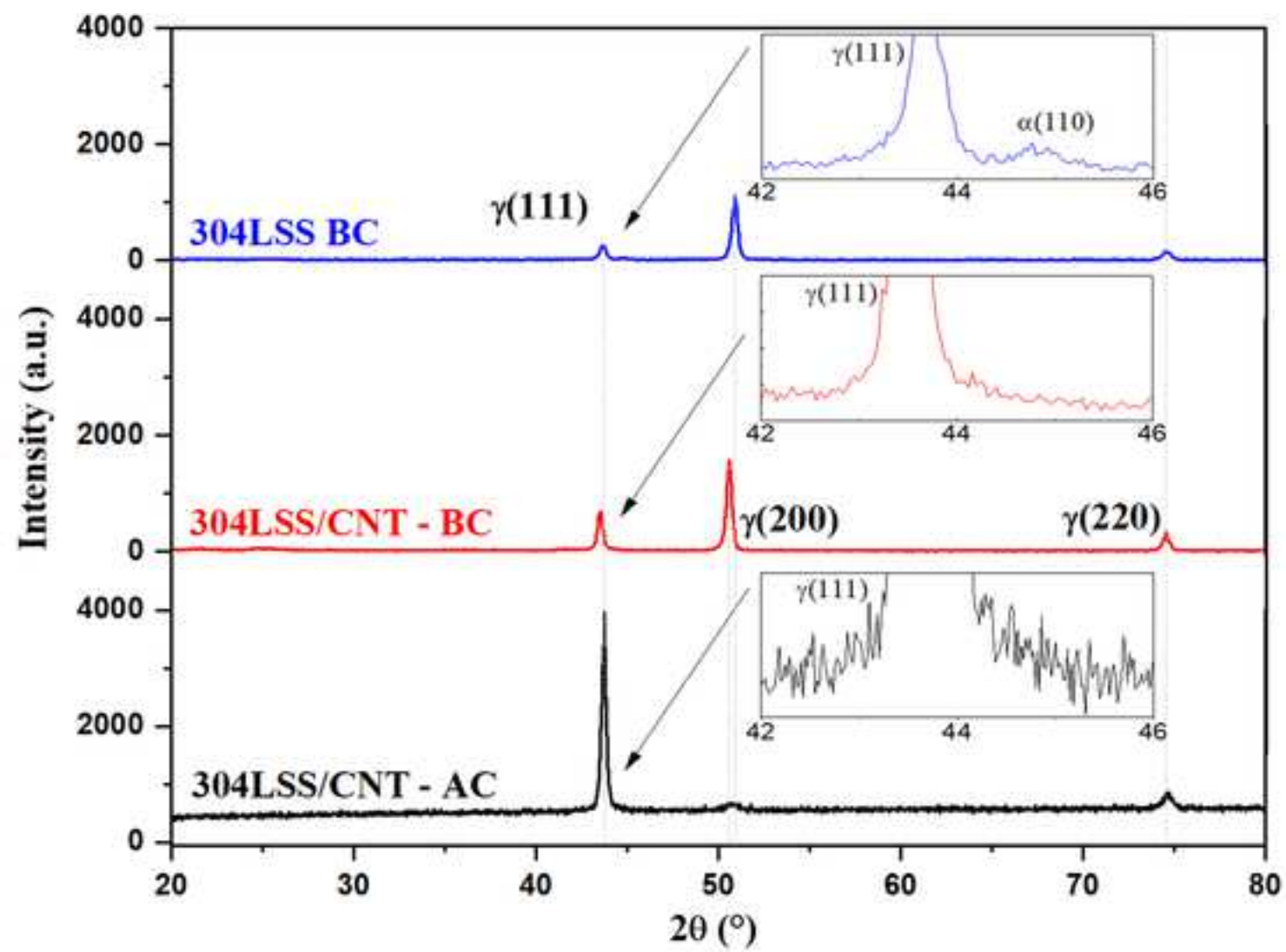


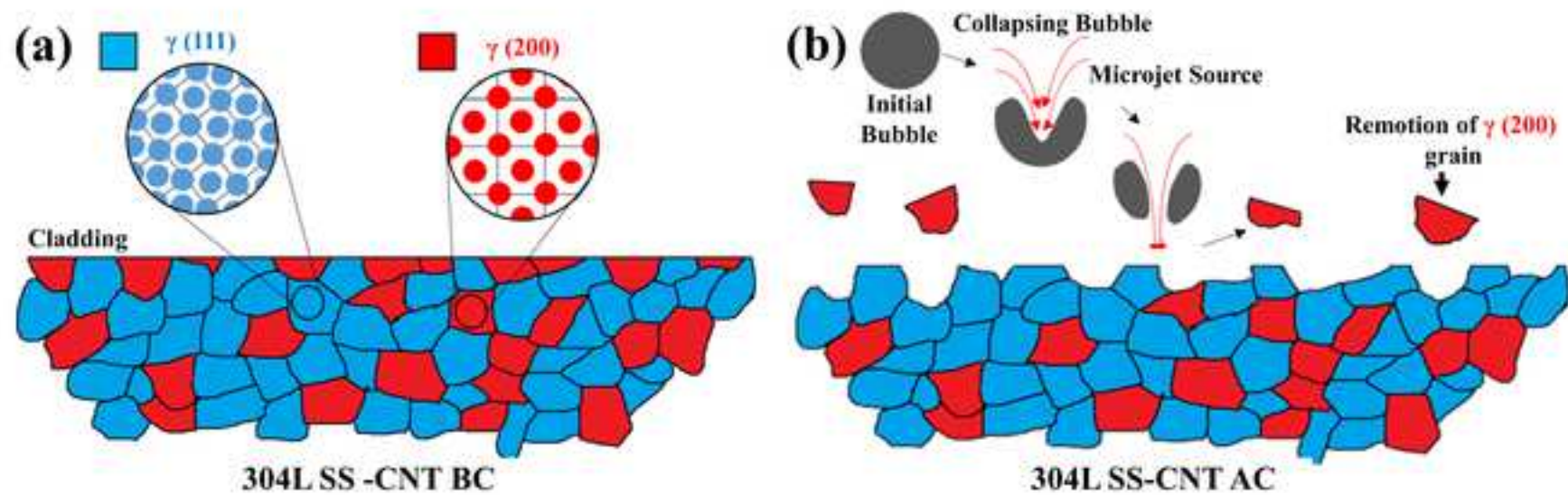












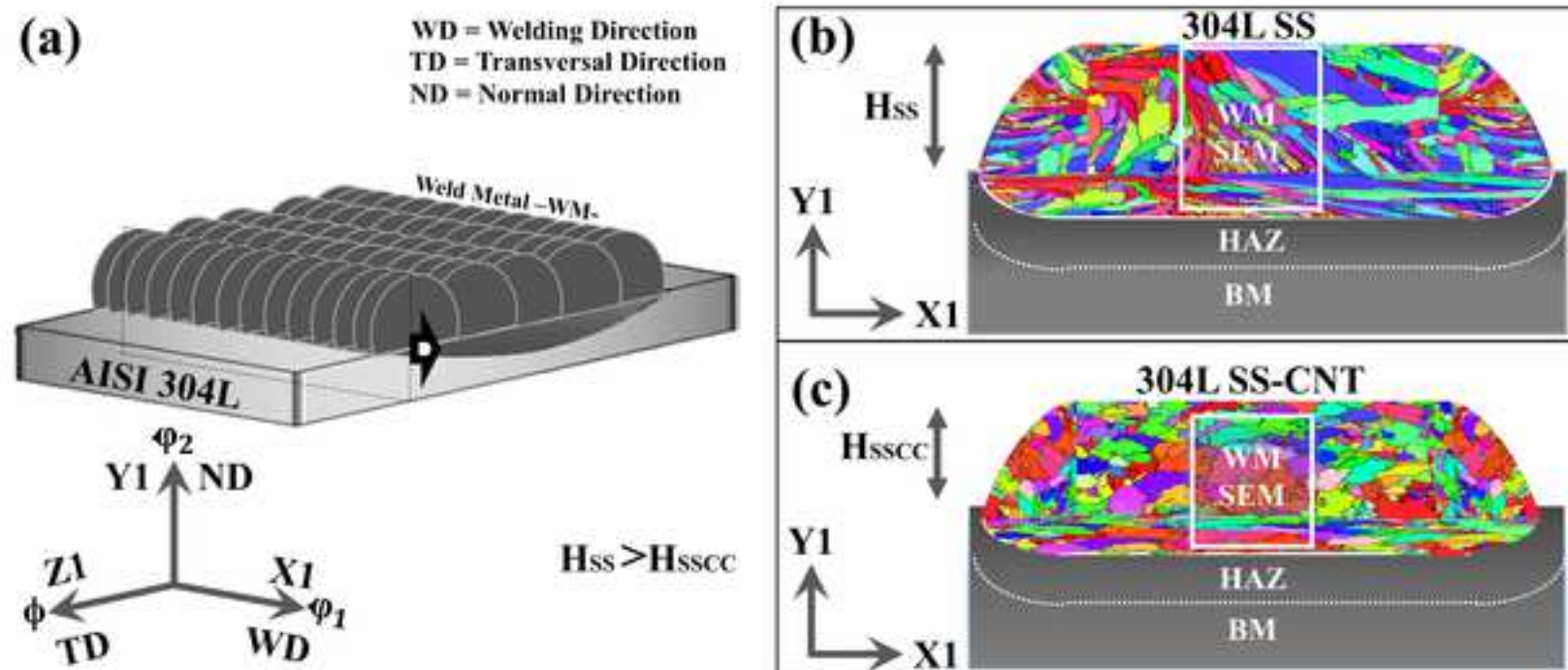


Figure 2

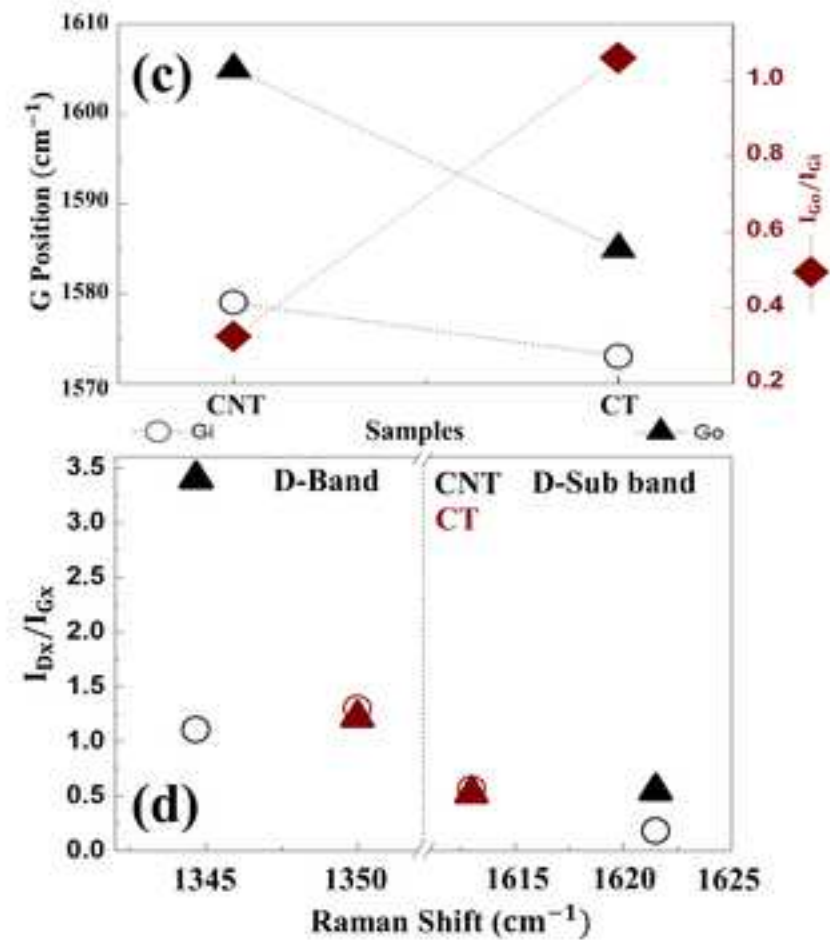
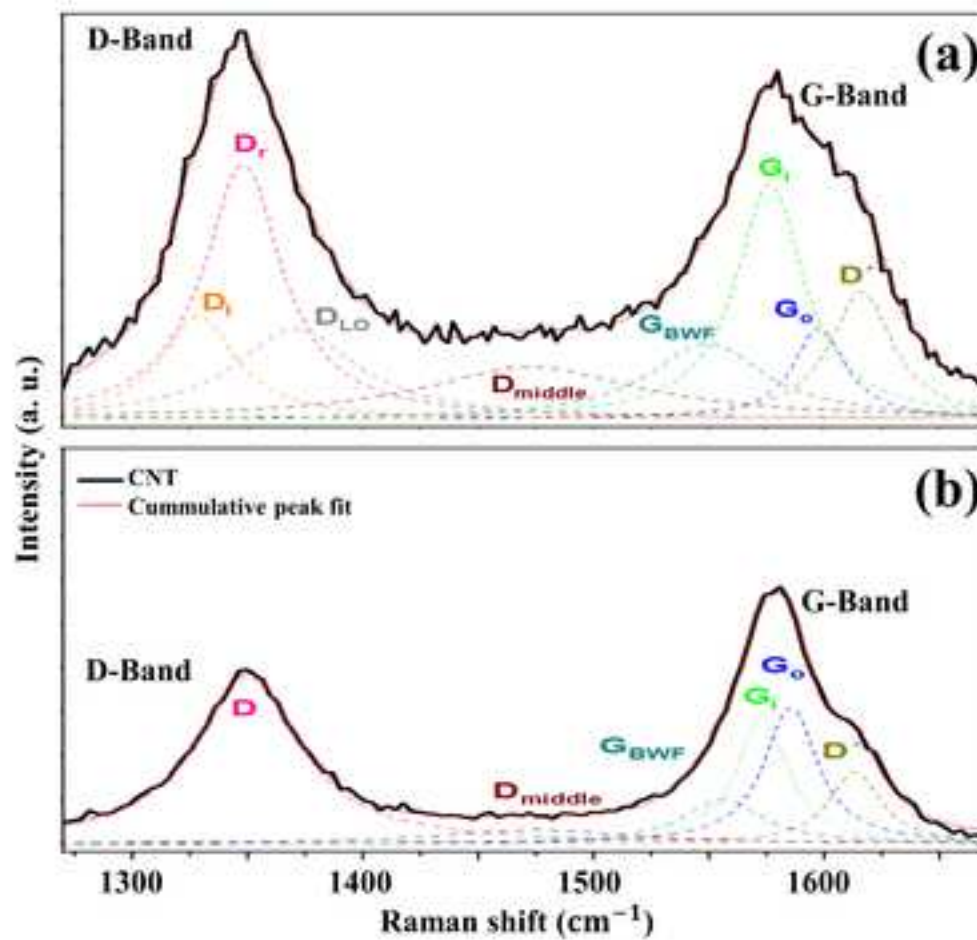
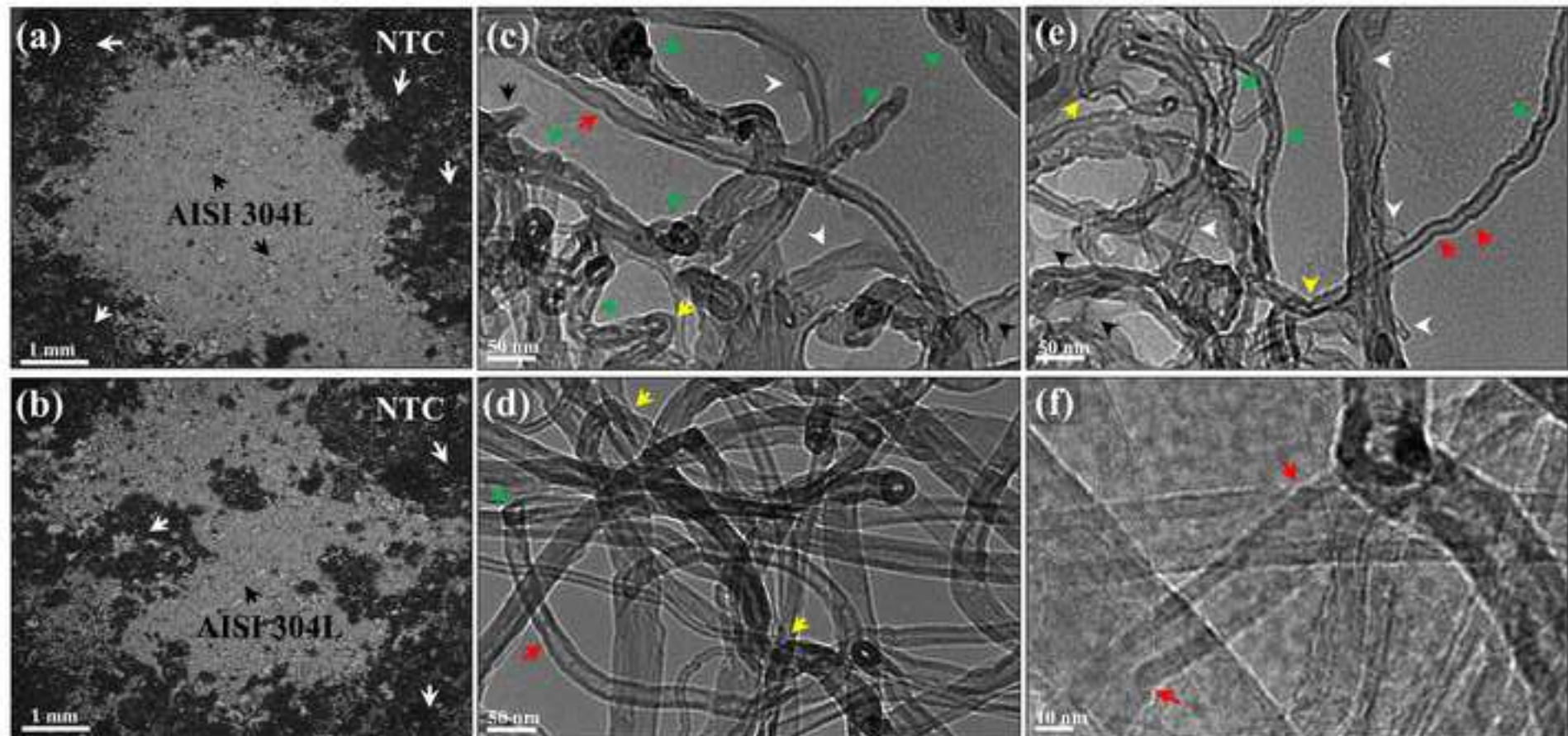
[Click here to access/download;Figure;Figure 2.tif](#)

Figure 3



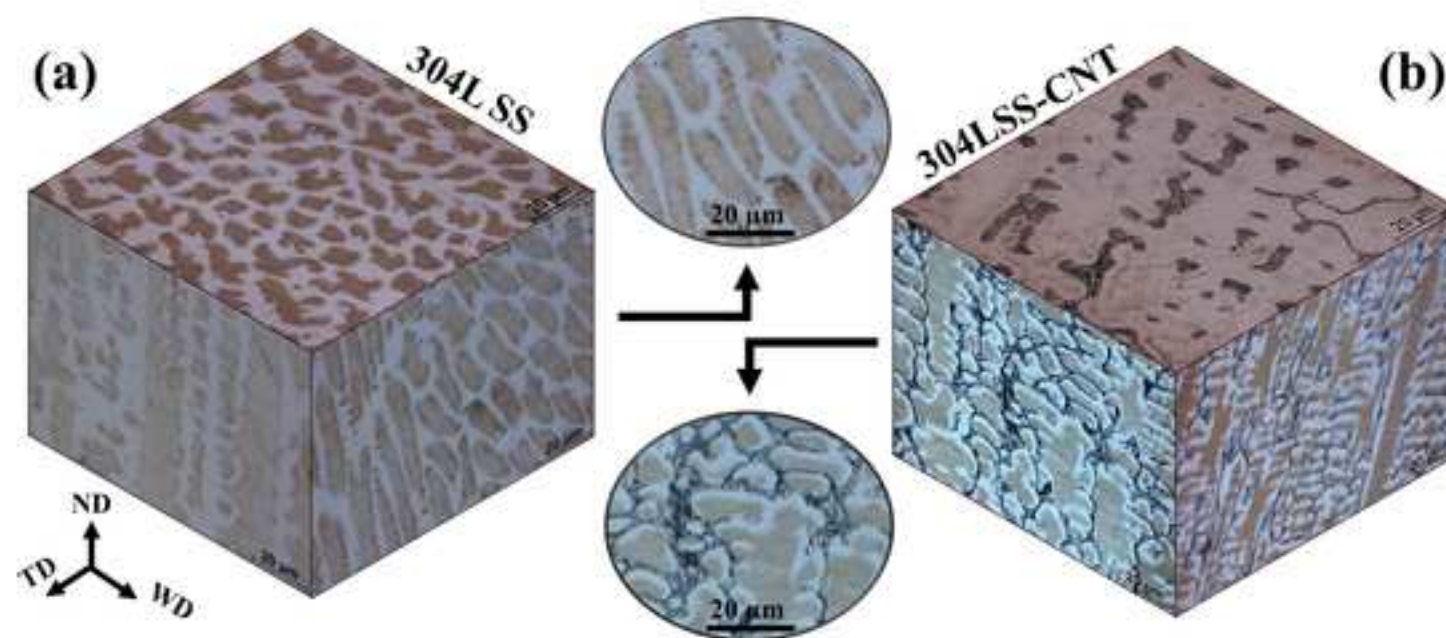


Figure 5

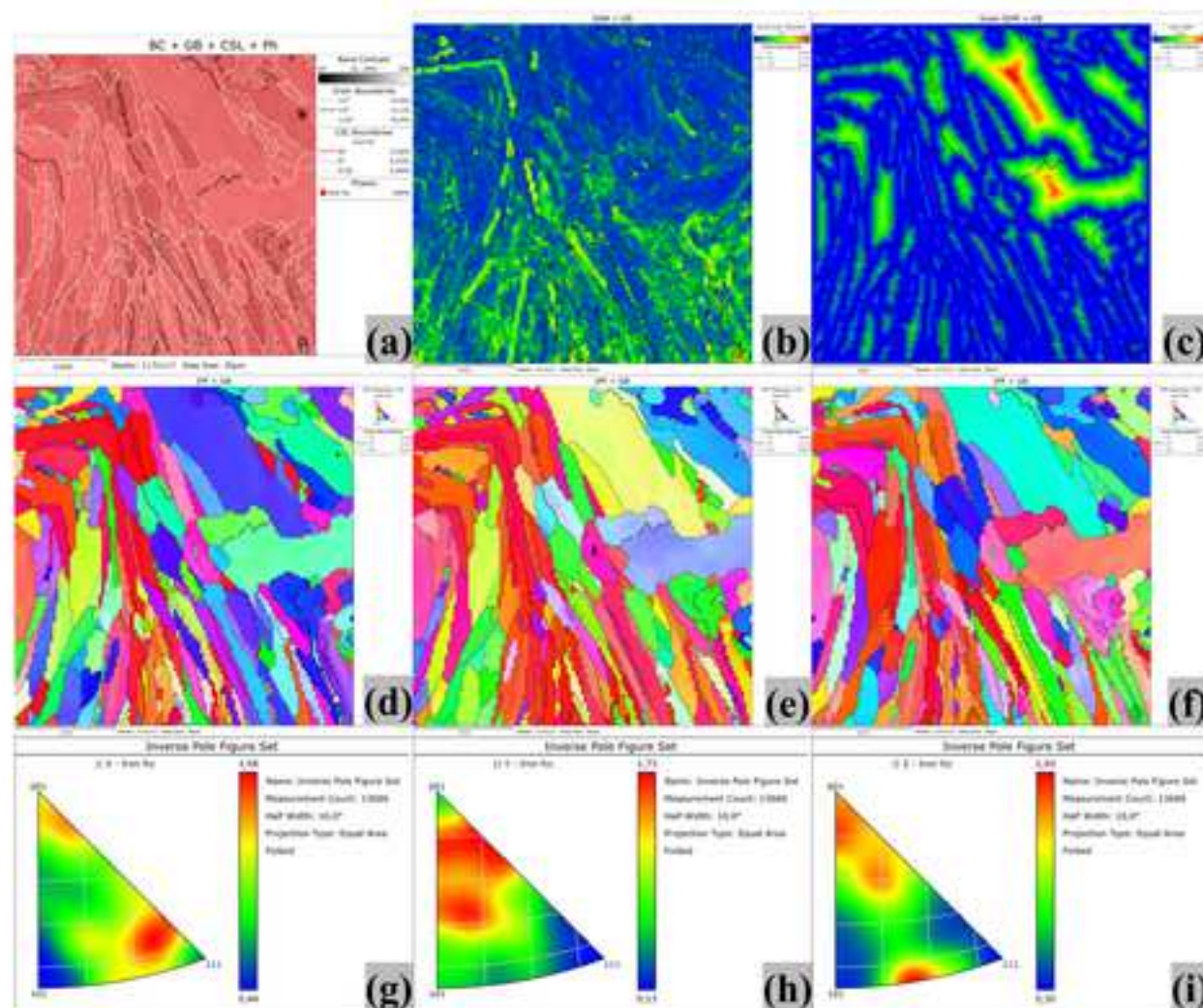


Figure 6

[Click here to access/download;Figure;Figure 6.tif](#)

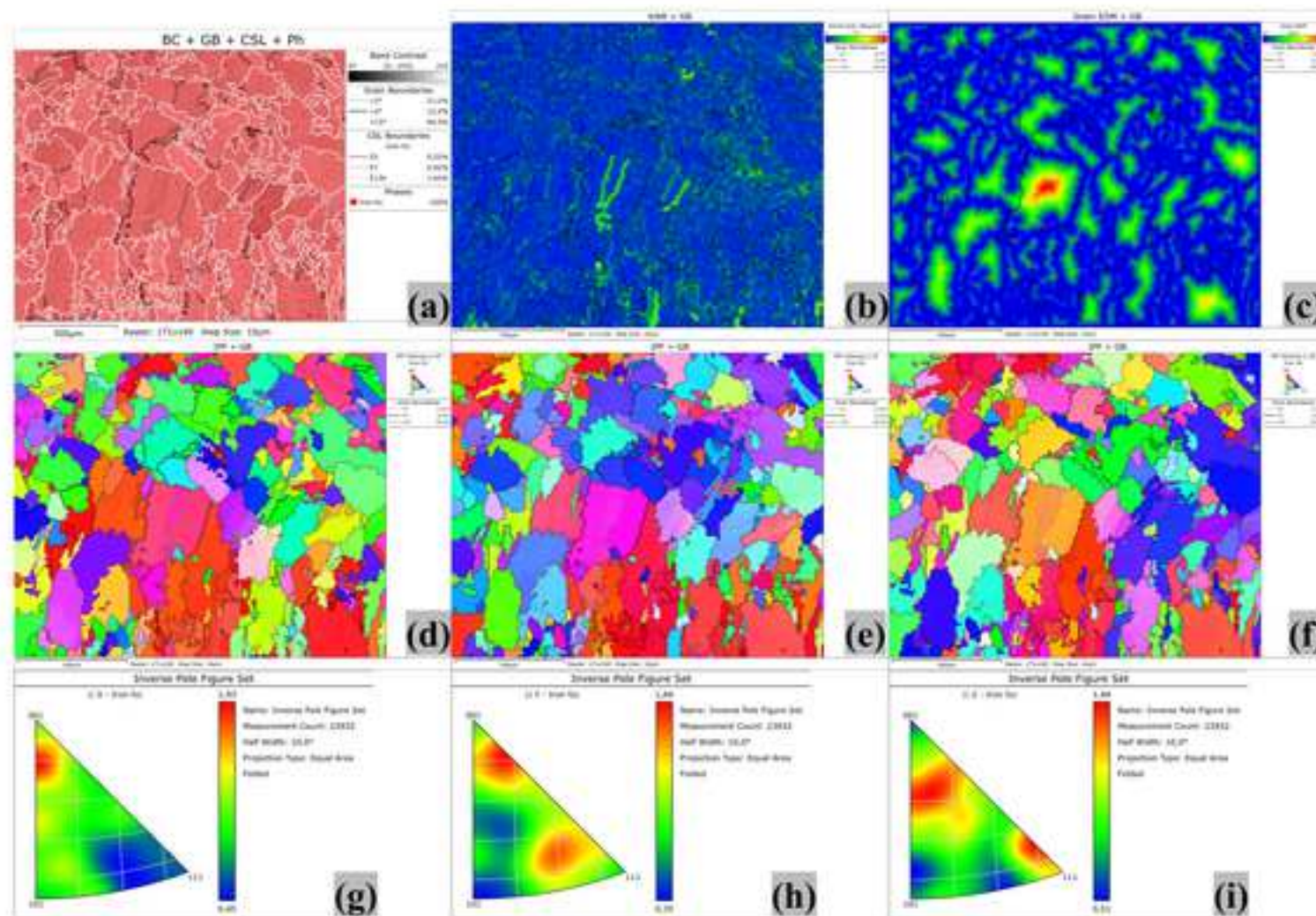


Figure 7.1

[Click here to access/download;Figure;Figure 7.1.tif](#)

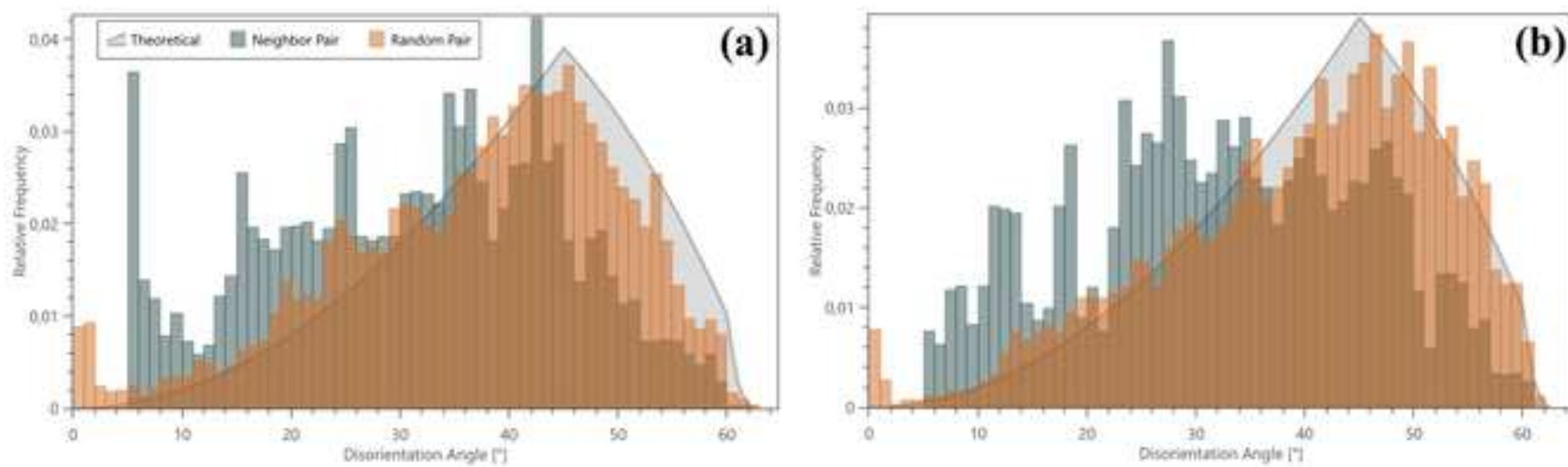
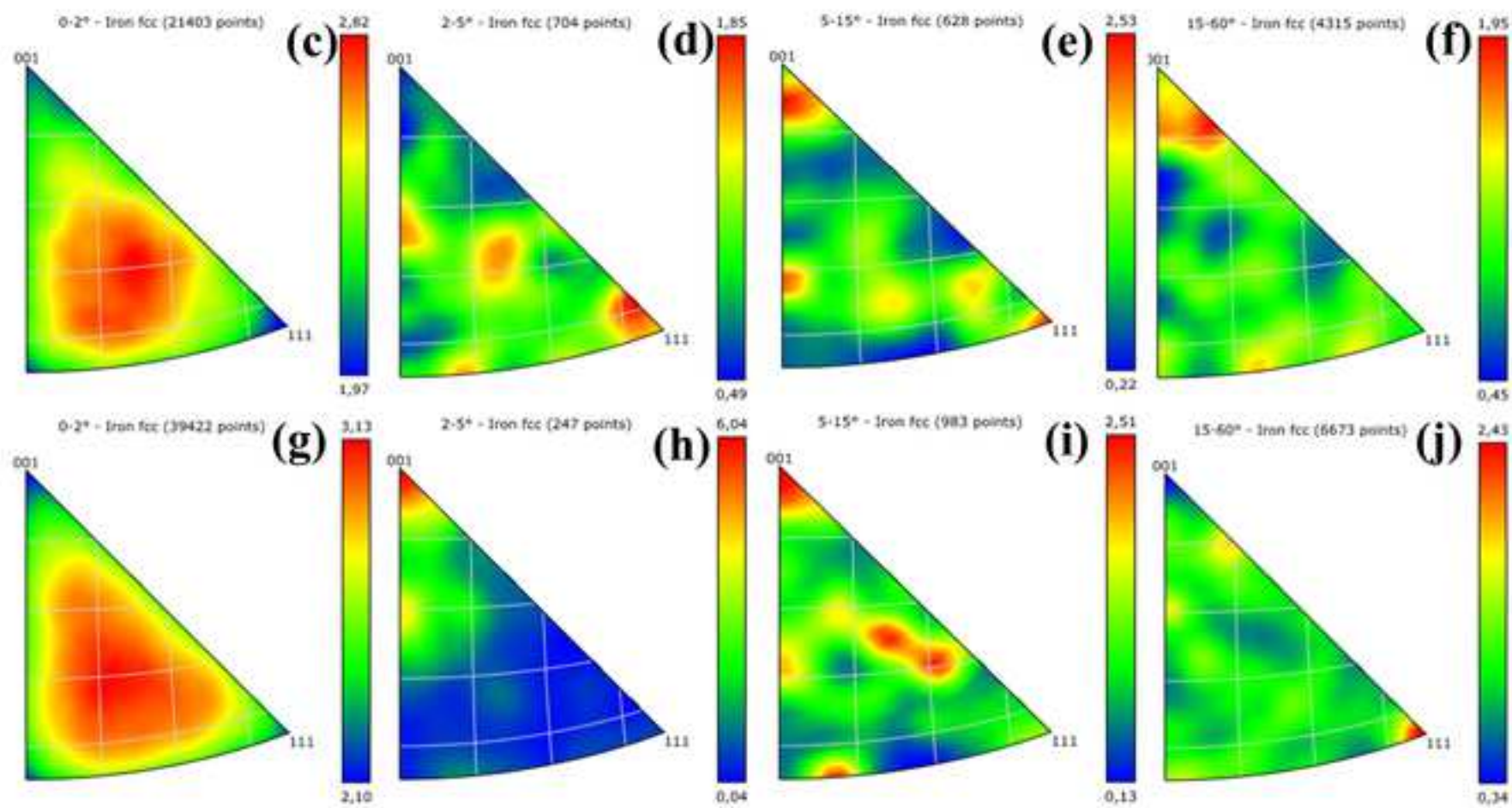


Figure 7.2





[Click here to access/download](#)

Supplementary Material for on-line publication only
Supplementary material.pdf

