



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

**MATRIZ FERRÍTICA REFORÇADA COM TiC-NTC/Fe₂Ti FORMADOS
EM CORDÃO SIMPLES SOLDADO POR GTAW:
MICROESTRUTURA, DUREZA E RESISTÊNCIA AO DESGASTE**

Paula Fabíola Pantoja Pinheiro

Tese de Doutorado apresentada ao 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 título de Doutora em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis

Belém – PA/ Brasil


Novembro/2025

“MATRIZ FERRÍTICA REFORÇADA COM TiC-NTC/ Fe₂Ti FORMADOS EM CORDÃO SIMPLES SOLDADO POR GTAW: MICROESTRUTURA, DUREZA E RESISTÊNCIA AO DESGASTE”


Paula Fabíola Pantoja Pinheiro

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA - PRODERNA/ITEC/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.


Aprovada por:

Documento assinado digitalmente
 **MARCOS ALLAN LEITE DOS REIS**
Data: 05/11/2025 17:34:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis (Presidente)

Documento assinado digitalmente
 **EDUARDO DE MAGALHÃES BRAGA**
Data: 11/11/2025 09:24:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Eduardo de Magalhães Braga (Membro Interno)

Documento assinado digitalmente
 **PAULO CORDEIRO MACHADO**
Data: 12/11/2025 06:57:17-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Paulo Cordeiro Machado (Membro Externo)

Documento assinado digitalmente
 **LEONARDO DANTAS RODRIGUES**
Data: 12/11/2025 10:49:52-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Leonardo Dantas Rodrigues (Membra Externa)

Documento assinado digitalmente
 **ANA SOFIA CLÍMACO MONTEIRO DE OLIVEIRA**
Data: 21/11/2025 08:43:44-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^ª. Dra. Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira (Membra Externa)

Belém, PA - Brasil
Novembro de 2025

Pinheiro, Paula Fabíola Pantoja

Matriz ferrítica reforçada com TiC-NTC/Fe₂Ti formados em cordão simples soldado por GTAW: Microestrutura, dureza e resistência ao desgaste / Paula Fabíola Pantoja Pinheiro. – Belém: UFPA/PRODENA, 2025.

XIII, 121 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis

Tese (doutorado) – UFPA/ITEC/Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, 2025.

Referências Bibliográficas: p. 93-110.

1. Nanocompósito. 2. Soldagem. 3. Microestrutura. 4. Dureza. 5. Desgaste.

I. Pinheiro, Paula Fabíola Pantoja. II. Universidade Federal do Pará, ITEC, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia.

III. Título.

Dedico este trabalho a Deus, aos meus avós, aos meus pais, à minha irmã, aos meus padrinhos, ao meu afilhado, aos meus sobrinhos e aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ser minha fortaleza e minha proteção.

Agradeço aos meus familiares, especialmente meus pais: Fátima e Benedito e a minha irmã Fabiana, os quais me dedicam amor, cuidado e apoio. São os amores da minha vida e minha principal motivação para não desistir diante das dificuldades.

Agradeço aos meus amigos que me forneceram apoio, atenção, abrigo e cuidado.

Agradeço a todos os professores que estiveram presentes na minha trajetória escolar desde a educação infantil até o doutorado. Em especial aos professores do Proderna pela troca de conhecimentos e comprometimento com nossa formação acadêmica e profissional.

Agradeço ao meu orientador Marcos Allan que tem me apoiado desde o TCC com seus ensinamentos, sendo paciente e amigo, desafiando-me a uma constante melhoria acadêmica, científica e pessoal.

Agradeço aos professores Cristhian Loayza, Eduardo Braga e Simone Paz pelas orientações e contribuições técnicas nos procedimentos experimentais desenvolvidos em suas respectivas especialidades e laboratórios.

Agradeço aos meus ex-colegas de trabalho pelo carinho, compreensão e pelo estímulo para continuar meus estudos.

Agradeço aos meus colegas de pesquisa que, com generosidade me auxiliaram nos trabalhos experimentais e compartilharam seus conhecimentos comigo.

Agradeço ao CNPq pelo suporte financeiro na modalidade de bolsa de doutorado e à FAPESPA pelo suporte financeiro do projeto de pesquisa e desenvolvimento.

Agradeço ao LME - museu Emílio Goeldi, à UFAC, ao LAMSE da UFPR, ao laboratório de química da UFPA – campus Abaetetuba e aos laboratórios da UFPA – campus Guamá: LabNano 3D, LCAM, LCM, Análises químicas do Instituto de Geociências, Eco-Compósitos, LMMiLiE e LEVAP, os quais forneceram suporte experimental para realização desta pesquisa.

*“Foi o tempo que dedicaste a tua rosa que
fez a tua rosa tão importante.”*

(Antoine de Saint-Exupéry)

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (Dr. Eng.)

**MATRIZ FERRÍTICA REFORÇADA COM TiC-NTC/Fe₂Ti FORMADOS
EM CORDÃO SIMPLES SOLDADO POR GTAW:
MICROESTRUTURA, DUREZA E RESISTÊNCIA AO DESGASTE**

Paula Fabíola Pantoja Pinheiro

Novembro/2025

Orientador: Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

Revestimentos por soldagem a arco baseados em nanocompósitos de matriz metálica reforçados com nanotubos de carbono (NTC) têm demonstrado melhorias na dureza do aço, porém, os fenômenos da metalurgia física e tribológicos ainda são pouco discutidos na literatura. Nesse sentido, esta pesquisa avaliou a microestrutura, dureza e resistência ao desgaste de metais de solda (MS) sem/com NTC. Para isso, arames tubulares de aço carbono preenchidos com pós de Ti6Al4V/CaF₂ ou NTC/Ti6Al4V/CaF₂ (razões mássicas de 40:4 e 1:40:4, respectivamente) foram depositados sobre uma chapa de aço A131 D por GTAW a 160 A. Análises microestruturais e por difração de raios X comprovam a formação de Fe- α + Fe₂Ti + TiC no MS com NTC e as bandas Raman D, G e G' evidenciam sua transformação parcial na fase TiC, aumentando o grau de carbono amorfo em 38,86% (comparado aos nanotubos como recebidos). Nas seções transversal e superior, a dureza do MS com NTC foram, respectivamente, 126,93% e 47,76% maior que a do sem NTC. E, apesar dos coeficientes médios de atrito próximos (0,54 e 0,55, respectivamente), a profundidade do desgaste com NTC foi 123,93% menor, mostrando que dureza, autolubrificação e dissipação de calor mitigam a remoção de material. Deste modo, TiC-NTC/Fe₂Ti podem atuar como reforço no revestimento de aços ferramenta.

Palavras-chave: Nanocompósito, Soldagem, Microestrutura, Dureza, Desgaste.

Abstract of the Thesis presented to PRODERNA / UFPA as part fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resource Engineering (D. Eng.)

**FERRITIC MATRIX REINFORCED WITH TiC-CNT/Fe₂Ti FORMED IN
SINGLE BEAD WELDED BY GTAW:
MICROSTRUCTURE, HARDNESS, AND WEAR RESISTANCE**

Paula Fabíola Pantoja Pinheiro

November/2025

Advisor: Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis

Area of Concentration: Use and Transformation of Natural Resources

Arc welding coatings based on metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes (CNTs) have demonstrated improvements in steel hardness, however, physical metallurgy and tribological phenomena are still little discussed in the literature. In this sense, this research evaluated the microstructure, hardness and wear resistance of weld metals (WM) without/with CNT. For this, carbon steel tubular wires filled with Ti6Al4V/CaF₂ or NTC/Ti6Al4V/CaF₂ powders (mass ratios of 40:4 and 1:40:4, respectively) were deposited on an A131 D steel plate by GTAW at 160 A. Microstructural and X-ray diffraction analyses confirm the formation of Fe- α + Fe₂Ti + TiC in the WM with CNT and the detection of Raman bands D, G and G' evidence its partial transformation into the TiC phase, increasing the degree of amorphous carbon by 38.86% (compared to the nanotubes as received). In the cross and top sections, the hardness of the MS with CNT was, respectively, 126.93% and 47.76% higher than that without CNT. And, despite the close average coefficients of friction (0.54 and 0.55, respectively), the wear depth with NTC was 123.93% lower, showing that that hardness, self-lubrication, and heat dissipation mitigate material removal. Thus, TiC-NTC/Fe₂Ti can act as reinforcement in the coating of tool steels.

Keywords: Nanocomposite, Welding, Microstructure, Hardness, Wear.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xviii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xx
LISTA DE UNIDADES DE MEDIDAS.....	xxv
1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - MOTIVAÇÃO.....	4
1.2 - OBJETIVOS.....	5
1.2.1 - Objetivo geral.....	5
1.2.2 - Objetivos específicos.....	5
1.3 - CONTRIBUIÇÕES DA TESE.....	5
1.4 - ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	6
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 - SOLDAGEM A ARCO COM ELETRODO NÃO CONSUMÍVEL DE TUNGSTÊNIO E GÁS INERTE (GTAW).....	7
2.2 - SISTEMA TERNÁRIO CARBONO-FERRO-TITÂNIO.....	9
2.2.1 - Ferrita alfa.....	12
2.2.2 - Intermetálico Fe₂Ti.....	13
2.2.3 - Carbetos de titânio.....	13
2.3 - MECANISMOS DE DESGASTE.....	15
2.4 - NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM MATRIZ METÁLICA E NANOTUBOS DE CARBONO.....	18
2.4.1 - Nanotubos de carbono.....	18
2.4.2 - Processamento dos nanocompósitos	20
2.4.3 - Comportamento mecânico dos nanocompósitos.....	24
3 - METODOLOGIA.....	27
3.1 - DESCRIÇÃO E ROTULAÇÃO DOS PÓS DE PARTIDA.....	28
3.2 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS PÓS DE PARTIDA.....	29
3.3 - CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS PÓS DE PARTIDA.....	30
3.4 - PROCESSAMENTO DOS FLUXOS.....	31
3.5 - CARACTERIZAÇÃO DOS FLUXOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	32

3.6 - ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS PÓS DE PARTIDA E DOS FLUXOS.....	33
3.7 - FABRICAÇÃO DOS ARAMES TUBULARES.....	34
3.8 - PROCEDIMENTO DE SOLDAGEM.....	36
3.9 - PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA DOS CORPOS DE PROVA.....	37
3.10 - CARACTERIZAÇÃO MACROSCÓPICA DOS CORDÕES DE SOLDA.....	39
3.11 - CARACTERIZAÇÃO DA BAINHA DO ARAME, DO METAL DE BASE E DOS CORDÕES DE SOLDA.....	39
3.11.1 - Caracterização por microscopia óptica.....	39
3.11.2 - Caracterização por microscopia eletrônica de varredura.....	40
3.11.3 - Caracterização por difração de raios X.....	40
3.12 - ENSAIO DE DUREZA ROCKWELL.....	41
3.13 - ENSAIO DE DUREZA VICKERS.....	42
3.14 - ENSAIO TRIBOLÓGICO POR ESFERA-SOBRE-DISCO.....	42
3.15 - ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	44
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
4.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA, MORFOLOGIA E ESTRUTURA CRISTALINA DOS PÓS DE PARTIDA.....	45
4.1.1 - Pós da liga de titânio.....	45
4.1.2 - Pós de fluorita.....	47
4.1.3 - Pós de nanotubos de carbono.....	49
4.2 - MORFOLOGIA, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA CRISTALINA DOS FLUXOS.....	51
4.2.1 - Fluxo sem nanotubos de carbono.....	51
4.2.2 - Fluxo com nanotubos de carbono.....	54
4.3 - MICROESTRUTURA, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA CRISTALINA DA BAINHA METÁLICA.....	57
4.4 - MICROESTRUTURA, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA CRISTALINA DO METAL BASE.....	60
4.5 - MACROESTRUTURA DOS CORDÕES DE SOLDA.....	63
4.6 - MICROESTRUTURA, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA CRISTALINA DO METAL DE SOLDA SEM NANOTUBOS.....	64

4.7 - MICROESTRUTURA, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA CRISTALINA DO METAL DE SOLDA COM NANOTUBOS.....	68
4.8 - DUREZA DAS AMOSTRAS SOLDADAS.....	74
4.8.1 - Escala Rockwell A.....	74
4.8.2 - Escala Vickers.....	76
4.9 - RESISTÊNCIA AO DESGASTE POR DESLIZAMENTO.....	78
4.10 - ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS BASEADAS EM NANOTUBOS.....	83
5 - CONCLUSÃO.....	91
6 - SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93
ANEXO I - Ensaio de perda ao fogo.....	111
ANEXO II - Espectro de energia dispersiva do fluxo TF-U.....	112
ANEXO III - Espectro de energia dispersiva do fluxo NTF-U.....	113
ANEXO IV - Padrões de difração de raios-x dos pós de partida e dos fluxos....	114
ANEXO V - Espectros de energia dispersiva da amostra NTF-U/MS.....	115
ANEXO VI - Padrões de difração de raios-x da bainha metálica, do metal base e dos metais de solda TF-U/MS e NTF-U/MS.....	116
ANEXO VII - Durezas Vickers na seção transversal de amostras soldadas a arco elétrico.....	117
ANEXO VIII - Durezas Vickers na seção superior de amostras soldadas a arco elétrico.....	118
ANEXO IX - Deconvoluções Lorentzianas dos espectros Raman das amostras baseadas em nanotubos de carbono analisadas com laser de 514 nm.....	119
ANEXO X - Deconvoluções Lorentzianas dos espectros Raman da trilha de desgaste analisada com laser de 633 nm.....	120
APÊNDICE A - Artigo publicado.....	121

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Ilustração esquemática do processo GTAW.....	8
Figura 2.2 - CC com polaridades (a) direta e (b) reversa e da (c) CA em processo GTAW.....	8
Figura 2.3 - Relações de equilíbrio entre TiC-Fe-C.....	10
Figura 2.4 - Relações de equilíbrio entre Ti-Fe ₂ Ti-TiC.....	10
Figura 2.5 - Relações de equilíbrio entre Fe-Fe ₂ Ti-TiC.....	11
Figura 2.6 - Seção isotérmica calculada C-Fe-Ti a 1000 °C.....	11
Figura 2.7 - Representação da estrutura cristalina do Fe- α por meio de esferas (a) rígidas e (b) reduzidas.....	12
Figura 2.8 - Microestrutura de grãos de ferrita- α equiaxiais. Ampliação de 500 \times	12
Figura 2.9 - (a) Estrutura cristalina do Fe ₂ Ti e (b) projeção do Fe ₂ Ti ao longo do eixo c.....	13
Figura 2.10 - Estrutura cristalina do TiC (a) estequiométrico e (b) não estequiométrico.....	14
Figura 2.11 - Mecanismos de desgaste: (a) Desgaste adesivo, (b) Desgaste abrasivo de dois corpos, (c) Desgaste abrasivo de três corpos (d) Desgaste por fadiga (e) Desgaste erosivo e (f) Desgaste por atrito.....	16
Figura 2.12 - Ilustração esquemática da geometria de NTCPS e NTCPM.....	19
Figura 2.13 - Ilustração do crescimento de NTC via (a) “ponta” e (b) “raiz” durante a síntese por CVD.....	20
Figura 2.14 - Ilustração esquemática do processamento de Al/NTC via moagem de esferas.....	21
Figura 2.15 - Ilustração esquemática do processamento de aço 304L/NTC via ultrassonicação.....	21
Figura 2.16 - Ilustração esquemática do processamento de Al7075/NTC via prensagem a quente, após moagem de esferas.....	22
Figura 2.17 - Ilustração esquemática do processamento de Al/NTC via extrusão a quente, após ultrassonicação e compactação.....	23
Figura 2.18 - Ilustração esquemática do processamento de Al@Cu/NTC via eletrodeposição.....	23

Figura 2.19 - Ilustração esquemática do processamento de Aço 304L/NTC via soldagem a arco elétrico.....	24
Figura 3.1 - Representação gráfica do processo experimental da pesquisa. Ícones no padrão BPMN.....	27
Figura 3.2 - Imagem fotográfica dos pós de partida.....	28
Figura 3.3 - Ilustração esquemática dos métodos de prensagem usados para análise de FRX das amostras de (a) Nanotubos, (b) Fluorita, (c) Ti5 e Ti5A.....	30
Figura 3.4 - Processamento do fluxo TF-U via ultrassonicação.....	31
Figura 3.5 - Processamento do fluxo NTF-U via ultrassonicação.....	31
Figura 3.6 - Imagem fotográfica dos fluxos como processados.....	32
Figura 3.7 - Métodos (a) <i>back-loading</i> e (b) <i>front-loading</i> usados na preparação dos pós para análise de DRX.....	33
Figura 3.8 - Metodologia utilizada na caracterização por DRX.....	34
Figura 3.9 - Processo de fabricação dos arames tubulares.....	35
Figura 3.10 - Ilustração esquemática do processo de soldagem via GTAW com adição de arame tubular.....	37
Figura 3.11 - Fluxograma do ensaio por líquido penetrante.....	37
Figura 3.12 - Fluxograma da preparação metalográfica dos corpos de prova.....	38
Figura 3.13 - Método usado na montagem das amostras sólidas no porta-amostra para análise de DRX.....	40
Figura 3.14 - Metodologia utilizada no ensaio de dureza Rockwell.....	41
Figura 3.15 - Metodologia utilizada no ensaio de dureza por microindentação.....	42
Figura 3.16 - Metodologia utilizada no ensaio tribológico do tipo esfera-sobre-disco.....	43
Figura 3.17 - Metodologia utilizada na análise por espectroscopia Raman com laser de 514 nm.....	44
Figura 4.1 - Imagens MEV dos pós de (a, b) Ti5 e (c, d) Ti5A, no modo SE. Ampliações de (a, c) 277× e (b, d) 2.770×. Setas em azul (escuro/claro) indicam as formas em escamas.....	46
Figura 4.2 - Difractogramas de raios X das amostras Ti5 e Ti5A. Índices de Miller correspondem à fase #Ti- α	47
Figura 4.3 - Imagens MEV dos pós de Fluorita, no modo SE. Ampliações de (a) 277× e (b) 2.770×. Seta laranja indica o formato angular.....	48

Figura 4.4 - Difratoograma de raios X da amostra Fluorita. Índices de Miller correspondentes a $*CaF_2$	49
Figura 4.5 - Imagens MEV dos pós de Nanotubos, no modo SE. Ampliações de (a) 277 \times , (b) 2.770 \times e (c) 27.770 \times . Seta em amarelo escuro indicando os tubos com diâmetros nanométricos.....	50
Figura 4.6 - Difratoograma de raios X da amostra de Nanotubos. Índices de Miller correspondentes a $\dagger NTCPM$ e $\blacklozenge Fe-\alpha$	51
Figura 4.7 - Imagens MEV do fluxo TF-U, nos modos SE (a, c, e) e BSE (b, d, f). Ampliações de (a, b) 138 \times ; (c, d) 554 \times ; (e, f) 2.770 \times . Setas azul claro e laranja indicam Ti5A e Fluorita, respectivamente.....	52
Figura 4.8 - Análise química do fluxo TF-U via mapa EDS. Setas em azul claro e laranja na micrografia MEV-BSE (ampliação de 277 \times) indicam Ti5A e Fluorita, respectivamente.....	53
Figura 4.9 - Difratoograma de raios X do fluxo TF-U. Índices de Miller correspondentes a $\#Ti-\alpha$ e $*CaF_2$	54
Figura 4.10 - Imagens MEV do fluxo NTF-U, nos modos SE (a, c, e, g) e BSE (b, d, f, h). Ampliações de (a, b) 138 \times ; (c, d) 554 \times ; (e, f) 2.770 \times e (g, h) 11.100 \times . Setas azul claro, laranja e amarela indicam, respectivamente, Ti5A, Fluorita e Nanotubos.....	55
Figura 4.11 - Análise química do fluxo NTF-U via mapa EDS. Setas em azul claro, laranja e amarelo escuro na micrografia MEV-BSE (ampliação de 1.110 \times) indicam Ti5A, Fluorita e Nanotubos, respectivamente.....	56
Figura 4.12 - Difratoograma de raios X do fluxo NTF-U. Índices de Miller correspondentes a $\#Ti-\alpha$; $\dagger NTCPM$; $\blacklozenge Fe-\alpha$ e $*CaF_2$	57
Figura 4.13 - Micrografias ópticas da seção superior da bainha metálica G2R em ampliações de (a) 100 \times e (b) 500 \times . Setas vermelha e amarela indicam ferrita e partículas de cementita, respectivamente.....	58
Figura 4.14 - Imagens MEV da bainha metálica G2R, nos modos (a, c) SE e (b, d) BSE. Ampliações de (a, b) 277 \times e (c, d) 11.100 \times . Setas vermelha e amarela indicam ferrita e partícula de cementita, respectivamente.	58
Figura 4.15 - Análise química da bainha metálica G2R via mapa EDS. Setas em vermelho e amarelo na micrografia MEV-BSE (ampliação de 2.000 \times) indicam ferrita e partículas de cementita, respectivamente.	59

Figura 4.16 - Difratoograma de raios X da bainha metálica. Índices de Miller correspondentes a $\diamond\text{Fe-}\alpha$	60
Figura 4.17 - Imagens ópticas da seção superior do MB e em ampliações de (a) 100 \times e (b) 500 \times . Setas vermelha e roxa indicam ferrita e perlita, respectivamente.	
Figura 4.18 - Imagens MEV do MB, nos modos (a, c) SE e (b, d) BSE. Ampliações de (a, b) 277 \times e (c, d) 11.100 \times . Setas vermelha e roxa indicam ferrita e perlita, respectivamente.....	61
Figura 4.19 - Análise química do MB via mapa EDS. Setas em vermelho e roxo na micrografia MEV-BSE (ampliação de 2.000 \times) indicam ferrita e perlita, respectivamente.....	62
Figura 4.20 - Difratoograma de raios X do MB A131 D. Índices de Miller correspondentes a $\diamond\text{Fe-}\alpha$	62
Figura 4.21 - Imagens ópticas da amostra (a) TF-U/CS e (b) NTF-U/CS em baixa ampliação (8 \times). Linha tracejada branca indica o limite entre as áreas A e B. Setas vermelha, marrom, magenta, verde claro e verde escuro indicam, respectivamente, MB, ZTA, LF, TF-U/MS e NTF-U/MS.....	63
Figura 4.22 - Imagem óptica (ampliação de 50 \times) da seção transversal da interface ZTA/LF/ZF do cordão de solda TF-U/CS. Setas marrom, magenta e verde claro indicam, respectivamente, ZTA, LF e TF-U/MS.....	64
Figura 4.23 - Imagens MEV da seção transversal da interface ZTA/LF/MS do TF-U/CS, nos modos (a, c, e) SE e (b, d, f) BSE. Ampliações de (a, b) 277 \times ; (c, d) 2.770 \times . Setas marrom, magenta e verde claro indicam, respectivamente, ZTA, LF e TF-U/MS.....	65
Figura 4.24 - Micrografias ópticas do metal de solda TF-U/CS com ampliações de (a) 100 \times e (b) 500 \times . Setas vermelha e branca indicam, respectivamente, a matriz ferrítica e precipitados de TiC.....	65
Figura 4.25 - Imagens MEV do metal de solda TF-U/MS. Detectores nos modos (a, c, e) SE e (b, d, f) BSE. Ampliações de (a, b) 277 \times ; (c, d) 2.770 \times ; (e, f) 11.110 \times . Setas vermelha e branca indicam ferrita e precipitados de TiC, respectivamente.....	66
Figura 4.26 - Análise química do metal de solda TF-U/MS via mapa EDS. Setas em vermelho e branco na micrografia MEV-BSE (ampliação de 2.000 \times) indicam ferrita e precipitados de TiC, respectivamente.....	67

Figura 4.27 - Difratoograma de raios X da amostra TF-U/MS. Índices de Miller correspondentes a $\diamond\text{Fe-}\alpha$	68
Figura 4.28 - Imagem óptica (ampliação de 50 \times) da seção transversal da interface ZTA/LF/ZF do cordão de solda NTF-U/CS. Setas marrom, magenta e verde escuro indicam, respectivamente, ZTA, LF e NTF-U/MS.....	68
Figura 4.29 - Imagens MEV da seção transversal da interface ZTA/LF/MS do NTF-U/CS, nos modos SE (a, c, e) e BSE (b, d, f). Ampliações de (a, b) 277 \times ; (c, d) 2.770 \times ; (e, f) 11.100 \times ; (g, h) 27.700 \times . Setas marrom, magenta e azul indicam, respectivamente, ZTA, LF e NTF-U/MS. Setas em vermelho, branco e amarelo escuro indicam ferrita, TiC e nanotubos de carbono, respectivamente.....	69
Figura 4.30 - Micrografias ópticas do metal de solda NTF-U/CS com ampliações de (a) 100 \times e (b) 500 \times . Setas vermelha, branca e azul indicam, respectivamente, ferrítica, TiC e Fe ₂ Ti.....	71
Figura 4.31 - Imagens MEV do metal de solda NTF-U/MS. Detectores nos modos (a, c, e) SE e (b, d, f) BSE. Ampliações de (a, b) 277 \times ; (c, d) 2.770 \times ; (e, f) 11.110 \times . Setas em vermelho, azul claro, branco e amarelo escuro indicam ferrita, Fe ₂ Ti, TiC e possível nanotubo de carbono, respectivamente.....	72
Figura 4.32 - Análise química do metal de solda NTF-U/MS via mapa EDS. Setas em vermelho, azul claro e branco na micrografia MEV-BSE (ampliação de 2.000 \times) indicam ferrita, Fe ₂ Ti e precipitados de TiC, respectivamente.....	73
Figura 4.33 - Difratoograma de raios X da amostra NTF-U/MS. Índices de Miller correspondentes a $\diamond\text{Fe-}\alpha$; \blacksquare TiC e \bullet Fe ₂ Ti.....	74
Figura 4.34 - Comparação entre as durezas do MB e dos metais de solda, na escala Rockwell A.....	75
Figura 4.35 - Perfil de dureza (a) ao longo e (b) por zonas da seção transversal dos cordões de solda.....	76
Figura 4.36 - Comparação entre as durezas na seção superior do MB e dos metais de solda, na escala Vickers.	77
Figura 4.37 - Imagens de microscopia confocal (a) da trilha de desgaste do metal de solda TF-U/MS e (b) da superfície desgastada da esfera. (c) Rugosidade da seção destacada em (a).....	79
Figura 4.38 - Análise química sobre a trilha de desgaste do metal de solda TF-U/MS via mapa EDS. Micrografia obtida no modo SE com ampliação de 500 \times	80

Figura 4.39 - Imagens de microscopia confocal (a) da trilha de desgaste do metal de solda NTF-U/MS e (b) da superfície desgastada da esfera. (c) Rugosidade da seção destacada em (a).....	81
Figura 4.40 - Análise química sobre a trilha de desgaste do metal de solda NTF-U/MS via mapa EDS. Micrografia obtida no modo SE com ampliação de 500×. Seta branca indicando a tribocamada protetora.....	82
Figura 4.41 - Coeficiente de atrito e profundidade de penetração em função da distância percorrida nas trilhas de desgaste das amostras (a) TF-U/MS e (b) (a) NTF-U/MS.....	83
Figura 4.42 - Espectro Raman comparativo das amostras (a) Nanotubos, (b) Fluxo NTF-U e (c) metal de solda NTF-U/MS. Inset em (c), a imagem óptica da região de indentação analisada.....	84
Figura 4.43 - FWHM e deslocamentos das sub-bandas (a) Gouter, (b) Ginner, (c) G'outer e (d) G'inner das amostras do fluxo NTF-U e do metal de solda NTF-U/MS em comparação aos Nanotubos.....	86
Figura 4.44 - Comparação entre o ACD%, ID/IGouter e as áreas relativas de cristalinidade e amorfo das amostras de Nanotubos, Fluxo NTF-U e metal de solda NTF-U/MS.....	87
Figura 4.45 - Espectro Raman comparativo entre (a) Nanotubos e as regiões (b) 1, (c) 2 e (c) 3 na trilha de desgaste do metal de solda NTF-U/MS. <i>Inset</i> , a imagem óptica das regiões analisadas. Laser de 633 nm.....	88
Figura 4.46 - FWHM e deslocamentos das sub-bandas (a) Gouter e (b) Ginner nas regiões de desgaste 2 e 3 (no metal de solda NTF-U/MS) comparados aos Nanotubos (como recebidos).	90
Figura 4.47 - Comparação entre o ACD%, ID/IGouter e as áreas relativas de cristalinidade e amorfo da amostra de Nanotubos e regiões de desgaste 2 e 3 no metal de solda NTF-U/MS.....	90
Figura III.1 - Análise química do fluxo TF-U, via EDS. Micrografia MEV-BSE com ampliação 277×.....	113
Figura IV.1 - Análise química do fluxo NTF-U, via EDS. Micrografia MEV-BSE com ampliação 1.110×.....	114
Figura V.1 - Análise química da amostra NTF-U/MS, via EDS pontual.....	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Informações nominais sobre os pós utilizados na produção dos fluxos.....	28
Tabela 3.2 - Informações nominais sobre os arames tubulares fabricados nesta pesquisa.....	34
Tabela 3.3 - Composição química das fita relaminada de aço de baixo carbono G2R.....	35
Tabela 3.4 - Composição química (%peso) das chapas de aço usadas como metal base.....	36
Tabela 3.5 - Informações nominais sobre os cordões de solda produzidos.....	36
Tabela 4.1 - Resultados da análise química das amostras Ti5 e Ti5A, por FRX. Por padrão, as concentrações dos elementos químicos são apresentadas na forma de óxidos, tendo valores $\geq 1,0\%$ e $< 1,0\%$ arredondados para uma e duas casas decimais, respectivamente.....	45
Tabela 4.2 - Resultado da análise química das amostras de Fluorita, por FRX. Por padrão, as concentrações dos elementos químicos são apresentadas na forma de óxidos, tendo valores $\geq 1,0\%$ e $< 1,0\%$ arredondados, para uma e duas casas decimais, respectivamente.....	48
Tabela 4.3 - Resultado da análise química das amostras de Nanotubos, por FRX. Por padrão, as concentrações dos elementos químicos são apresentadas na forma de óxidos, tendo valores $\geq 1,0\%$ e $< 1,0\%$ arredondados para uma e duas casas decimais, respectivamente.....	50
Tabela 4.4 - Parâmetros medidos, via ImageJ, para caracterizar o perfil geométrico dos cordões de solda.....	64
Tabela 4.5 - Análise de variância dos resultados de dureza Rockwell na seção superior dos metais de solda.....	75
Tabela 4.6 - Análise de variância dos resultados de dureza Vickers na seção transversal dos metais de solda.....	78
Tabela 4.7 - Análise de variância dos resultados de dureza Vickers na seção superior dos metais de solda.....	78
Tabela I.1 - Dados mássicos do ensaio de perda ao fogo, a 1000 °C por 1 hora.....	111

Tabela II.1 - Resultados da análise de DRX das amostras Ti5, Ti5A, Fluorita, fluxo TF-U, Nanotubos e fluxo NTF-U. Valores arredondados para duas casas decimais.....	112
Tabela VI.1 - Resultados da análise de DRX da bainha metálica G2R e do MB ASTM A131 D. Valores arredondados para duas casas decimais.....	116
Tabela VII.1 - Comparação entre durezas na seção transversal de materiais convencionais e nanoestruturados. *Metal base feito de aço.....	117
Tabela VIII.1 - Comparação entre durezas na seção superior de materiais convencionais e nanoestruturados. *Metal base feito de aço.....	118
Tabela IX.1 - Sub-bandas características de nanotubos de carbono de paredes múltiplas identificadas nas amostras de Nanotubos, Fluxo NTF-U e NTF-U/MS, a partir de deconvoluções Lorentzianas.....	119
Tabela X.1 - Sub-bandas características de nanotubos de carbono de paredes múltiplas identificadas nos Nanotubos (como recebidos) e nas regiões 2 e 3 (desgastadas), a partir de deconvoluções Lorentzianas.....	120

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

%	Porcentagem
€	Moeda em euros
<i>a</i>	Parâmetro da rede cristalina: comprimento axial <i>x</i> da célula unitária
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACD	<i>Amorphous carbon degree</i>
Al	Alumínio
Al ₄ C ₃	Carbeto de alumínio
ANOVA	Análise de variância
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
B	Boro
Ba	Bário
BSE	<i>Backscattered electrons</i>
BPMN	<i>Business Process Model and Notation</i>
C	Carbono
CA	Corrente alternada
Ca	Cálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio (ou calcita)
CaF ₂	Fluoreto de cálcio (ou fluorita)
CC	Corrente contínua
CCC	Cúbica de corpo centrado
CFC	Cúbica de face centrada
C-Fe-Ti	Carbono-ferro-titânio
CMOS	<i>Complementary metal oxide semiconductor</i>
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de carbono
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
CrFeNiNbTi	Liga à base de cromo, ferro, níquel, nióbio e titânio
CS	Cordão singelo
Cu	Cobre
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>

D	Modo Raman associado à desordem e/ou sub-banda principal associada aos defeitos estruturais
D'	Sub-banda G ativada por defeitos
D''	Sub-banda D associada à dupla ressonância de fônons acústicos longitudinais com defeitos
D+D''	Combinação dos modos Raman D e D''
D+G	Combinação dos modos Raman D e G
D _{LA}	Sub-banda D associada ao componente fônion acústico longitudinal
D _{LO}	Sub-banda D associada ao componente fônion óptico longitudinal
D _M	Sub-banda D associada ao carbono amorfo
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difração de raios-x
EDS	<i>Energy dispersive spectroscopy</i>
F	Flúor
FCAW	<i>Flux-core arc welding</i>
Fe	Ferro
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro III (ou hematita)
Fe ₂ Ti	Fase Laves baseada em ferro e titânio
Fe ₃ C	Carbeto de ferro (ou cementita)
Fe-C-B	Liga à base de ferro, carbono e boro
Fe-Cr-C	Liga à base de ferro, cromo e carbono
Fe-Ti-B	Liga à base de ferro, titânio e boro
Fe- α	Ferro na fase alfa
Fe- γ	Ferro na fase gama
FRX	Fluorescência de raios X
FWHM	<i>Full width at half maximum</i>
G	Modo Raman associado à grafitização e ligações sp ²
G2R	Fita relaminada de aço de baixo carbono grau 2 e classe R
G2R@NTF-R	Arame tubular baseado em uma bainha metálica G2R preenchida com fluxo NTF-R
G _{BWF}	Sub-banda G associada ao componente Breit-Wigner-Fano

G _{inner}	Sub-banda G associada aos tubos mais internos dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas
G _{outer}	Sub-banda G associada aos tubos mais externos dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas
GMAW	<i>Gas-metal arc welding</i>
GTAW	<i>Gas tungsten arc welding</i>
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
IBRAM	Instituto Brasileiro de Mineração
ID/IG _{outer}	Razão entre as intensidades da principal sub-banda D e a sub-banda G _{outer}
IG	Instituto de Geociências
ITEC	Instituto de Tecnologia
K	Potássio
LabNano 3D	Laboratório de Nanoestruturação 3D
LCAM	Laboratório de Caracterização de Materiais Metálicos
LCM	Laboratório de Caracterização Mineral
LEVAP	Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões
LF	Linha de fusão
LAMSE	Laboratório de Materiais Avançados e Engenharia de Superfícies
LMMiLiE	Laboratório Multiusuário de Microscopia e Litografia Eletrônica
MB	Metal base
MCAW	<i>Metal Cored Arc Welding</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mn	Manganês
Mo	Molibidênio
MS	Metal de solda
Na	Sódio
NaCl	Cloreto de sódio
NBR	Norma Brasileira
Ni	Níquel

Ni/NTC	Nanocompósito de nanotubos de carbono em matriz de níquel
Ni/NTC@316L	Aço inoxidável 316L revestido com nanocompósito de nanotubos de carbono em matriz de níquel
NTCPD	Nanotubos de carbono de parede dupla
NTCPM	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
NTCPS	Nanotubos de carbono de parede simples
NTC	Nanotubos de carbono
NTF-U	Nanotubos, Titânio e Fluorita dispersos via ultrassom
NTF-U/CS	Cordão singelo feito com arame tubular preenchido com fluxo NTF-U
P	Fósforo
PF	Perda ao fogo
P-GTAW	<i>Pulsed Gas Tungsten Arc Welding</i>
PPGF	Programa de Pós-Graduação em Física
PTA	<i>Plasma transferred arc</i>
R\$	Moeda em reais
S	Enxofre
SE	<i>Secondary electrons</i>
Si	Silício
SiC	Carbeto de silício
SAW	<i>Submerged arc welding</i>
SMAW	<i>Shielded Metal Arc Welding</i>
Sr	Estrôncio
TF-U	Titânio e Fluorita dispersos via ultrassom
TF-U/CS	Cordão singelo feito com arame tubular preenchido com fluxo TF-U
Ti	Titânio
Ti5	Pós de liga de titânio grau 5 como recebidos
Ti5A	Pós de liga de titânio grau 5 após tratamento em álcool isopropílico
Ti6Al4V	Liga de titânio grau 5, nominalmente composta por 6% de alumínio e 4% de vanádio.

TiC	Carbeto de titânio
TiO ₂	Dióxido de titânio
Ti- α	Titânio na fase alfa
Ti- β	Titânio na fase beta
UFAC	Universidade Federal do Acre
UFPA	Universidade Federal do Pará
UFPR	Universidade Federal do Paraná
V	Vanádio
WC	Carbeto de tungstênio
WDS	<i>Wavelength dispersive spectrometer</i>
ZF	Zona fundida
ZTA	Zona termicamente afetada
θ	Theta
μ	Coefficiente de atrito

LISTA DE UNIDADES DE MEDIDAS

kHz	Quilohertz
°C	Grau Celsius
A	Ampere
A/dm ²	Ampere por decímetro quadrado
L/min	Litro por minuto
TWh	Terawatt-hora
nm	Nanômetros
Gpa	Gigapascal
g/cm ³	Gramas por centímetro cúbico
eV	Elétron-volt
Å	Angstrom
HV	Escala Vickers
µm	Micrômetro
g/mol	Gramas por mol
g/mL	Gramas por mililitro
rpm	Rotação por minuto
g	Gramas
mL	Mililitro
cm/min	Centímetro por minuto
mm	Milímetro
cm	Centímetro
psi	Libra-força por polegada quadrada
MPa	Megapascal
s	Segundo
kW	Quilowatt
kV	Quilovolt
mA	Miliampere
°	Grau
MP	Megapixel
cm ⁻¹	Número de ondas por centímetro
kgf	Quilograma-força
%/cm	Porcentagem por centímetro

HRA

Número de dureza Rockwell na escala A

1 - INTRODUÇÃO

A dureza dos materiais é influenciada diretamente pela sua microestrutura (incluindo tamanho e morfologia dos grãos, bem como as fases constituintes). Grãos mais refinados tendem a aumentar a dureza, pois, apresentam mais contornos de grão por unidade de volume atuando como barreiras ao movimento de discordâncias (KARAFI *et al.*, 2023). Em aços, o teor de carbono e o tratamento térmico determinam a formação das fases cristalinas e, conseqüentemente, a dureza. Aços de baixo teor de carbono, por exemplo, são caracterizados por baixa dureza devido serem constituídos predominantemente por ferrita (que é uma fase macia), enquanto aços martensíticos atingem maior dureza devido ao alto teor de carbono e o tratamento térmico de têmpera (MOLA e REN, 2018). Além disso, a presença e distribuição de partículas duras (como carbetos) e/ou nanométricas (como nanotubos de carbono – NTC) podem atuar como reforço e contribuir significativamente para o aumento da dureza de uma matriz metálica (LOAYZA *et al.*, 2022a, YUAN *et al.*, 2025).

A dureza também pode ser um indicador primário da resistência à perda ou deslocamento progressivo de material de um corpo sólido devido ao seu contato e movimento relativo contra uma superfície, pois, normalmente, um material com maior dureza apresenta menores taxas de desgaste por deslizamento e abrasão. Contudo, essa relação não é absoluta, pois a elevada dureza torna o material quebradiço e menos resistente a impactos, podendo causar falhas e acelerar o desgaste sob cargas dinâmicas (WANG *et al.*, 2024).

Nesse sentido, nos últimos anos, algumas técnicas de soldagem a arco adotaram consumíveis baseados em grafite e/ou nanotubos de carbono para revestir aços comerciais (BORGES *et al.*, 2020, FAGUNDES JÚNIOR *et al.*, 2020, LOAYZA *et al.*, 2022a, REIS *et al.*, 2021), visando aumentar a dureza e, simultaneamente, equilibrá-la com autolubrificação e tenacidade, podendo contribuir para a eficiência de plantas industriais de mineração, melhorando o desempenho de componentes e equipamentos (tais como pás e caçambas de escavadeiras e carregadeiras) e reduzindo paradas para manutenção corretiva não planejada. Para isso, esses arames de adição têm sido fabricados por diferentes métodos, tais como, revestir um eletrodo convencional com nanocompósitos ou utilizar os nanocompósitos como núcleo de um eletrodo tubular.

BARHORST *et al.* (2015) patentearam sistemas e métodos para fabricação de eletrodos tubulares para soldagem a arco constituídos por bainhas metálicas com menos de 0,1% de carbono em peso (tal como, aço baixo-carbono) e núcleos (com 5-20% em peso)

baseados em carbono e metal alcalino e/ou metal alcalino terroso. Nessa publicação, ainda foram elucidadas a possibilidade de incorporar outros metais (como, por exemplo, titânio, manganês e silício) e minerais (como, por exemplo, pirita e magnetita) como componentes de preenchimento. Contudo, não relataram o impacto desses métodos na microestrutura e na resistência mecânica dos revestimentos.

Devido às excelentes propriedades mecânicas dos NTC e alta resistência à corrosão de aços inoxidáveis, tem sido relatada a combinação destes na fabricação de arames tubulares e/ou revestimentos de solda nanoestruturados. Na pesquisa de BORGES *et al.* (2020), NTC foram dispersos nos pós de aço inoxidável 304L, a 55 kHz, usando álcool isopropílico e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como solventes. Após secagem a 130 °C, os pós misturados foram adicionados como fluxo em um arame tubular de aço 304L, o qual serviu como metal de adição no revestimento de uma placa de aço 304L via processo P-GTAW (do inglês, *Pulsed Gas Tungsten Arc Welding*) a 80-130 A (protegido com gás argônio). Em comparação ao revestimento de solda com fluxo 304L, o revestimento nanoestruturado obteve aumento médio de 32,5% na dureza Vickers da seção transversal, alcançando em algumas regiões aumento de 43,5% devido à formação de carbeto detectados na análise microestrutural. Adicionalmente, as análises de espectroscopia Raman comprovaram que a adição de H₂O₂, na etapa de dispersão, promoveu a redução do grau de carbono amorfo e corroborou para o melhor resultado de dureza.

Alternativamente ao método de fabricação de arame tubular, REIS *et al.* (2021) eletrodepositaram nanocompósito Ni/NTC sobre um arame de aço inoxidável 316L (a 1,0 A/dm² por 2 horas), formando um arame Ni/NTC@316L, o qual foi usado como consumível no revestimento de uma placa de aço carbono-manganês via processo P-GTAW a 120 A (protegido com gás argônio a 10 L/min). A análise de microscopia eletrônica de varredura comprovou que os NTC não foram destruídos pelo arco elétrico e ficaram distribuídos na interface linha de fusão (LF)/metal de solda, resultando no aumento de 31% na dureza Vickers da LF do revestimento Ni/NTC@316L quando comparado ao revestimento 316L. Além disso, a incorporação do Ni/NTC promoveu o crescimento de grãos colunares orientados pelo gradiente de temperatura do arco plasma devido à combinação de alta condutividade térmica dos NTC e sua atuação como barreira física nos contornos de grãos, inibindo o crescimento radial dos grãos.

LOAYZA *et al.* (2022a) relataram a influência de NTC no desempenho de um revestimento nanoestruturado submetido à cavitação. Para isso, um arame tubular de aço 304L preenchido com pós de 304L e NTC (tratados quimicamente com H₂O₂) foi usado em

um processo P-GTAW a 80-130 A para revestir uma placa de aço 304L. A presença de NTC resultou no refinamento dos grãos do revestimento nanoestruturado (178% inferior ao tamanho dos grãos do revestimento resultante de um arame preenchido com 304L), assim como, aumentou em 45% sua dureza Vickers e reduziu em média 64% da taxa de erosão, alcançando performance de resistência ao desgaste por cavitação competitiva com a liga comercial Stellite 21.

A formação de carbeto de titânio (TiC) *in situ* durante o processo de revestimento de uma chapa de aço SAE 1020, via MCAW (do inglês, *Metal Cored Arc Welding*), também foi relatada por FAGUNDES JÚNIOR *et al.* (2020) como alternativa para aprimorar a dureza de matrizes de aço baixo carbono. Para isso, os autores fabricaram um arame tubular feito com uma bainha de aço de baixo carbono e fluxo baseado na mistura de pós de grafite, liga de titânio Ti6Al4V e estabilizadores (CaF₂ ou TiO₂ ou CaCO₃). O cordão de solda resultante do arame baseado em Grafite/Ti6Al4V/CaF₂ apresentou melhor acabamento superficial e menos respingos em comparação aos demais, sugerindo que o componente CaF₂ pode fornecer melhor estabilidade ao arco elétrico. Esse revestimento apresentou dureza Vickers cerca de 245% acima do metal base, porém, seu comportamento tribológico não foi relatado.

Estudos sobre as propriedades tribológicas de aços reforçados com NTC ainda são escassos, contudo, os resultados já divulgados demonstram-se promissores. RADHAMANI *et al.* (2020) fabricaram nanocompósitos de aço inoxidável 316L reforçados com 2% em peso de NTC por meio de sinterização por plasma a 800 °C e, no ensaio esfera-sobre-disco (a 300 °C) observaram que, apesar do mesmo coeficiente médio de atrito (0,27), o volume de desgaste do nanocompósito reduziu cerca de 90% quando comparado à amostra de 316L sem NTC. Adicionalmente, os pesquisadores ainda demonstraram que a dureza e resistência à compressão do nanocompósito aumentaram cerca de 88,2% e 74% em comparação ao aço inoxidável puro (139,3 HV e aproximadamente 399 MPa), respectivamente.

YIN *et al.* (2022) fabricaram nanocompósitos de aço inoxidável 316L reforçados com 1% em peso de NTC por fusão em leito de pó a laser e alcançaram dureza em torno de 50-60% acima do obtido para o 316L sem reforço. Ainda nesse estudo, embora os autores tenham registado coeficientes de atrito semelhantes (na faixa de 0,50-0,56) para uma carga de 10 N após 1600 s de ensaio esfera-sobre-disco, a trilha de desgaste da matriz 316L foi aproximadamente 50% mais larga e quase três vezes mais profunda em comparação ao nanocompósito 316L/NTC, com evidências de que o desgaste do primeiro foi dominado por adesão e abrasão, enquanto o segundo foi controlado pelo desgaste oxidativo.

Nessa perspectiva de contribuir para o avanço na engenharia de materiais nanoestruturados com rotas de processamento e aplicações industriais, o presente trabalho analisou a influência de TiC-NTC/Fe₂Ti na microestrutura, dureza e desgaste do metal de solda produzido via processo GTAW, utilizando como material de adição um arame tubular feito com bainha metálica de aço baixo carbono e fluxo nanoestruturado baseado em NTC/Ti6Al4V/CaF₂.

1.1 - MOTIVAÇÃO

O faturamento do setor mineral no primeiro trimestre de 2025 foi aproximadamente R\$ 73,8 bilhões, o que corresponde a um aumento de cerca de 8,6% em comparação ao mesmo período de 2024, segundo dados estatísticos do INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM, 2025). Os estados de Minas Gerais e Pará, respectivamente, foram responsáveis por cerca de 40% e 33% do faturamento desse setor, tendo o minério de ferro, ouro e cobre participações de 53%, 13% e 11%, respectivamente. Apesar disso, as mineradoras ainda enfrentam desafios para reduzir gastos com manutenção que, por exemplo, segundo as demonstrações financeiras intermediárias divulgadas pela VALE (2023), corresponderam em torno de 15,79% (cerca de R\$ 4,871 bilhões) dos custos dos produtos vendidos e serviços prestados no terceiro trimestre de 2023.

Devido às distintas composições, durezas e abrasividades dos diferentes minerais, os equipamentos diretamente associados às atividades mineradoras são os mais impactados com atrito e desgaste e, portanto, a recuperação de seus componentes costuma ser realizada com revestimentos soldados a arco elétrico, usando ligas baseadas em Fe-Cr-C, Fe-C-B e aços de baixa liga. Segundo uma projeção realizada por HOLMBERG *et al.* (2017), o uso de novas tecnologias e materiais mais resistentes ao atrito e desgaste, possibilitariam reduzir 30% das perdas no prazo de 20 anos, gerando uma economia mundial anual em torno de € 62,20 bilhões (cerca de R\$ 389,48 bilhões), além de reduzir em torno de 550 TWh do consumo de energia e 290 milhões de toneladas de emissão de dióxido de carbono (CO₂).

Deste modo, revestimentos de solda nanoestruturados baseados em nanotubos de carbono tornam-se promissores devido ao reforço estrutural que esse nanomaterial confere à matriz metálica, podendo equilibrar dureza e ductilidade e, assim, reduzir gastos com manutenção e tempo de parada de produção, bem como contribuir para o avanço da sustentabilidade na indústria, alinhado aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável nas ODSs 8, 9 e 12.

1.2 - OBJETIVOS

1.2.1 - Objetivo Geral

Aprimorar as resistências à deformação plástica e ao desgaste de uma matriz ferrítica, utilizando TiC-NTC/Fe₂Ti como fases de reforço formadas por soldagem a arco elétrico.

1.2.2 - Objetivos Específicos

- Formar carbeto de titânio-nanotubos de carbono (TiC-NTC) via soldagem GTAW com arame tubular;
- Avaliar os mecanismos físico-químicos envolvidos na transformação parcial de NTC em TiC-NTC no processo GTAW;
- Analisar a influência da composição química dos fluxos dos arames tubulares nas alterações microestruturais e na formação de fases nos metais de solda;
- Testar a hipótese de que TiC-NTC/Fe₂Ti contribuem para o aumento da dureza do metal de solda;
- Analisar a influência dos nanotubos de carbono na resistência ao desgaste por deslizamento.

1.3 - CONTRIBUIÇÕES DA TESE

- Contribuição para o entendimento dos fenômenos metalúrgicos e tribológicos em nanocompósitos soldados a arco elétrico;
- Metodologias alternativas e complementares na preparação de amostras baseadas em nanocompósitos de matriz metálica;
- Aprimoramento das propriedades mecânicas de aços convencionais reforçados com nanocompósitos de matriz metálica produzidos por soldagem a arco;
- Disseminação do conhecimento em nanocompósitos por meio de publicações científicas.

1.4 - ORGANIZAÇÃO DA TESE

A seção 1 apresentou o estado da arte, a motivação, os objetivos, a contribuição e a organização do trabalho.

A seção 2 abordará a revisão bibliográfica. A subseção 2.1 inicia descrevendo resumidamente o processo GTAW. A subseção 2.2 mostra as relações de equilíbrio no sistema ternário carbono-ferro-titânio, destacando algumas características das fases Fe- α , Fe₂Ti e TiC. A subseção 2.3 conceitua e descreve alguns mecanismos de desgaste. A subseção 2.4 aborda nanocompósitos em matriz metálica baseados em nanotubos de carbono, descrevendo inicialmente algumas características dos nanotubos de carbono, seguido por métodos de processamento e comportamentos mecânicos.

A seção 3 detalhará os materiais e métodos adotados na fabricação dos arames tubulares, no processo de soldagem, nas análises microestruturais e espectroscópicas, bem como nos ensaios de dureza e desgaste.

A seção 4 apresentará os resultados obtidos neste trabalho, comparando-os com pesquisas semelhantes desenvolvidas por outros pesquisadores.

A seção 5 apresentará a conclusão e a seção 6 sugestões de trabalhos futuros.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - SOLDAGEM A ARCO COM ELETRODO NÃO CONSUMÍVEL DE TUNGSTÊNIO E GÁS INERTE (GTAW)

A soldagem a arco é um processo de fabricação que utiliza uma descarga elétrica entre dois eletrodos para unir materiais por fusão. Dentre suas vantagens estão: a versatilidade e simplicidade de operação, equipamentos relativamente baratos, flexibilidade quanto ao tamanho e formato da peça de trabalho (SINGH, 2021).

Os diferentes tipos de soldagem a arco incluem: soldagem a arco por eletrodo revestido (*shielded metal arc welding* – SMAW), soldagem a arco com eletrodo metálico consumível e gás (*gas-metal arc welding* – GMAW), soldagem a arco submerso (*submerged arc welding* – SAW), soldagem a arco com arame tubular (*flux-core arc welding* – FCAW) e soldagem a arco com eletrodo não consumível de tungstênio e gás inerte (*gas tungsten arc welding* – GTAW).

O processo GTAW consiste na união de materiais por fusão utilizando como fonte de calor o arco estabelecido entre um eletrodo de tungstênio não consumível e o metal base (MB). O eletrodo de tungstênio é acoplado a uma tocha conectada ao cilindro de gás de proteção e ao terminal 1 da fonte de energia, enquanto o MB é conectado ao terminal 2 da fonte, como ilustrado na Figura 2.1. O gás de proteção passa pelo corpo da tocha e por meio de um bico é direcionado à poça de fusão. O processo pode ser feito com a adição de arames consumíveis ou no modo autógeno (ou seja, fundindo o próprio MB sem a utilização de um metal de adição) (KOU, 2003).

A alta quantidade de calor gerada na abertura do arco, derrete o MB e o material de enchimento. No entanto, à medida que o metal esfria, gases atmosféricos como oxigênio, nitrogênio e água podem reagir com a solda, levando a efeitos indesejáveis como oxidação, porosidade e fragilidade na solda. Por isso, um gás de proteção (geralmente, argônio ou hélio) é usado para criar uma atmosfera inerte ao redor (ARULMURUGAN *et al.*, 2024).

O potencial de ionização do argônio (15,7 eV) é menor que do hélio (24,5 eV), logo, é mais fácil iniciar o arco e reduzir sua queda de tensão usando argônio. A maior densidade do argônio em comparação ao hélio, resulta em uma proteção mais eficaz e maior resistência à corrente cruzada, além de apresentar melhor ação de limpeza de óxidos e menor custo (LYTTLE, 1993).

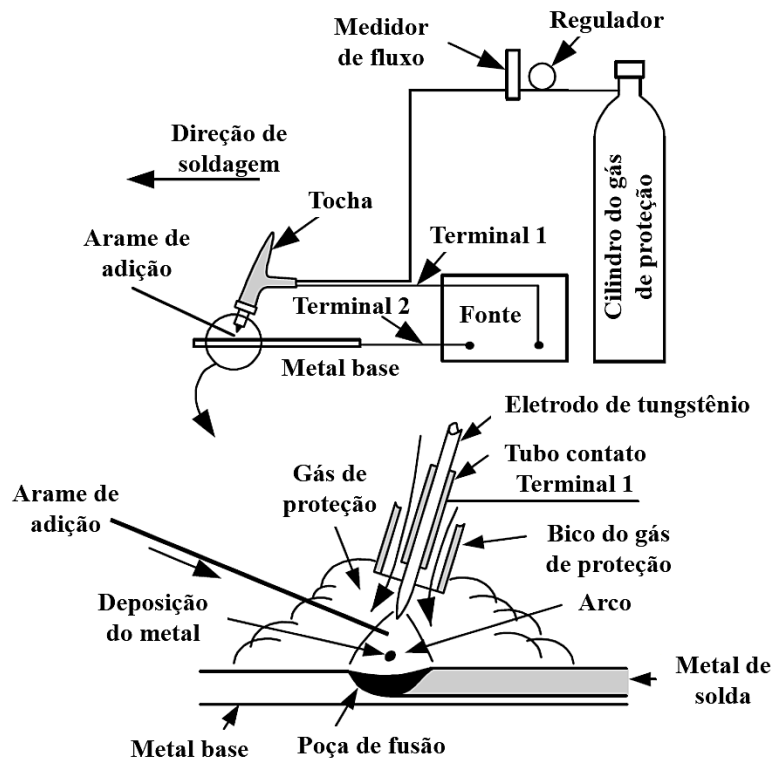


Figura 2.1 - Ilustração esquemática do processo GTAW.
 Fonte: Adaptado de KOU (2003).

O processo pode usar corrente contínua (CC) com polaridade direta ou polaridade reversa, bem como corrente alternada (CA) (KOU, 2003, SINGH, 2020), como demonstrado na Figura 2.2.

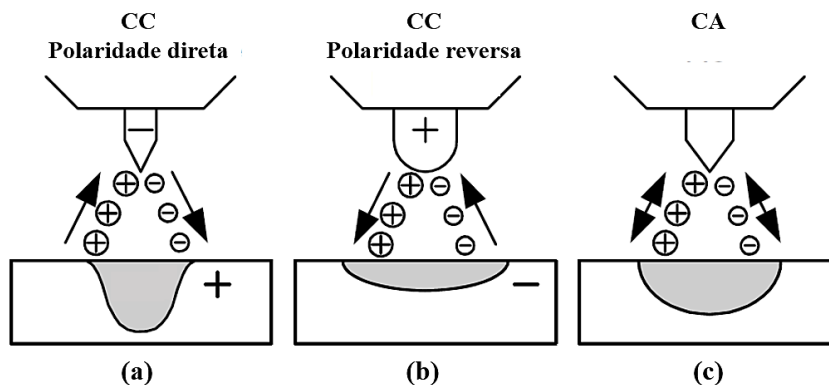


Figura 2.2 - CC com polaridades (a) direta e (b) reversa e da (c) CA em processo GTAW.
 Fonte: Adaptado de KOU (2003).

Na polaridade direta, o eletrodo é conectado ao terminal negativo da fonte e, assim, os elétrons fluem do eletrodo de tungstênio e bombardeiam o MB provocando alto aquecimento nessa região e, por isso, resulta em soldas relativamente estreitas e profundas, como esquematizado na Figura 2.2(a).

Na polaridade reversa, o eletrodo é conectado ao terminal positivo da fonte e, assim, o efeito de alto aquecimento ao invés de ocorrer no MB, ocorre no eletrodo de tungstênio

(que neste caso, precisa ter grande diâmetro e ser resfriado para não derreter), resultando em uma solda mais larga e com menor penetração, como visto na Figura 2.2(b).

No processo com CA, ilustrado na Figura 2.2(c), os elétrons e os íons migram do MB para o eletrodo e vice-versa, equilibrando o calor e, por isso, a penetração é inferior à obtida no processo CC com polaridade direta, além disso, também ocorre a ação de limpeza de óxidos e, por isso, é comumente utilizada na soldagem de ligas de alumínio.

De modo geral, o processo GTAW produz soldas de qualidade superior a outros métodos de soldagem a arco convencionais, com nenhum ou pouquíssimos respingos e livres de defeitos como inclusões de escória. Contudo, inclusões de tungstênio podem ocorrer se o eletrodo entrar em contato com a poça de fusão ou com o arame de adição, por isso, preferencialmente usa-se a polaridade direta. Além disso, contaminações também podem ocorrer se a proteção gasosa adequada não for mantida ou se o metal de enchimento ou o metal base estiverem contaminados. Embora as taxas de deposição sejam baixas, o processo GTAW pode ser usado para soldar quase todos os metais, inclusive, metais reativos como titânio e zircônio, alumínio e magnésio, além de utilizar fontes de alimentação relativamente baratas e portáteis (SINGH, 2020).

2.2 - SISTEMA TERNÁRIO CARBONO-FERRO-TITÂNIO

O diagrama de fases do sistema ternário carbono-ferro-titânio (C-Fe-Ti) envolve interações entre três elementos com afinidades químicas, solubilidade e pontos de fusão diferentes, sendo afetado pela temperatura e concentração.

Segundo MURAKAMI *et al.* (1959), nesse sistema podem ser formadas: solução sólida rica em titânio alfa (Ti- α) ou beta (Ti- β), solução sólida rica em ferro alfa (Fe- α) ou gama (Fe- γ), estrutura grafitica, carboneto de titânio (TiC), fase FeTi e fase Fe₂Ti. Assim, existem duas reações eutéticas quase binárias: $L \rightleftharpoons \text{TiC} + \text{Fe}_2\text{Ti}$ e $L \rightleftharpoons \text{TiC} + \text{Fe}$, que permitem dividir as relações de equilíbrio em três partes independentes: TiC-Fe-C, Ti-Fe₂Ti-C e Fe-Fe₂Ti-TiC, como mostra a Figura 2.3, Figura 2.4 e Figura 2.5, respectivamente.

Deste modo, nota-se que em um processo de fusão, a solidificação nas fases Fe₂Ti + TiC + Fe- α deve ocorrer na seguinte sequência: Uma reação eutética em torno de 1520 °C forma, inicialmente, as fases TiC e Fe₂Ti. Com o resfriamento para aproximadamente 1350 °C, a disponibilidade de átomos de carbono e titânio livres na solução ainda favorece a formação de TiC e, simultaneamente, a fase líquida rica em ferro inicia seu processo de solidificação. Em torno de 1340 °C, a diminuição de átomos de carbono e a disponibilidade

de titânio tende a continuar formando intermetálicos Fe_2Ti e, simultaneamente, os grãos de $\text{Fe-}\alpha$ crescem até sua completa solidificação.

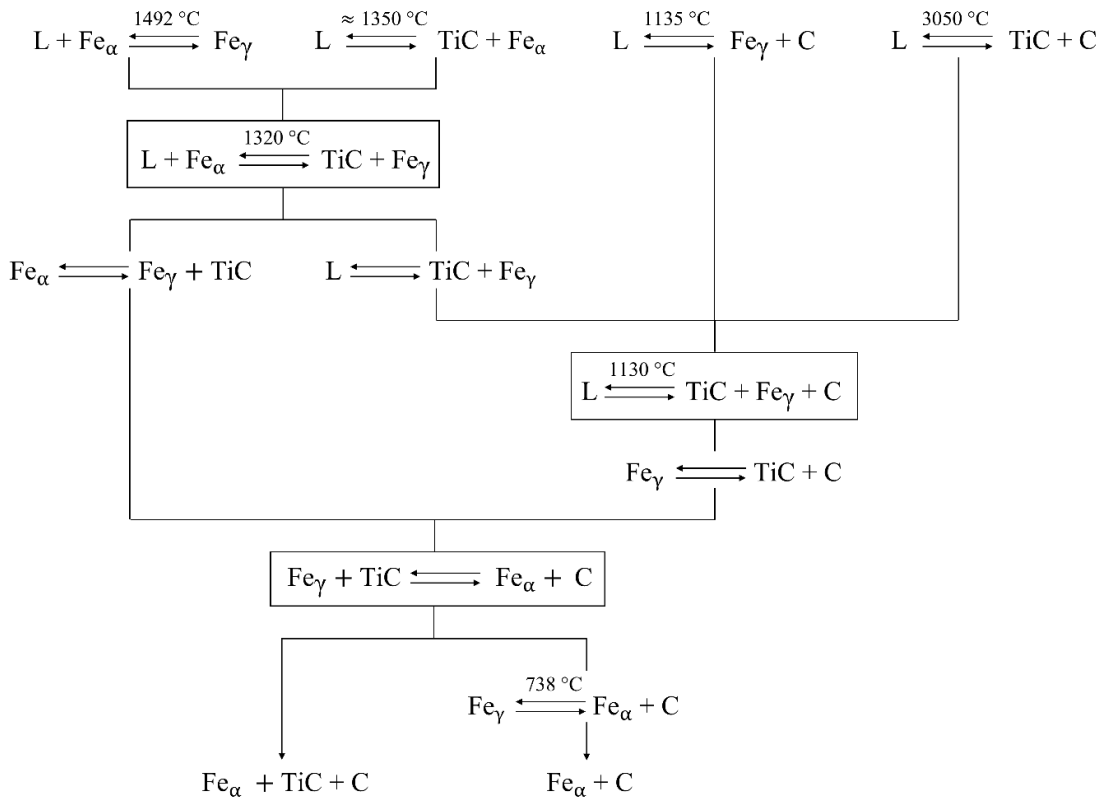


Figura 2.3 - Relações de equilíbrio entre TiC-Fe-C.
Fonte: Adaptado de MURAKAMI *et al.* (1959).

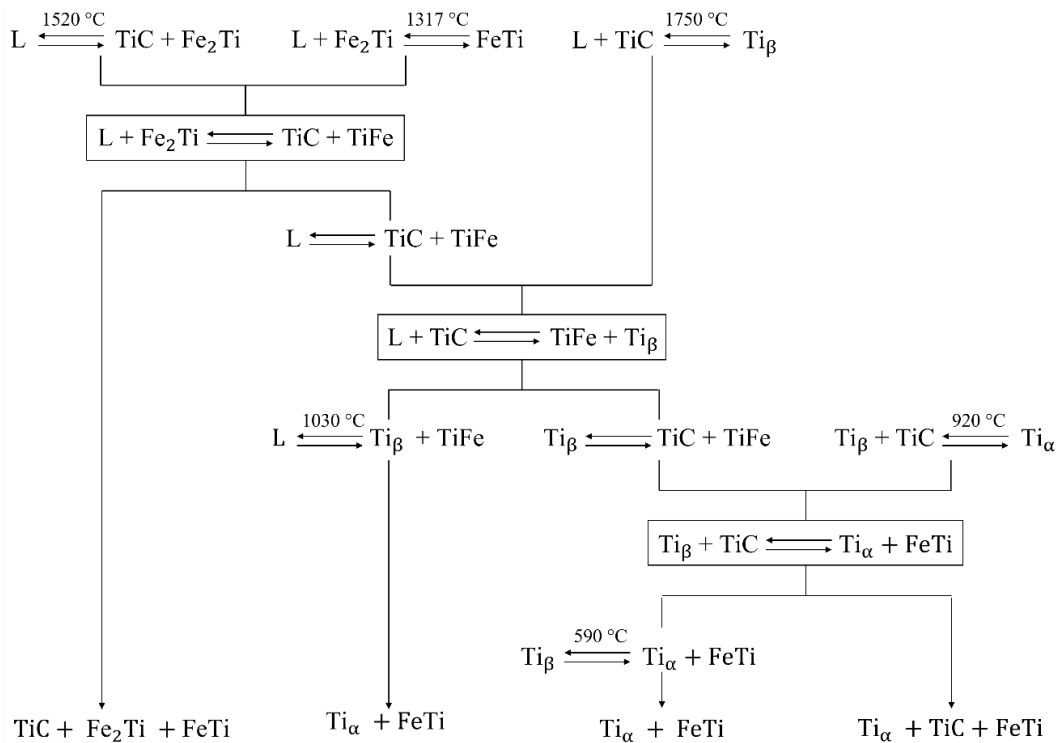


Figura 2.4 - Relações de equilíbrio entre Ti-Fe $_2$ Ti-TiC.
Fonte: Adaptado de MURAKAMI *et al.* (1959).

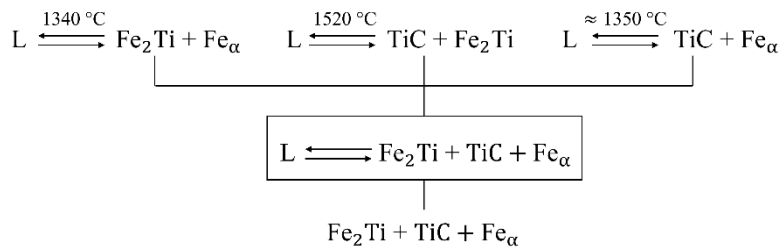


Figura 2.5 - Relações de equilíbrio entre Fe-Fe₂Ti-TiC.
 Fonte: Adaptado de MURAKAMI *et al.* (1959).

Adicionalmente, os estudos de JONSSON (1998) e RAGHAVAN (2003) estimaram na seção isotérmica de 1000 °C (apresentada na Figura 2.6), as fases que podem ser formadas em função da variação das porcentagens atômicas do C, Fe e Ti.

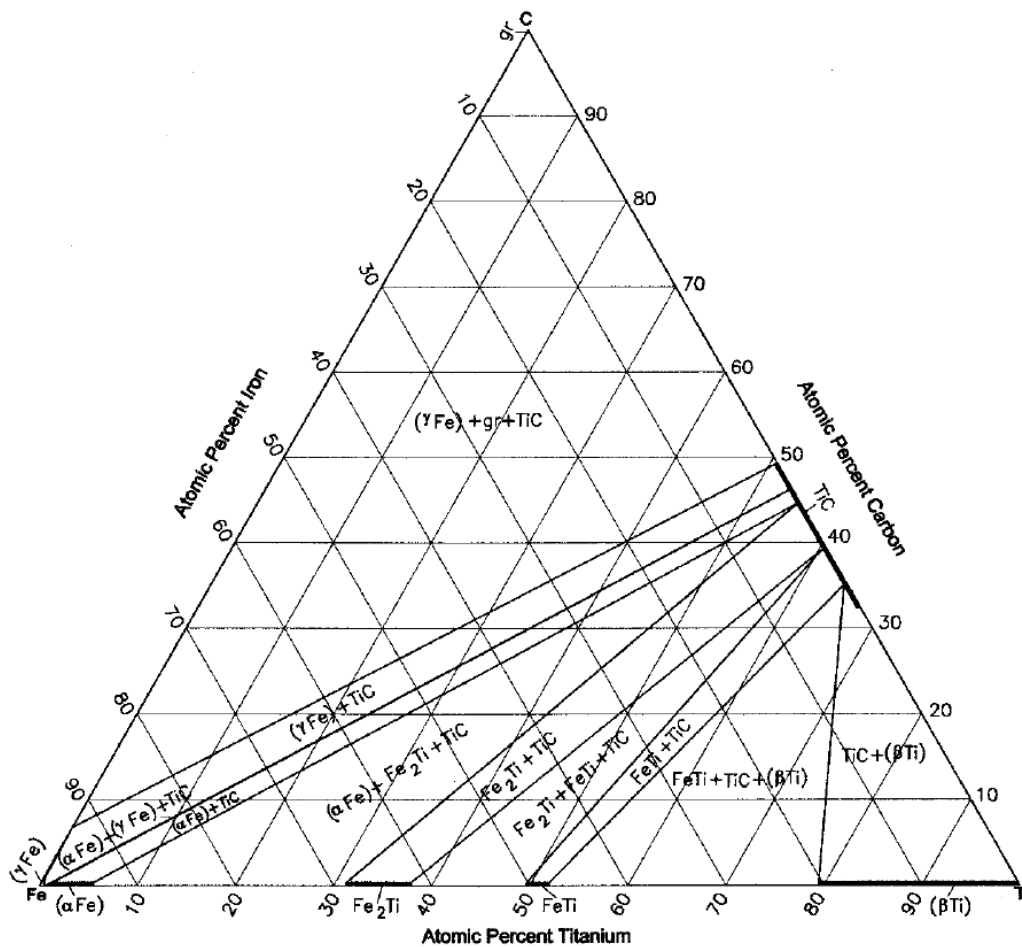


Figura 2.6 - Seção isotérmica calculada C-Fe-Ti a 1000 °C.
 Fonte: RAGHAVAN (2003).

Tais cálculos estão em consonância com o experimento de RAMAEKERS *et al.* (1985), o qual demonstrou que próximo a 1000 °C, uma composição química em porcentagem atômica de 77,4% Fe, 20,4% Ti e 2,2% C forma as fases Fe₂Ti + TiC + Fe-α, enquanto, aumentos para 85,7% Fe e 5,6% C e redução para 8,7% Ti favorecem somente a formação das fases TiC + Fe-α.

2.2.1 - Ferrita alfa

A ferrita alfa (Fe- α) é uma forma alotrópica do ferro, estável em temperatura ambiente. Essa fase apresenta estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) com parâmetro de rede $a = 2,86 \text{ \AA}$ (0,286 nm), na qual os átomos de Fe estão localizados nos oito vértices e no centro da célula unitária, como mostrado na Figura 2.7.

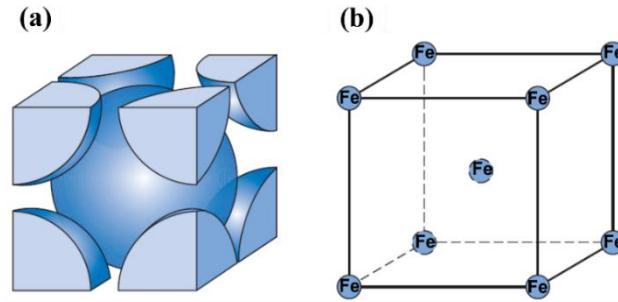


Figura 2.7 - Representação da estrutura cristalina do Fe- α por meio de esferas (a) rígidas e (b) reduzidas.
Fonte: Adaptado de CALLISTER JÚNIOR e RETHWISCH (2016).

A ferrita alfa é o principal constituinte da microestrutura de aços carbono e, devido não disponibilizar muitos espaços intersticiais para átomos de carbono, a máxima solubilidade desse elemento é de 0,005% em temperatura ambiente, o que a torna uma fase macia e dúctil (CALLISTER JÚNIOR e RETHWISCH, 2016, KRAUS, 2015). Dimensionalmente, a microestrutura típica de uma fase ferrita contendo menos de 0,005% de carbono, à temperatura ambiente, parece igual em todas as direções, ou seja, apresenta grãos equiaxiais (BENSCOTER e BRAMFITT, 2004), como ilustrado na Figura 2.8. Quando o teor de carbono excede o limite de solubilidade, eles reagem com o ferro ou outros elementos presentes, formando carbetos, preferencialmente, nos contornos de grãos e, deste modo, aumenta a dureza do material.

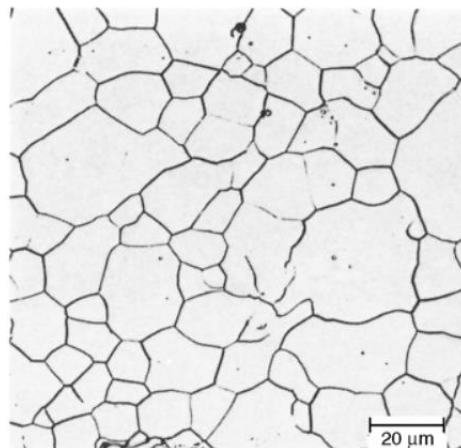


Figura 2.8 - Microestrutura de grãos de ferrita- α equiaxiais. Ampliação de 500 \times .
Fonte: BENSCOTER e BRAMFITT (2004).

2.2.2 - Intermetálico Fe₂Ti

Em condições ambientais, o Fe₂Ti cristaliza na estrutura Laves do tipo MgZn₂, hexagonal (C14), pertencente ao grupo espacial *P6₃/mmc*. Como ilustrado na Figura 2.9, sua estrutura cristalina é compactada de átomos de titânio, na qual metade dos sítios tetraédricos são ocupados por Ti e a outra metade por tetraedros de átomos de Fe (WU *et al.*, 2013).

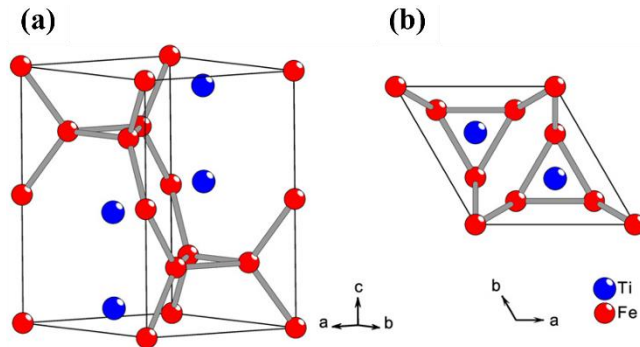


Figura 2.9 - (a) Estrutura cristalina do Fe₂Ti e (b) projeção do Fe₂Ti ao longo do eixo c.
Fonte: WU *et al.* (2013).

No experimento de ZHANG *et al.* (2021), a precipitação da fase intermetálica Fe₂Ti em um revestimento de CrFeNiNbTi sobre um substrato de aço 40CrNiMoA atuou como fase de reforço, contribuindo para uma dureza de até 685,23 HV 0,3, o que correspondeu a quase o dobro do valor relatado para o substrato.

KOCAMAN *et al.* (2022) demonstram a formação *in situ* de Fe₂Ti por meio de um processo de soldagem a arco utilizando eletrodos revestidos à base de Fe-Ti-B e um substrato de aço AISI 1010. Os autores registraram, em testes de nanoindentação, durezas de $151,3 \pm 5$ HV e $1130,1 \pm 13$ HV para as fases Fe- α e Fe₂Ti, respectivamente. Adicionalmente, a dureza relativamente alta da fase intermetálica contribuiu para a resistência ao desgaste por deslizamento no revestimento.

2.2.3 - Carbeto de titânio

Carbetos de titânio (TiC), também denominados carbonetos de titânio, são inorgânicos não metálicos com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), similar ao cristal NaCl.

Conforme representado na Figura 2.10(a), no TiC estequiométrico (ou seja, com estrutura cristalina ideal, cuja razão estequiométrica entre átomos de C e Ti é igual a 1), os átomos de carbono ocupam os interstícios octaédricos da rede CFC que contém os átomos

de titânio nos vértices e no centro das faces. Quando há defeitos estruturais (tais como, lacunas), os átomos de carbono não ocupam suas posições ideais, formando o TiC não estequiométrico (MAO *et al.*, 2021), tal como observado na Figura 2.10(b).

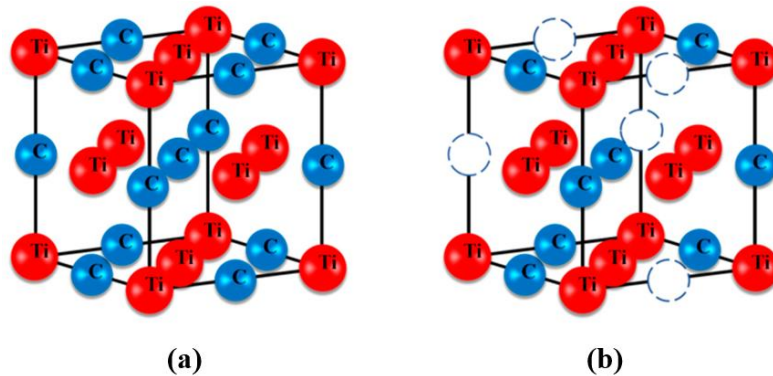


Figura 2.10 - Estrutura cristalina do TiC (a) estequiométrico e (b) não estequiométrico.
Fonte: Adaptado de MAO *et al.* (2021).

Os carbeto de titânio comerciais têm sido sintetizados pelo processo de redução carbotérmica, o qual consiste na reação entre partículas de TiO_2 e carbono em atmosfera inerte e temperaturas acima de $1300\text{ }^\circ\text{C}$, formando TiC e CO_2 . Além disso, pode conter resíduos de TiO_2 que impactam negativamente na tenacidade (LV *et al.*, 2024).

Os TiC apresentam ponto de fusão em torno de $3140 \pm 90\text{ }^\circ\text{C}$, alta dureza, boa estabilidade térmica e resistência à corrosão, mas sua baixa tenacidade à fratura limita sua faixa de aplicação. Tradicionalmente, são utilizados em ferramentas de corte, ferramentas resistentes ao desgaste e rolamentos de aço abrasivo. Por isso, visando expandir sua aplicação nos campos de usinagem, engenharia de superfície, metalurgia do pó e indústria eletrônica, reforços baseados em carbetos de silício (SiC), carbetos de tungstênio (WC) e NTC começaram a ser incorporados em matrizes de TiC, assim como, partículas de TiC começaram a ser utilizadas como reforços em matrizes metálicas (MAO *et al.*, 2021).

EMAMIAN *et al.* (2010) utilizaram uma mistura de pós de titânio (99,5% de pureza), grafite (99,5% de pureza) e ferro (98% de pureza) em um processo de revestimento a laser sobre um substrato de aço AISI 1030 e, relataram a formação *in situ* de partículas TiC em torno de partículas de grafite dispersos sobre as fases $\text{Fe-}\alpha + \text{Fe}_2\text{Ti}$. Conseqüentemente, a dureza do revestimento foi quase quatro vezes maior do que a do substrato (250 HVN).

GALO e O'DONNELL (2013) sintetizaram TiC *in situ* em ligas de ferro durante a soldagem a arco plasma transferido (PTA, do inglês *plasma transferred arc*). Os carbeto de titânio precipitaram sobre a matriz de ferro em formatos esféricos, facetados, “*script*” e dendríticos. Os autores também identificaram picos de difração de raios X correspondentes

às fases Fe- α , FeTi e Fe₂Ti. Além disso, um aumento de corrente de 100 A para 140 A, resultou no aumento de 10% para 20% na fração volumétrica de TiC, aumentando a dureza de aproximadamente 250 HV 0,1 para cerca de 300 HV 0,1.

FAGUNDES JÚNIOR (2020) depositou, via soldagem a arco, um arame tubular feito com bainha metálica de aço SAE 1020 preenchida com uma mistura de pós Grafite/Ti6Al4V/CaF₂ sobre uma chapa de aço. Nesse processo, ocorreu a formação de TiC envoltos por fases ferrita, cementita e martensita (devido ao alto teor de carbono no fluxo), resultando em durezas em torno de 245% e 12,36% maiores que o observado no metal base e em regiões da matriz ausentes de TiC, respectivamente, demonstrando uma rota de fabricação *in situ* que ainda tem sido pouco explorada.

2.3 - MECANISMOS DE DESGASTE

O desgaste é a perda progressiva ou deslocamento de material de um corpo sólido devido ao seu contato e movimento relativo contra uma superfície. As consequências econômicas do desgaste envolvem não apenas os custos de peças de reposição, mas também as despesas envolvidas no tempo de inatividade da máquina, na perda de produção e no consumo de energia elétrica (HOLMBERG *et al.*, 2017, LEWIS e OLOFSSON, 2009, WILLIAMS, 2005).

Em situações envolvendo contato deslizante ou rolante entre dois corpos, um termo complementar ao desgaste é o atrito, o qual corresponde à força que se opõe ao movimento relativo entre esses corpos, sendo tangencial à interface e com direção oposta ao movimento. Geralmente, a magnitude da força de atrito é descrita em termos de um coeficiente de atrito μ , que é a razão entre a força de atrito e a força normal.

Segundo BAYER (2004), uma impressão frequente é que os dois termos, desgaste e atrito, são quase sinônimos, no sentido de que alto/baixo atrito equivale à alta/baixa taxa de desgaste. Entretanto, este é um conceito errôneo, pois, embora existam elementos comuns nos fenômenos de desgaste e atrito, bem como interrelações entre os dois, esse tipo simples de correlação é frequentemente violado. Por exemplo, um sistema aço/Teflon (sem lubrificação) fornece um baixo coeficiente de atrito em uma interface deslizante (normalmente, $\mu < 0,1$), porém, o desgaste do sistema é, geralmente, maior que para um par de aço endurecido lubrificado (onde $\mu \approx 0,2$). A lubrificação pode ser utilizada para reduzir o atrito, reduzir o desgaste ou reduzir ambos, por meio da introdução de um material lubrificante (sólido ou líquido) na interface do contato. Além disso, alguns materiais podem

atuar como redutores/intensificadores de atrito e intensificadores/redutores de desgaste em algumas situações.

Conforme ilustrado na Figura 2.11, durante o movimento relativo de duas superfícies, podem ocorrer diferentes tipos de mecanismos de desgaste (LA MONACA *et al.*, 2021), tais como: adesivo, abrasivo, por fadiga, erosivo e por atrito.

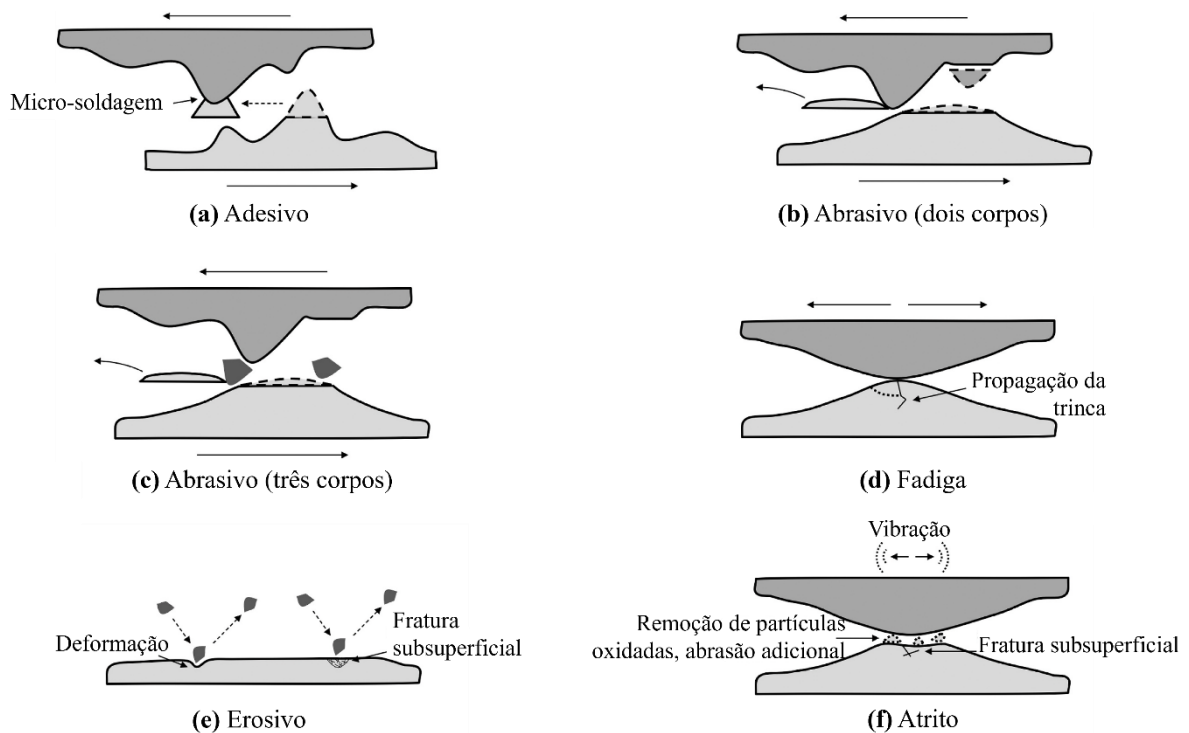


Figura 2.11 - Mecanismos de desgaste: (a) Desgaste adesivo, (b) Desgaste abrasivo de dois corpos, (c) Desgaste abrasivo de três corpos (d) Desgaste por fadiga (e) Desgaste erosivo e (f) Desgaste por atrito.

Fonte: Adaptado de LA MONACA *et al.* (2021).

De acordo com BHUSHAN (2013), STACHOWIAK e BATCHELOR (2025), o desgaste adesivo ocorre quando dois corpos sólidos nominalmente planos (lubrificados ou não) estão em contato deslizante. A adesão (ou ligação) ocorre nos contatos das asperezas na interface, e esses contatos são cisalhados pelo deslizamento, podendo resultar no despreendimento de fragmentos de uma superfície menos resistente e sua fixação à outra superfície mais resistente, como mostrado na Figura 2.11(a). Os fragmentos transferidos podem se desprender da superfície na qual foram transferidos e retornar à superfície original, ou então, formar partículas de desgaste soltas à medida que o deslizamento continua. Esse mecanismo tende a ser reduzido pelo aumento da rugosidade superficial ou dureza dos corpos em contato.

O desgaste abrasivo ocorre quando as asperezas de uma superfície dura e rugosa, ou partículas duras, deslizam sobre uma superfície mais macia e danificam a interface por

deformação plástica ou fratura. Sob cargas baixas, um contato agudo entre asperezas causará a remoção de material por deformação plástica, tais como sulcamento, formação de cunha e corte. Acima de uma carga limite, ocorrem fraturas frágeis e o desgaste será causado por trincas laterais. O desgaste abrasivo pode ser classificado como abrasão de dois corpos ou de três corpos, como mostrado na Figura 2.11(b) e na Figura 2.11(c), respectivamente. Na abrasão de dois corpos, as partículas abrasivas movem-se livremente sobre a face de um material, como areia deslizando por uma calha ou na dragagem de areia ou cascalho. Na abrasão de três corpos, as partículas abrasivas atuam como elementos interfaciais entre o corpo sólido e o contra-corpo. Roscas de extrusoras que processam plásticos com enchimentos abrasivos fechados e britadores de mandíbulas estão entre os materiais desgastados devido à abrasão de três corpos (GARH, 1987).

O desgaste por fadiga superficial, mostrado na Figura 2.11(d), ocorre quando a exposição dos materiais a ciclos repetidos de carga e descarga induz a formação de trincas superficiais, que eventualmente, após um número crítico de ciclos, resultarão na quebra da superfície com a formação de grandes fragmentos, deixando grandes cavidades na superfície, também conhecidas como *pitting*. Antes desse ponto crítico (que pode ser centenas, milhares ou até milhões de ciclos), ocorre desgaste insignificante, o que contrasta fortemente com o desgaste causado por um mecanismo adesivo ou abrasivo, onde o desgaste causa uma deterioração gradual desde o início do funcionamento (BHUSHAN, 2002).

O desgaste erosivo, mostrado na Figura 2.11(e), ocorre quando partículas líquidas ou sólidas colidem com uma superfície sólida e depende em grande parte do tamanho, dureza, velocidade e ângulo de impacto das partículas. A taxa de desgaste, geralmente, aumenta com o aumento do tamanho, angularidade, dureza e velocidade de impacto das partículas. De modo particular, na erosão por cavitação, o desgaste resulta de tensões de impacto localizadas e elevadas quando bolhas dentro de um líquido colapsam na superfície de um sólido ou próximo a ela, podendo inclusive levar à corrosão (GALE e TOTEMEIER, 2004).

O desgaste por atrito, ilustrado na Figura 2.11(f), ocorre entre duas superfícies nominalmente estacionárias, mas entre as quais existe um pequeno grau de movimento oscilatório relativo. Em princípio, o desgaste por atrito é uma forma de desgaste adesivo ou abrasivo, ou uma combinação de ambos. A carga normal causa adesão entre as asperezas e o movimento oscilatório causa rupturas, que resultam em detritos de desgaste. O desgaste por atrito é, comumente, acompanhado de corrosão (ZHANG, 2014).

As propriedades tribológicas de compósitos e nanocompósitos baseados em estruturas carbonosas podem ser favorecidas pela sua natureza de lubrificante sólido e, por isso, são promissores no desenvolvimento de revestimentos autolubrificantes. Geralmente, os compósitos e nanocompósitos de matriz metálica têm menor coeficiente de atrito que a matriz não reforçada e a adição de partículas cerâmicas também pode contribuir para a resistência ao desgaste. No entanto, se a ligação entre a matriz e o reforço for fraca, essas partículas duras são facilmente removidas e ficam presas entre as superfícies deslizantes, agindo como abrasivos de terceiro corpo e ajudando a aumentar a taxa de desgaste e os danos na superfície desgastada (MOGHADAM *et al.*, 2015).

2.4 - NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM MATRIZ METÁLICA E NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanocompósitos resultam da combinação de dois ou mais materiais com propriedades físicas e químicas distintas visando obter um novo material que supere as limitações individuais dos seus constituintes, contendo ao menos uma das fases em dimensões nanométricas (até 100 nm) e, portanto, com grande área superficial (SEN, 2020). De acordo com o material da fase matriz, são classificados em: nanocompósitos de matriz polimérica, nanocompósitos de matriz cerâmica e nanocompósitos de matriz metálica (ADEEYO *et al.*, 2019, NASEEM e WASEEM, 2022, SEN, 2020).

A matriz em nanocompósitos estruturais é responsável por segurar o reforço, preservando sua integridade e resistindo à formação de propagação ou crescimento de fissuras. O reforço pode ser muito duro e resistente e, simultaneamente, muito leve em peso, podendo ser fibras e partículas contínuas ou descontínuas usadas com o objetivo de melhorar as características físicas do material da matriz, tais como: dureza, resistência ao desgaste, resistência à corrosão, rigidez, módulo de Young, condutividade elétrica, condução ou resistência ao calor (SELVAM *et al.*, 2021).

2.4.1 - Nanotubos de carbono

Nanotubos de carbono são alótropos do carbono com hibridização sp^2 que, foram descritos pela primeira vez por IJIMA (1991), após serem sintetizados por descarga a arco e analisados por microscopia eletrônica de transmissão. Geometricamente, assemelham-se à cilindros formados por folhas de grafeno enroladas em diâmetros nanométricos, de modo

que, os sítios cristalograficamente equivalentes na rede hexagonal coincidam, tal como ilustrado na Figura 2.12.

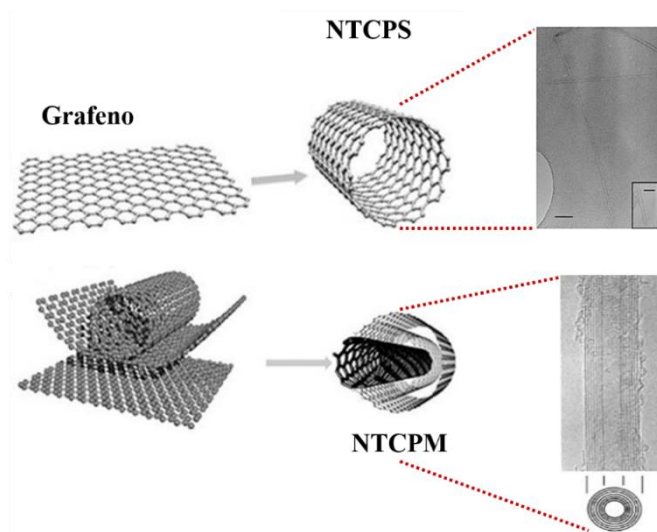


Figura 2.12 - Ilustração esquemática da geometria de NTCPS e NTCPM.
Fonte: Adaptado de IJIMA (1991), KONG *et al.* (1998) e VIDU *et al.* (2014).

De acordo com o número de paredes que apresentam, os NTC são classificados em: Nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) – uma única folha de grafeno formando cilindros ocos; Nanotubos de carbono de parede dupla (NTCPD) – constituídos por dois tubos concêntricos; Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) – formados por vários tubos concêntricos, separados por distâncias interplanares de 0,32-0,38 nm (SINGH *et al.*, 2010).

Quando sintetizados via deposição química de vapor (CVD, do inglês *chemical vapor deposition*), os NTC nucleiam e crescem a partir da decomposição de precursores de carbono (como hidrocarbonetos) sobre um catalisador metálico (geralmente, baseado em ferro, níquel e/ou cobalto) que envolve um substrato (geralmente, feito de quartzo, silício ou alumina), tal como ilustrado na Figura 2.13. Inevitavelmente, o produto conterá resíduos do catalisador e do substrato (KUMAR e ANDO, 2010, WHITE *et al.*, 2016).

NTC sintetizados por descarga a arco e ablação a laser costumam ser mais grafitizados que os obtidos por CVD, pois envolvem temperaturas de 3000–4000 °C, porém, isso requer maior consumo de energia e limita a produção em larga escala. Deste modo, ao longo dos anos, a produção de NTC em escala industrial consolidou-se via método CVD, pois demonstrou-se economicamente viável (pois utiliza temperaturas de até 1000 °C) e ajustável às demandas de mercado (permitindo controlar o crescimento e até as propriedades dos NTC por meio dos parâmetros de síntese) (DAI, 2001, KOZIOL *et al.*, 2010, KUMAR e ANDO, 2010, WHITE *et al.*, 2016).

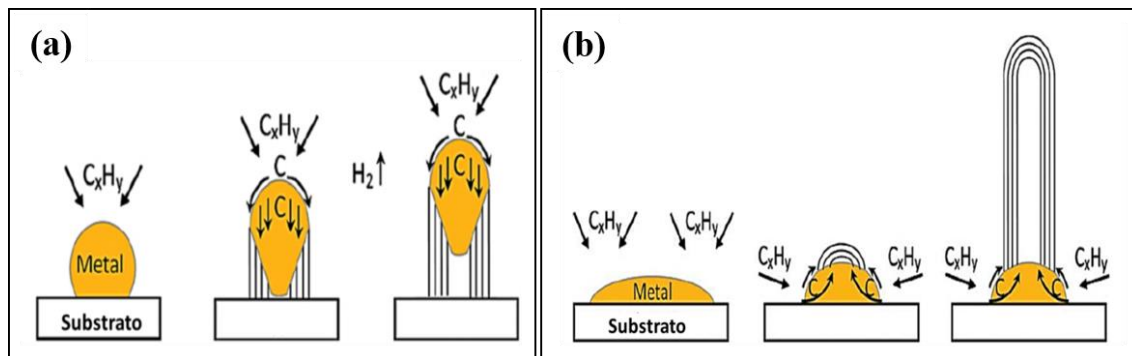


Figura 2.13 - Ilustração do crescimento de NTC via (a) “ponta” e (b) “raiz” durante a síntese por CVD.
 Fonte: Adaptado de KUMAR e ANDO (2010).

O elevado módulo de Young (320-1470 Gpa e 270-950 Gpa para feixes de NTCPS e NTCPM individuais, respectivamente) e resistência à tração de até 63 Gpa (para NTCPM individuais), combinados com a baixa densidade (cerca de $1,3 \text{ g/cm}^3$) dos NTC, conferem-lhe resistência mecânica cerca de 100 vezes superior ao aço com o mesmo peso (SHIMA e SATO, 2013, YU *et al.*, 2000a, YU *et al.*, 2000b). YU *et al.* (2000b) demonstraram ainda que, em um ensaio de tração com NTCPM, a ruptura se restringiu às paredes mais externas dos NTC (com deformação de 3% a 12%), sem afetar as paredes mais internas. Deste modo, tais características, associadas à facilidade de produção dos NTC, despertaram o interesse em incorporá-los em polímeros, cerâmicas e metais para atuar como reforço estrutural e melhorar o desempenho de materiais convencionais, por meio de nanocompósitos (ABOHAMZEH *et al.*, 2022).

2.4.2 - Processamento dos nanocompósitos

As aglomerações naturais dos NTC, devido às forças de Van der Waals, são extremamente indesejáveis para reforço, pois levam à concentração de tensões e falha prematura, especificamente se a matriz não penetrar completamente no aglomerado durante o processamento. Por outro lado, uma boa dispersão faz com que os nanotubos sejam carregados individualmente sobre uma área interfacial máxima e assim, contribuem diretamente para o endurecimento da matriz circundante (SHIMA e SATO, 2013).

A fabricação de nanocompósitos de matriz metálica, geralmente, se inicia via metalurgia do pó. Comumente, os pós de NTC são misturados aos pós metálicos por moagem de esferas com baixa, média ou alta rotação. Assim, por meio do impacto e atrito repetitivo dos pós entre as esferas e a parede do recipiente são induzidas deformações, fratura e soldagem a frio das partículas metálicas, aprisionando os NTC entre elas. Contudo, esse

processo pode também aumentar os defeitos nas paredes dos NTC (LIU *et al.*, 2017, REIS *et al.*, 2018), tal como ilustrado esquematicamente na Figura 2.14.

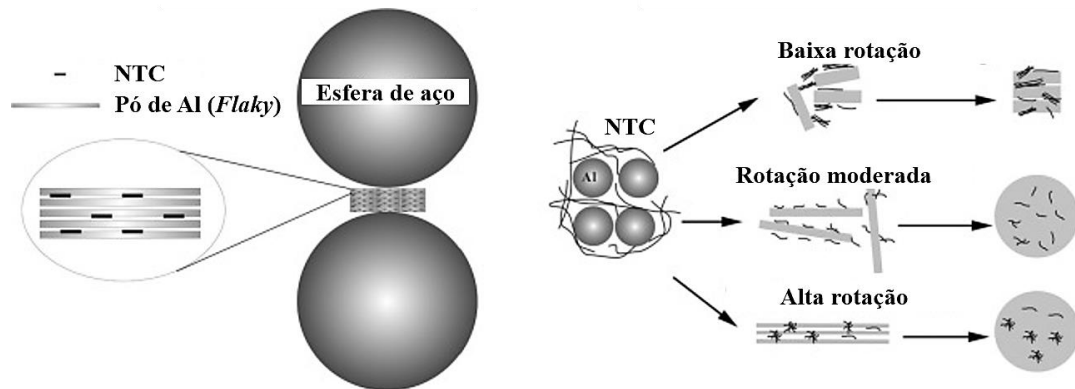


Figura 2.14 - Ilustração esquemática do processamento de Al/NTC via moagem de esferas.
Fonte: Adaptado de LIU *et al.* (2017).

Alternativamente, visando reduzir os danos à estrutura dos NTC, estes também podem ser dispersados nos pós metálicos com auxílio de solventes (que podem inclusive tratá-los quimicamente) via ultrassonicação, seguida por secagem em estufa para remover a umidade e evaporar os solventes (LOAYZA *et al.*, 2022b, SIMÕES *et al.*, 2017), tal como demonstrado na Figura 2.15.

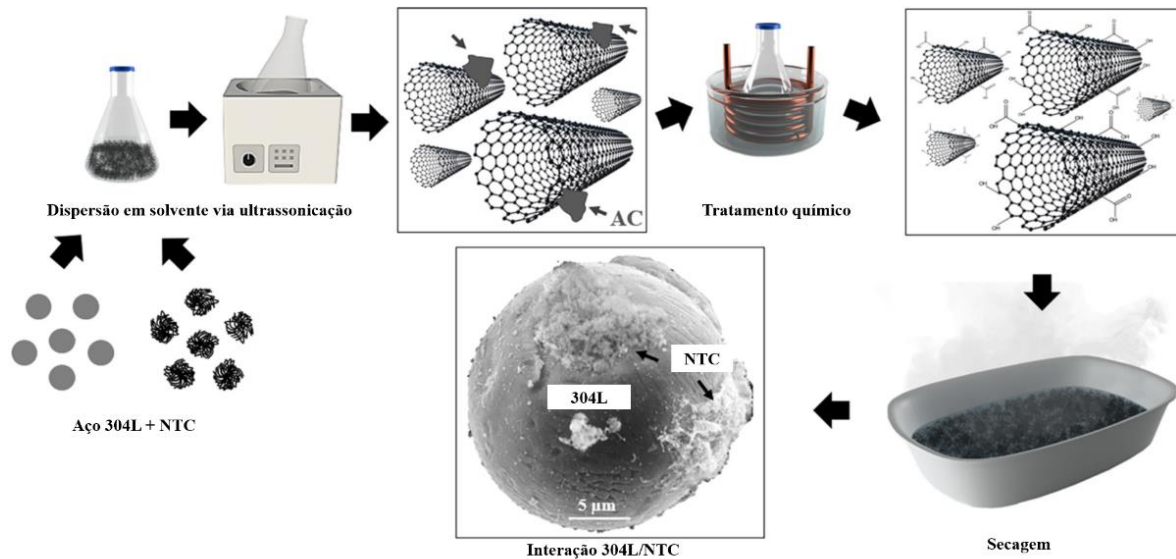


Figura 2.15 - Ilustração esquemática do processamento de aço 304L/NTC via ultrassonicação.
Fonte: Adaptado de LOAYZA *et al.* (2022b).

Após a mistura dos pós, os mesmos podem ser processados pelas seguintes técnicas: sinterização convencional, prensagem a quente, sinterização assistida por plasma, extrusão a quente, eletrodeposição e soldagem a arco elétrico.

A sinterização convencional consiste em comprimir a mistura de NTC e pós metálicos, formando compactos que são sinterizados sob vácuo ou atmosfera inerte para evitar a oxidação. Neste processo, a dispersão de NTC nos pós metálicos na etapa inicial é crucial, pois a compactação e a sinterização não melhoram a homogeneização e, portanto, os aglomerados de NTC restantes na mistura dos pós também estarão no produto, o que pode levar à formação de poros e redução nas propriedades mecânicas (MEHER *et al.*, 2021, NIETO *et al.*, 2021).

A prensagem a quente, ilustrada na Figura 2.16, consiste na aplicação simultânea de pressão e temperatura, sob vácuo ou atmosfera inerte. A temperatura e a pressão promovem fácil deformação por fluência e transferência de material, o que contribui para formação de compactos densos. O aquecimento pode ser feito por indução, radiação ou resistência elétrica e o tempo deve ser controlado para não ocorrer o crescimento de grãos. Embora, possíveis aglomerados de NTC tornem-se mais compactados durante este processo, sua infiltração na matriz metálica é improvável e, portanto, é fundamental a homogeneização dos pós durante a mistura inicial (DOĞAN *et al.*, 2022, NIETO *et al.*, 2021).

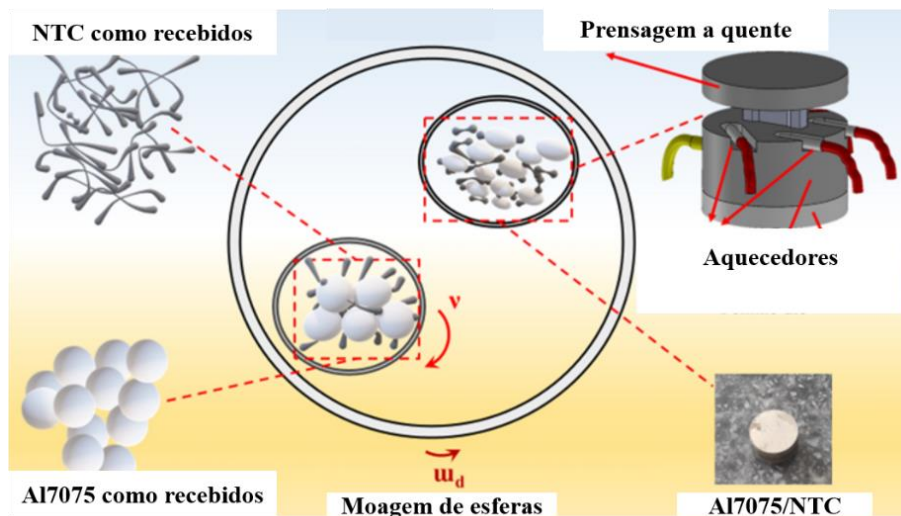


Figura 2.16 - Ilustração esquemática do processamento de Al7075/NTC via prensagem a quente, após moagem de esferas.

Fonte: Adaptado de DOĞAN *et al.* (2022).

Uma variação da prensagem a quente, é a sinterização assistida por plasma, cuja fonte de calor é uma corrente contínua pulsada que atravessa a matriz ou os pós durante a consolidação (XUE *et al.*, 2012).

A extrusão a quente consiste em aquecer o compacto (sinterizado ou prensado) até a temperatura necessária e, então, extrudá-lo através de uma matriz cônica em temperatura alta constante, onde a área do compacto será reduzida devido às tensões de cisalhamento, tal

como demonstrado na Figura 2.17. Este método tende a alinhar a matriz metálica e os NTC na direção da extrusão, mas alguns NTC podem permanecer aleatoriamente perpendiculares à direção da extrusão (KWON e LEPAROUX, 2012, TOKUTOMI *et al.*, 2015).

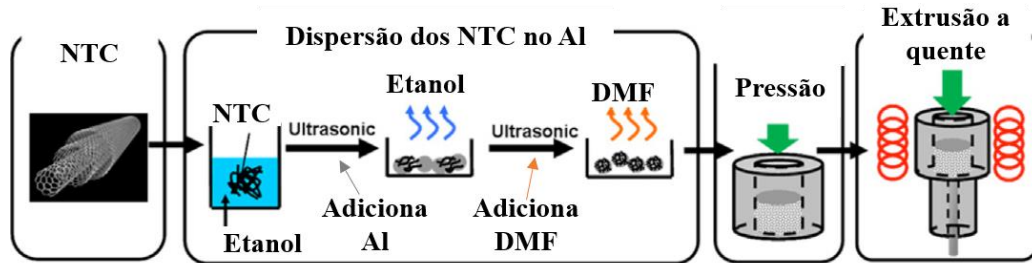


Figura 2.17 - Ilustração esquemática do processamento de Al/NTC via extrusão a quente, após ultrassonicação e compactação.
Fonte: Adaptado de TOKUTOMI *et al.* (2015).

A eletrodeposição consiste em dispersar os NTC no banho eletrolítico contendo íons metálicos, geralmente, com auxílio de ultrassonicação, agitação mecânica ou agitação magnética. Quando a voltagem é aplicada, à medida que o metal é eletrodepositado no substrato (placa, arame ou barra), os NTC são adsorvidos na superfície desse metal, tal como representado na Figura 2.18. A densidade de corrente e o tempo influenciam diretamente na morfologia do nanocompósito depositado. Um aumento na densidade de corrente ajuda na deposição de NTC devido ao aumento da força eletrostática entre eles e o substrato. Contudo, a alta condutividade elétrica dos NTC pode fazer com sejam envolvidos por partículas metálicas muito rapidamente, formando partículas grosseiras (ARAI, 2021, NIETO *et al.*, 2021, RODRIGUES *et al.*, 2022).

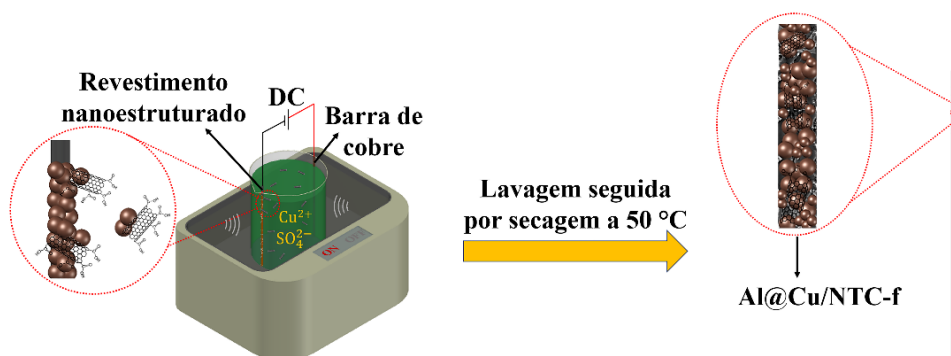


Figura 2.18 - Ilustração esquemática do processamento de Al@Cu/NTC via eletrodeposição.
Fonte: Adaptado de RODRIGUES *et al.* (2022).

Recentemente, devido aos elevados custos operacionais e baixa produtividade dos métodos de processamento de nanocompósitos mencionados anteriormente, uma alternativa promissora para escala industrial tem sido incorporar NTC em matrizes de aço via soldagem a arco elétrico devido à versatilidade, baixo custo de operação e uso rotineiro no reparo de

equipamentos industriais. Para isso, NTC são inicialmente misturados aos pós metálicos via moagem de esferas e/ou ultrassonicação e, então, essa mistura é utilizada como fluxo de arames tubulares feitos com bainhas de aço. Esses arames tubulares, por fim, são utilizados como metal de adição em juntas ou revestimentos de solda sobre chapas de aço comerciais via soldagem a arco com eletrodo não consumível de tungstênio protegido com gás inerte (GTAW), utilizando correntes elétricas de até 200 A (BORGES *et al.*, 2020, LOAYZA *et al.*, 2018, LOAYZA *et al.*, 2019, LOAYZA *et al.*, 2022a), como demonstrado na Figura 2.19.

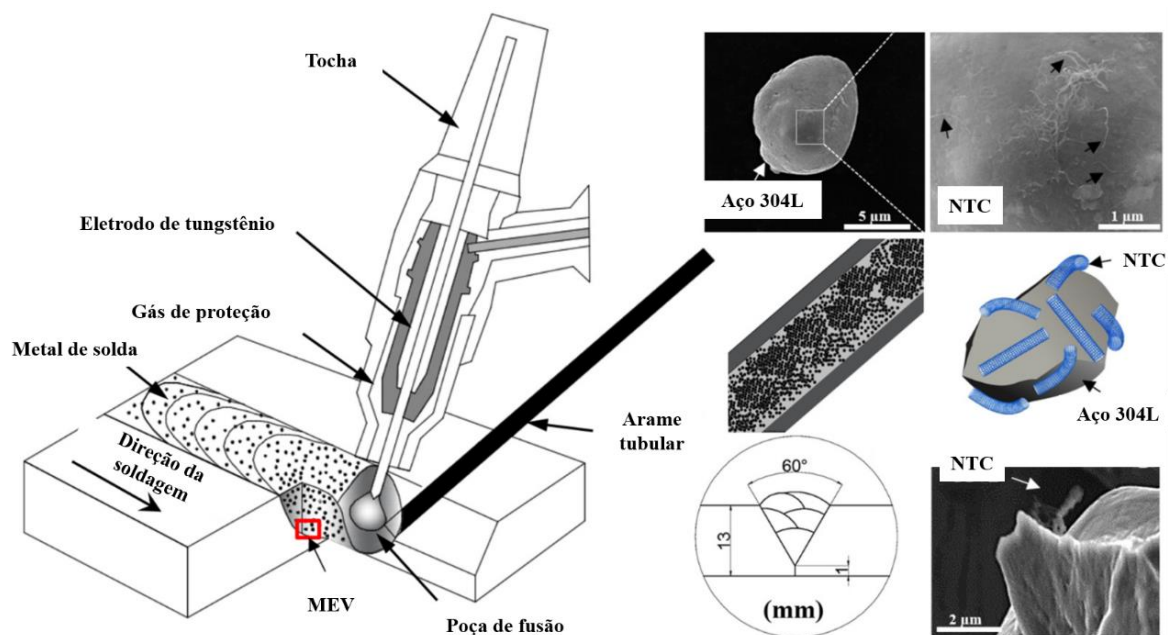


Figura 2.19 - Ilustração esquemática do processamento de Aço 304L/NTC via soldagem a arco elétrico.
Fonte: Adaptado de LOAYZA *et al.* (2019).

Em um processo alternativo, REIS *et al.* (2021) desenvolveram um arame de aço revestido com Ni/NTC via eletrodeposição e, então, utilizaram-no como material de adição no revestimento de um aço estrutural via GTAW, a 120 A.

2.4.3 - Comportamento mecânico dos nanocompósitos

Nanocompósitos de matriz metálica têm sido desenvolvidos, principalmente, para que a carga seja transferida da matriz para o reforço nanométrico por meio de sua interface, além de restringir os movimentos de discordâncias devido ao refinamento dos grãos.

FENG *et al.* (2011) desenvolveram uma matriz de TiNi reforçada com TiC-NTC a partir da sinterização de pós elementares de Ti, Ni e NTCPM. Nesse processo, alguns NTC

reagiram com os pós de titânio, formando TiC *in situ*, enquanto outros mantiveram sua integridade estrutural. Em comparação à matriz TiNi sem reforço, a dureza e o módulo de Young compressivo aumentaram, respectivamente cerca de 260% e 8,5%, enquanto o coeficiente de atrito médio reduziu de 0,46 para 0,40.

WANG *et al.* (2015) incorporaram NTC (0,4% em peso) em uma matriz de titânio e relataram aumento de 61,5% na resistência à compressão em comparação ao titânio puro. Por outro lado, SRIBALAJI *et al.* (2017) adicionaram 3,5% em peso de WC e 2% em peso de NTC em uma matriz de TiC e, apesar da redução de quase 13% na dureza, em comparação ao TiC, o módulo de elasticidade, a tenacidade à fratura e a resistência ao choque térmico aumentaram cerca de 9%, 118% e 48%, respectivamente. Para comparação, o mesmo estudo incorporou somente 3,5% em peso de WC em uma matriz de TiC e, embora a dureza tenha aumentado 5% em comparação ao TiC, o módulo de elasticidade, a tenacidade à fratura e a resistência ao choque térmico aumentaram somente cerca de 2%, 14% e 10,58%, respectivamente, comprovando que os NTC foram responsáveis pelas melhorias dessas três últimas propriedades.

MASSEY *et al.* (2017) alcançaram acréscimos de até 36% na dureza em nanocompósitos de aço 304L/NTCPM (2% em peso), em comparação à matriz pura. MEHER *et al.* (2021) incorporaram NTCPM (21% em volume) em uma matriz de ferro e relataram aumento de aproximadamente 92% na dureza comparada ao ferro puro. Tais melhorias, entretanto, podem não ser alcançadas se o método adotado no processamento dos nanocompósitos não garantir a dispersão uniforme, aderência e integridade estrutural dos NTC ao longo da matriz metálica.

YU *et al.* (2022) demonstraram que ao revestir um substrato de Ti6Al4V com grafite@níquel a laser, ocorreu a formação *in situ* de TiC, NiTi e NiTi₂, elevando cerca de quatro vezes a dureza média do revestimento (1319,25 HV 0,2) em comparação à do substrato. Consequentemente, a fase dura de TiC inicialmente desempenhou um papel importante na resistência ao desgaste por deslizamento, reduzindo a tendência de adesão entre os pares de atrito, mas a tenacidade dos compostos a base de níquel foi eficaz na prevenção da geração e expansão de trincas. Adicionalmente, o efeito autolubrificante da fase de grafite formou tribo-filmes no revestimento e, assim, contribuiu para uma perda em massa, por desgaste, cerca de 8,53 vezes inferior à do substrato (0,0307 g).

PIASECKI *et al.* (2023) adicionaram nano TiO₂-NTCPM em uma matriz de cobre por sinterização. O sinter baseado em cobre contendo 5% de nano TiO₂ e 1% de NTCPM foi aproximadamente 2,34 vezes mais duro do que o cobre puro (26,35 HV5). Em temperatura

ambiente, o coeficiente de atrito na matriz pura foi 1,08 e no nanocompósito reduziu para 0,73. Segundo os autores, a redução no desgaste do nanocompósito ocorreu devido à introdução de movimento de rolamento por essas partículas entre as superfícies de contato, reduzindo assim o desgaste adesivo. Adicionalmente, os autores não descartaram a formação de uma película de carbono (oriunda da amorfização dos NTC e espalhamento na superfície desgastada) que tende a minimizar o desgaste por atrito.

3 - METODOLOGIA

A Figura 3.1 mostra o mapeamento do processo experimental desta pesquisa, cujos ícones foram padronizados de acordo com a linguagem gráfica BPMN (do inglês, *Business Process Model and Notation*) utilizando o software *Bizagi Modeler* versão gratuita.

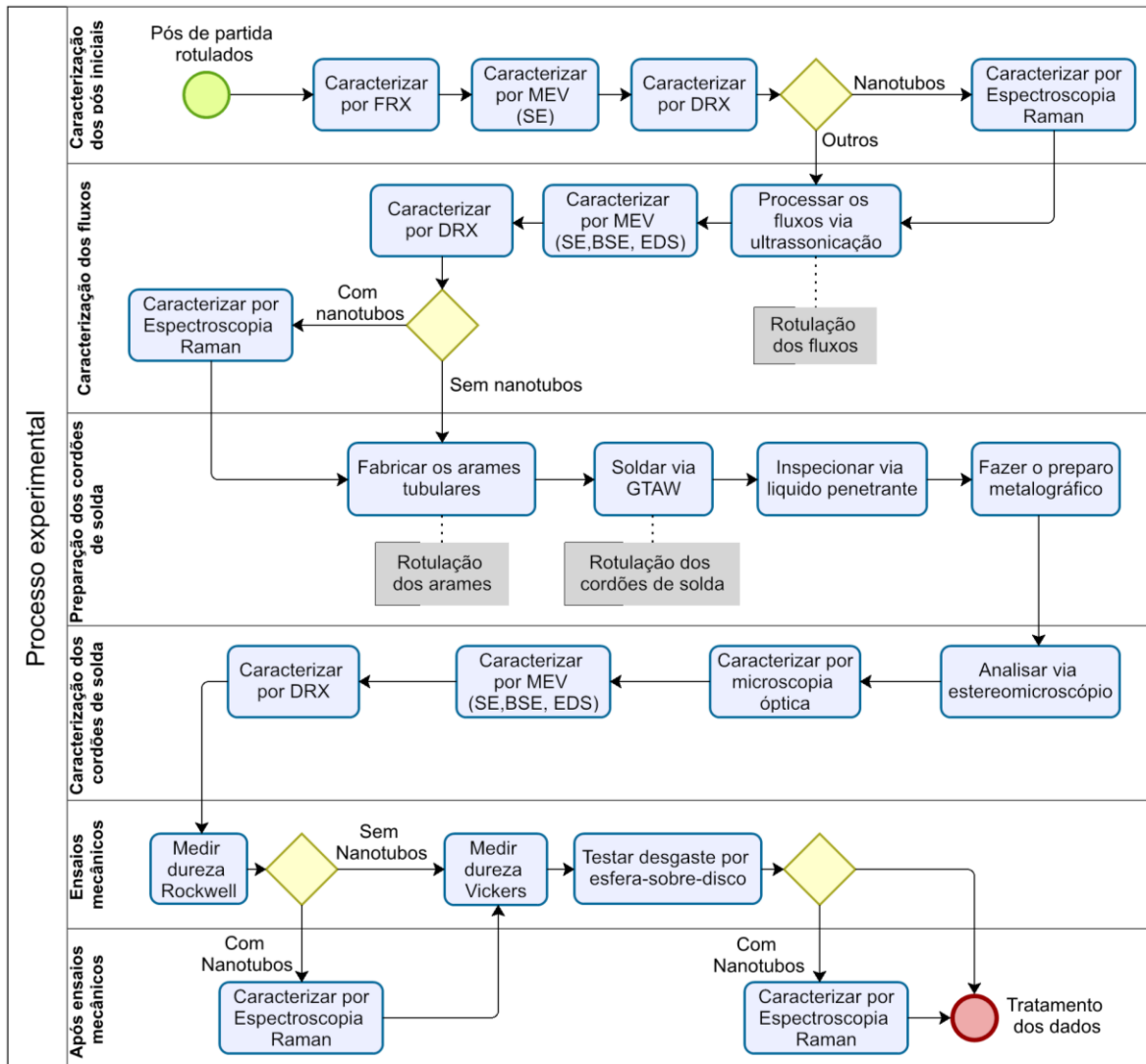


Figura 3.1 - Representação gráfica do processo experimental da pesquisa. Ícones no padrão BPMN.
Fonte: Autoria própria.

Os pós de partida foram rotulados como descrito na seção 3.1 e, então, caracterizados conforme detalhado nas seções 3.2 e 3.3. Os fluxos sem/com nanotubos de carbono foram processados como apresentado na seção 3.4 e caracterizados como mostrado nas seções 3.5 e 3.6. A fabricação dos arames tubulares sem/com nanotubos e o procedimento de soldagem (seguido por inspeção) estão detalhados nas seções 3.7 e 3.8, respectivamente. Os cordões de solda sem/com nanotubos foram preparados como apresentado na seção 3.9,

caracterizados como descrito nas seções 3.10 e 3.11 e, então, mecanicamente testados por dois métodos de ensaio de dureza (Rockwell e Vickers) e pelo desgaste por deslizamento, conforme apresentado nas seções 3.12, 3.13 e 3.14, respectivamente. A caracterização das amostras baseadas em nanotubos (pó, fluxo e metal de solda) por espectroscopia Raman é apresentada na seção 3.15.

3.1 - DESCRIÇÃO E ROTULAÇÃO DOS PÓS DE PARTIDA

Os fluxos dos arames tubulares fabricados neste trabalho foram produzidos a partir dos pós descritos na Tabela 3.1 e mostrados em escala macroscópica na Figura 3.2.

Tabela 3.1 - Informações nominais sobre os pós utilizados na produção dos fluxos.

Material em pó	Tratamento	Rotulação do pó	Granulometria (μm)	Densidade (g/cm^3)
Liga de titânio grau 5	-	Ti5	< 600	4,51
Liga de titânio grau 5	Limpeza em álcool isopropílico	Ti5A	< 600	4,51
Fluorita	-	Fluorita	< 250	3,28
Nanotubos de carbono de paredes múltiplas	-	Nanotubos	-	0,03-0,05

Fonte: Adaptado com base nos dados fornecidos pelo fabricante.

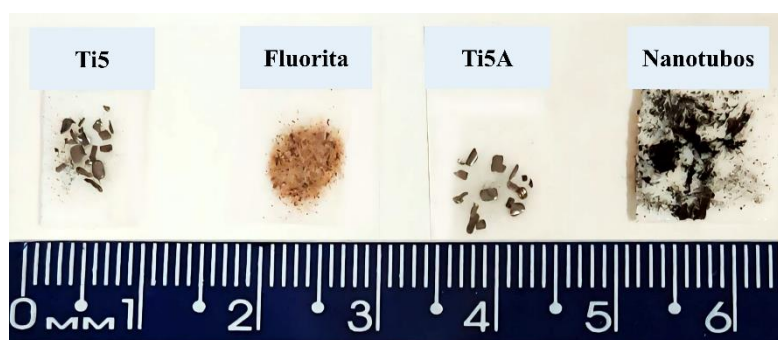


Figura 3.2 - Imagem fotográfica dos pós de partida.

Fonte: Autoria própria.

Pós da liga de titânio grau 5 (também conhecida com Ti6Al4V, devido a sua composição), importados da China com granulometria < 600 μm e densidade de 4,51 g/cm^3 , foram tratados em álcool isopropílico PA ACS (60,1 g/mol , pureza de 99,50%, adquirido da Êxodo Científica) na proporção 1:1 (g/mL), com auxílio de uma lavadora ultrassônica digital SoniClean 2PS (da Sanders do Brasil) a 40 kHz por 30 minutos. Para evaporação do solvente e remoção da umidade, foram aquecidos a 100 $^{\circ}\text{C}$ em um forno mufla microprocessado (modelo LF0312 da marca Jung), por 1 hora, no laboratório de química da Universidade

Federal do Pará (UFPA) – campus Abaetetuba. Esses pós como recebidos e como tratados, foram rotulados como Ti5 e Ti5A, respectivamente.

Pós de fluorita (CaF_2) foram adquiridos da empresa Metha Tecnologia em Sustentabilidade de Materiais LTDA, com granulometria $< 250 \mu\text{m}$ e densidade de $3,28 \text{ g/cm}^3$. Esses pós foram utilizados como recebidos para atuar como componente estabilizador do fluxo e, portanto, rotulados como Fluorita.

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas puros (pureza $> 97\%$, tipo Ctube-120, sintetizados por deposição química de vapor) foram fornecidos pela Universidade Federal do Acre (UFAC) sem tratamento químico, com densidade de $0,03\text{-}0,05 \text{ g/cm}^3$, diâmetro médio de 20 nm e comprimentos na faixa de $1\text{-}25 \mu\text{m}$. Esses pós foram usados como recebidos e rotulados somente como Nanotubos.

3.2 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS PÓS DE PARTIDA

As composições químicas dos pós de Nanotubos, Fluorita, Ti5 e Ti5A foram analisadas por fluorescência de raios X (FRX), usando amostragem por triplicata. Devido às limitações de dureza dos materiais de moagem disponíveis, essas amostras foram preparadas nas suas granulometrias originais, via o método de pastilha prensada, utilizando ácido bórico PA (pureza $\geq 99,5\%$, marca Neon), um conjunto de matrizes de *pellets* evacuáveis SPEX SamplePrep 3616 e uma prensa X-Press 3635 com carga de 25 toneladas por 15 s. Adicionalmente, as pastilhas foram revestidas com um filme poliéster Mylar® (transparente aos raios X) para evitar que possíveis pós soltos contaminassem o equipamento.

Para facilitar o manuseio e garantir a planicidade da amostra, os Nanotubos (0,1 g) foram prensados diretamente sobre 3,0 g de ácido bórico em pó (devido ser inerte aos raios X), como mostrado na Figura 3.3(a). Os pós de Fluorita (1,0 g) foram homogeneizados em 0,3 g de parafina e, então, prensados em 3,0 g de ácido bórico em pó, conforme demonstrado na Figura 3.3(b). Para evitar riscos nos *pellets* de aço polido (diâmetro de 35 mm, modelo 3616ST), conforme ilustrado esquematicamente na Figura 3.3(c), as amostras de Ti5 e Ti5A foram sanduichadas (com massas de 0,2 g) entre dois substratos de ácido bórico, a 25 toneladas por 15 s. Esses substratos foram previamente preparados a partir da compactação do pó de ácido bórico (3,0 g) a 20 toneladas por 15 s.

Paralelamente, para determinar a porcentagem mássica dos componentes voláteis por perda ao fogo (PF), aproximadamente 0,5 g de cada amostra foram adicionadas em cadinhos de porcelana e aquecidos a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, por 1 hora, em um forno mufla microprocessado

(modelo Q318S21 da Quimis). As massas iniciais e as perdas mássicas foram medidas em uma balança analítica APX-200 da Denver Instrument.

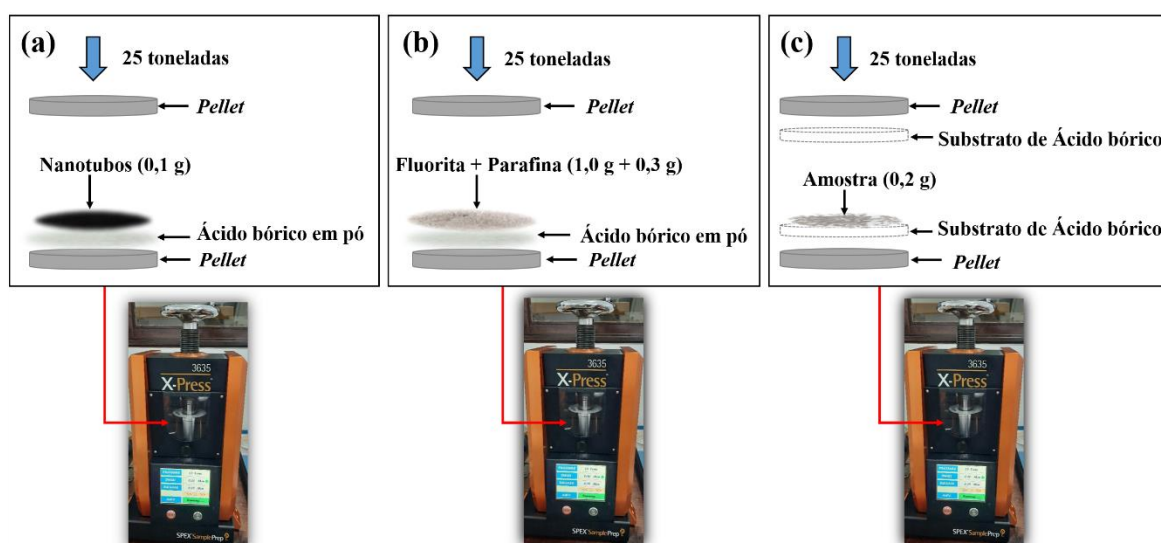


Figura 3.3 - Ilustração esquemática dos métodos de prensagem usados para análise de FRX das amostras de (a) Nanotubos, (b) Fluorita, (c) Ti5 e Ti5A.

Fonte: Autoria própria.

As composições químicas das amostras prensadas foram, então, analisadas em um espectrômetro dispersivo de comprimento de onda (WDS, do inglês *Wavelength Dispersive Spectrometer*), modelo Axios Minerals da marca Panalytical, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio e máximo nível de potência de 2,4 kW. As aquisições e o tratamento dos dados foram realizados por intermédio do software SuperQ Manager versão 5.3, associado ao módulo de análise sem padrões Omnic, ambos fornecidos pela Panalytical, considerando um limite de detecção de 0,1%. Os espectros de todas as amostras foram ajustados subtraindo-se o *background*. Para isso, a medição de um fundo branco, ou seja, ácido bórico prensado sem amostra revestido com o filme Mylar®, também foi realizada.

Todos os procedimentos descritos nesta subseção foram conduzidos no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências (IG), UFPA – campus Guamá.

3.3 - CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS PÓS DE PARTIDA

As morfologias dos pós de partida foram analisadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV) por emissão de campo no Laboratório de Microscopia Eletrônica do museu paraense Emílio Goeldi, utilizando um microscópio Tescan® MIRA3 a 15 kV, no modo de detecção SE (do inglês, *secondary electrons*). As amostras de Ti5, Ti5A e Fluorita foram

com distâncias de trabalho de 15 mm. A amostra de Nanotubos foi analisada com distância de trabalho de 10 mm.

Os pós foram depositados em fitas adesivas dupla face de carbono da SPI Supplies® fixadas em *stubs* e metalizados com um filme de ouro para evitar o acúmulo de carga elétrica.

3.4 - PROCESSAMENTO DOS FLUXOS

Em condições normais de temperatura e pressão, com auxílio de uma lavadora ultrassônica (modelo Q3.0 da marca Eco-sonics) a 40 kHz, pós de Ti5A e Fluorita (proporção em massa de 40:4, vide Figura 3.4) ou pós de Nanotubos, Ti5A e Fluorita (proporção em massa de 1:40:4, vide Figura 3.5) foram inicialmente (I) dispersos somente em álcool isopropílico PA ACS (60,1 g/mol, pureza de 99,50%, adquirido da Êxodo Científica) por 10 minutos.



Figura 3.4 - Processamento do fluxo TF-U via ultrassonicação.
Fonte: Autoria própria.



Figura 3.5 - Processamento do fluxo NTF-U via ultrassonicação.
Fonte: Autoria própria.

Posteriormente, foi (II) adicionado H_2O_2 (34,01 g/mol, 30% 100V. PA, adquirido da Êxodo Científica) sob ultrassonicação por mais 10 minutos. Por último, para evaporação dos solventes e remoção da umidade, (III) cada mistura foi aquecida a 140 °C em um forno mufla microprocessado (modelo Q318M25T da marca Quimis) por 3 horas e meia.

Os fluxos sem/com nanotubos de carbono (mostrados na Figura 3.6) foram rotulados como TF-U (Titânio e Fluorita misturados via Ultrassonicação) e NTF-U (Nanotubos, Titânio e Fluorita misturados via Ultrassonicação), respectivamente. O procedimento foi realizado no laboratório de análises químicas do IG, UFPA – campus Guamá, com base na metodologia adotada por LOAYZA *et al.* (2022a e 2022b). Deste modo, para cada 6,0 g de Ti5A foram utilizados 40 mL de álcool isopropílico e 17 mL de H_2O_2 .

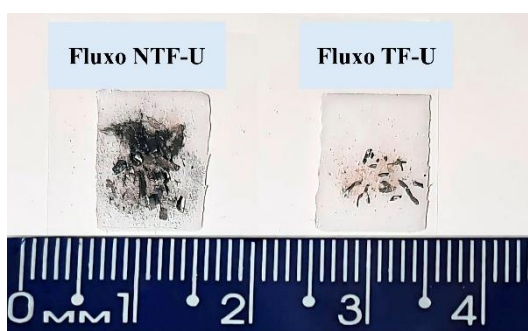


Figura 3.6 - Imagem fotográfica dos fluxos como processados.
Fonte: Autoria própria.

3.5 - CARACTERIZAÇÃO DOS FLUXOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As amostras dos fluxos TF-U e NTF-U foram analisadas via MEV por emissão de campo no Laboratório de Microscopia Eletrônica do museu paraense Emílio Goeldi, usando um microscópio Tescan® MIRA3 a 15 kV, nos modos de detecção SE e BSE (do inglês, *backscattered electrons*) com distância de trabalho de 15 mm. Adicionalmente, para análise química semiquantitativa, foi utilizado um detector EDS (do inglês, *energy dispersive spectroscopy*) X-Act da Oxford Instruments.

As amostras foram montadas diretamente sobre fitas adesivas dupla face de carbono da SPI Supplies® fixadas em *stubs* e metalizadas com um filme de ouro para evitar o acúmulo de carga elétrica.

3.6 - ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS PÓS DE PARTIDA E DOS FLUXOS

Para a caracterização por difração de raios X (DRX), os pós de partida e os fluxos foram analisados nas suas granulometrias originais. Os Nanotubos e a Fluorita foram preparados via método *back-loading* (adequado para nivelar amostras em pós finos), enquanto as amostras de Ti5, Ti5A, fluxo TF-U e fluxo NTF-U foram preparadas pelo método *front-loading* (usado para controlar o nivelamento das amostras em pós com granulometrias heterogêneas). Para isso, foram utilizados conjuntos de porta-amostras compostos por anéis n° 9430 018 11161 (diâmetro interno de 16 mm e espessura de 2,4 mm) e placas de fundo n° 9430 018 11001, fornecidos pela Malvern Panalytical.

No método *back-loading*, o lado frontal do anel foi previamente fixado à mesa suporte. Em seguida, os pós foram (1) adicionados pelo lado posterior da cavidade do anel e desorientados com uma lâmina de faca metálica (fazendo movimentos de “corte” e espalhamento); usando uma lâmina de vidro, os pós foram prensados e nivelados à superfície do anel antes de (2) encaixar a placa de fundo; por fim, o conjunto foi (3) invertido verticalmente e o porta-amostra (4) liberado da mesa, conforme mostrado Figura 3.7(a).

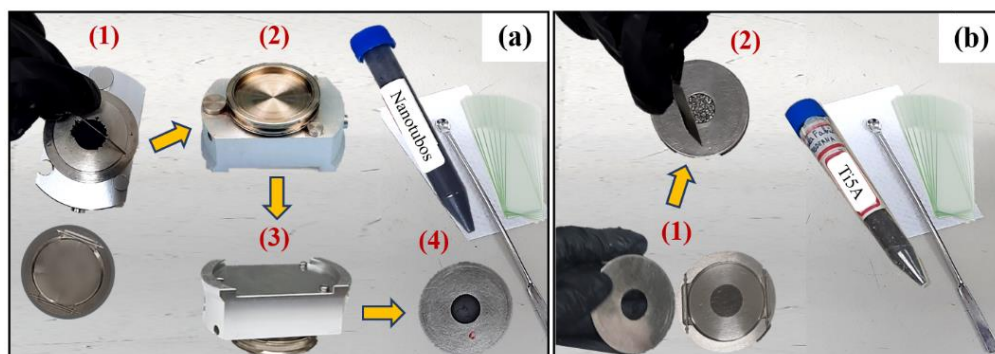


Figura 3.7 - Métodos (a) *back-loading* e (b) *front-loading* usados na preparação dos pós para análise de DRX. Fonte: Autoria própria.

No método *front-loading*, o lado posterior do anel foi previamente (1) acoplado à placa de fundo (sem a mesa suporte) e, então, os pós foram (2) adicionados pelo lado frontal da cavidade do anel e desorientados com a lâmina de faca metálica, como mostrado na Figura 3.7(b). Por fim, os pós foram prensados e nivelados à superfície frontal do porta-amostra com uma lâmina de vidro.

As análises por DRX foram conduzidas no LCM a 25 °C, por meio de um difratômetro com geometria Bragg-Brentano (ilustrado na Figura 3.8), modelo Empyrean da Panalytical, usando um tubo de Co ($K\text{-}\alpha_1 = 1,78901 \text{ \AA}$; $K\text{-}\alpha_2 = 1,79290 \text{ \AA}$; $K\text{-}\beta = 1,62083$

Å) a 40 kV e 35 mA; goniômetro com raio de 240 mm; fenda divergente de 0,1089°; faixa de ângulo 2θ de 10° a 140° (em passos de 0,026°) e tempo de varredura contínua de 27,54 s. Os dados foram coletados pelo software X'Pert Data Collector versão 5.1 da Panalytical.

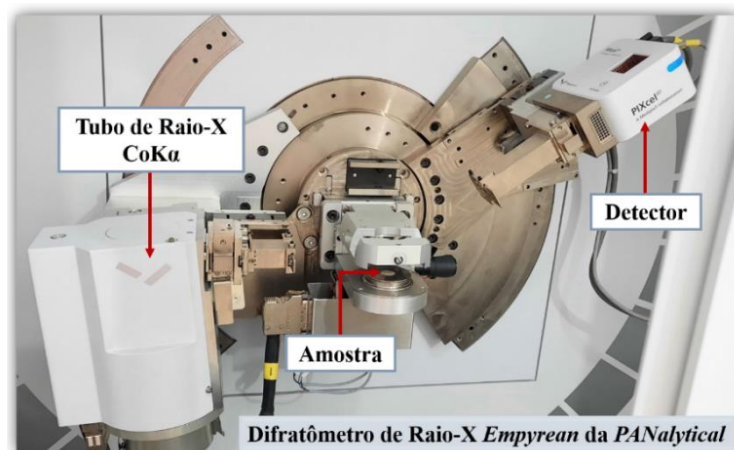


Figura 3.8 - Metodologia utilizada na caracterização por DRX.
Fonte: Autoria própria.

A identificação dos picos e análise dos padrões de difração foram realizadas com auxílio do software X'Pert HighScore Plus versão 3.0 da Panalytical, da coleção *Crystallography Open Database* (COD) e de pesquisas bibliográficas. Devido à geometria Bragg-Brentano do difratômetro, as posições em 2θ variam em função da radiação utilizada por causa de seus diferentes comprimentos de onda e, por isso, os padrões de DRX relatados na literatura foram comparados aos dados desta pesquisa correlacionando distâncias interplanares e/ou conversões dos ângulos 2θ de outras radiações para a radiação de cobalto.

3.7 - FABRICAÇÃO DOS ARAMES TUBULARES

Os arames tubulares descritos na Tabela 3.2 foram fabricados no Laboratório de Caracterização de Materiais Metálicos (LCAM) do Instituto de Tecnologia (ITEC), UFPA – campus Guamá, por meio de um equipamento automático de fabricação de arames, adquirido da UFER Usinagem e Ferramentaria LTDA, com capacidade de produção de 300 cm/min.

Tabela 3.2 - Informações nominais sobre os arames tubulares fabricados nesta pesquisa.

Bainha metálica	Fluxo	Rotulação do arame
Fita de aço G2R	TF-U	Arame TF-U
Fita de aço G2R	NTF-U	Arame NTF-U

Fonte: Autoria própria.

Fitas relaminadas de aço de baixo carbono G2R (grau G2, classe R), com espessura de 0,3 mm, largura de 10 mm e dureza de $109,22 \pm 2,36$ HV 0,3, foram utilizadas como bainhas metálicas e preenchidas com os fluxos TF-U ou NTF-U. Essas fitas foram fornecidas pela Lacorte Indústria e Comércio de Corte e Laminação de Aço LTDA, de acordo com a Norma Brasileira (NBR) 5007 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2020) e, sua composição química (descrita na Tabela 3.3) foi analisada por um espectrômetro de emissão óptica FOUNDRY-MASTER Xpert da Oxford Instruments.

Tabela 3.3 - Composição química das fita relaminada de aço de baixo carbono G2R.

	Fe	C	Mn	P	S	Al	Si
Média	Balanço	0,038	0,269	0,024	0,028	0,050	<0,0005
Desvio Padrão		0,005	0,001	0,002	0,006	0,001	

Fonte: Autoria própria.

Conforme mostrado na Figura 3.9, as fitas G2R foram (I) conformadas em perfil U, (II) preenchidas com os fluxos e (III) fechadas em formato tubular por uma fieira de 4,2 mm. Na sequência, os arames foram (IV) trefilados a frio nas fieiras e tracionados pelos tambores de rolamento, alternadamente. No trefilamento, foram usadas fieiras com diâmetros de: 3,70 mm; 3,20 mm; 2,90 mm; 2,75 mm; 2,60 mm e 2,45 mm.

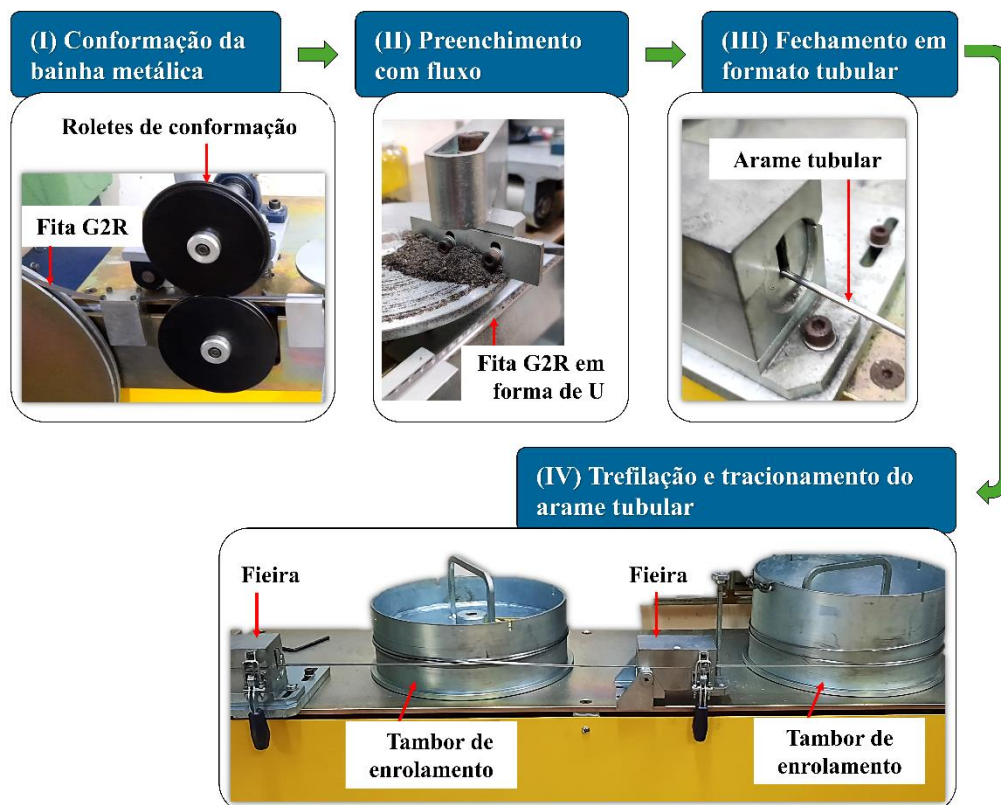


Figura 3.9 - Processo de fabricação dos arames tubulares.
Fonte: Autoria própria.

Os arames tubulares TF-U e NTF-U (sem e com Nanotubos, respectivamente) foram produzidos com preenchimentos lineares de $2,58 \pm 0,14$ %/cm e $2,26 \pm 0,07$ %/cm, respectivamente. Esse preenchimento foi estimado a partir da Eq. (3.1). Para isso, seis amostras de cada arame tubular foram seccionadas com 10 cm de comprimento e suas massas totais foram pesadas em uma balança analítica UA220. As massas dos fluxos foram medidas após removê-las dos arames.

$$\text{Preenchimento linear \%} = \left[\frac{\text{Massa do fluxo}}{(\text{Massa do fluxo} + \text{Massa da bainha metálica})} \times \frac{1}{10} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

3.8 - PROCEDIMENTO DE SOLDAGEM

Chapas de aço A131 grau D (*American Society for Testing and Materials*- ASTM, 2019), doadas pelo estaleiro naval Rio Maguari S/A, foram utilizadas como metal base (MB) nas dimensões 360 mm × 158 mm × 9,5 mm (comprimento × largura × espessura), cuja composição química (vide Tabela 3.4) foi analisada por um espectrômetro de emissão óptica FOUNDRY-MASTER Xpert da Oxford Instruments.

Tabela 3.4 - Composição química (%peso) das chapas de aço usadas como metal base.

	Fe	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
Média	Balanço	0,126	0,671	0,130	0,014	0,011	0,018	0,023	0,009	0,007
Desvio Padrão	-	0,002	0,032	0,004	0,001	0,002	0,008	0,002	0,003	0,002

Fonte: Autoria própria.

Os cordões de solda (CS), rotulados de acordo com a Tabela 3.5, foram feitos em um único passe retilíneo, via processo GTAW com a adição dos arames tubulares fabricados, conforme ilustrado na Figura 3.10. A tocha foi posicionada perpendicularmente ao MB e o arco elétrico (comprimento de 4,0 mm) foi gerado entre o MB e o eletrodo de tungstênio (diâmetro: 3,2 mm) com auxílio de uma fonte inversora para solda (modelo SMI200 da Intech Machine) a 160 A, com polaridade direta. A poça de fusão foi protegida por gás argônio (pureza >99,998%) com vazão de 12 L/min.

Tabela 3.5 - Informações nominais sobre os cordões de solda produzidos.

Arame de adição	Movimentação da tocha	Nº de passes de solda	Rotulação do cordão de solda
Arame TF-U	Retilínea	1	TF-U/CS
Arame NTF-U	Retilínea	1	NTF-U/CS

Fonte: Autoria própria.

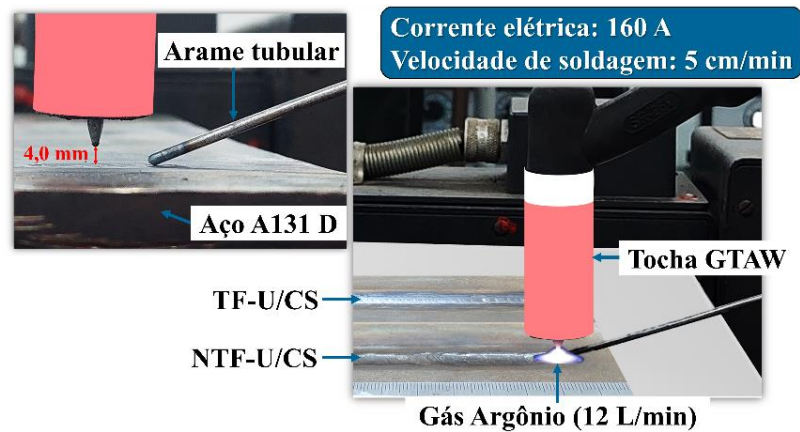


Figura 3.10 - Ilustração esquemática do processo de soldagem via GTAW com adição de arame tubular.
Fonte: Autoria própria.

Os movimentos da tocha e a adição dos arames foram acionados por um sistema de acionamento modular MDS-1005 da BUG-O SYSTEMS no modo *no weave* (ou seja, sem oscilações laterais), com velocidade de 5,0 cm/min.

Após a soldagem realizada no LCAM, os cordões de solda foram inspecionados pelo ensaio por líquido penetrante, conforme mostrado na Figura 3.11. Deste modo, foram (I) limpos com um removedor Metal-Check E-59 em spray e secos com um pano limpo. O líquido penetrante visível Metal-Check VP30 em spray foi (II) aplicado sobre as áreas de teste, atuando por 20 minutos. Em seguida, o excesso do penetrante foi (III) removido com água e seco com um pano limpo. Por último, foi (IV) aplicado o revelador Metal-Check D70 em spray e mantido por 30 minutos para revelar possíveis descontinuidades.

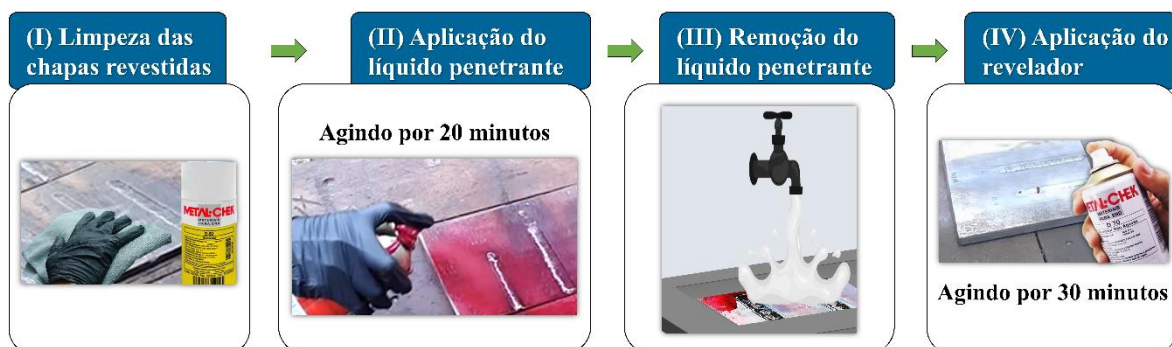


Figura 3.11 - Fluxograma do ensaio por líquido penetrante.
Fonte: Autoria própria.

3.9 - PREPARAÇÃO METALGRÁFICA DOS CORPOS DE PROVA

O preparo metalográfico dos corpos de prova resultantes do processo de soldagem, bem como de amostras da fita G2R e do metal base, foi realizado no LCAM seguindo a norma E3-11(2017) da ASTM (2017), conforme ilustrado no fluxograma da Figura 3.12.



Figura 3.12 - Fluxograma da preparação metalográfica dos corpos de prova.
Fonte: Autoria própria.

As amostras dos cordões de solda foram (I) seccionadas transversalmente em uma cortadora metalográfica Arocor-60 da Arotec, usando um disco de corte abrasivo de óxido de alumínio (tipo FI da Fortel) refrigerado com óleo solúvel Fortel diluído em água na proporção 1:4.

Após o corte, (II) as amostras foram inicialmente lavadas com detergente neutro Limpol e água deionizada e, posteriormente, limpas em álcool isopropílico PA ACS (60,1 g/mol, pureza de 99,50%, adquirido da Êxodo Científica) a 40 kHz, por 60 minutos, em uma lavadora ultrassônica (modelo Q3.0 da marca Eco-sonics). Por fim, colocadas para secar a 50 °C, por 20 minutos, em uma estufa microprocessada Q317M da marca Quimis.

As amostras foram (III) embutidas nas seções transversal ou longitudinal, usando resina fenolítica baquelite (cor preta, fornecida pela Schneider Research) e uma prensa embutidora manual EM30D da Teclago (molde com diâmetro de 30 mm) a 180 °C e 2000 psi (aproximadamente 13,79 MPa), por 10 minutos.

O lixamento e o polimento foram conduzidos em uma politriz lixadeira modelo PLFDV da Fortel. O lixamento (IV) foi feito a 620 rpm, sob refrigeração com água, usando lixas d'água com abrasivo de SiC nos grãos: ♦P60, ♦P80, ♦P100, ♦P120, ♦P150, ♦P220, ■P280, ♦P320, ♦P360, ♦P400, ■P600, ♦P800, ♦P1200, ■P1500 e ■P2000 (tipos: ♦T419 da marca Norton, ♦PS8C e ■PS8A da marca Klingspor). O polimento (V), usando suspensões de

alumina (1,0 µm e 0,3 µm) e sílica coloidal (0,04 µm), foi realizado, respectivamente, em panos PFV a 120 rpm e PFB a 80 rpm. Os panos e as suspensões abrasivas foram adquiridos das empresas Fortel e Schneider Research, respectivamente.

O ataque químico (VI) foi feito aplicando Nital 3% sobre a superfície das amostras, em temperatura ambiente. Após 10 s de ataque, o reagente foi removido com água corrente e as amostras foram secas com um soprador térmico HK-508 da empresa Hikari.

3.10 - CARACTERIZAÇÃO MACROSCÓPICA DOS CORDÕES DE SOLDA

A geometria dos cordões de solda simples (TF-U/CS e NTF-U/CS), bem como poros, trincas e descontinuidades, foram avaliadas no Laboratório de Nanoestruturação 3D (LabNano 3D), do ITEC, da UFPA – campus Guamá, por meio de um estereomicroscópio trinocular Kontrol com fonte de iluminação LED, usando lente objetiva parafocal acromática com aumento de 0,8× combinada com lentes oculares de campo (20 mm) amplo de 10×, Fortel. As macrografias foram capturadas pelo software Capture 2.0 de uma câmera digital CMOS (do inglês, *complementary metal oxide semiconductor*) de 12.0 MP e tratadas pelo software ImageJ.

As porcentagens de diluição foram estimadas pelo método geométrico, utilizando a Eq. (3.2):

$$\text{Diluição \%} = \frac{\text{Área B}}{(\text{Área A} + \text{Área B})} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde:

A: área de reforço;

B: área de penetração no metal de base.

3.11 - CARACTERIZAÇÃO DA BAINHA DO ARAME, DO METAL DE BASE E DOS CORDÕES DE SOLDA

3.11.1 - Caracterização por microscopia óptica

A análise microestrutural usando fonte de luz polarizada foi realizada no LCAM, em um microscópio metalográfico trinocular Axio Scope A1 da Carl Zeiss acoplado a uma câmera digital AxioCam Icc 1, usando lentes objetivas EC Epiplan 5×/0.13, EC Epiplan

10×/0.2, e EC Epiplan-Neofluar 50×/0.80 DIC. As micrografias foram capturadas e tratadas pelo software AxioVision Rel. 4.8.

A fita de aço G2R e o MB foram analisados na seção superior. Os cordões de solda simples (TF-U/CS e NTF-U/CS) foram observados na seção transversal.

3.11.2 - Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

A análise via microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo foi conduzida no Laboratório Multiusuário de Microscopia e Litografia Eletrônica (LMMiLiE) do Programa de Pós-Graduação em Física (PPGF), da UFPA – campus Guamá, utilizando um microscópio Tescan® MIRA3 a 15 kV, nos modos de detecção SE e BSE, com distância de trabalho de 15 mm.

Adicionalmente, para análise química semiquantitativa foi utilizado um detector EDS X-Max^N da Oxford Instruments acoplado ao microscópio de emissão termiônica Tescan® Vega3 a 20 kV, com distância de trabalho de 15 mm.

A análise foi realizada na seção superior de uma amostra da fita de aço G2R e nas seções transversais do MB e dos cordões de solda. As amostras foram analisadas embutidas em baquelite e sem metalização. Por isso, foram aterradas com auxílio de tiras de papel alumínio e fitas condutoras de carbono, para evitar o acúmulo de carga elétrica.

3.11.3 - Caracterização por difração de raios X

Para a caracterização por DRX, as amostras foram montadas e niveladas em um porta-amostra da Malvern Panalytical para formas sólidas, com auxílio de uma massa de modelar à base de amido e uma lâmina de vidro, respectivamente, conforme mostrado na Figura 3.13.

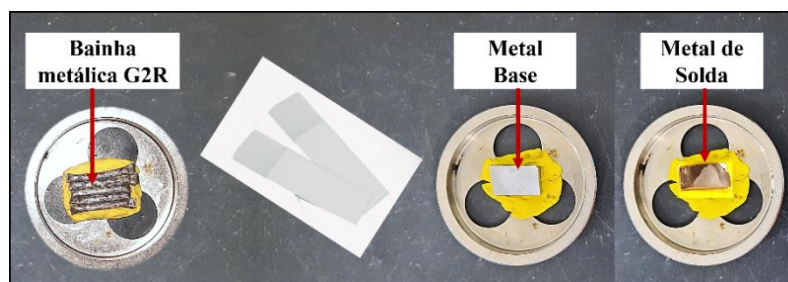


Figura 3.13 - Método usado na montagem das amostras sólidas no porta-amostra para análise de DRX.
Fonte: Autoria própria.

No caso da bainha metálica trefilada, foram montados cinco pedaços tubulares (diâmetro de 2,40 mm e comprimento em torno de $20,80 \pm 1,79$ mm) lado a lado na horizontal. Amostras das regiões MS foram seccionadas dos cordões TF-U/CS e NTF-U/CS, e rotuladas como TF-U/MS e NTF-U/MS, respectivamente. Estas, assim como o MB, foram analisadas nas suas seções superiores.

Para comparação, os parâmetros de medição e identificação de picos foram os mesmos adotados para os pós iniciais e os fluxos e, portanto, estão detalhados na seção 3.6.

3.12 - ENSAIO DE DUREZA ROCKWELL

Para avaliar a resistência à deformação plástica em áreas maiores das amostras, um teste de dureza Rockwell foi realizado no LCAM, utilizando um durômetro digital de bancada (modelo 200HRS-150 da Importécnica), na escala Rockwell A, aplicando uma carga de 588 N por 10 s sobre as seções transversal e superior do MB e do metal de solda NTF-U/MS. O metal de solda TF-U/MS foi analisado somente na seção superior devido às restrições de altura para análise transversal.

Como ilustrado na Figura 3.14, em conformidade com a norma ASTM E18-22 (ASTM, 2022), as indentações com o penetrador de diamante foram feitas a 2,5 mm das bordas e distanciadas uma das outras por 3,0 mm.

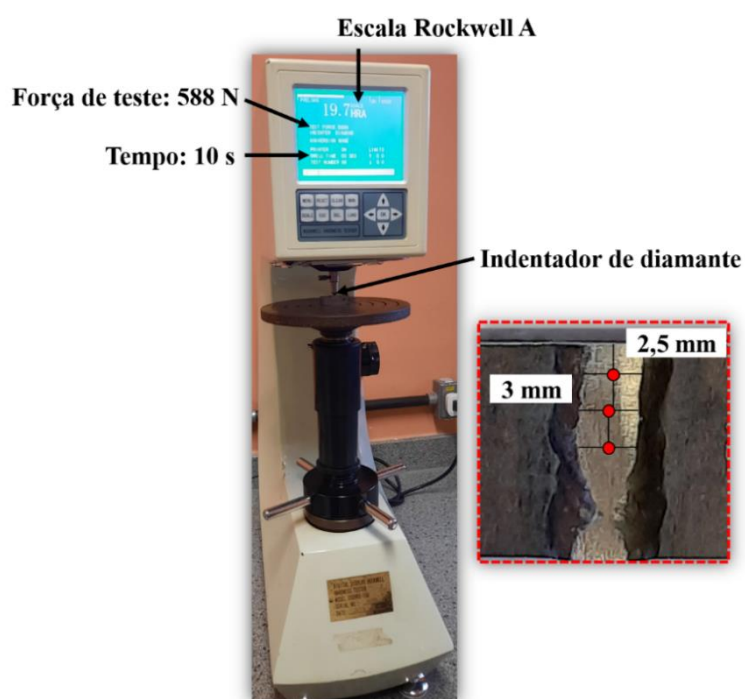


Figura 3.14 - Metodologia utilizada no ensaio de dureza Rockwell.
Fonte: Autoria própria.

3.13 - ENSAIO DE DUREZA VICKERS

Para avaliar a resistência à deformação plástica das amostras em regiões específicas, um teste de dureza por microindentação foi realizado no LCAM, utilizando um microdurômetro Mitutoyo (série 810-129A), na escala Vickers, aplicando uma carga de 0,3 kgf por 15 s sobre os corpos de prova. Os ensaios foram conduzidos na seção transversal dos cordões de solda (TF-U/CS e NTF-U/CS) e na seção superior do MB e dos metais de solda (TF-U/MS e NTF-U/MS).

Como ilustrado na Figura 3.15, em conformidade com a norma ASTM E92-23 (ASTM, 2023), as microindentações foram feitas a 0,25 mm das bordas e distanciadas uma das outras por 0,30 mm. Uma lente objetiva 500× foi utilizada para as medições.

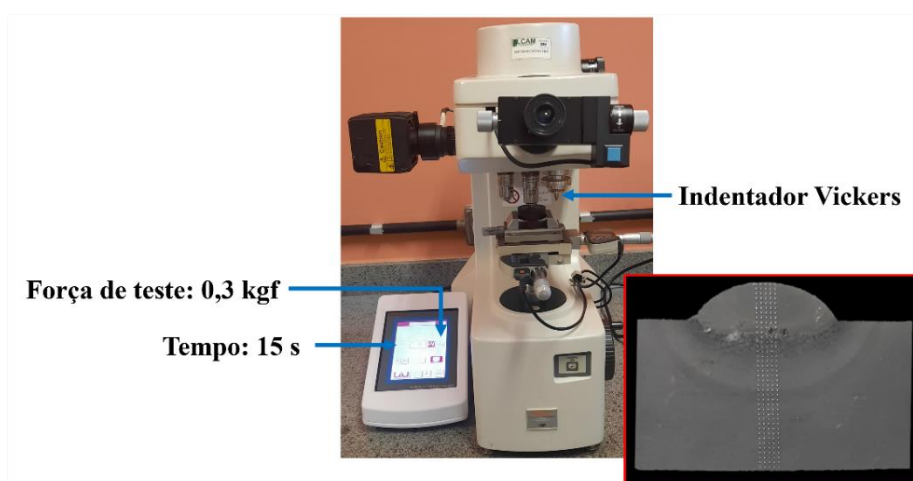


Figura 3.15 - Metodologia utilizada no ensaio de dureza por microindentação.
Fonte: Autoria própria.

3.14 - ENSAIO TRIBOLÓGICO POR ESFERA-SOBRE-DISCO

O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais Avançados e Engenharia de Superfícies (LAMSE) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná (UFPR), utilizando um tribômetro CSM (Anton Paar), operando com o software InstrumX. O ensaio adotado foi do tipo esfera-sobre-disco, conduzido em duplicatas sem aplicação de lubrificante, em temperatura ambiente (aproximadamente 18 °C) e umidade relativa de 49%.

Os metais de solda TF-U/MS e NTF-U/MS (na seção superior) foram usados como disco móvel (corpo) e o contra-corpo foi uma esfera de aço 100Cr6 (diâmetro de 3,0 mm),

tal como ilustrado esquematicamente na Figura 3.16, em conformidade com a norma ASTM G99-23 (ASTM, 2023).

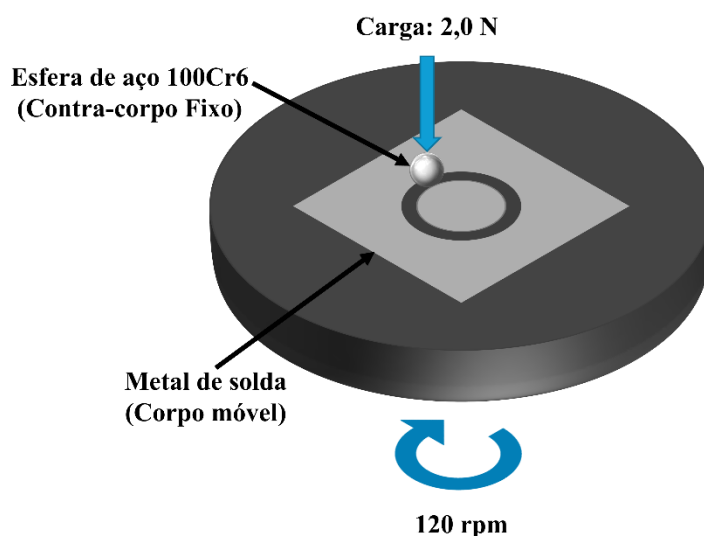


Figura 3.16 - Metodologia utilizada no ensaio tribológico do tipo esfera-sobre-disco.

As propriedades do aço 100Cr6 (composição química: 0,95-1,05% C, 0,15-0,35% Si, 0,25-0,45% Mn, < 0,03% P, < 0,025% S e 1,35-1,65% Cr) incluem densidade de 7,83 g/cm³, módulo de elasticidade de 205 Gpa, resistência à compressão de aproximadamente 2240 MPa e dureza na faixa de 60-65 HRC. A geometria da esfera e sua qualidade superficial seguem a classificação G28, compatível com diâmetros da ordem de 3,0 mm, conforme especificações técnicas do fabricante.

As amostras submetidas ao ensaio de desgaste foram limpas com detergente neutro e álcool isopropílico, lixadas com lixas de SiC e polidas em alumina e sílica coloidal, conforme descrito na seção 3.9.

Os parâmetros utilizados no ensaio incluíram a aplicação de uma carga normal de 2,0 N e uma rotação de 120 rpm. O raio da trilha de contato foi fixado em 1,0 mm, resultando em uma distância total de deslizamento de 200 m ao longo do teste. A duração total de cada ensaio foi de 4 horas e 25 minutos.

Adicionalmente, visando observar os mecanismos de desgaste nas regiões de contato e a topografia da trilha de desgaste, foram realizadas análises de microscopia confocal (utilizando um microscópio confocal a laser modelo LEXT OLS4000 da Olympus) e análise de rugosidade (em um perfilômetro Dektak XT da Bruker), respectivamente.

3.15 - ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman foi realizada no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões (LEVAP) do PPGF, da UFPA – Campus Guamá, em condições normais de temperatura e pressão. Para isso, foi utilizado um espectrômetro LabRam HR Evolution da Horiba Scientific, acoplado ao microscópio óptico Olympus BXFM-ILHS, e os dados foram adquiridos pelo software Labspec 6.

Para comparação, os Nanotubos (como recebidos), o fluxo NTF-U e o metal de solda NTF-U/MS foram analisadas com um laser de 514 nm, focalizado sobre as amostras por uma lente objetiva SLMPlan N 20× /0,25 (∞ / – /FN26,5) da marca Olympus, conforme demonstrado na Figura 3.17, com três acumulações de 120 s.

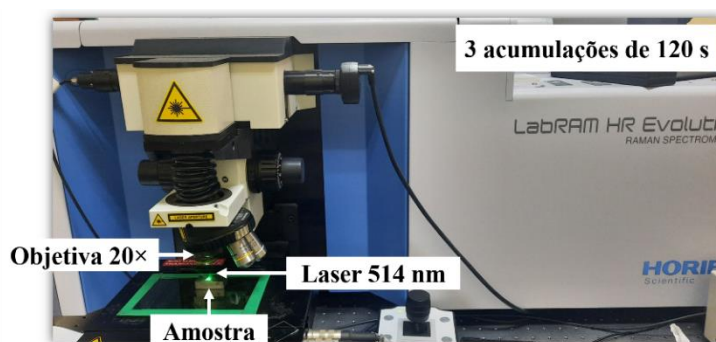


Figura 3.17 - Metodologia utilizada na análise por espectroscopia Raman com laser de 514 nm.
Fonte: Autoria própria.

Para avaliar o desgaste sobre o metal de solda NTF-U/MS, três regiões distintas da trilha foram comparadas aos Nanotubos (como recebidos), utilizando um laser de 633 nm focalizado sobre as amostras por uma lente objetiva SLMPlan N 50× /0,35 (∞ / – /FN26,5) da marca Olympus, e três acumulações de 60 s.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA, MORFOLOGIA E ESTRUTURA CRISTALINA DOS PÓS DE PARTIDA

4.1.1 - Pós da liga de titânio

Como mostrado na Tabela I.1 do ANEXO I, os ensaios de PF das amostras de Ti5 e Ti5A resultaram em aumentos mássicos em torno de 63%. Estudos comprovam que, em contato com o ar, a liga Ti6Al4V oxida acima de 600 °C devido à alta afinidade do titânio com o oxigênio (DONG *et al.*, 2017, MORDYUK *et al.*, 2021, PATEL *et al.*, 2022). Deste modo, considerando-se que a PF foi desprezível, as análises por FRX mostraram que as composições químicas das amostras Ti5 e Ti5A são semelhantes, sendo constituídas predominantemente por Ti, V e Al, tendo o Fe como resíduo, como visto na Tabela 4.1 **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

Tabela 4.1 - Resultados da análise química das amostras Ti5 e Ti5A, por FRX. Por padrão, as concentrações dos elementos químicos são apresentadas na forma de óxidos, tendo valores $\geq 1,0\%$ e $< 1,0\%$ arredondados para uma e duas casas decimais, respectivamente.

Componente (%peso)	Ti5		Ti5A	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
TiO ₂	92,1	0,2	91,7	0,6
V ₂ O ₅	5,0	0,0	4,9	0,1
Al ₂ O ₃	2,4	0,1	2,7	0,2
Fe ₂ O ₃	0,55	0,19	0,73	0,71
PF	-	-	-	-

Fonte: Autoria própria.

Qualitativamente, esses resultados convergem para o que se espera identificar na liga de titânio grau 5 (Ti6Al4V). No entanto, quantitativamente, os valores em %peso divergem do padrão estabelecido pela ASTM B988-18(2022) que, determina as faixas de 5,50-6,75% para alumínio e 3,50-4,50% para vanádio. Nitidamente, os dados resumidos na Tabela 4.1 mostram %mássicas maiores para o vanádio do que para o alumínio, evidenciando que as intensidades espectrais do primeiro podem ter se destacado em comparação ao último, devido aos possíveis efeitos granulométrico e de sombreamento que, tendem a ocorrer em análises de FRX que utilizam o método do pó prensado quando as granulometrias das amostras são heterogêneas, como no caso dos pós de Ti5 e Ti5A. Assim, as partículas

maiores sombreiam as menores e, conseqüentemente, as intensidades das radiações características emitidas por diferentes elementos químicos podem ser desproporcionais as suas concentrações efetivas, conforme relatado por CHEBAKOVA *et al.* (2021) e HASCHKE *et al.* (2021).

Morfologicamente, as amostras Ti5 e Ti5A exibem formatos de escamas, de acordo com as definições de formatos de partículas apresentadas por NOURI e SOLA (2018) e ULUSOY (2023), tendo dimensões heterogêneas como observado na Figura 4.1.

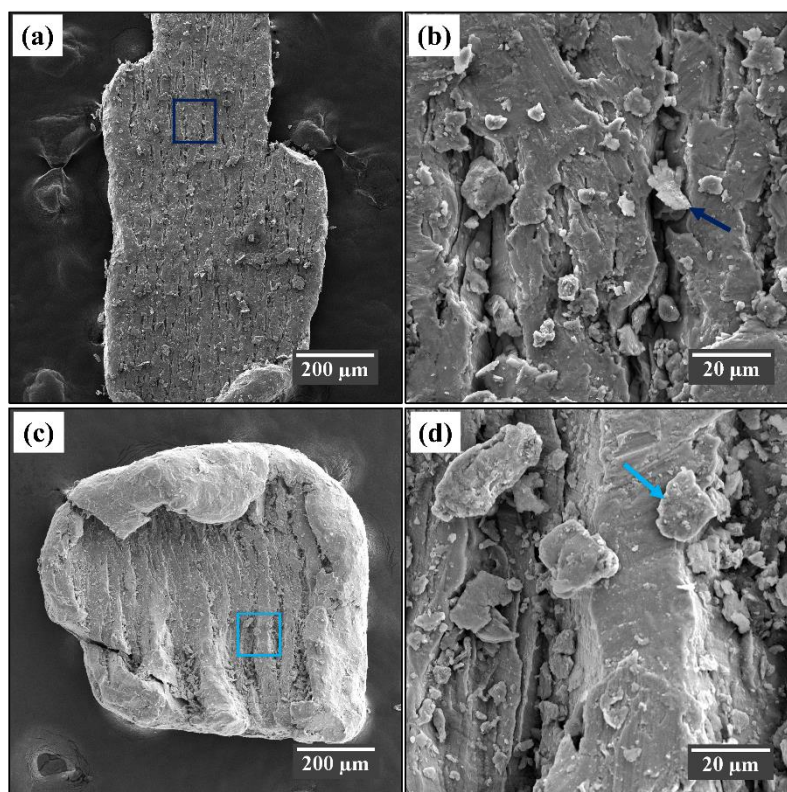


Figura 4.1 - Imagens MEV dos pós de (a, b) Ti5 e (c, d) Ti5A, no modo SE. Ampliações de (a, c) 277 \times e (b, d) 2.770 \times . Setas em azul (escuro/claro) indicam as formas em escamas.

Fonte: Autoria própria.

Com base no padrão referência 96-11-2548 de LEJAEGHERE *et al.* (2014) do banco de dados COD e nos difratogramas da Figura 4.2, nas amostras Ti5 e Ti5A foram detectados cinco picos de difração de raios X correspondentes à fase alfa do titânio (Ti- α), cujo sistema cristalino é hexagonal e pertence ao grupo espacial P63/mmc. Tal fase é típica da liga Ti6Al4V, como relatado por SHUGUROV *et al.* (2020). As intensidades dos picos em 2θ próximos a 45° e 47° foram proeminentes e correspondem aos planos (002) e (101), respectivamente. Picos observados próximos a 41°, 63° e 85° estão associados aos planos (100), (102) e (103), respectivamente. Similarmente ao relatado por OKORO *et al.* (2021),

padrões da estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CFC) da fase beta do titânio (Ti-β) não foram identificados.

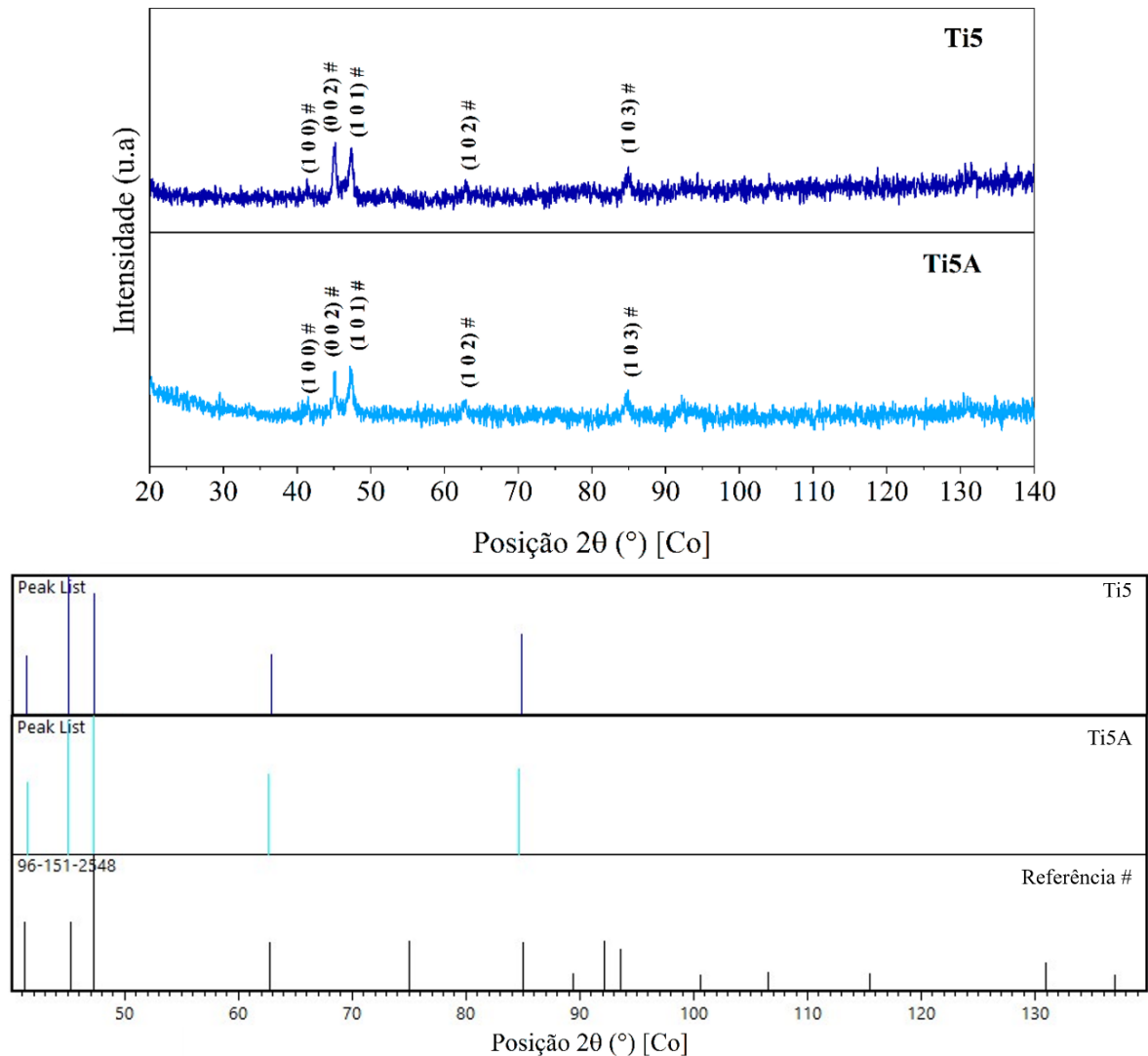


Figura 4.2 - Difratomogramas de raios X das amostras Ti5 e Ti5A. Índices de Miller correspondem à fase #Ti-α.
Fonte: Padrão de referência de #LEJAEGERE *et al.* (2014).

4.1.2 - Pós de fluorita

A análise química dos pós de Fluorita por FRX, complementada pelo ensaio de PF (vide Tabela I.1 do ANEXO I), mostrou que os componentes voláteis e/ou carbonatos correspondem à 1,8% da massa das amostras analisadas, conforme mostrado na Tabela 4.2. Embora, a Fluorita seja predominantemente constituída por fluoreto de cálcio (CaF_2), como comprovado por DRX, o flúor situa-se no limite da faixa elementar detectável do equipamento *Axios Minerals* e, deste modo, não foi detectado, ocasionando a atribuição de $92,2 \pm 0,1\%$ em peso ao cálcio. Resíduos baseados em ferro, silício, fósforo, estrôncio, bário, potássio, manganês e alumínio também foram observados e, estão em conformidade ao

esperado, pois são impurezas características da fonte e dos processos de extração e beneficiamento de CaF_2 , conforme relatado também nos trabalhos de GAO *et al.* (2021) e YONEZAWA *et al.* (2002).

Tabela 4.2 - Resultado da análise química das amostras de Fluorita, por FRX. Por padrão, as concentrações dos elementos químicos são apresentadas na forma de óxidos, tendo valores $\geq 1,0\%$ e $< 1,0\%$ arredondados, para uma e duas casas decimais, respectivamente.

Componente (%peso)	Média	Desvio Padrão
CaO	92,2	0,1
Fe_2O_3	2,5	0,1
PF	1,8	0,0
SiO_2	1,2	0,1
P_2O_5	0,68	0,01
SrO	0,61	0,02
BaO	0,42	0,09
K_2O	0,24	0,01
MnO	0,21	0,02
Al_2O_3	0,15	0,01

Fonte: Autoria própria.

Com base nas definições de formatos de partículas propostas por NOURI e SOLA (2018) e ULUSOY (2023), as partículas da Fluorita, vistas na Figura 4.3, possuem formas angulares.

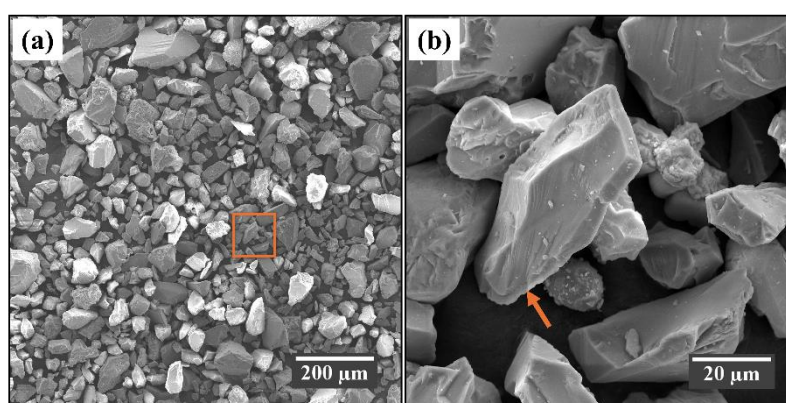


Figura 4.3 - Imagens MEV dos pós de Fluorita, no modo SE. Ampliações de (a) 277 \times e (b) 2.770 \times . Seta laranja indica o formato angular.

Fonte: Autoria própria.

O difratograma da Fluorita pode ser observado na Figura 4.4. A análise comparativa dos resultados desta pesquisa com o padrão referência 00-004-0864 de SWANSON e TATGE (1953) comprovou que a amostra apresenta estrutura cristalina CFC, típica de CaF_2

e, corresponde ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Similarmente ao relatado por AIMACÁÑA *et al.* (2021) e DAHHOU *et al.* (2021), o pico em 2θ próximo a 33° apresentou maior intensidade, evidenciando orientação preferencial na direção (111). Outros sete picos foram detectados próximos a 55° , 66° , 82° , 91° , 107° , 117° e 136° atribuídos, respectivamente, aos índices de Miller (220), (311), (400), (331), (422), (511) e (440) do padrão CaF_2 . Reflexões oriundas de impurezas não foram identificadas.

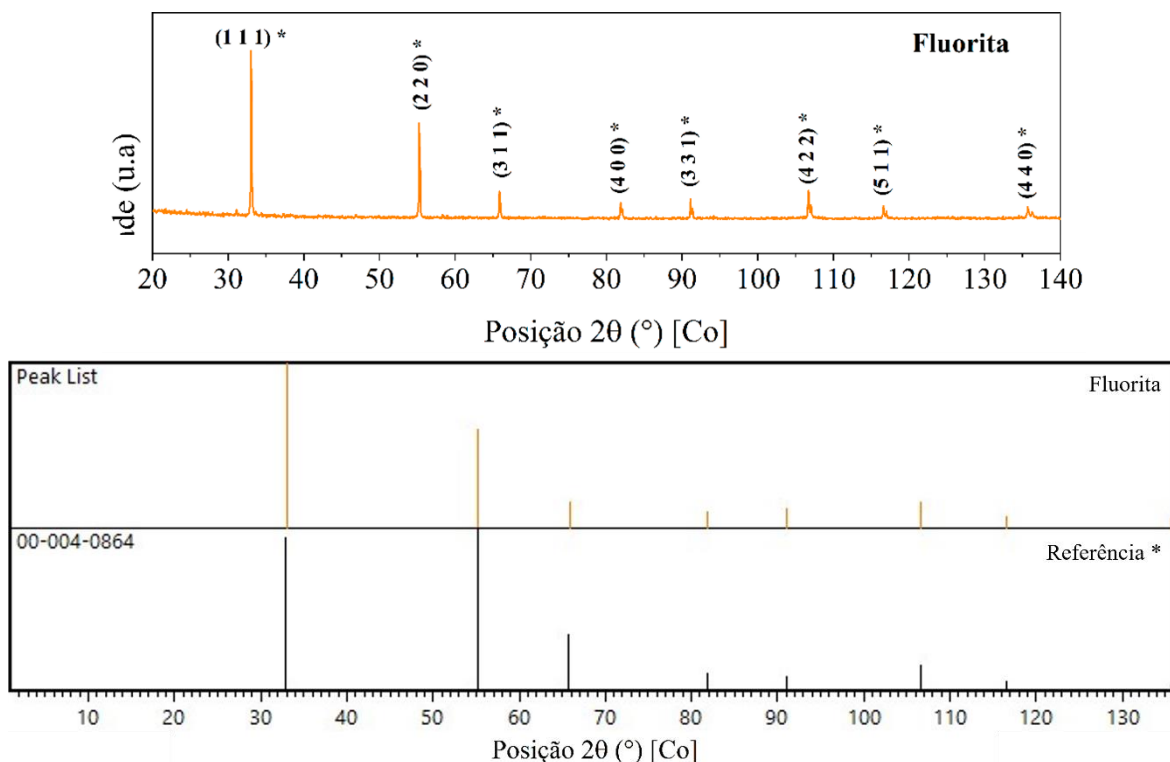


Figura 4.4 - Difratoograma de raios X da amostra Fluorita. Índices de Miller correspondentes a $*CaF_2$.
Fonte: Padrões de referência de *SWANSON e TATGE (1953).

4.1.3 - Pós de nanotubos de carbono

Os resultados da análise química dos pós de Nanotubos por FRX, complementados pelo ensaio de perda ao fogo (PF) a $1000^\circ C$ (vide Tabela I.1 do ANEXO I), mostraram que 97,9% da massa das amostras é constituída por componentes voláteis e/ou orgânicos (tais como, carbono amorfo e nanotubos de carbono de paredes múltiplas – NTCPM). Além disso, conforme mostrado na Tabela 4.3, foram detectados resíduos do substrato e do catalisador, à base de alumínio e ferro, característicos de sínteses baseadas em deposição química a vapor, como também relatado por BRACHETTI-SIBAJA *et al.* (2021), NIU *et al.* (2021), WHITE *et al.* (2016).

Tabela 4.3 - Resultado da análise química das amostras de Nanotubos, por FRX. Por padrão, as concentrações dos elementos químicos são apresentadas na forma de óxidos, tendo valores $\geq 1,0\%$ e $< 1,0\%$ arredondados para uma e duas casas decimais, respectivamente.

Componente (%peso)	Média	Desvio Padrão
PF	97,9	0,0
Al ₂ O ₃	1,3	0,2
Fe ₂ O ₃	0,83	0,17

Fonte: Autoria própria.

LI *et al.* (2015) e MURRAY *et al.* (2020) mostraram em análises termogravimétricas em atmosfera com ar que, NTCPM puros oxidam gradativamente em torno de 500-650 °C. Logo, quando mantidos a 1000 °C, sob ar atmosférico, esses nanomateriais transformaram-se completamente em monóxidos e/ou dióxidos de carbono, tal como demonstrado por ALZATE *et al.* (2022) sob temperatura constante a 900 °C com fluxo de ar.

A micrografia MEV da Figura 4.5 mostra que os pós de Nanotubos são formados por aglomerados de tubos com diâmetros nanométricos, como destacado na ampliação de 27.770× da Figura 4.5(c).

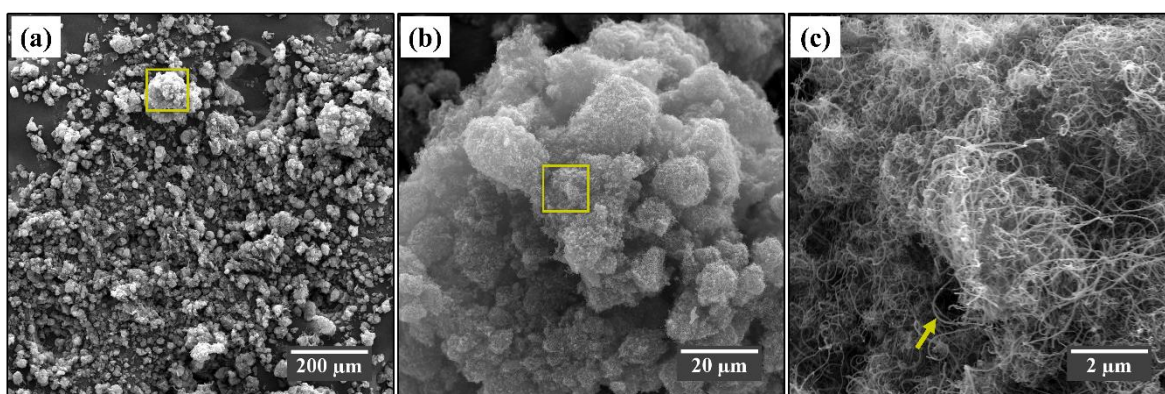


Figura 4.5 - Imagens MEV dos pós de Nanotubos, no modo SE. Ampliações de (a) 277×, (b) 2.770× e (c) 27.770×. Seta em amarelo escuro indicando os tubos com diâmetros nanométricos.

Fonte: Autoria própria.

O difratograma dos Nanotubos é mostrado na Figura 4.6. Baseado no padrão referência 96-120-0018 de HASSEL e MARK (1924), o pico (002), situado em $2\theta = 30,02^\circ$, corresponde ao espaçamento entre camadas gráficas e origina-se da combinação das reflexões intertubular (contato entre paredes externas) e intratubular (paredes concêntricas dos NTCPM), enquanto o pico (100), em $2\theta = 50,16^\circ$, origina-se das reflexões no plano basal, tal como relatado por FUTUBA *et al.* (2011) e SINGH *et al.* (2010). Segundo FUTUBA *et al.* (2011), os perfis dos picos de DRX de NTCPM são largos e, conseqüentemente, mais deslocados, devido: partículas nanométricas, número de paredes,

variações do espaçamento entre camadas internas e externas, distorções de rede e orientação dos tubos em relação ao feixe de raios-X incidente.

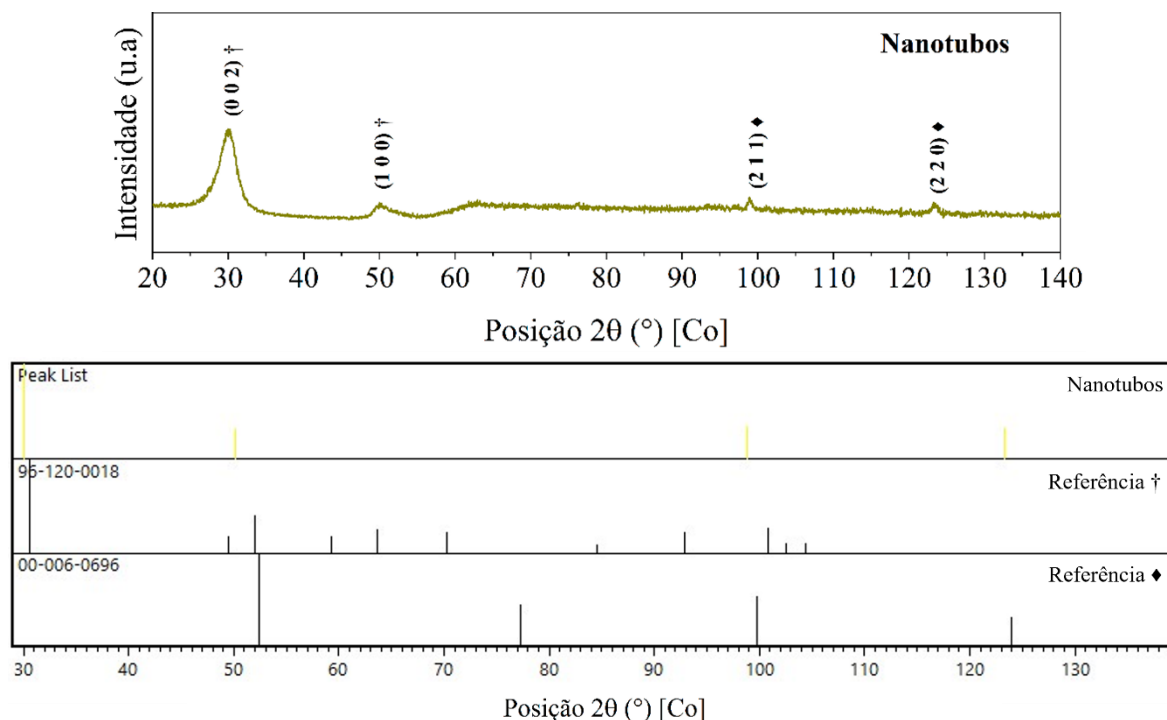


Figura 4.6 - Difratograma de raios X da amostra de Nanotubos. Índices de Miller correspondentes a †NTCPM e ♦Fe- α .

Fonte: Padrões de referência de †HASSEL e MARK (1924) e ♦SWANSON *et al.* (1955).

Além disso, os picos (211) e (220), em $2\theta = 98,86^\circ$ e $2\theta = 123,26^\circ$, respectivamente, foram associados à estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) do ferro na fase alfa (Fe- α) do grupo espacial $Im\bar{3}m$, de acordo com o padrão referência 00-006-0696 de SWANSON *et al.* (1955). Deste modo, em consonância com os resultados de FRX, a análise por DRX reforçou a presença desse resíduo catalítico.

As informações detalhadas sobre posição angular (2θ), distância interplanar, índices de Miller, FWHM e intensidade relativa dos picos dos pós de Nanotubos são comparadas às amostras Ti5, TiA e Fluorita na Tabela II.1 do ANEXO II.

4.4 - MORFOLOGIA, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA CRISTALINA DOS FLUXOS

4.2.1 - Fluxo sem nanotubos de carbono

As micrografias MEV da Figura 4.7 mostram a morfologia do fluxo TF-U resultante da dispersão dos pós de Ti5A (seta azul claro) e Fluorita (seta laranja), após a evaporação

dos solventes utilizados na ultrassonicação a 40 kHz. Devido a maior massa atômica do elemento titânio, nas imagens MEV-BSE as partículas da liga Ti6Al4V contrastaram em tons mais claros que as partículas de Fluorita, como comprovado na Figura 4.8 por meio da análise química por mapa EDS. Nota-se que a amostra é composta predominantemente por titânio, oxigênio, flúor, cálcio, alumínio e vanádio, tendo ainda o ferro como elemento residual.

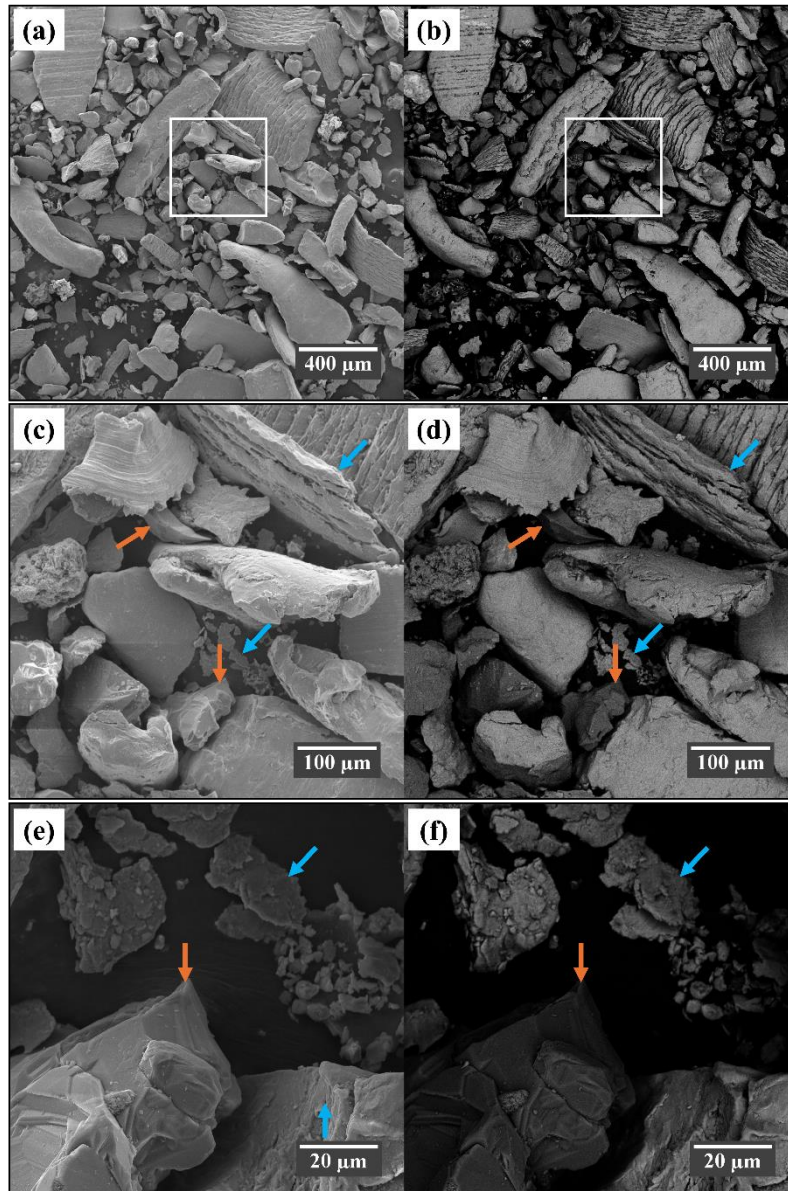


Figura 4.7 - Imagens MEV do fluxo TF-U, nos modos SE (a, c, e) e BSE (b, d, f). Ampliações de (a, b) 138×; (c, d) 554×; (e, f) 2.770×. Setas azul claro e laranja indicam Ti5A e Fluorita, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

O processamento do fluxo TF-U pode ter favorecido a oxidação da liga de titânio e a presença do carbono pode ser atribuída aos amorfos presentes na Fluorita (conforme demonstrado na perda ao fogo) e à fita condutora sobre a qual a amostra foi preparada.

Detecções de Ni e Na sugerem contaminação durante o preparo ou ainda resíduos do processo de fabricação de ligas de titânio. Uma análise pontual nos pontos 1 e 2 da micrografia MEV-BSE da Figura 4.8 é detalhada na Figura III.1 do ANEXO III.

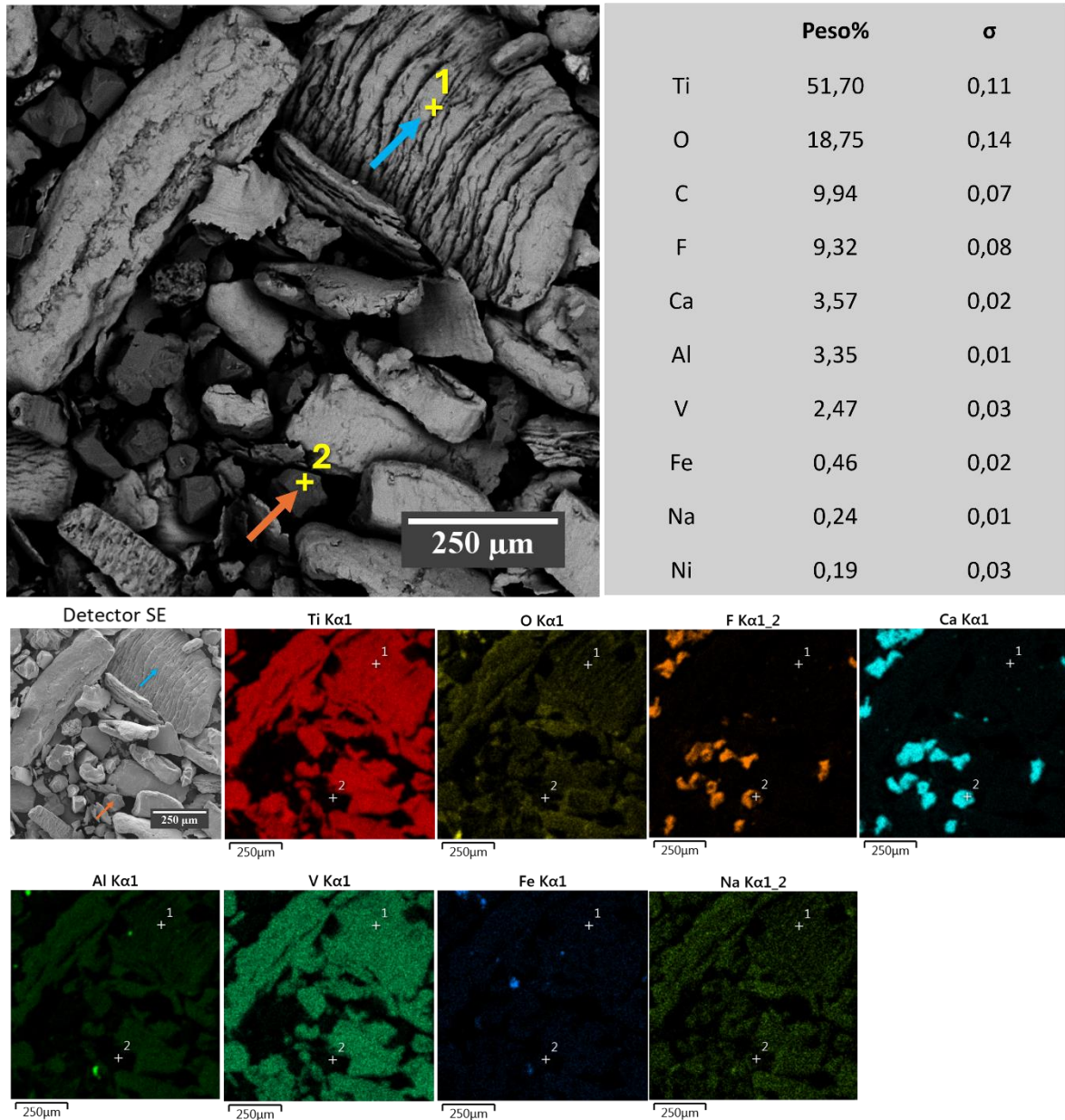


Figura 4.8 - Análise química do fluxo TF-U via mapa EDS. Setas em azul claro e laranja na micrografia MEV-BSE (ampliação de 277 \times) indicam Ti5A e Fluorita, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

O difratograma do fluxo TF-U é mostrado na Figura 4.9. Como esperado, foram identificados os picos (100), (002), (101), (102), (103) e (112) referentes à fase Ti- α , indexados conforme o padrão referência 96-11-2548 de LEJAEGHERE *et al.* (2014). Em contrapartida, de acordo com o padrão referência 00-004-0864 de SWANSON e TATGE (1953), somente os picos (220) e (440) do CaF₂ foram identificados, indicando que a

granulometria heterogênea dos componentes misturados (como observado na análise morfológica), pode ter induzido interferências destrutivas e, assim, suprimido ou reduzido as intensidades de alguns picos.

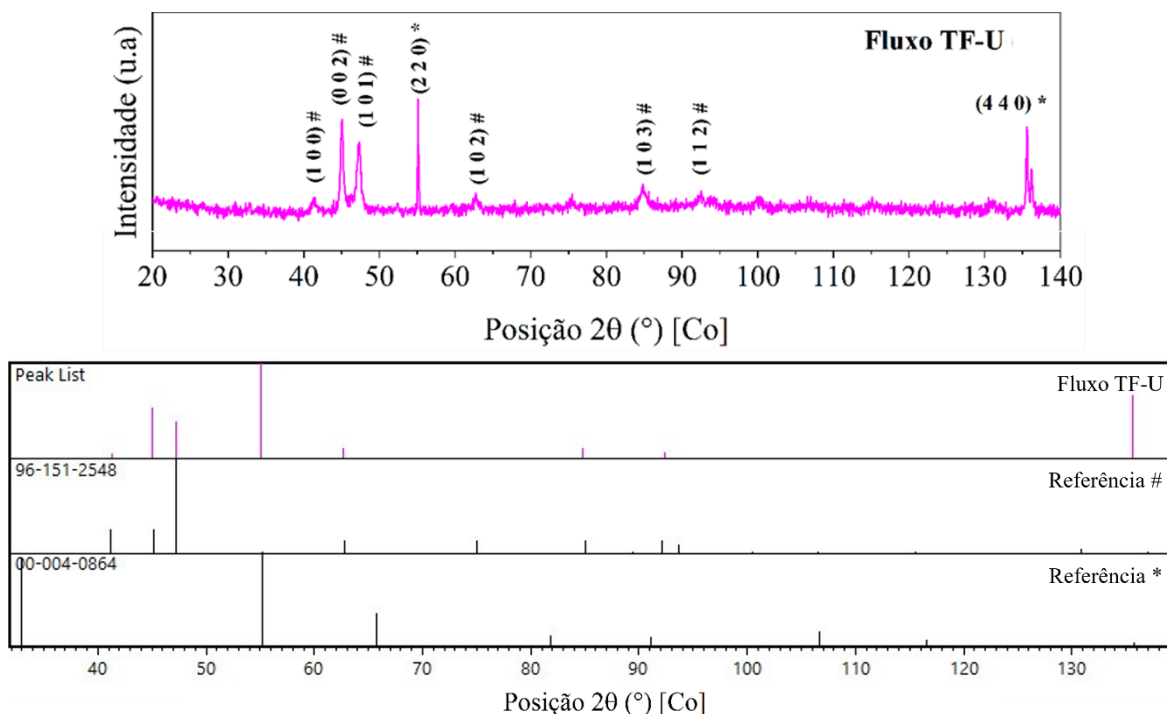


Figura 4.9 - Difratoograma de raios X do fluxo TF-U. Índices de Miller correspondentes a #Ti- α e *CaF₂.
 Fonte: Padrões de referência de #LEJAEGERE *et al.* (2014) e *SWANSON e TATGE (1953).

4.2.2 - Fluxo com nanotubos de carbono

As micrografias MEV da Figura 4.10 mostram a morfologia do fluxo NTF-U resultante da dispersão dos pós em álcool isopropílico e H₂O₂ a 40 kHz seguida por secagem a 140 °C. Conforme demonstrado por LOAYZA *et al.* (2022b), este método tende a melhorar a dispersão dos Nanotubos (seta em amarelo escuro) nos pós metálicos, pois reduz as interações de Van der Waals entre os tubos (responsáveis pela sua aglomeração). As partículas menores de Ti5A (seta azul claro) e Fluorita (seta laranja) foram envolvidas pelos tubos, enquanto as maiores ficaram no entorno.

Devido a menor e maior massa atômica dos elementos C e Ti, respectivamente, nas imagens MEV-BSE os NTCPM contrastaram em tons mais escuros e as partículas da liga Ti6Al4V em tons mais claros. As partículas de Fluorita, por sua vez, destacaram-se em tons intermediários. Adicionalmente, a análise via mapa EDS, apresentada na Figura 4.11, comprovou a identificação de cada componente. Nota-se que a amostra é composta predominantemente por carbono, flúor, cálcio, titânio, alumínio, vanádio e ferro, tendo ainda

o silício e o fósforo como elementos residuais. Uma análise pontual nos pontos 1, 3 e 4 da micrografia MEV-BSE da Figura 4.11 é detalhada na Figura IV.1 do ANEXO IV.

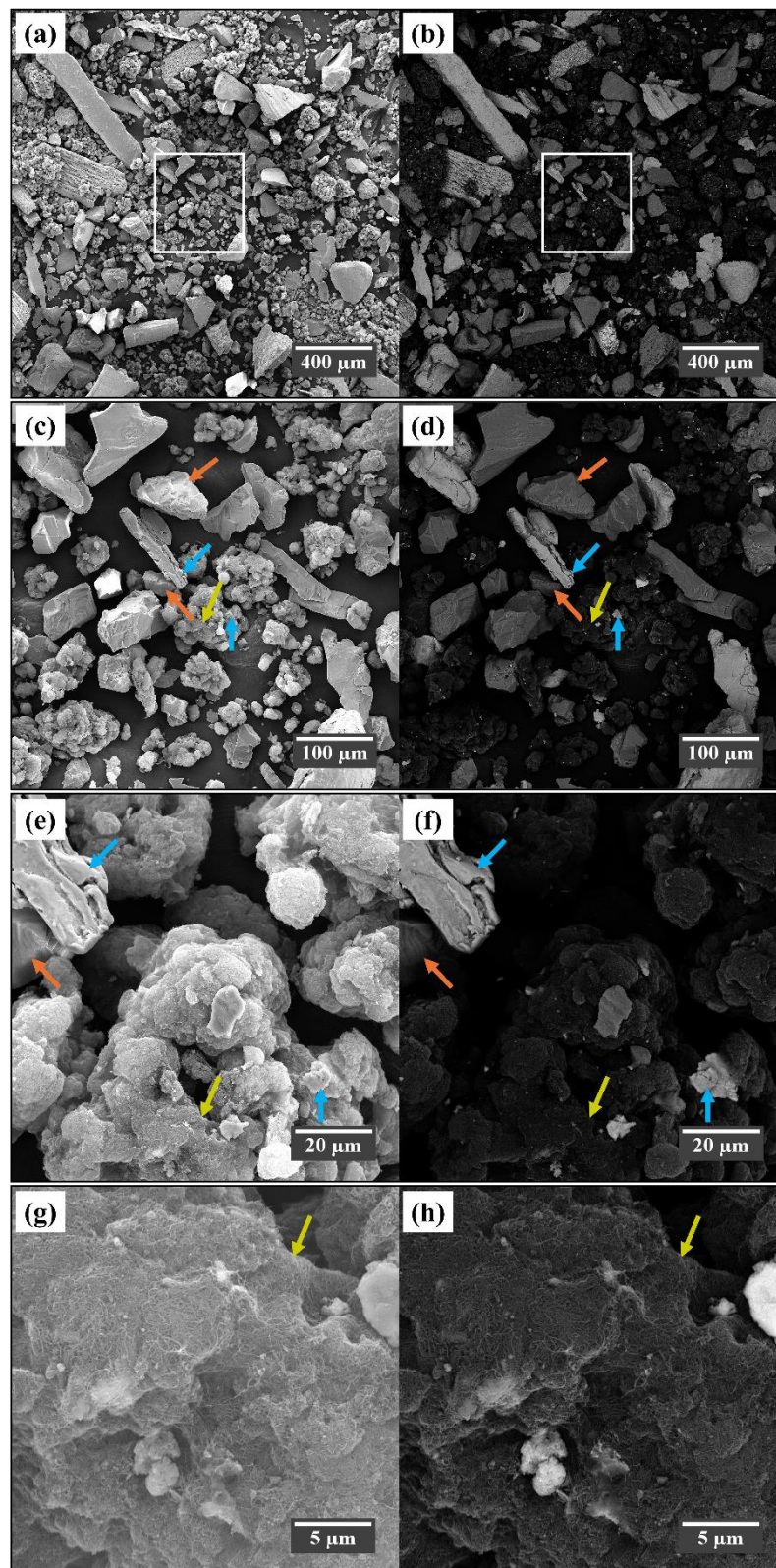


Figura 4.10 - Imagens MEV do fluxo NTF-U, nos modos SE (a, c, e, g) e BSE (b, d, f, h). Ampliações de (a, b) 138 \times ; (c, d) 554 \times ; (e, f) 2.770 \times e (g, h) 11.100 \times . Setas azul claro, laranja e amarela indicam, respectivamente, Ti5A, Fluorita e Nanotubos.

Fonte: Autoria própria.

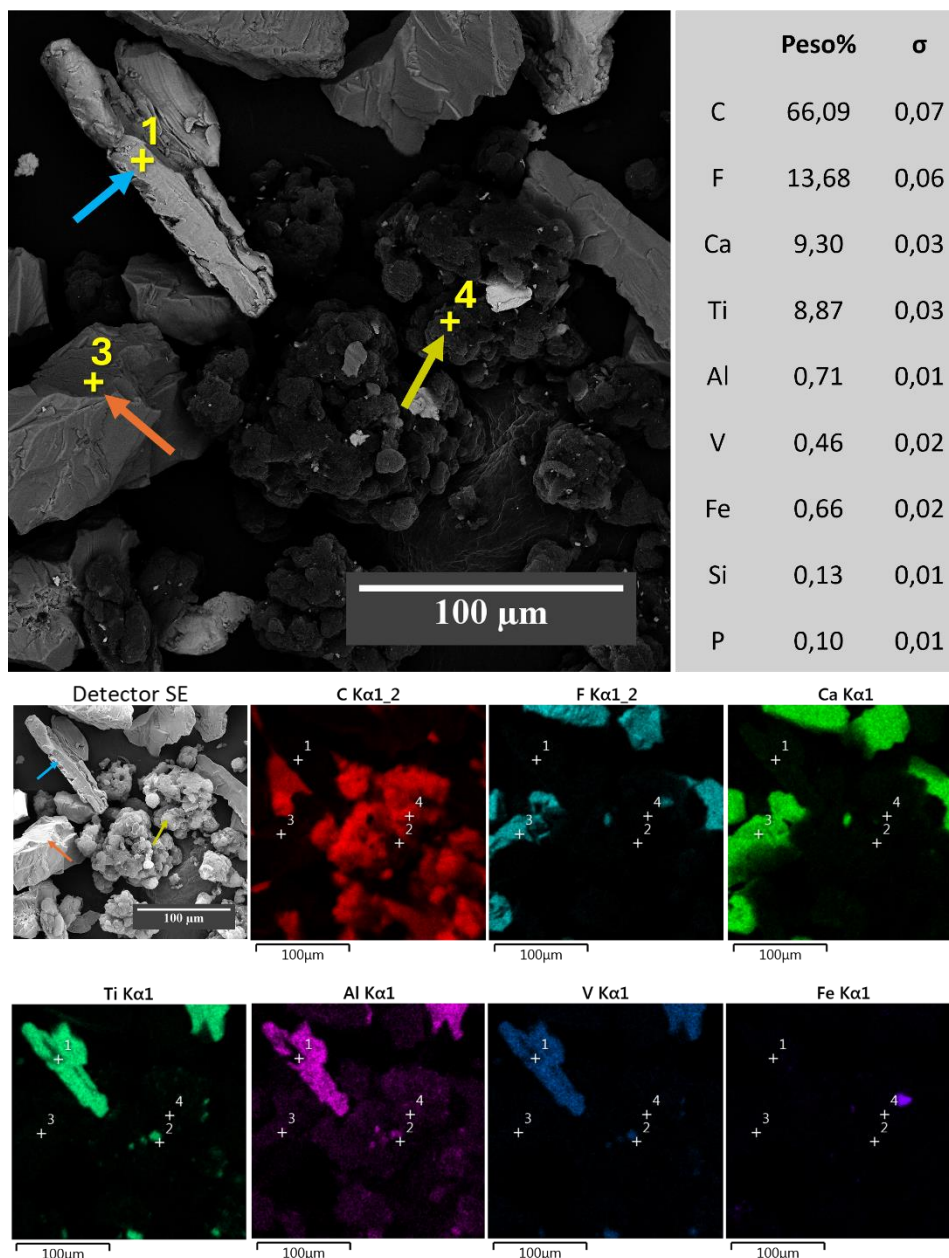


Figura 4.11 - Análise química do fluxo NTF-U via mapa EDS. Setas em azul claro, laranja e amarelo escuro na micrografia MEV-BSE (ampliação de 1.110 \times) indicam Ti5A, Fluorita e Nanotubos, respectivamente. Fonte: Autoria própria.

Como esperado, no difratograma do fluxo NTF-U (mostrado na Figura 4.12) observa-se os picos (100), (002), (101), (102) e (103) referentes à fase Ti- α , conforme o padrão referência 96-11-2548 de LEJAEGHERE *et al.* (2014). Em contrapartida, somente os picos (111) e (220) do CaF₂ e o pico (002) dos NTCPM foram detectados e indexados por meio dos padrões referência 00-004-0864 de SWANSON e TATGE (1953) e 96-120-0018 de HASSEL e MARK (1924), respectivamente.

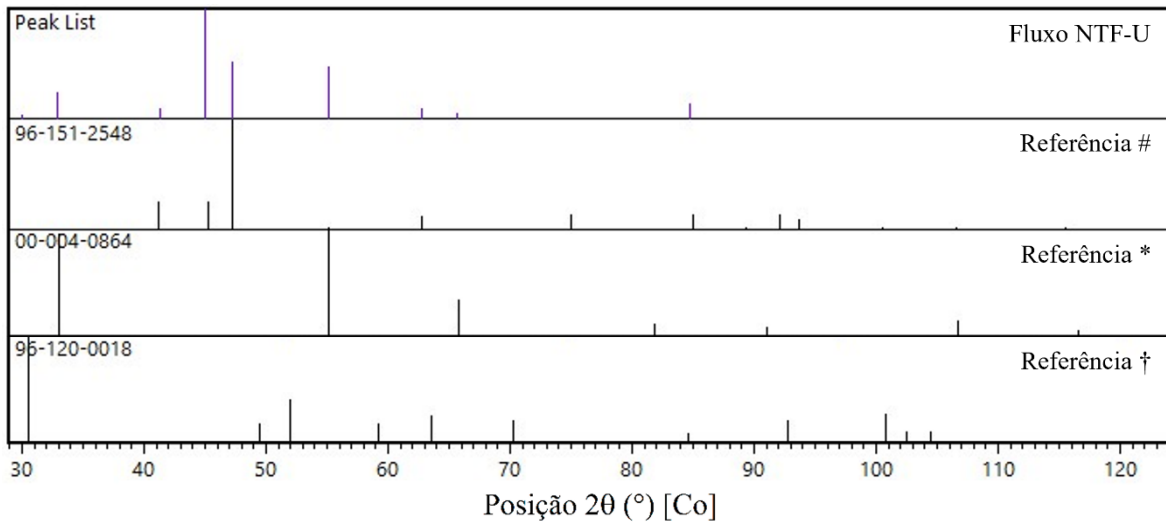
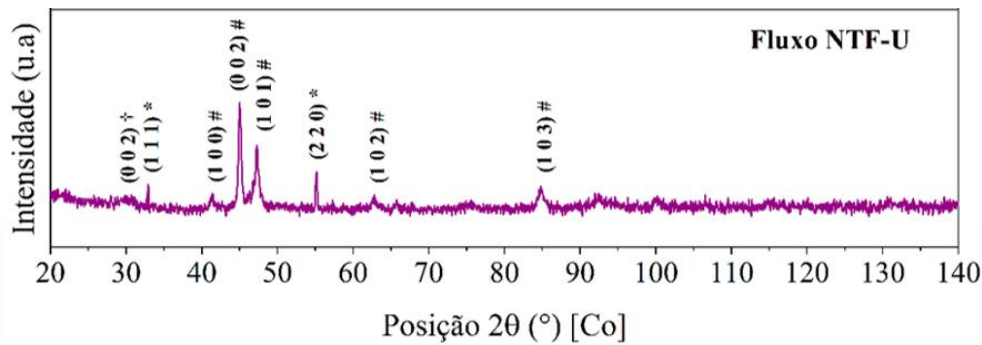


Figura 4.12 - Difratoograma de raios X do fluxo NTF-U. Índices de Miller correspondentes a #Ti- α ; †NTCPM; \blacklozenge Fe- α e *CaF₂.

Fonte: Padrões de referência de †HASSEL e MARK (1924), #LEJAEGHERE *et al.* (2014), \blacklozenge SWANSON *et al.* (1955), *SWANSON e TATGE (1953).

Adicionalmente, as informações detalhadas sobre posição angular (2θ), distância interplanar, índices de Miller, FWHM e intensidade relativa dos picos do fluxo NTF-U são comparadas ao fluxo TF-U e aos pós de partida na Tabela II.1 do ANEXO II.

4.3 - MICROESTRUTURA, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA CRISTALINA DA BAINHA METÁLICA

As micrografias ópticas e MEV da Figura 4.13 e da Figura 4.14, respectivamente, mostram que, conforme demonstrado por BENSOTER e BRAMFITT (2004) e BRAMFITT (2015) para aços com teor de carbono próximo a 0,03%, a microestrutura da fita G2R (utilizada como bainha metálica dos arames tubulares) é constituída por uma matriz ferrita poligonal com morfologia de grãos equiaxiais.

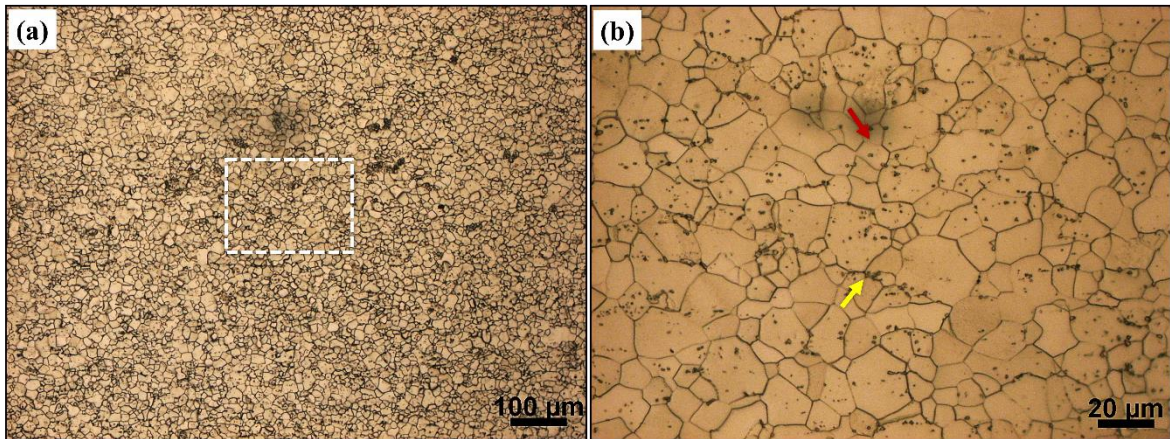


Figura 4.13 - Micrografias ópticas da seção superior da bainha metálica G2R em ampliações de (a) 100× e (b) 500×. Setas vermelha e amarela indicam ferrita e partículas de cementita, respectivamente.
Fonte: Autoria própria.

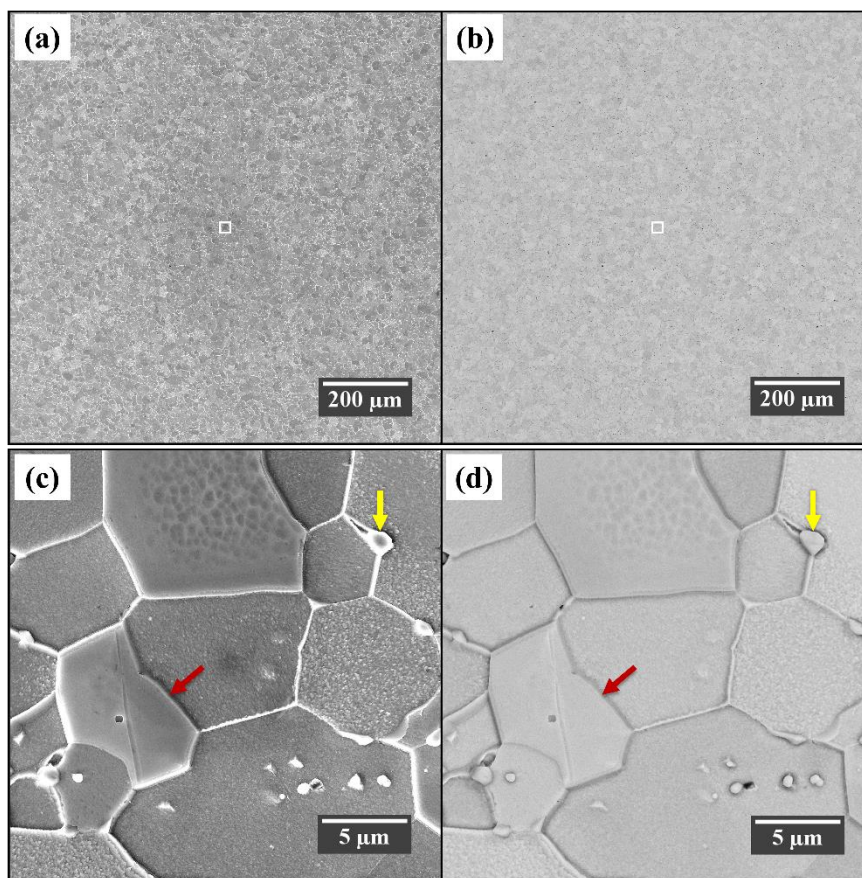


Figura 4.14 - Imagens MEV da bainha metálica G2R, nos modos (a, c) SE e (b, d) BSE. Ampliações de (a, b) 277× e (c, d) 11.100×. Setas vermelha e amarela indicam ferrita e partícula de cementita, respectivamente.
Fonte: Autoria própria.

Adicionalmente, a Figura 4.15 mostra os elementos químicos detectados via MEV-EDS, com destaque para a distribuição homogênea e predominante do ferro, e algumas formas esferoidais contendo ferro e carbono evidenciando a presença de partículas de cementita (Fe_3C) que, em concentrações inferiores ao limite de detecção do difratômetro podem não ser identificadas pela análise de difração de raios X.

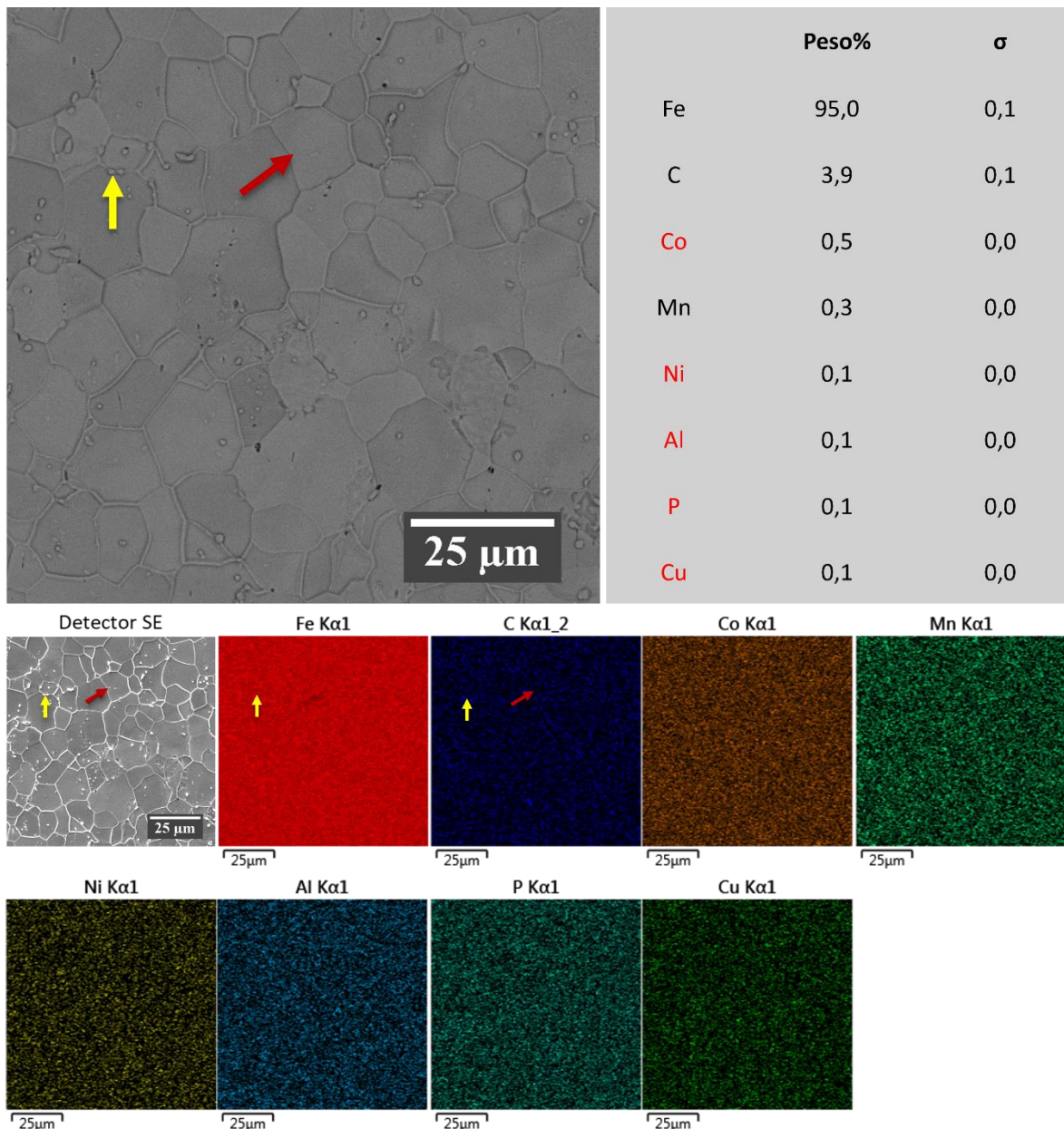


Figura 4.15 - Análise química da bainha metálica G2R via mapa EDS. Setas em vermelho e amarelo na micrografia MEV-BSE (ampliação de 2.000×) indicam ferrita e partículas de cementita, respectivamente. Fonte: Autoria própria.

Deste modo, na Figura 4.16, o difratograma do aço G2R trefilado (utilizado como bainha metálica na fabricação dos arames tubulares), indexado com o padrão referência 00-006-0696 de SWANSON *et al.* (1955), exibe somente os picos em $2\theta = 52,03^\circ$, $76,90^\circ$, $99,48^\circ$ e $123,78^\circ$ correspondentes, respectivamente, aos planos (110), (200), (211) e (220) da fase Fe- α , típicos da estrutura ferrita do aço carbono, como demonstrado também por ZAKARIA *et al.* (2021).

De acordo com MUÑOZ *et al.* (2021), RIZZO (2022), WANG *et al.* (2022) e ZHOU *et al.* (2019), processos de relaminação (na fabricação da fita) e/ou trefilação (na fabricação do arame tubular) reordenam os grãos no sentido da força aplicada e, neste caso, favoreceram

a orientação preferencial na direção (110). Além disso, a combinação desses processos de conformações mecânicas pode incrementar defeitos (como deslocamentos e vacâncias), corroborando para o alargamento dos picos. Os picos (110), (200), (211) e (220) apresentaram FWHM em torno de $0,23^\circ$, $0,36^\circ$, $0,20^\circ$ e $0,36^\circ$, respectivamente.

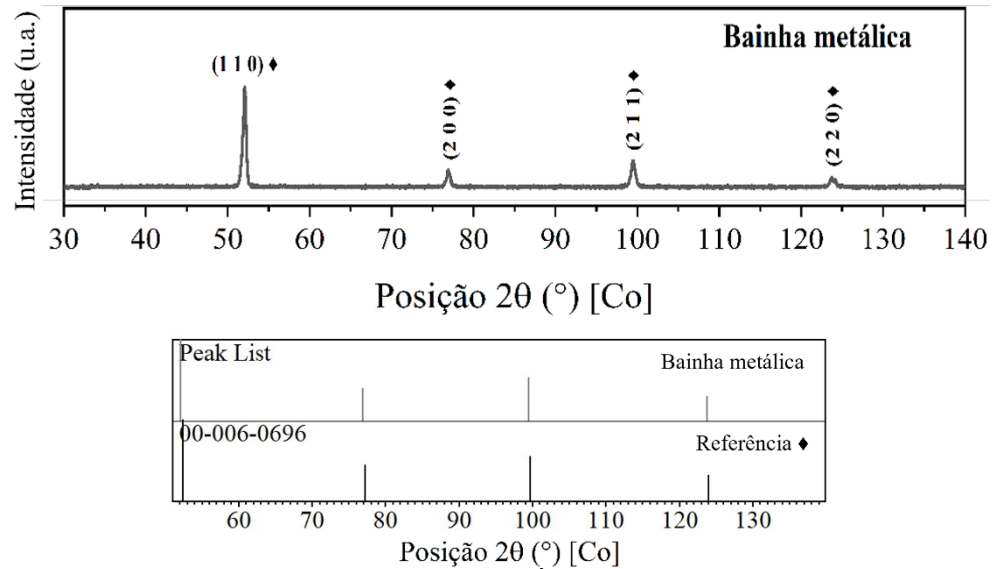


Figura 4.16 - Difratograma de raios X da bainha metálica. Índices de Miller correspondentes a \diamond Fe- α .
Fonte: Padrões de referência de \diamond SWANSON *et al.* (1955).

4.4 - MICROESTRUTURA, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA CRISTALINA DO METAL BASE

Como esperado e relatado por ATA *et al.* (2022), BENSCOTER e BRAMFITT (2004), as micrografias ópticas da Figura 4.17 mostram que a microestrutura do MB é formada por lamelas de perlita (seta roxa) e grãos equiaxiais de ferrita (seta vermelha).

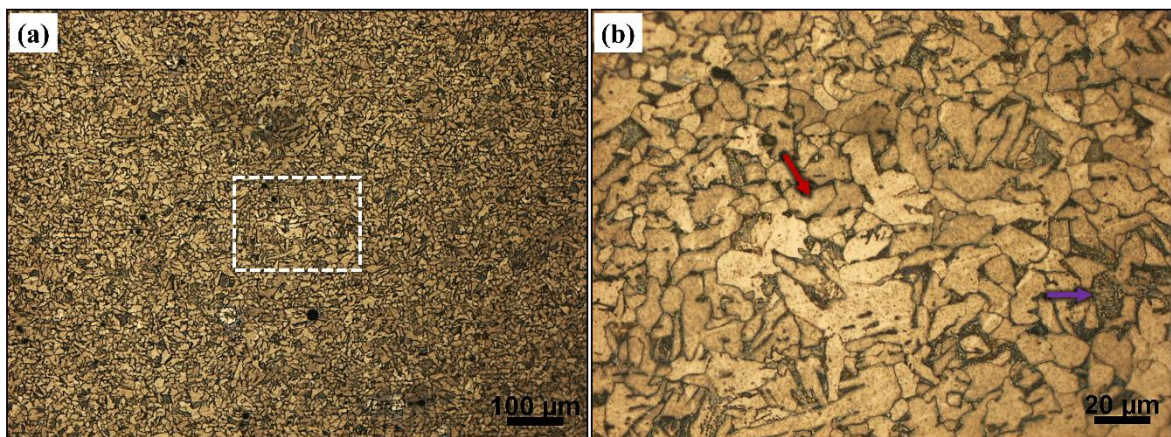


Figura 4.17 - Imagens ópticas da seção superior do MB e em ampliações de (a) $100\times$ e (b) $500\times$. Setas vermelha e roxa indicam ferrita e perlita, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

As finas camadas alternadas de ferrita e cementita que compõem a morfologia da perlita podem ser visualizadas em detalhes nas micrografias MEV da Figura 4.18. No modo de detecção BSE, tais fases contrastam em tons mais claros e mais escuros, respectivamente.

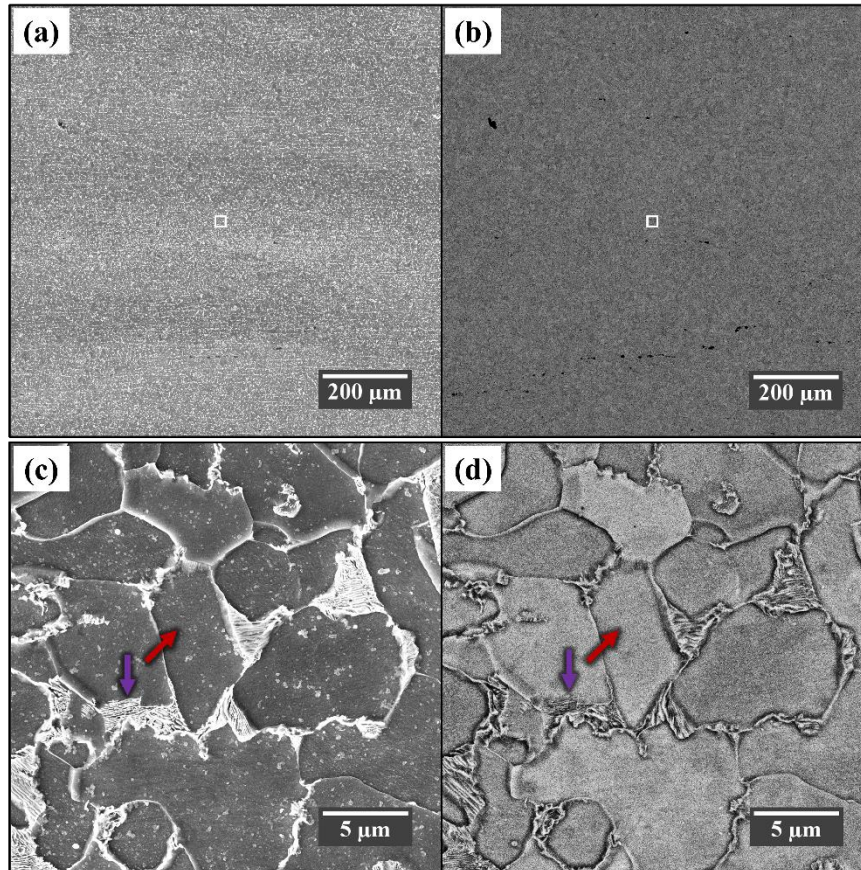


Figura 4.18 - Imagens MEV do MB, nos modos (a, c) SE e (b, d) BSE. Ampliações de (a, b) 277 \times e (c, d) 11.100 \times . Setas vermelha e roxa indicam ferrita e perlita, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

Adicionalmente, a análise química do MB via mapa EDS (apresentado na Figura 4.19) comprova que a amostra é composta predominantemente por ferro, contendo ainda concentrações de carbono, manganês e silício.

O difratograma do MB ASTM A131 D é mostrado na Figura 4.20. Baseado no padrão referência 00-006-0696 de SWANSON *et al.* (1955), as reflexões nos planos (110), (200), (211) e (220), em $2\theta = 53,46^\circ$, $78,15^\circ$, $100,47^\circ$ e $124,46^\circ$, respectivamente, são típicas da fase ferrita do aço. Além disso, a orientação preferencial em (110) mostra que os grãos se orientaram na direção da laminação durante o processo de fabricação da chapa.

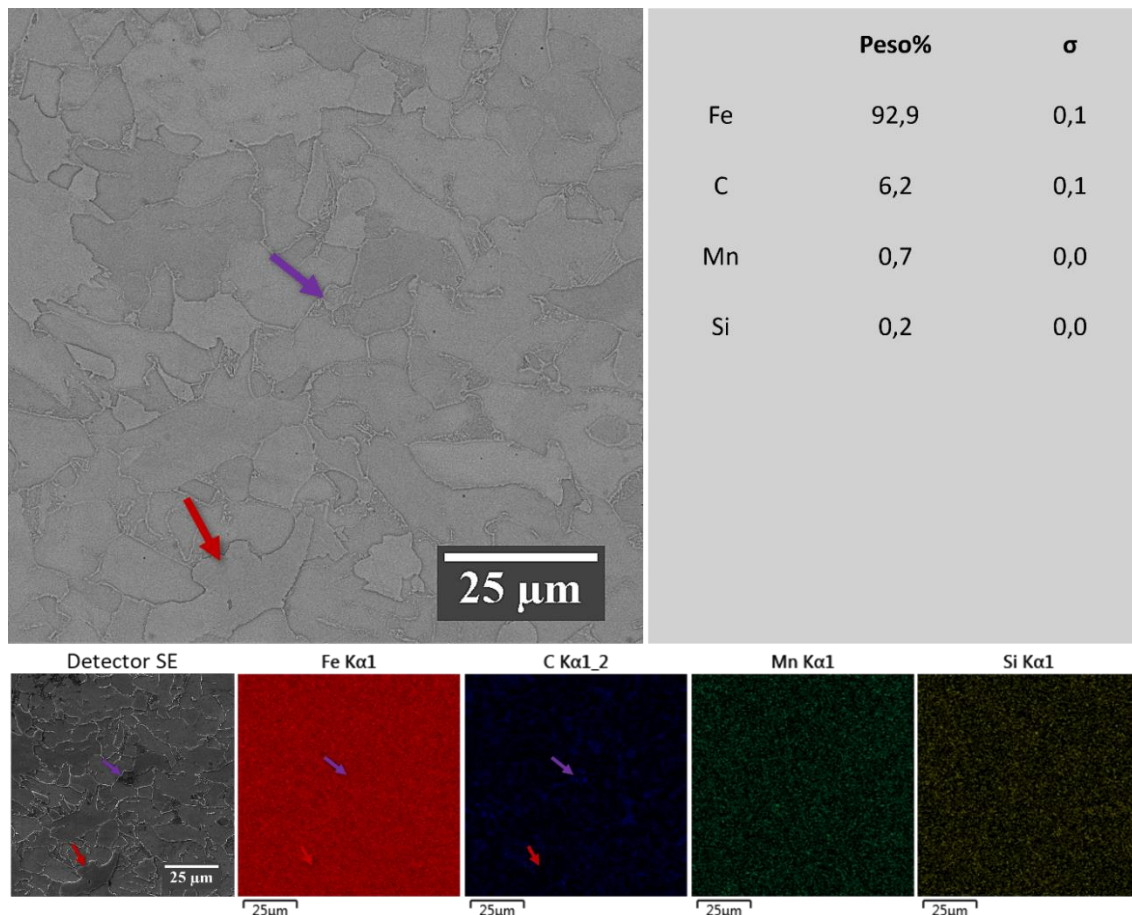


Figura 4.19 - Análise química do MB via mapa EDS. Setas em vermelho e roxo na micrografia MEV-BSE (ampliação de 2.000 \times) indicam ferrita e perlita, respectivamente.
Fonte: Autoria própria.

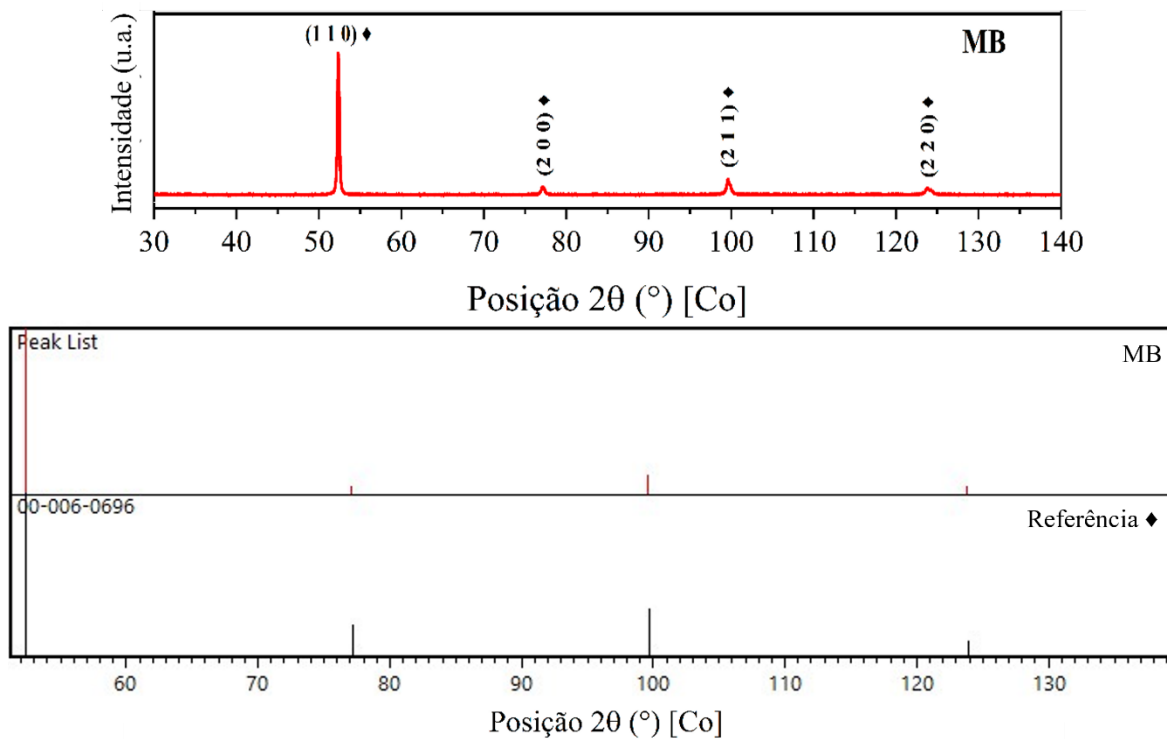


Figura 4.20 - Difratoograma de raios X do MB A131 D. Índices de Miller correspondentes a \blacklozenge Fe- α .
Fonte: Padrões de referência de \blacklozenge SWANSON *et al.* (1955).

4.5 - MACROESTRUTURA DOS CORDÕES DE SOLDA

Os cordões de solda simples, TF-U/CS (sem Nanotubos) e NTF-U/CS (com Nanotubos), apresentaram ausência de respingos, baixa descontinuidade e baixa porosidade, porém, houve indícios de trincas em algumas regiões, sugerindo trincas a frio e/ou tensões locais induzidas pelas condições térmicas de soldagem, conforme discutido por MOORE e BOOTH (2015).

A Figura 4.21(a) e a Figura 4.21(b) mostram, respectivamente, o perfil geométrico na seção transversal das amostras TF-U/CS e NTF-U/CS. Conforme detalhado na Tabela 4.4, a largura do NTF-U/CS ($10,59 \pm 1,17$ mm) foi quase 1,7 vezes maior que a do TF-U/CS ($6,17 \pm 0,53$ mm), em contrapartida, o ângulo de molhabilidade do NTF-U/CS ($70,58 \pm 5,91^\circ$) foi aproximadamente 2,6 vezes superior ao do TF-U/CS ($26,74 \pm 2,62^\circ$).

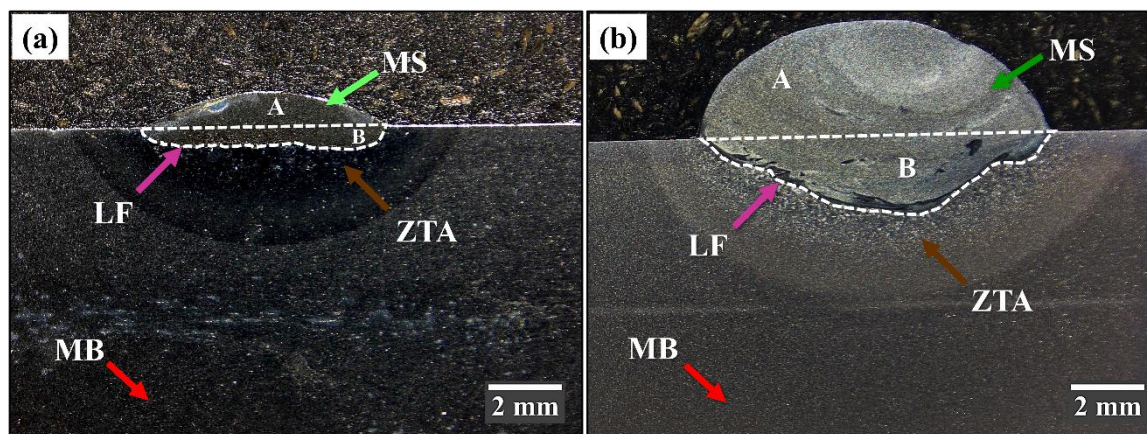


Figura 4.21 - Imagens ópticas da amostra (a) TF-U/CS e (b) NTF-U/CS em baixa ampliação (8×). Linha tracejada branca indica o limite entre as áreas A e B. Setas vermelha, marrom, magenta, verde claro e verde escuro indicam, respectivamente, MB, ZTA, LF, TF-U/MS e NTF-U/MS.

Fonte: Autoria própria.

As áreas de reforço e penetração no TF-U/CS foram $3,85 \pm 0,43$ mm² e $2,85 \pm 0,43$ mm², respectivamente, resultando na diluição de $42,47 \pm 0,95\%$. Comparativamente, o cordão NTF-U/CS apresentou menor diluição ($31,91 \pm 4,26\%$), com áreas A e B de $24,52 \pm 2,66\%$ e $11,43 \pm 1,07\%$, respectivamente. Tais resultados encontram-se na faixa esperada para soldagem GTAW em corrente contínua com polaridade direta (20-50%) devido ao alto aporte térmico no MB, como relatado por BASSEY *et al.* (2024), DUPONT e MARDER (1996), GUPTA e DAVIM (2021), mas demonstram heterogeneidade no preenchimento dos arames tubulares e necessidade de melhorias na etapa de alimentação do processo de fabricação dos arames (tal como, implementação de controle automatizado sobre a vazão mássica).

Tabela 4.4 - Parâmetros medidos, via ImageJ, para caracterizar o perfil geométrico dos cordões de solda.

Parâmetros	TF-U/CS	NTF-U/CS
Ângulo de molhamento (°)	26,74 ± 2,62	70,58 ± 5,91
Altura do reforço (mm)	0,97 ± 0,04	3,18 ± 0,10
Profundidade de penetração (mm)	0,43 ± 0,04	1,70 ± 0,43
Profundidade da ZTA (mm)	2,42 ± 0,28	2,88 ± 0,19
Largura do cordão (mm)	6,17 ± 0,53	10,59 ± 1,17
Área de reforço (mm ²)	3,85 ± 0,43	24,52 ± 2,66
Área de penetração (mm ²)	2,85 ± 0,43	11,43 ± 1,07
Área da ZTA (mm ²)	18,47 ± 1,06	33,03 ± 4,16
Diluição (%)	42,47 ± 0,95	31,91 ± 4,26

Fonte: Autoria própria.

4.6 - MICROESTRUTURA, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA CRISTALINA DO METAL DE SOLDA SEM NANOTUBOS

A micrografias óptica e MEV da Figura 4.22 e Figura 4.23, respectivamente, exibem a interface zona termicamente afetada/linha de fusão/zona fundida (ZTA/LF/ZF) do cordão de solda TF-U/CS. Na ZTA nota-se a formação de fases mais duras, como a martensita e a bainita, o que demonstra um alto aporte térmico seguido de rápido resfriamento nessa região. Consequentemente, de acordo com KOU (2003), isso inibiu a evolução dos grãos colunares vistos a 75 μm da LF (seta magenta), como demonstrado na Figura 4.23(c, d).

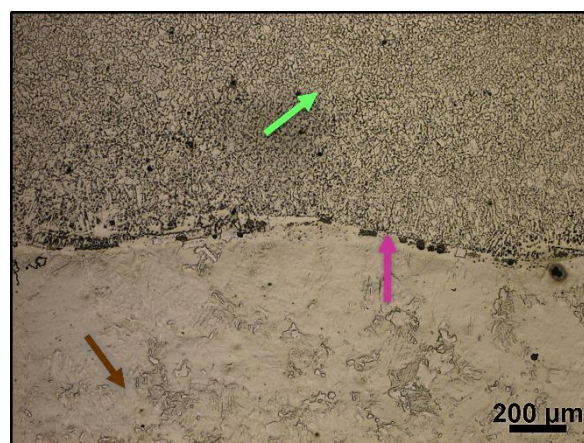


Figura 4.22 - Imagem óptica (ampliação de 50 \times) da seção transversal da interface ZTA/LF/ZF do cordão de solda TF-U/CS. Setas marrom, magenta e verde clara indicam, respectivamente, ZTA, LF e TF-U/MS.

Fonte: Autoria própria.

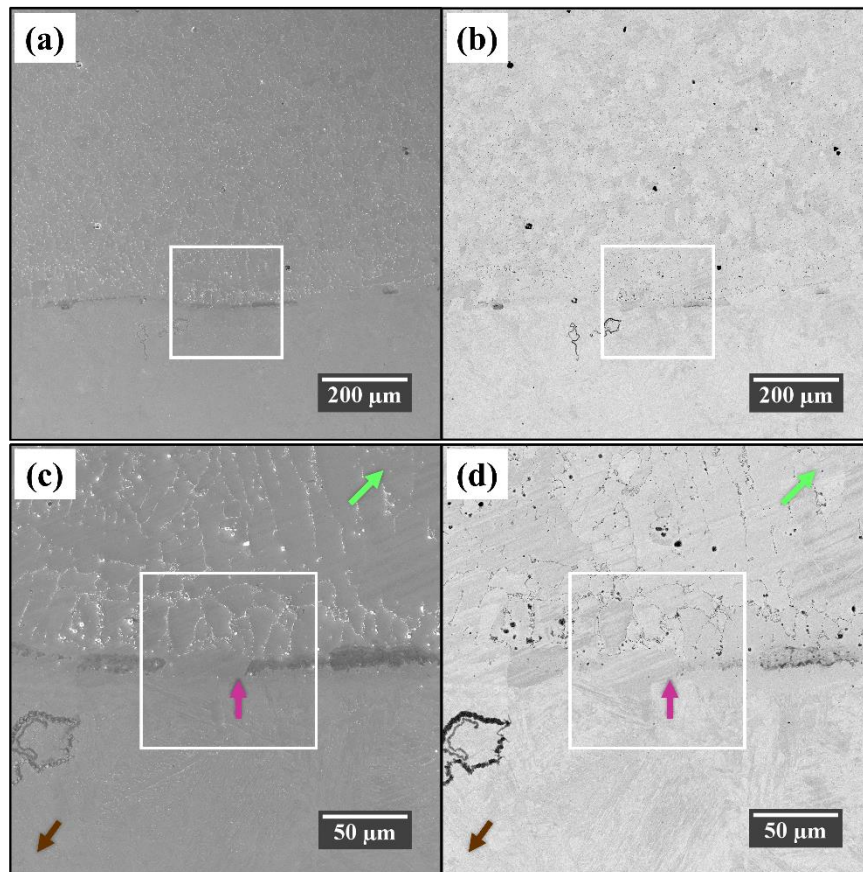


Figura 4.23 - Imagens MEV da seção transversal da interface ZTA/LF/MS do TF-U/CS, nos modos (a, c, e) SE e (b, d, f) BSE. Ampliações de (a, b) 277×; (c, d) 2.770×. Setas marrom, magenta e verde claro indicam, respectivamente, ZTA, LF e TF-U/MS.

Fonte: Autoria própria.

As micrografias ópticas e MEV da Figura 4.24 e Figura 4.25, respectivamente, mostram a microestrutura formada no metal de solda sem Nanotubos (TF-U/MS). Nota-se uma matriz ferrítica (seta vermelha) contendo precipitados de TiC (seta branca) em seus contornos de grãos, conforme evidenciado na análise MEV-EDS da Figura 4.32.

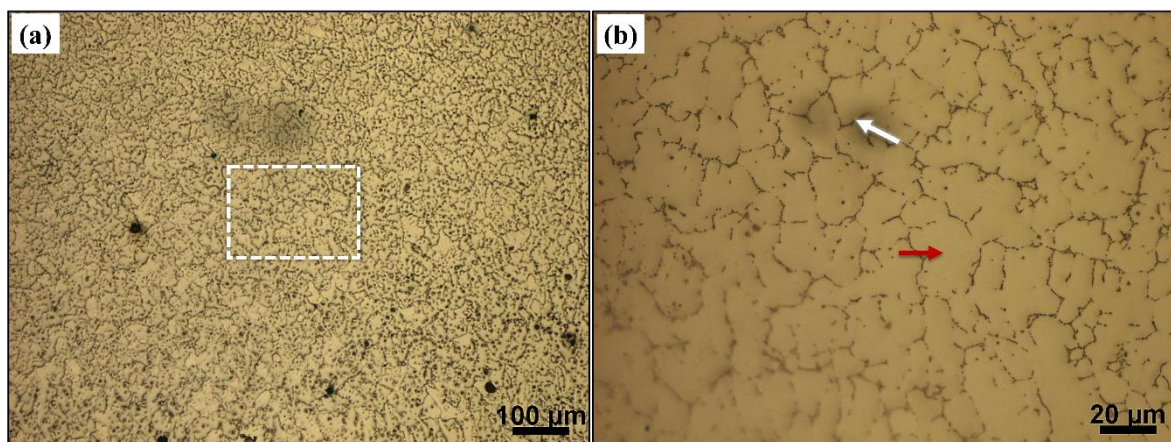


Figura 4.24 - Micrografias ópticas do metal de solda TF-U/CS com ampliações de (a) 100× e (b) 500×. Setas vermelha e branca indicam, respectivamente, a matriz ferrítica e precipitados de TiC.

Fonte: Autoria própria.

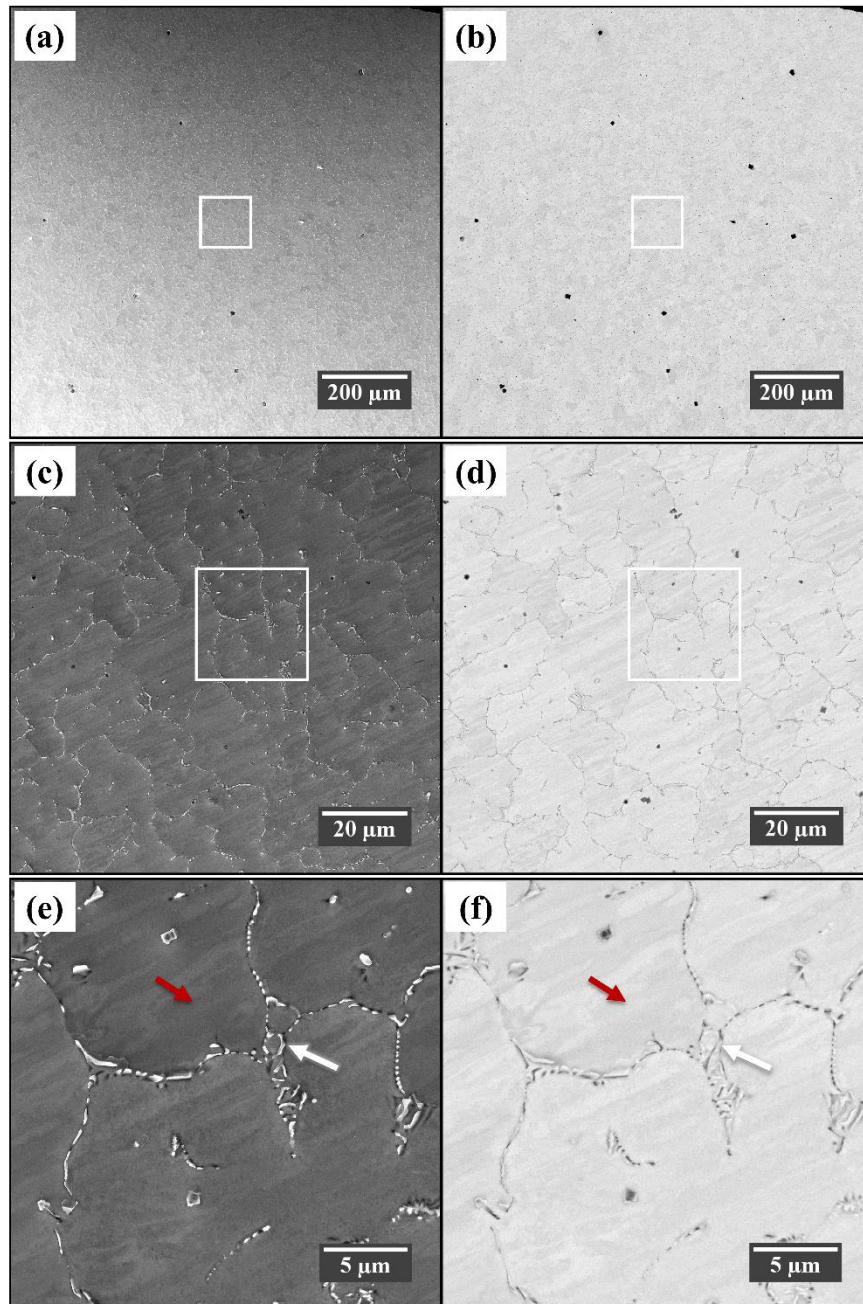


Figura 4.25 - Imagens MEV do metal de solda TF-U/MS. Detectores nos modos (a, c, e) SE e (b, d, f) BSE. Ampliações de (a, b) 277 \times ; (c, d) 2.770 \times ; (e, f) 11.110 \times . Setas vermelha e branca indicam ferrita e precipitados de TiC, respectivamente.
Fonte: Autoria própria.

As baixas solubilidades do titânio e do carbono na fase líquida rica em ferro favoreceram a reação entre átomos de C e Ti, resultando na formação de TiC (seta branca) em formatos esféricos, de hastes e “script” (DADDO *et al.*, 2019, MAO *et al.*, 2021) precipitados, preferencialmente, nos contornos de grãos da matriz ferrítica (seta vermelha) devido à fácil difusão e maior energia livre nessas regiões. Apesar da ausência de Nanotubos e do baixo teor de carbono na bainha metálica G2R, os amorfos presentes no fluxo TF-U atuaram como fonte de átomos de carbono, corroborando para formação dos carbetos.

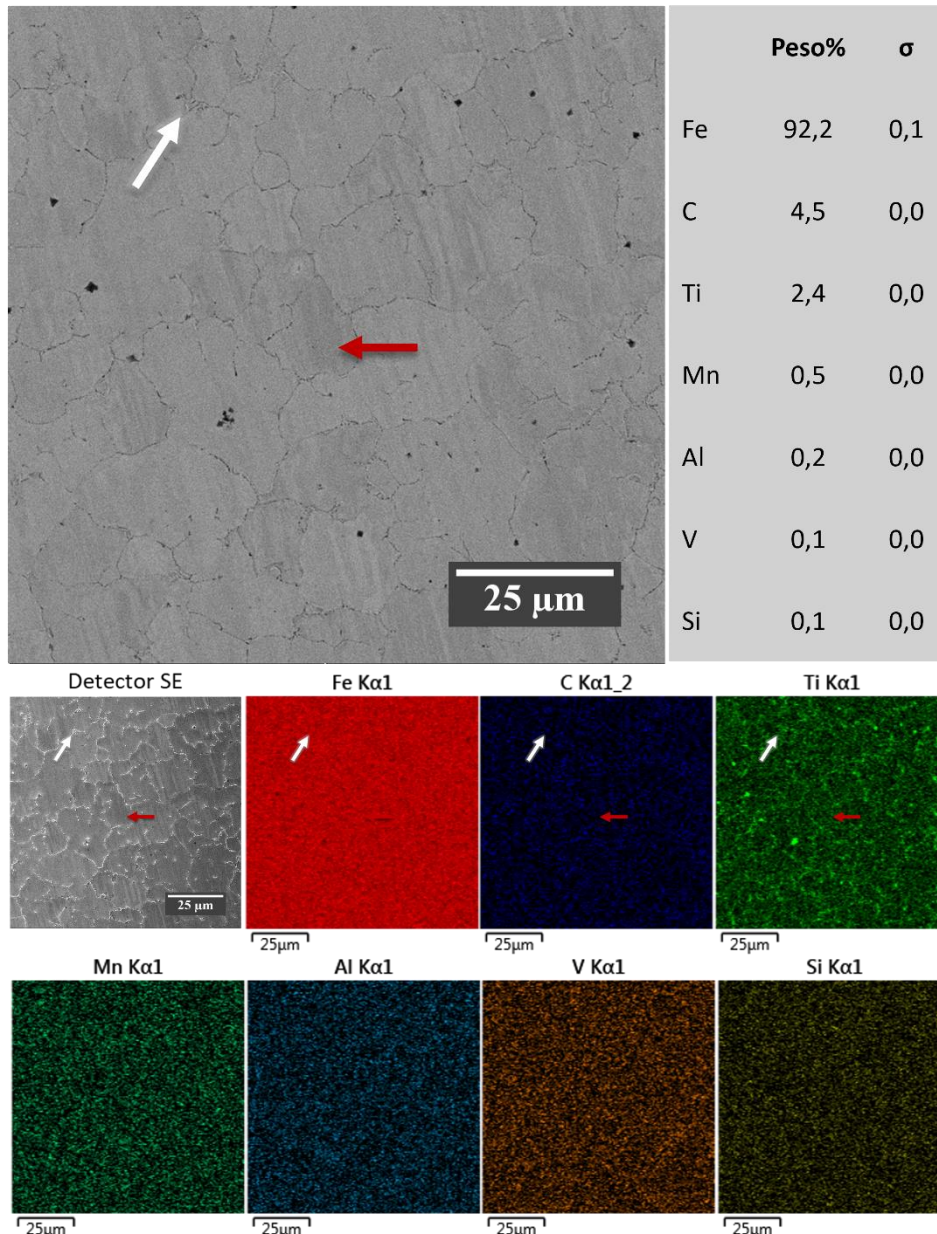


Figura 4.26 - Análise química do metal de solda TF-U/MS via mapa EDS. Setas em vermelho e branco na micrografia MEV-BSE (ampliação de 2.000 \times) indicam ferrita e precipitados de TiC, respectivamente. Fonte: Autoria própria.

Adicionalmente, o difratograma do metal de solda TF-U/MS é apresentado na Figura 4.27. De acordo com o padrão referência 96-901-3478 de BASINSKI *et al.* (1955), os picos observados em $2\theta = 51,99^\circ$, $76,63^\circ$, $98,80^\circ$ e $122,52^\circ$ correspondem, respectivamente, aos planos (011), (020), (121) e (022) da fase Fe- α . Apesar das análises químicas e morfológicas via MEV revelarem a precipitação de TiC, não foram detectados picos de DRX associados a tal fase. Deste modo, como esperado, tais resultados demonstram a baixa concentração de TiC na amostra TF-U/MS, pois, de acordo com BOLZONI e YANG (2024), a intensidade relativa dos picos de DRX é, normalmente, proporcional à quantidade relativa da fase

presente na microestrutura e está sujeita ao limite de detecção do equipamento (geralmente, 2-5% em peso).

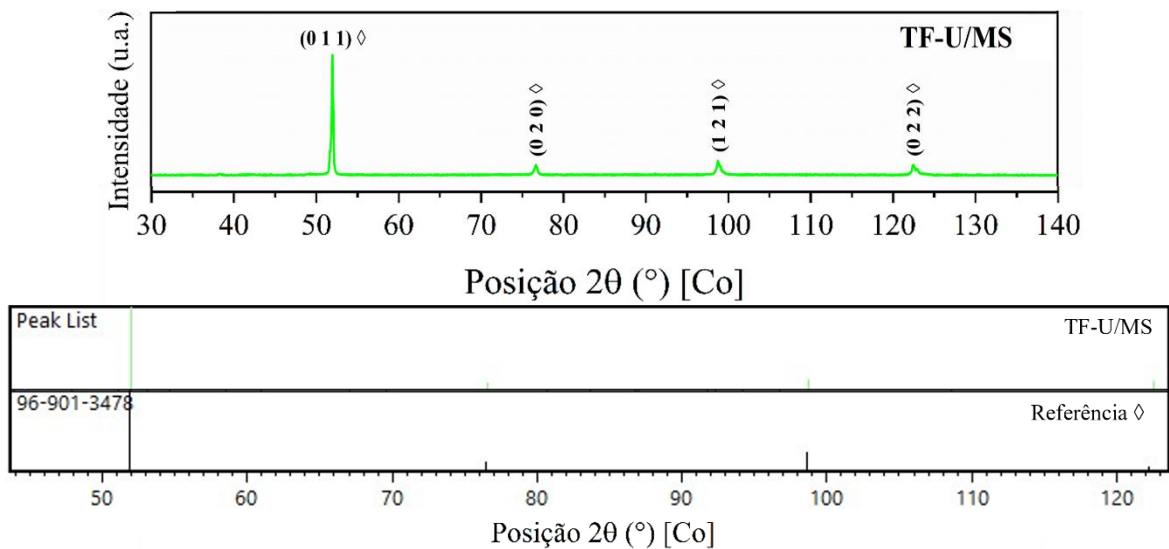


Figura 4.27 - Difratoograma de raios X da amostra TF-U/MS. Índices de Miller correspondentes a \diamond Fe- α .
Fonte: Padrões de referência de \diamond BASINSKI *et al.* (1955).

4.7 - MICROESTRUTURA, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA CRISTALINA DO METAL DE SOLDA COM NANOTUBOS

As micrografias óptica e MEV da Figura 4.28 e Figura 4.29, respectivamente, exibem a interface ZTA/LF/ZF do cordão de solda NTF-U/CS. Abaixo da LF (indicada pela seta em magenta), a ZTA (indicada pela seta marrom) apresenta grãos grosseiros e, como demonstrado por BRAMFITT e LAWRENCE (2004), exibe martensita, bainita, ferrita de contorno de grão e ferrita de Widmanstätten como microconstituintes.



Figura 4.28 - Imagem óptica (ampliação de 50×) da seção transversal da interface ZTA/LF/ZF do cordão de solda NTF-U/CS. Setas marrom, magenta e verde escuro indicam, respectivamente, ZTA, LF e NTF-U/MS.
Fonte: Autoria própria.

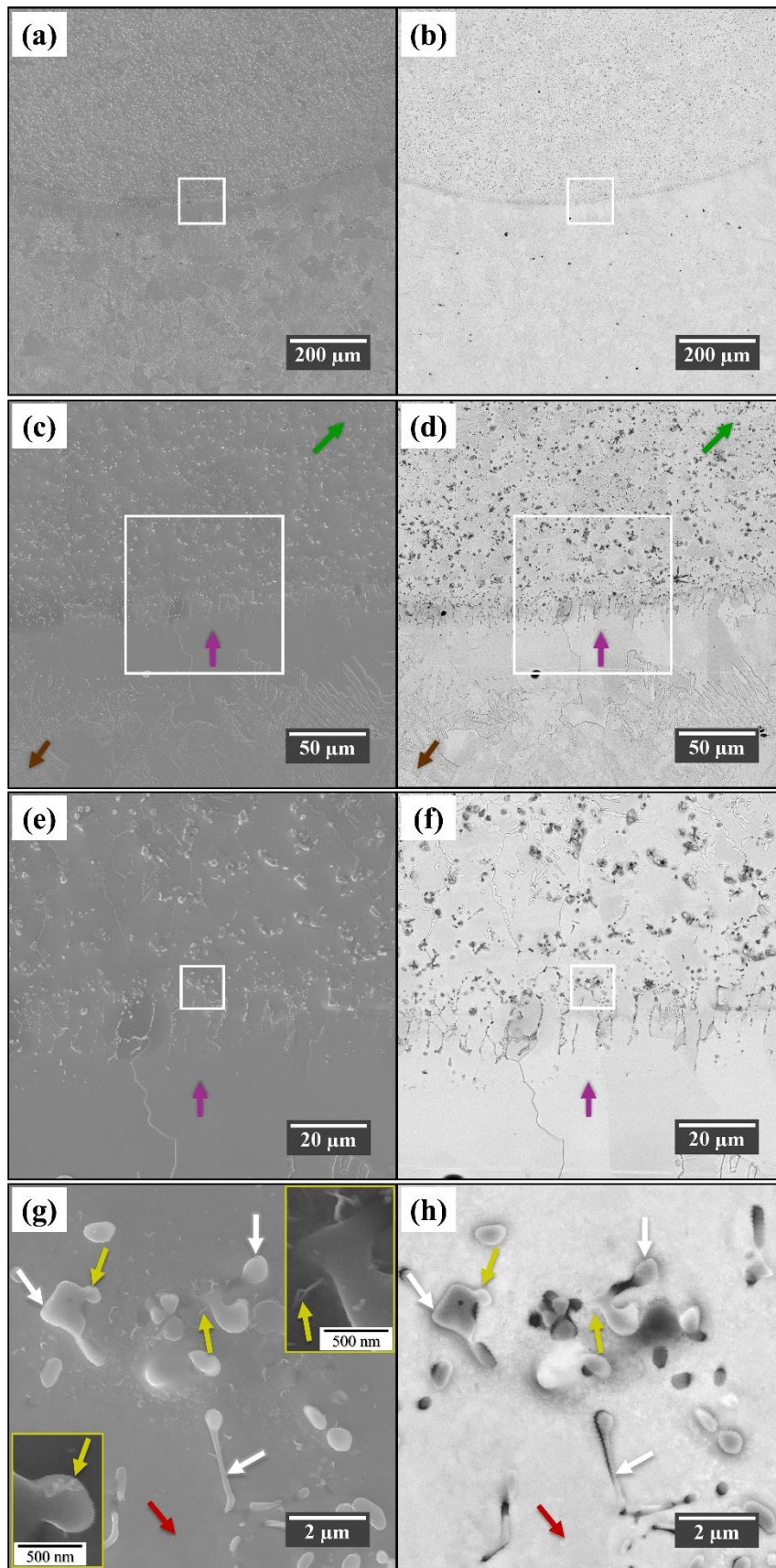


Figura 4.29 - Imagens MEV da seção transversal da interface ZTA/LF/MS do NTF-U/CS, nos modos SE (a, c, e) e BSE (b, d, f). Ampliações de (a, b) 277 \times ; (c, d) 2.770 \times ; (e, f) 11.100 \times ; (g, h) 27.700 \times . Setas marrom, magenta e azul indicam, respectivamente, ZTA, LF e NTF-U/MS. Setas em vermelho, branco e amarelo escuro indicam ferrita, TiC e nanotubos de carbono, respectivamente.
Fonte: Autoria própria.

Na micrografia MEV da Figura 4.29, acima da LF, observa-se o crescimento de grãos colunares (com aproximadamente 23 μm de comprimento) sendo interrompido pela evolução de grãos aparentemente celulares (seta verde escuro). Tal comportamento, demonstra que inicialmente o crescimento dos grãos é governado pelo gradiente de temperatura e, posteriormente, pelo gradiente de concentração. Além disso, nessa região de transição, ampliações de 27.700 \times , mostradas na Figura 4.29(g, h), permitiram identificar nanotubos de carbono (seta em amarelo escuro) ligados aos precipitados de TiC (seta branca) como “espinhos”.

Experimentalmente, o ponto de fusão dos NTC ainda não foi relatado, pois o habitual é que em altas temperaturas os NTC sofram sublimação ou decomposição. Entretanto, WEI *et al.* (2011) demonstraram que, em alto vácuo, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) ancorados em partículas de tungstênio permaneceram estáveis até o ponto de fusão destas (estimado em 3400 K). Complementarmente, SARKAR e DAS (2013) comprovaram que uma proteção gasosa com argônio pode inibir a degradação estrutural de NTCPM até 1800 °C.

Corroborando com a literatura, as análises MEV-SE e os resultados de espectroscopia Raman do metal de solda resultante (apresentados na seção 4.10) demonstram que sob condições inerte, a temperatura na poça de fusão não foi suficiente para exfoliar completamente os NTCPM por termólise. Deste modo, infere-se que com aquecimento promovido pelo arco elétrico, a interação entre a bainha de aço e o fluxo formou um líquido ternário saturado com feixes de NTC.

Neste sistema Fe-Ti-C, os átomos de ferro foram fornecidos principalmente pela fusão do aço. Os pós da liga Ti6Al4V forneceram átomos de Ti e as estruturas amorfas presentes nos pós de Nanotubos e Fluorita liberaram C para a solução. Assim, para estabelecer o equilíbrio de fases, os TiC nuclearam ao redor dos NTC, formando uma mistura semissólida contendo precipitados de TiC-NTC em uma fase líquida rica em Fe, tal como relatado por EMAMIAN *et al.* (2010) para partículas de grafite saturadas em uma solução ternária Fe-Ti-C.

Adicionalmente, SABA *et al.* (2017) demonstraram que defeitos estruturais nas paredes e extremidades de NTCPM, tais como vacâncias e descompactação radial (ou seja, abertura parcial do formato cilíndrico), atuam como sítios preferenciais de nucleação de TiC, pois possuem maior energia e mais reatividade com os átomos de Ti. Logo, o aumento na intensidade de defeitos nas paredes mais externas dos NTC durante o processamento do

fluxo NTF-U (demonstrado por espectroscopia Raman), bem como a exfoliação parcial por termólise, favoreceram sua transformação parcial em fase TiC durante a soldagem.

Os átomos de C livres no líquido contribuíram para o aumento no volume de TiC em formatos esferoidais e de pétalas (DADOO *et al.*, 2019, MAO *et al.*, 2021), distribuídos aleatoriamente sobre a matriz metálica, como observado nas micrografias ópticas e MEV da Figura 4.30 e da Figura 4.31, respectivamente. Além disso, em conformidade com o diagrama de fases C-Fe-Ti da Figura 2.6, apresentado por RAGHAVAN (2003), a composição mais rica em Ti do que C permitiu a reação entre átomos de Fe e Ti à medida que o carbono disponível na solução diminuiu. Assim, com o resfriamento, precipitados TiC-NTC e uma fase Fe_2Ti divorciada (seta azul claro) solidificaram, preferencialmente, nos contornos de grãos dendríticos da fase Fe- α (seta vermelha), como comprovado pelas análises de DRX.

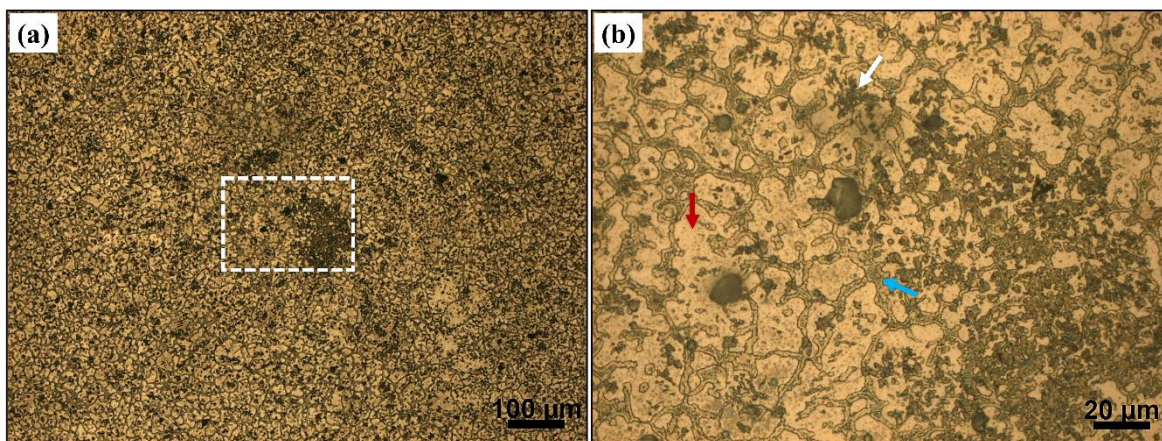


Figura 4.30 - Micrografias ópticas do metal de solda NTF-U/CS com ampliações de (a) 100 \times e (b) 500 \times . Setas vermelha, branca e azul indicam, respectivamente, ferrítica, TiC e Fe_2Ti .

Fonte: Autoria própria.

Deste modo, comparando as microestruturas das amostras TF-U/MS e NTF-U/MS fica evidente que a ausência/presença de NTC na poça de fusão influencia na formação das fases TiC + Fe- α e Fe_2Ti + TiC + Fe- α , respectivamente. Além disso, as morfologias dos carbeto de titânio também são distintas, com o metal de solda TF-U/MS apresentando carbeto de titânio mais finos nos contornos de grãos e, o metal de solda NTF-U/MS com carbeto esferoidais e dendríticos distribuídos sobre a matriz e nos contornos do composto intermetálico. Tais diferenças podem ser atribuídas às diferentes concentrações de carbono, titânio e ferro que constituíam os arames tubulares usados como consumíveis.

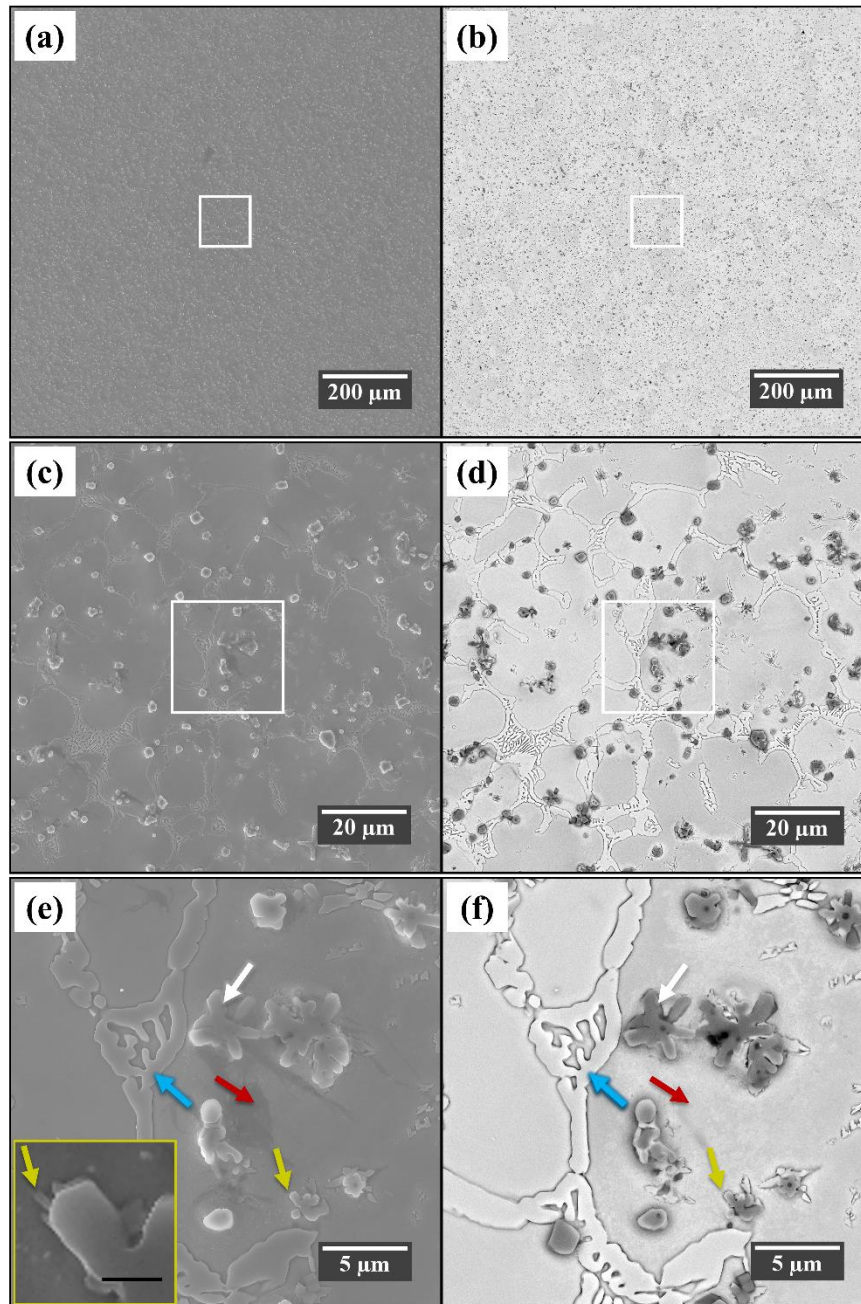


Figura 4.31 - Imagens MEV do metal de solda NTF-U/MS. Detectores nos modos (a, c, e) SE e (b, d, f) BSE. Ampliações de (a, b) 277×; (c, d) 2.770×; (e, f) 11.110×. Setas em vermelho, azul claro, branco e amarelo escuro indicam ferrita, Fe_2Ti , TiC e possível nanotubo de carbono, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

O mapa EDS da Figura 4.32 mostra que o metal de solda NTF-U/MS é constituído predominantemente por ferro, seguido por titânio e carbono. Menos de 2,0% em peso correspondem aos elementos Al, V, Mn e Si. Adicionalmente, uma análise MEV-EDS pontual está detalhada na Figura V.1 do anexo V.

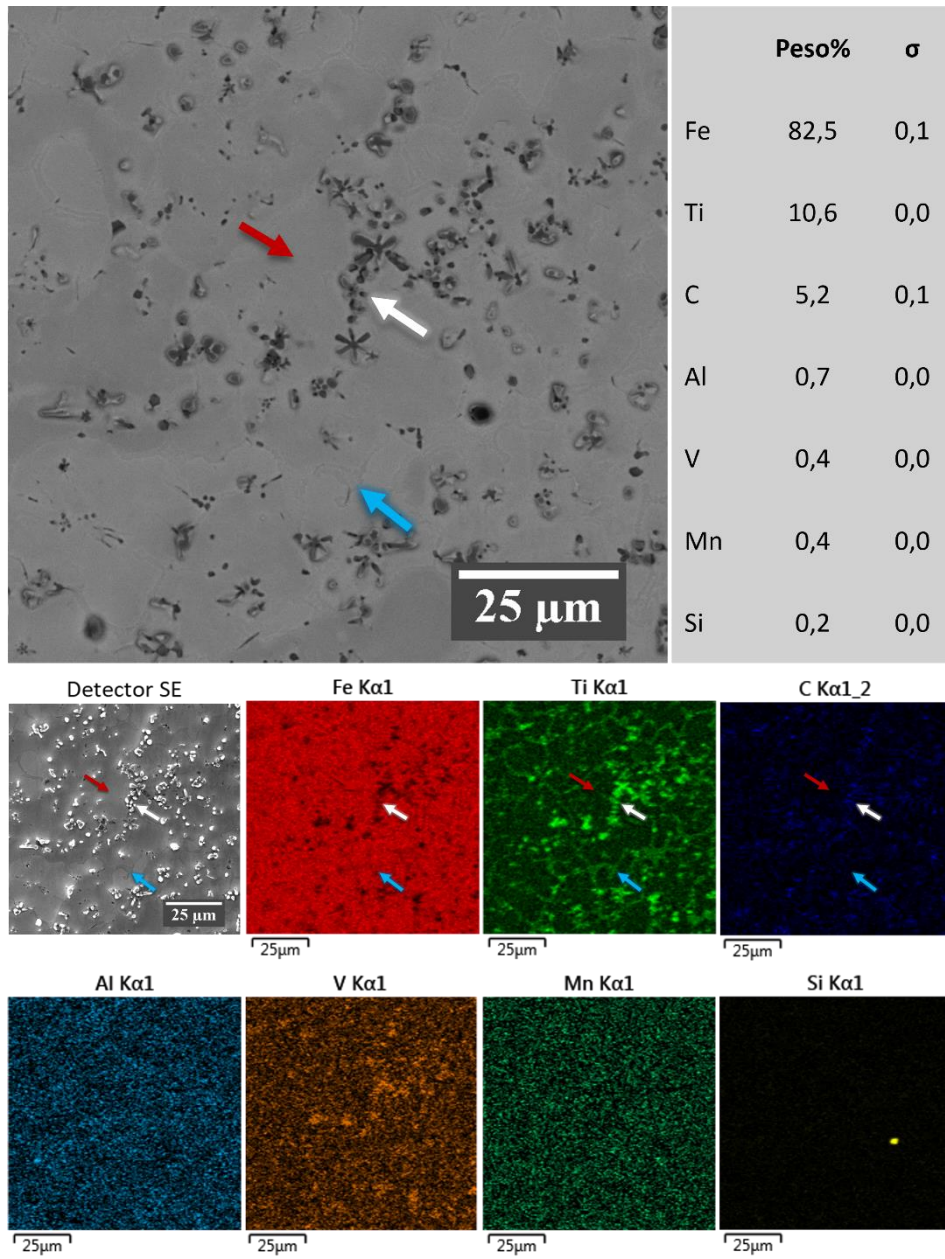


Figura 4.32 - Análise química do metal de solda NTF-U/MS via mapa EDS. Setas em vermelho, azul claro e branco na micrografia MEV-BSE (ampliação de 2.000 \times) indicam ferrita, Fe₂Ti e precipitados de TiC, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

A indexação dos padrões de DRX do metal de solda NTF-U/MS é apresentada na Figura 4.33. Os picos associados aos planos (011), (020), (121) e (022) da fase Fe- α são observados em $2\theta = 51,93^\circ$, $76,40^\circ$, $98,66^\circ$ e $122,18^\circ$, respectivamente, de acordo com o padrão referência 96-901-3478 de BASINSKI *et al.* (1955). Como esperado, picos atribuídos aos planos (111), (220) e (311) da estrutura cristalina do TiC foram detectados em $2\theta = 41,98^\circ$, $71,60^\circ$ e $86,75^\circ$, respectivamente, em conformidade com o padrão referência 96-900-8748 de WYCKOFF (1963), demonstrando maiores concentrações de TiC na amostra NTF-U/MS do que na TF-U/MS, tal como observado nas análises microscópicas. Além

disso, com base no padrão referência 96-152-3307 de BRÜCKNER *et al.* (1967), os picos em $2\theta = 43,84^\circ$, $52,97^\circ$ e $96,65^\circ$ correspondem, respectivamente, aos índices de Miller (110), (201) e (220) da fase intermetálica Fe_2Ti , tal como evidenciado no mapeamento de elementos químicos via MEV-EDS. Os picos de DRX dos Nanotubos não foram visíveis devido a sua baixa fração volumétrica, porém, seus modos vibracionais foram detectados via espectroscopia Raman.

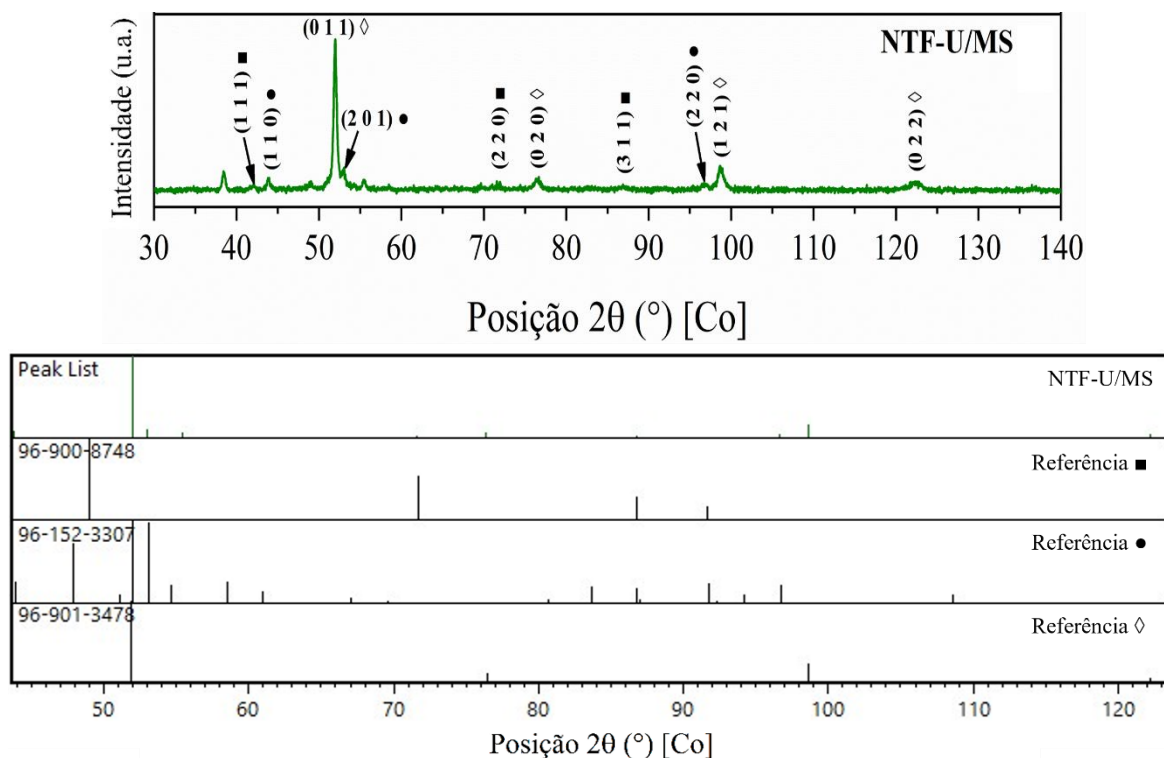


Figura 4.33 - Difratoograma de raios X da amostra NTF-U/MS. Índices de Miller correspondentes a $\diamond\text{Fe-}\alpha$; ■TiC e ● Fe_2Ti .
 Fonte: Padrão de referência baseado em $\diamond\text{BASINSKI et al. (1955)}$, ●BRÜCKNER *et al.* (1967) e ■WYCKOFF (1963).

Detalhes da posição 2θ , distância interplanar, índices de Miller, FWHM e intensidade relativa dos picos da bainha metálica, do MB e dos metais de solda sem e com nanotubos estão na Tabela VI.1 do ANEXO VI.

4.8 - DUREZA DAS AMOSTRAS SOLDADAS

4.8.1 - Escala Rockwell A

As durezas dos metais de solda TF-U/MS e NTF-U/MS, na escala Rockwell A, são comparados ao metal base na Figura 4.34. Na seção transversal, a dureza do NTF-U/MS

($37,9 \pm 4,0$ HRA) foi cerca de 77,9% superior ao MB ($21,3 \pm 1,0$ HRA). Na seção superior, a dureza do metal de solda NTF-U/MS ($39,2 \pm 2,8$ HRA) foi aproximadamente 77,4% e 45,2% superior ao MB ($22,1 \pm 0,5$ HRA) e ao MS sem nanotubos ($27,0 \pm 2,9$ HRA).

A análise de variância (ANOVA) para dureza na escala Rockwell A, na seção superior, indicou que há diferenças estatisticamente significativas entre os resultados dos metais de solda TF-U/MS e NTF-U/MS, pois o valor-P ficou abaixo do nível de significância de 5%, conforme demonstrado na Tabela 4.5.

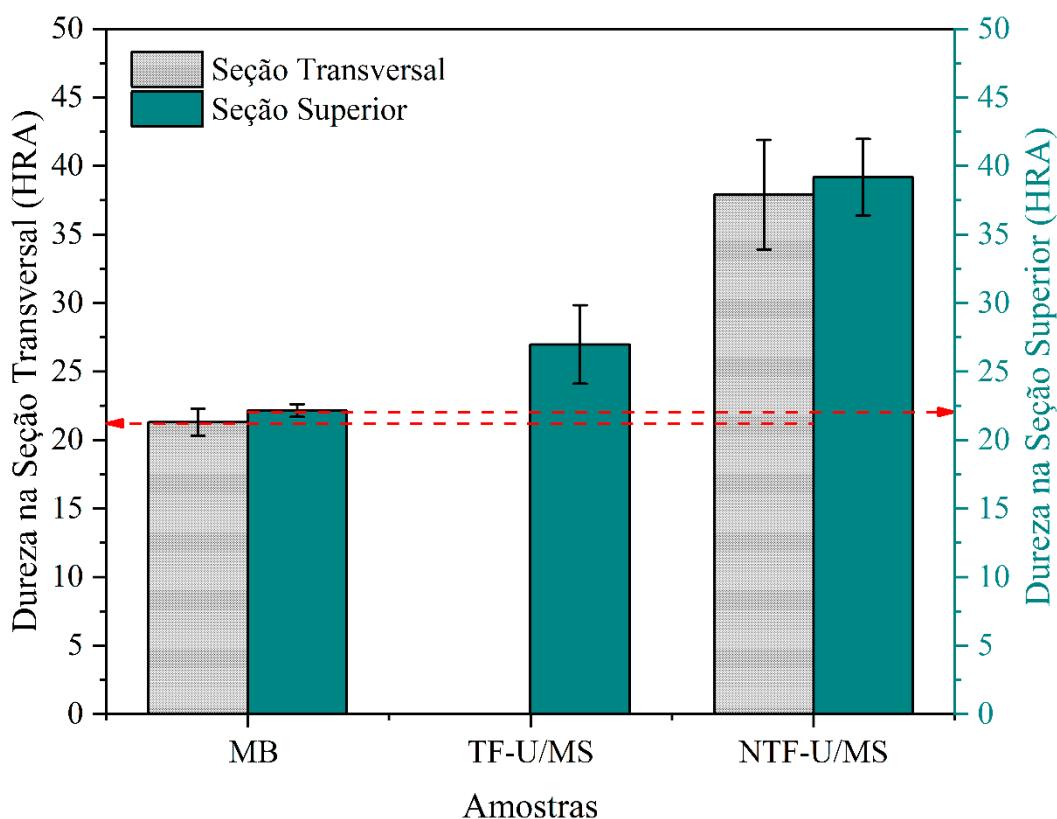


Figura 4.34 - Comparação entre as durezas do MB e dos metais de solda, na escala Rockwell A.
Fonte: Autoria própria.

Tabela 4.5 - Análise de variância dos resultados de dureza Rockwell na seção superior dos metais de solda

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância	Desvio Padrão
TF-U/MS	9	242,7	27,0	8,2	2,9
NTF-U/MS	9	352,5	39,2	7,7	2,8
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	Valor-P	F crítico
Entre grupos	669,78	1	669,78	83,89291	9,19E-08
Dentro dos grupos	127,74	16	7,98375		

Fonte: Autoria própria.

4.8.2 - Escala Vickers

Os perfis de dureza ao longo da seção transversal dos cordões de solda sem e com nanotubos de carbono são apresentados na Figura 4.35(a). Conforme demonstrado na análise geométrica dos cordões, a espessura do metal de solda TF-U/MS foi cerca de 3,3 vezes menor que a do NTF-U/MS, limitando o teste a cinco fileiras centrais com 3 e 12 microindentações transversais, respectivamente. Para uma comparação geral, as durezas médias das zonas MB, ZTA, LF e MS são mostradas na Figura 4.35(b).

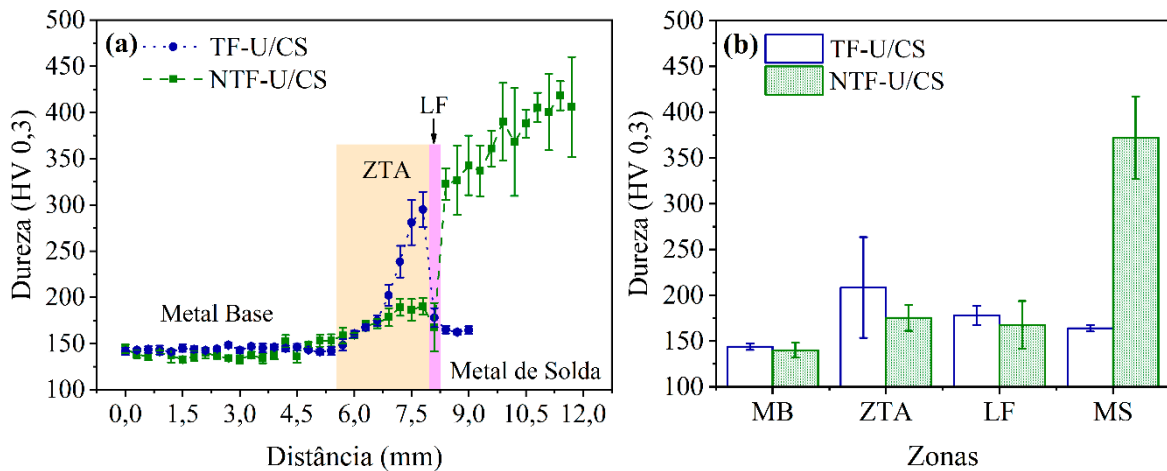


Figura 4.35 - Perfil de dureza (a) ao longo e (b) por zonas da seção transversal dos cordões de solda. Fonte: Autoria própria.

No cordão de solda TF-U/CS, a dureza da ZTA ($208,53 \pm 54,97$ HV 0,3), comparada à região do MB não afetada pelo calor ($143,93 \pm 3,54$ HV 0,3), aumentou cerca de 44,88%. Entretanto, na LF e no MS, a dureza reduziu para $178,04 \pm 10,34$ HV 0,3 e $163,99 \pm 3,61$ HV 0,3, respectivamente. Como observado na micrografia MEV da Figura 4.23, a ZTA imediatamente abaixo da LF é constituída por fases martensita e bainita, as quais são mais duras que as fases ferrita do MB e do MS, como reportado por PROTOPOPOV *et al.* (2020).

No cordão de solda NTF-U/CS, a dureza da ZTA ($175,42 \pm 14,20$ HV 0,3) aumentou em média cerca de 25,25% quando comparado à região do MB não afetada pelo calor ($140,06 \pm 8,11$ HV 0,3). Nitidamente, esse valor é inferior ao observado na ZTA da amostra TF-U/CS, evidenciando que os NTC podem ter dissipado calor devido sua excelente condutividade térmica dos NTC (HARRIS, 2009) e controlado o gradiente de temperatura, contribuindo para a redução de fases duras na ZTA e para a formação de grãos colunares imediatamente acima da LF, tal como observado na micrografia MEV da Figura 4.29.

A dureza da LF do cordão NTF-U/CS reduziu para $167,66 \pm 26,15$ HV 0,3. Entretanto, no MS aumentou para $372,15 \pm 45,16$ HV 0,3, o que representa um aumento em

torno de 126,93% comparado ao MS sem nanotubos de carbono. Comparativamente a outros trabalhos similares, em um processo P-GTAW, BORGES *et al.* (2020) demonstraram que a dureza de um MS baseado em nanocompósito 304L/NTC foi cerca de 32% superior ao MS contendo somente a matriz 304L. JAFARLOU *et al.* (2018) revestiram um eletrodo AWS E6010 com grafeno e, utilizando um processo SMAW (*Shielded Metal Arc Welding*), registraram um aumento de 14,15% na dureza do MS resultante, em comparação ao eletrodo não revestido, como detalhado na Tabela VII.1 do ANEXO VII. Para comparação com metais de solda comerciais, ÖZTURAN *et al.* (2022) e ZHANG *et al.* (2024) relataram durezas de 311 ± 8 HV 0,1 e 295-337 HV 0,5 para aços Hardox 450 e ferroviário U75V, respectivamente.

As durezas na seção superior do MB e dos metais de solda sem e com NTC são comparadas na Figura 4.36. As durezas dos metais de solda TF-U/MS ($209,35 \pm 17,95$ HV 0,3) e NTF-U/MS ($309,33 \pm 18,12$ HV 0,3) foram, respectivamente, quase 48,25% e 119,06% superior ao registrado para o MB ($141,21 \pm 4,16$ HV 0,3), demonstrando que os precipitados nos contornos de grãos da matriz ferrítica atuaram como barreiras ao movimento de discordâncias. Tal efeito foi ainda mais intenso no MS constituído pela matriz ferrítica reforçada com TiC-NTC/Fe₂Ti, cuja dureza aumentou cerca de 47,76% em comparação ao MS sem NTC.

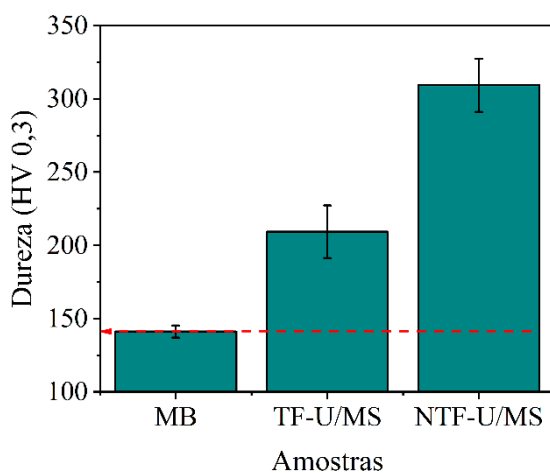


Figura 4.36 - Comparação entre as durezas na seção superior do MB e dos metais de solda, na escala Vickers. Fonte: Autoria própria.

Comparando a trabalhos similares detalhados na Tabela VIII.1 do ANEXO VIII, LOAYZA *et al.* (2019), em um processo GTAW pulsado, utilizaram um arame tubular com bainha metálica 304L e fluxo 304L/NTC como metal de adição e alcançaram durezas em torno de 40% e 43% acima dos metais de solda baseados no arame produzido sem NTC e no arame comercial AWS 316 L, respectivamente. REIS *et al.* (2021) desenvolveram um metal

de solda com dureza em torno de 30% maior que o MB de aço carbono-manganês, ao utilizar um arame de aço 316L revestido com Ni/NTC em um processo GTAW pulsado. Para comparação com metais de solda comerciais, CHEN *et al.* (2023) e ÖZTURAN *et al.* (2022) registraram durezas de $398,18 \pm 2$ HV 1,0 e 468 ± 8 HV 0,1 para aços Hardox 400 e Hardox 450, respectivamente.

A análise de variância (ANOVA) para dureza na escala Vickers indicou que há diferenças estatisticamente significativas entre os resultados dos metais de solda TF-U/MS e NTF-U/MS, tanto na seção transversal (vide Tabela 4.6) quanto na seção superior (vide Tabela 4.7), pois o valor-P ficou abaixo do nível de significância de 5%.

Tabela 4.6 - Análise de variância dos resultados de dureza Vickers na seção transversal dos metais de solda.

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância	Desvio Padrão
TF-U/MS	15	2459,90	163,99	13,00	3,61
NTF-U/MS	60	22328,97	372,15	2039,14	45,16
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	Valor-P	F crítico
Entre grupos	519947,88	1	519947,88	3,40E-28	3,97
Dentro dos grupos	120490,95	73	1650,56		

Fonte: Autoria própria.

Tabela 4.7 - Análise de variância dos resultados de dureza Vickers na seção superior dos metais de solda.

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância	Desvio Padrão
TF-U/MS	42	8792,70	209,35	322,26	17,95
NTF-U/MS	42	12991,90	309,33	328,26	18,12
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	Valor-P	F crítico
Entre grupos	209920,01	1	209920,01	1,27E-40	3,96
Dentro dos grupos	26671,45	82	325,26		

Fonte: Autoria própria.

4.9 - RESISTÊNCIA AO DESGASTE POR DESLIZAMENTO

Ao longo do ensaio esfera-sobre-disco, o atrito foi estável, indicando que o sistema manteve contato mecânico uniforme durante todo o teste devido à ausência de transições bruscas ou falhas nas amostras.

A imagem de microscopia confocal, na Figura 4.37(a), mostra que a trilha de desgaste na amostra TF-U/MS (largura de $338,35 \pm 39,19$ μm) é contínua, com ranhuras ao longo da seção analisada, típicas do contato deslizante entre um corpo mais macio (TF-U/MS) e um

contra-corpo mais duro (esfera de aço 100Cr6), evidenciando desgaste por abrasão. A superfície da esfera, observada na Figura 4.37(b), apresenta sulcos de desgaste acentuados e contínuos, com orientação preferencial associada ao sentido do movimento relativo, evidenciando desgaste por adesão. Adicionalmente, o gráfico de rugosidade, apresentado na Figura 4.37(c), mostra uma variação topográfica significativa, com picos e vales assimétricos (valores máximos em torno de 3,0 μm e 4,0 μm , respectivamente) que, refletem a morfologia irregular da trilha e regiões com acúmulo de resíduos, como consequência da combinação de diferentes mecanismos de desgaste.

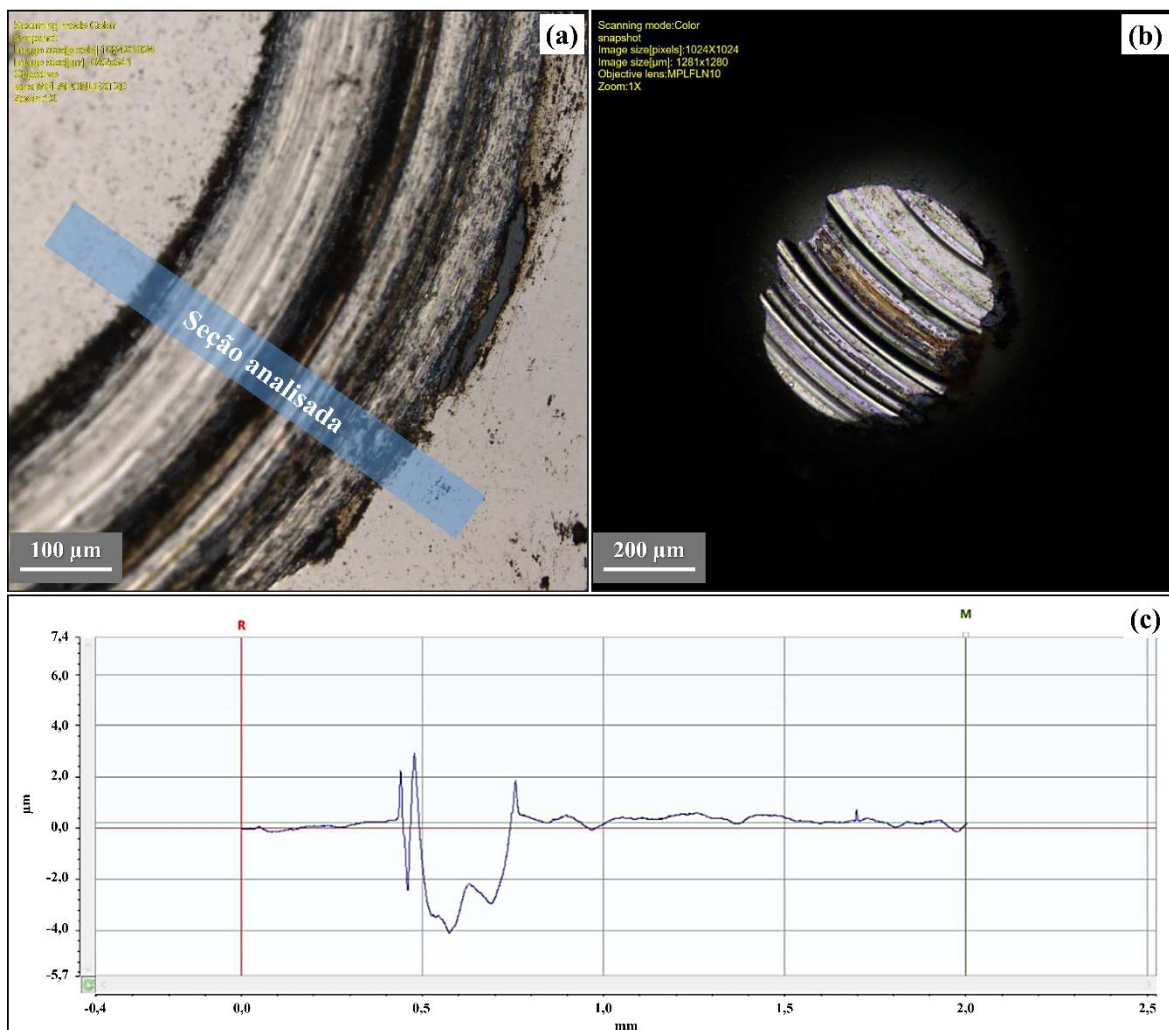


Figura 4.37 - Imagens de microscopia confocal (a) da trilha de desgaste do metal de solda TF-U/MS e (b) da superfície desgastada da esfera. (c) Rugosidade da seção destacada em (a).

Fonte: Autoria própria.

A análise química via MEV-EDS sobre a trilha de desgaste do metal de solda sem nanotubos (apresentada na Figura 4.38) mostra que a região desgastada é predominantemente composta por ferro, tendo ainda titânio, carbono, alumínio, vanádio e silício dispersos homogeneamente sobre a matriz. Além disso, não houve formação de um

filme tribológico protetor, apesar da evidente oxidação nas extremidades da trilha que pode ter favorecido a propagação das microfissuras observadas na micrografia.

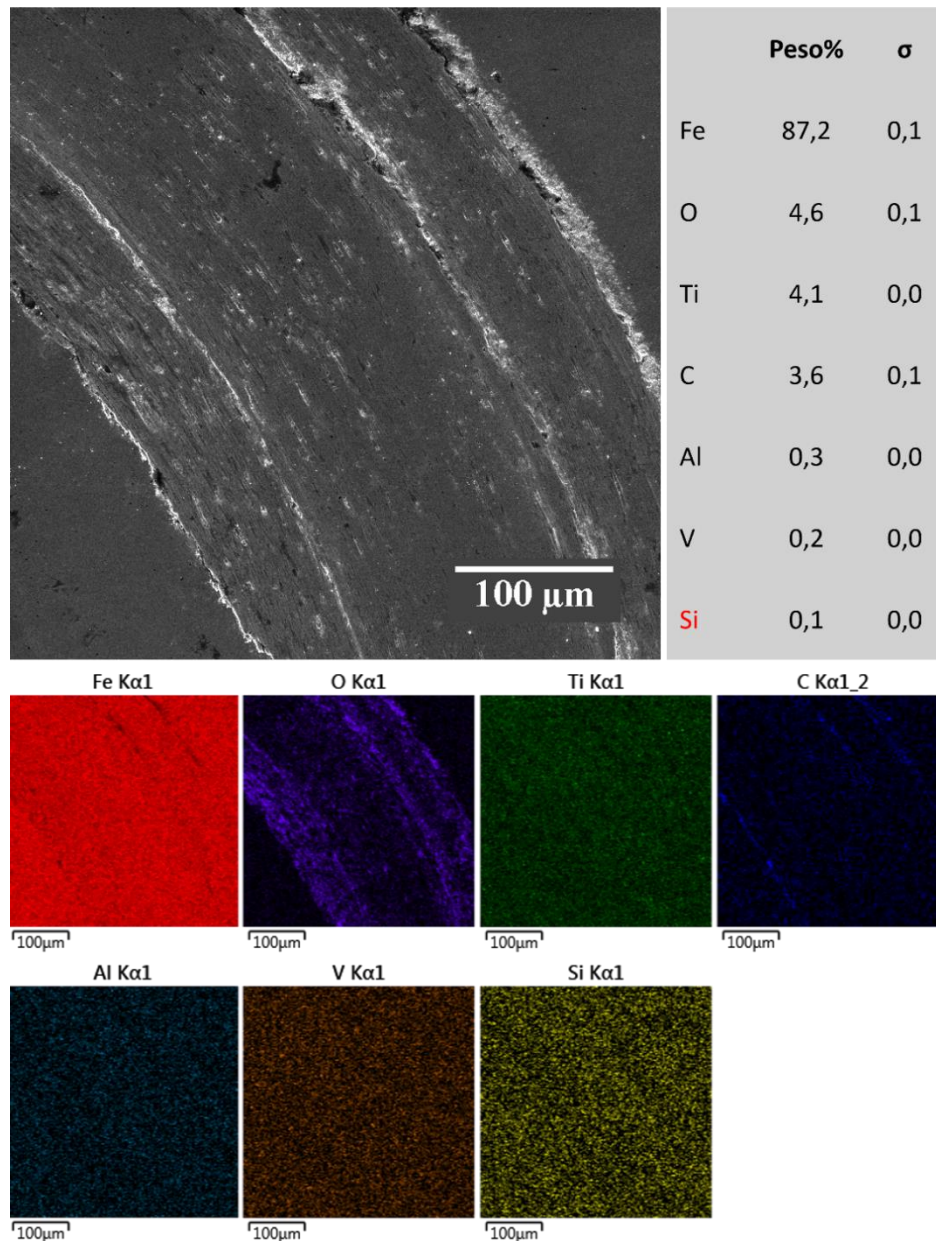


Figura 4.38 - Análise química sobre a trilha de desgaste do metal de solda TF-U/MS via mapa EDS. Micrografia obtida no modo SE com ampliação de 500 \times .
Fonte: Autoria própria.

Conforme mostrado na imagem de microscopia confocal da Figura 4.39(a), a trilha de desgaste na amostra NTF-U/MS (largura de $309,54 \pm 14,50 \mu\text{m}$) apresenta “manchas” escuras e discontinuidades que, demonstram estar associadas às regiões de acúmulo de resíduos de desgaste (óxidos ou outros fragmentos) e remoção de material. A superfície da esfera de desgaste (contra-corpo), mostrada na Figura 4.39(b), exhibe marcas circulares bem definidas, coerentes com sua trajetória durante o ensaio. Essas marcas confirmam um contato

mecânico estável, ao longo do tempo, como já mencionado, com evidência de desgaste por deslizamento. A ausência de falhas catastróficas ou trincas visíveis reforça que o desgaste foi mitigado e pode ser um indício de boa tenacidade do material (o que poderá ser avaliado em trabalhos futuros).

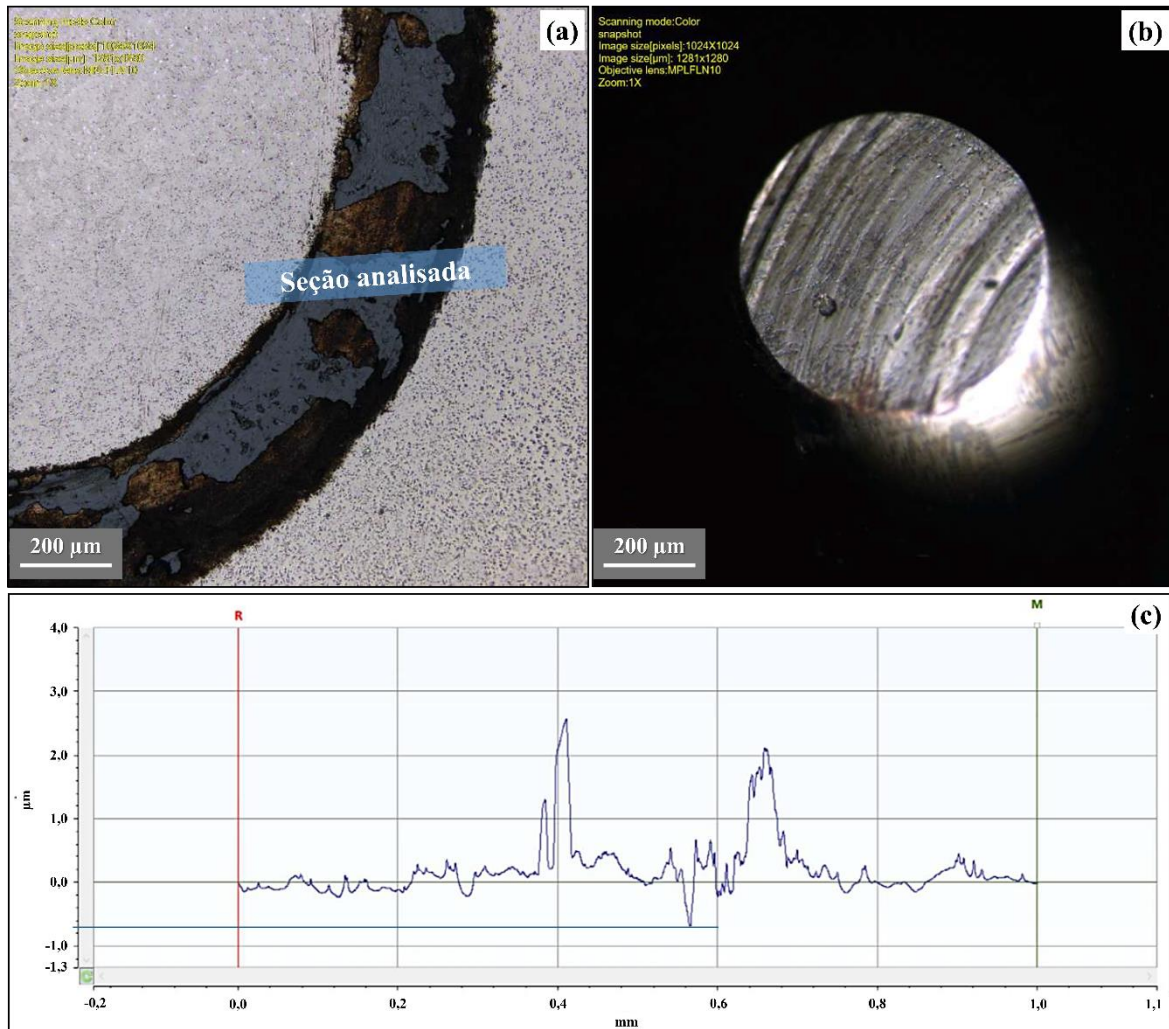


Figura 4.39 - Imagens de microscopia confocal (a) da trilha de desgaste do metal de solda NTF-U/MS e (b) da superfície desgastada da esfera. (c) Rugosidade da seção destacada em (a).

Fonte: Autoria própria.

A Figura 4.39(c) exibe o resultado da análise de rugosidade na trilha de desgaste da amostra NTF-U/MS. O traçado revela variações ao longo da superfície analisada, com pico e vale máximos em torno de 2,6 µm e 0,7 µm, respectivamente. Estas medidas são coerentes com a presença de “manchas” escuras e descontínuas observadas sobre a trilha.

Como demonstrado pela análise elementar via MEV-EDS, na Figura 4.40, essa “mancha” (indicada pela seta branca) corresponde a uma tribocamada de óxido (contendo ferro, silício, vanádio e alumínio) que está rodeada por carbeto de titânio, Fe_2Ti e nanotubos de carbono em processo de amorfização. De fato, como relatado por MOGHADAM *et al.*

(2015), à medida que a matriz de ferro é gradualmente desgastada durante o processo de deslizamento, os NTC que, foram inicialmente incorporados na matriz, são expostos na superfície de contato, ficando sujeitos às deformações e exfoliações e, contribuem para a formação de um filme lubrificante na superfície desgastada.

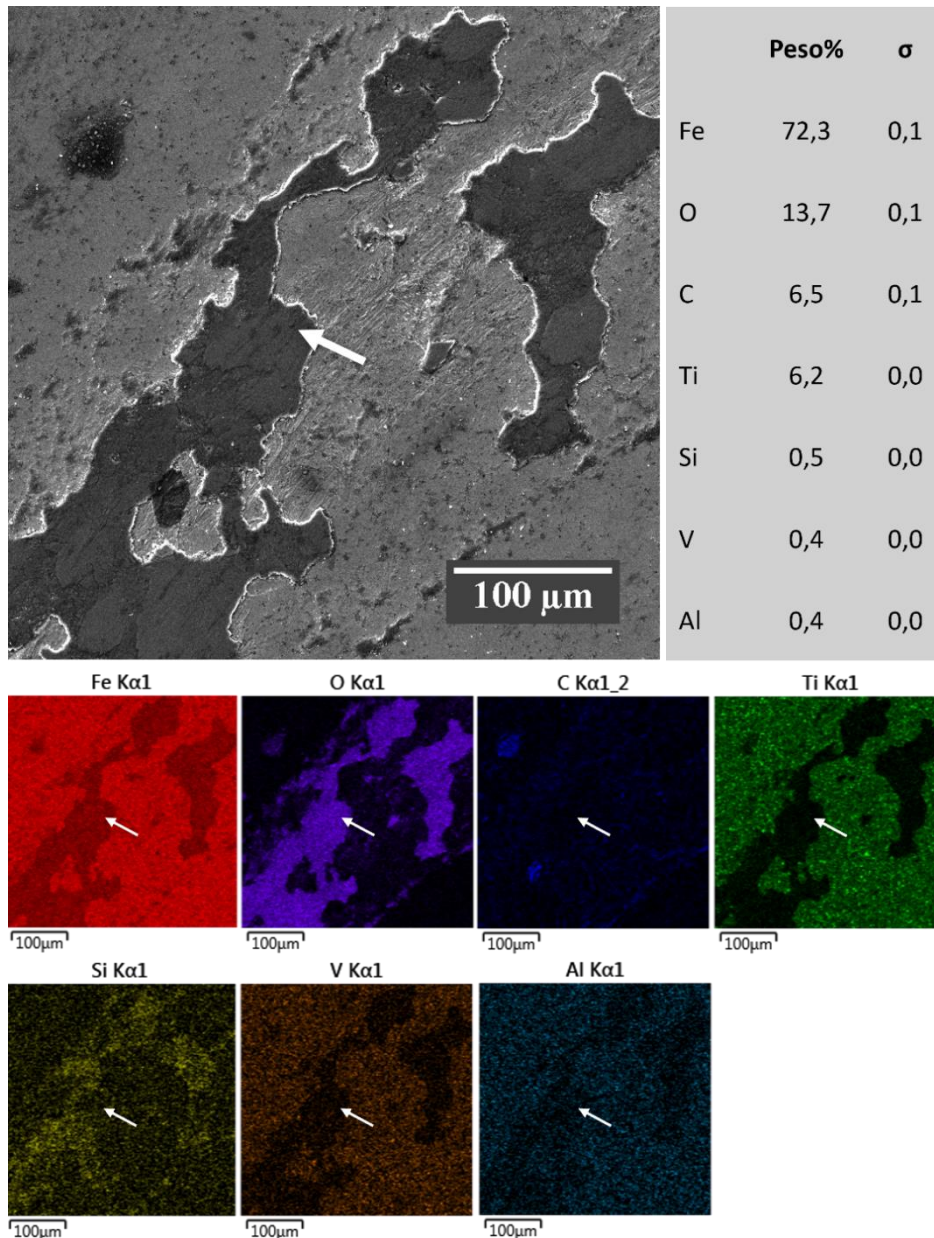


Figura 4.40 - Análise química sobre a trilha de desgaste do metal de solda NTF-U/MS via mapa EDS. Micrografia obtida no modo SE com ampliação de 500 \times . Seta branca indicando a tribo-camada protetora. Fonte: Autoria própria.

Segundo WANG *et al.* (2010), a eficácia dos tribo-óxidos na redução do desgaste depende da dureza da matriz. Quando uma matriz à base de ferro é mais dura, ela possui resistência suficiente para suportar a camada de tribo-óxidos e, assim, estes podem fornecer maior proteção contra o desgaste. Entretanto, quando a matriz é macia, os tribo-óxidos não

reduzem o desgaste. Assim, além de aprimorar a dureza da matriz metálica, os nanotubos de carbono provavelmente atuaram como um lubrificante sólido e, adicionalmente, retiraram calor da zona de atrito devido sua elevada condutividade térmica, mitigando a perda severa de material e contribuindo para a deflexão de trincas, tal como demonstrado por GEORGIOPOULOS *et al.* (2025).

Conforme demonstrado na Figura 4.41, os coeficientes de atrito dos metais de solda TF-U/MS (ou seja, sem nanotubos de carbono) e NTF-U/MS (ou seja, com nanotubos de carbono) foram $0,54 \pm 0,04$ e $0,55 \pm 0,03$, respectivamente. Apesar da proximidade desses valores, as profundidades das trilhas de desgaste demonstraram diferenças expressivas, sendo a profundidade máxima da amostra sem nanotubos ($26,2 \mu\text{m}$) cerca de 123,93% maior que à da amostra com nanotubos ($11,7 \mu\text{m}$), consistente com a maior deformação do material confirmado pelo acúmulo de material nas bordas. Resultados semelhantes foram relatados por YIN *et al.* (2022), evidenciando que o reforço nanoestruturado corroborou na redução dos efeitos de outros mecanismos de desgaste, tais como: por adesão e por abrasão e por fadiga.

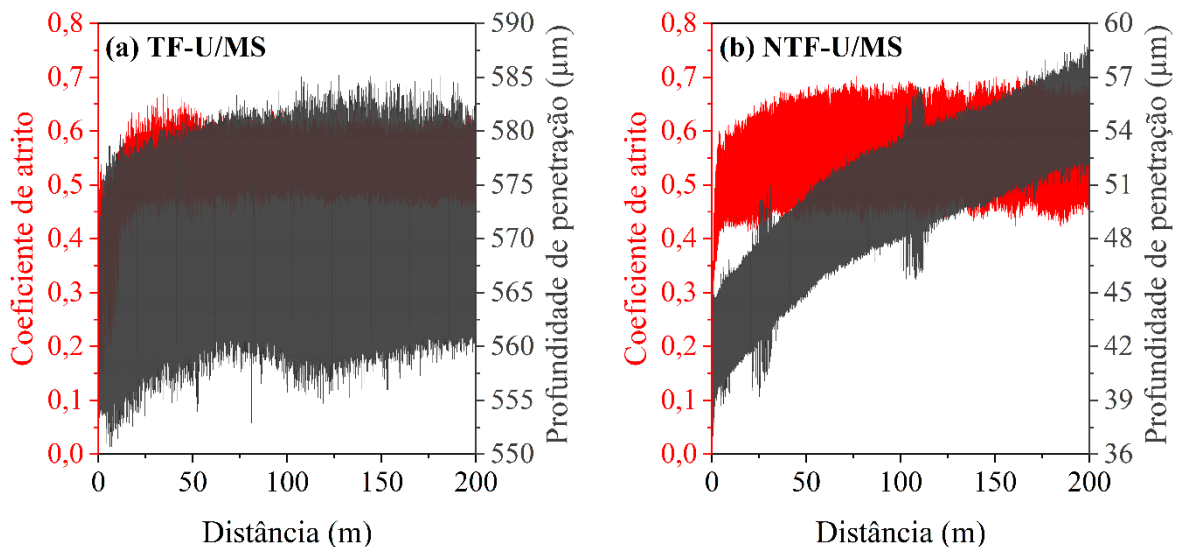


Figura 4.41 - Coeficiente de atrito e profundidade de penetração em função da distância percorrida nas trilhas de desgaste das amostras (a) TF-U/MS e (b) (a) NTF-U/MS.

Fonte: Autoria própria.

4.10 - ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS BASEADAS EM NANOTUBOS

Na Figura 4.42, os espectros Raman do fluxo NTF-U e do metal de solda NTF-U/MS (na região de indentação com dureza de 43,8 HRA) são comparados aos pós de Nanotubos

(como recebidos). Todas as amostras exibiram bandas Raman típicas de materiais gráfiticos sp^2 , contendo alguns defeitos estruturais e carbono amorfo.

A partir das deconvoluções Lorentzianas, a região da banda D (oriunda de desordens ocasionadas pelos processos de síntese e/ou processamento dos nanocompósitos) se decompôs em quatro sub-bandas que, em conformidade com as pesquisas de REIS *et al.* (2018), SADEZKY *et al.* (2005), SAITO *et al.* (2002) e SINGH *et al.* (2010), foram rotuladas como: D_{LA} (componente de fônons acústicos longitudinais, situada em $1172-1205\text{ cm}^{-1}$); D (sub-banda principal, em $1341-1350\text{ cm}^{-1}$, induzida por defeitos estruturais); D_{LO} (componente de fônons ópticos longitudinais, situada em $1394-1433\text{ cm}^{-1}$) e D_M (entre as bandas D e G, situada em $1450-1508\text{ cm}^{-1}$, associada ao carbono amorfo).

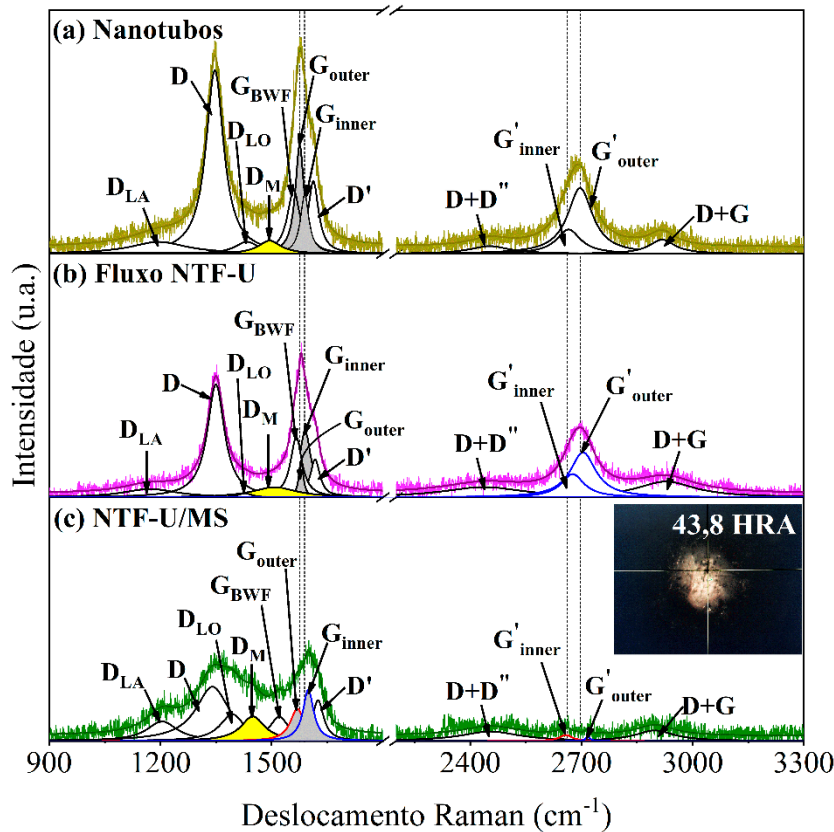


Figura 4.42 - Espectro Raman comparativo das amostras (a) Nanotubos, (b) Fluxo NTF-U e (c) metal de solda NTF-U/MS. *Inset* em (c), a imagem óptica da região de indentação analisada. Fonte: Autorial própria.

A região da banda G (originada do alongamento da ligação C–C) se decompôs em quatro sub-bandas, rotuladas como: G_{BWF} (componente Breit-Wigner-Fano, situada em $1521-1566\text{ cm}^{-1}$, de acordo com BRITO *et al.* (2022), BROWN *et al.* (2001) e OLIVEIRA *et al.* (2020)); G_{outer} (em $1569-1579\text{ cm}^{-1}$, associada às paredes mais externos dos NTCPM); G_{inner} (em $1589-1599\text{ cm}^{-1}$, associada às paredes mais internas dos NTCPM) e D' (como um ombro da banda G, em $1612-1625\text{ cm}^{-1}$, ativada por defeitos), de acordo com BRITO *et al.*

(2022), NII *et al.* (2008), TAN *et al.* (2002). Com base nos estudos de NII *et al.* (2008), SINGH *et al.* (2010) e ZHAO *et al.* (2002), a frequência da banda G diminui com o aumento do diâmetro dos tubos, logo, as menores e maiores frequências da principal região de G (1569-1599 cm^{-1}) foram associadas, respectivamente, aos tubos mais externos e mais internos dos NTCPM.

A banda G' (originada de um processo de ressonância dupla envolvendo dois fônons) foi decomposta em duas sub-bandas, rotuladas como: G' _{inner} (em 2658-2677 cm^{-1} , associada às paredes mais internas dos NTCPM) e G' _{outer} (em 2697-2718 cm^{-1} , associada às paredes mais externas dos NTCPM). NII *et al.* (2008) e SINGH *et al.* (2010) demonstraram que, diferentemente da banda G, a frequência da banda G' aumenta com o diâmetro dos tubos e, portanto, as menores e maiores frequências de G' foram associadas às camadas mais internas e mais externas dos NTCPM, respectivamente.

Adicionalmente, combinações dos modos D+D'' e D+G foram observadas em torno de 2438-2455 cm^{-1} e 2898-2928 cm^{-1} , respectivamente, conforme relatado por MAY *et al.* (2013), TAN *et al.* (2002), TYBORSKI *et al.* (2018) e VENEZUELA *et al.* (2011). Os dados detalhados sobre posição, intensidade, FWHM e área integral, resultantes das deconvoluções Lorentzianas da Figura 4.42, estão na Tabela IX.1 do ANEXO IX.

A Figura 4.43(a,b) mostra o FWHM e as variações nas posições das sub-bandas G do fluxo e do metal de solda em comparação aos Nanotubos (como recebidos). Segundo JÓRIO e SAITO (2021), em média, são esperadas variações de 2,1 cm^{-1} inerentes à resolução do espectrômetro e, portanto, somente desvios para frequências menores/maiores acima desse valor absoluto foram considerados *redshifts/blueshifts* (desvios para o vermelho/azul). Baseado nos trabalhos de BRITO *et al.* (2022) e REIS *et al.* (2018), os alargamentos das sub-bandas G_{outer} e G_{inner}, acompanhados de *redshift* de 6 cm^{-1} e *blueshift* de 10 cm^{-1} , respectivamente, evidenciam deformações trativas e compressivas na região de indentação no metal de solda NTF-U/MS.

Deste modo, infere-se que o processo de soldagem ocasionou tensões compressivas tanto nas paredes externas quanto internas dos NTCPM. Com o ensaio de dureza, a carga aplicada foi transferida da matriz metálica para as camadas mais externas sem, entretanto, afetar efetivamente as paredes mais internas. Esse acúmulo compressivo nas camadas externas atingiu seu limite crítico, levando-os ao relaxamento e invertendo o deslocamento da G' _{outer} para frequências menores, tal como reportado por SOUKLERI *et al.* (2015) para tricamadas de grafeno.

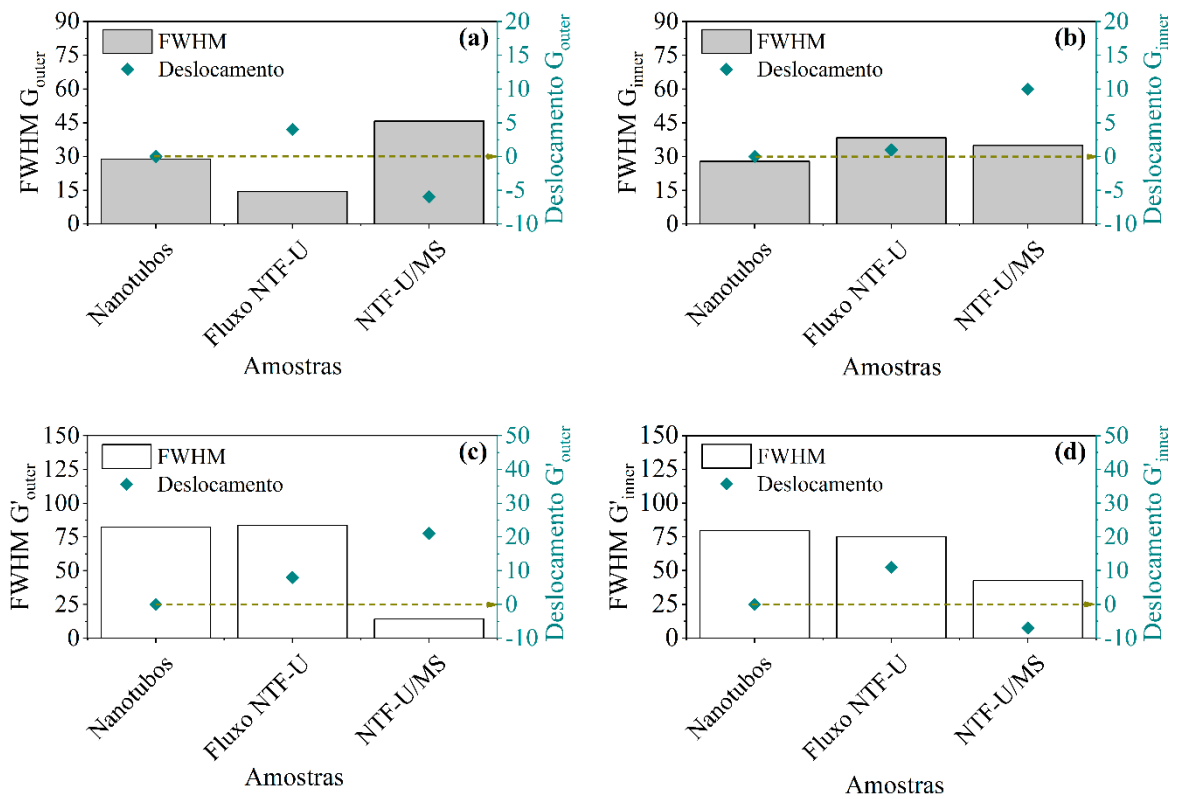


Figura 4.43 - FWHM e deslocamentos das sub-bandas (a) G_{outer} , (b) G_{inner} , (c) G'_{outer} e (d) G'_{inner} das amostras do fluxo NTF-U e do metal de solda NTF-U/MS em comparação aos Nanotubos.

Fonte: Autoria própria.

Mudanças nas frequências das bandas G (sem alargamento) e/ou G' caracterizam processos de *doping* tipo-n e tipo-p para *redshifts* e *blueshifts*, respectivamente. Assim, os *blueshifts* de 11 cm^{-1} (G'_{inner}) e 8 cm^{-1} (G'_{outer}), observados na Figura 4.43(c, d), indicam dopagem do tipo-p no fluxo NTF-U, como consequência da oxidação química promovida pela dispersão ultrassônica usando álcool isopropílico e peróxido de hidrogênio, tal como relatado por LOAYZA *et al.* (2022b).

Na amostra do metal de solda NTF-U/MS, o *blueshift* de 21 cm^{-1} e o *redshift* de 7 cm^{-1} nas sub-bandas G'_{outer} e G'_{inner} , respectivamente, demonstram um mecanismo de avalanche/auto dopagem derivado da interação com a fase TiC, similar ao relatado por ARAUJO *et al.* (2017) para NTCPM preenchidos com carbetos de alumínio (Al_4C_3), porém, de fora para dentro. Deste modo, os TiC atuaram, inicialmente, como doadores de elétrons aos tubos externos, deixando-os com um potencial químico maior que os internos. Então, esse desequilíbrio desencadeou a migração de cargas do tipo-n para o interior dos NTCPM, culminando no acúmulo de lacunas nas camadas mais externas.

A Figura 4.44 mostra a concentração de defeitos nas paredes mais externas dos NTCPM, a partir da razão entre as intensidades das sub-bandas D e G_{outer} (ID/IG_{outer}), bem

como, a porcentagem do grau de carbono amorfo (ACD, do inglês *amorphous carbon degree*) estimada pela Eq. (4.1), de acordo com BORGES *et al.* (2020) e REIS *et al.* (2018):

$$\text{ACD \%} = \frac{\text{Área integral de } D_M}{(\text{Área integral de } G_{outer} + \text{Área integral de } G_{inner})} \times 100 \quad (4.1)$$

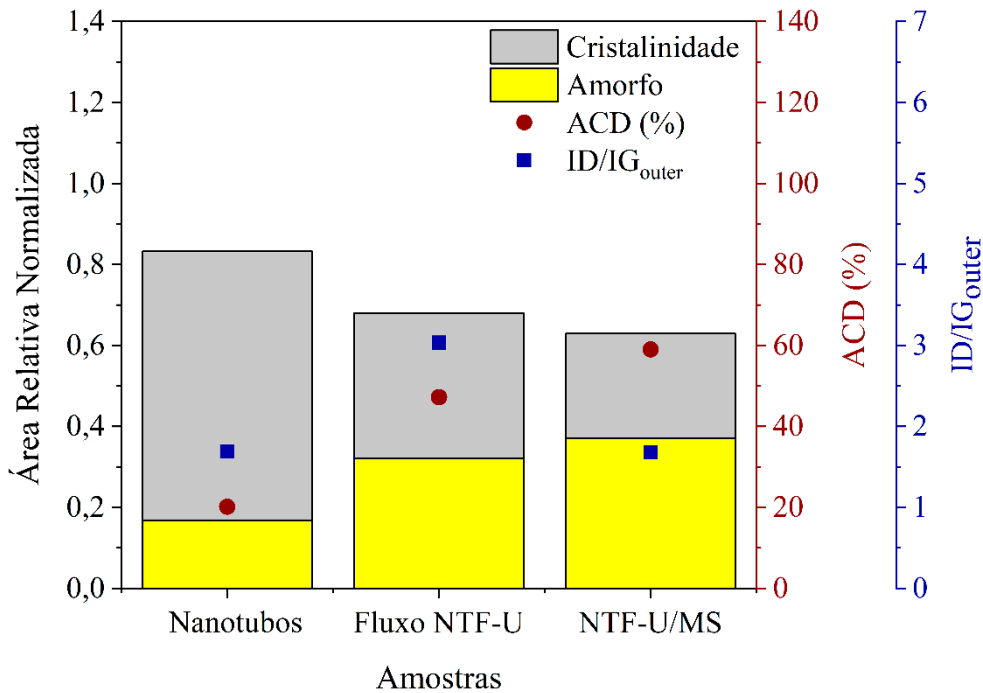


Figura 4.44 - Comparação entre o ACD%, ID/IG_{outer} e as áreas relativas de cristalinidade e amorfo das amostras de Nanotubos, Fluxo NTF-U e metal de solda NTF-U/MS. Fonte: Autoria própria.

Como observado na Figura 4.44, os amorfos presentes na liga de titânio e na Fluorita contribuíram para o aumento de quase 27% no ACD do fluxo, comparado aos pós de Nanotubos iniciais. Além disso, o processo de dispersão dos pós a 40 kHz (utilizando tratamento químico) demonstrou introduzir defeitos nas paredes externas dos NTCPM, tal como descrito por LOAYZA *et al.* (2022b) para o mesmo tempo de atuação de H₂O₂ (10 minutos) a 20 °C, aumentando o ID/IG_{outer} de 1,7 (Nanotubos) para 3,0 (fluxo).

No caso do metal de solda NTF-U/MS, quando comparado aos Nanotubos (como recebidos), a área de cristalinidade diminuiu quase 24% e o ACD aumentou aproximadamente 38,86%, o que evidencia a transformação parcial de NTC em fase TiC. LOHSE *et al.* (2007) demonstraram em pós de TiC comerciais que, à medida que estruturas gráficas residuais se transformam em TiC, as bandas D e G tendem a se sobrepor (ou seja, aumentar o amorfo) e suas intensidades diminuem, tal como observado Tabela IX.1 do Anexo IX. Adicionalmente, o aumento nas larguras das sub-bandas satélites da banda D

(D_{LA} e D_{LO}) também demonstram a formação de grupos funcionais durante a termólise dos NTCPM no processo de soldagem.

Na Figura 4.45, os espectros Raman de três regiões distintas na trilha de desgaste do metal de solda NTF-U/MS são comparados aos pós de Nanotubos (como recebidos) e, os dados detalhados sobre posição, intensidade, FWHM e área integral estão na Tabela X.1 do ANEXO X.

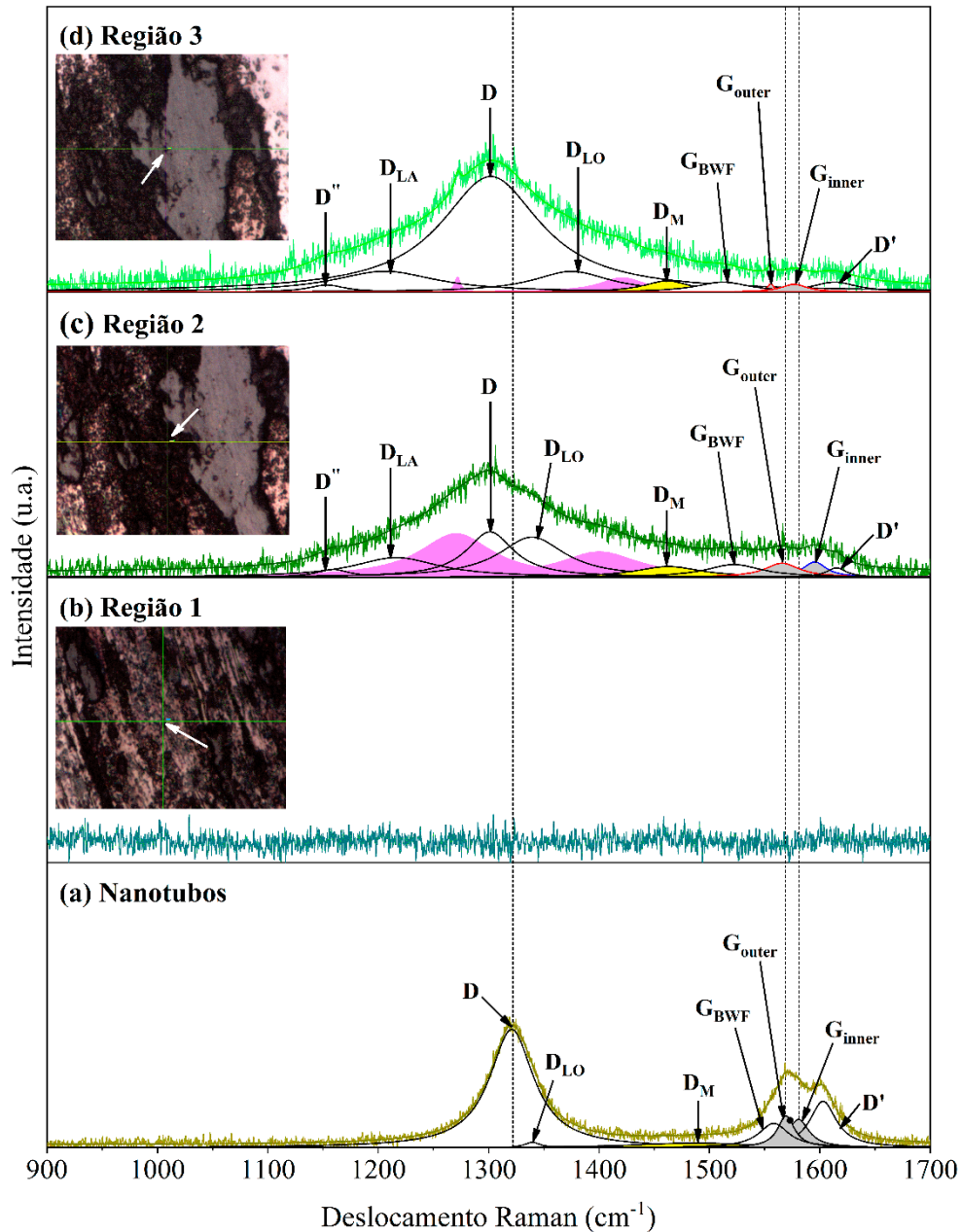


Figura 4.45 - Espectro Raman comparativo entre (a) Nanotubos e as regiões (b) 1, (c) 2 e (c) 3 na trilha de desgaste do metal de solda NTF-U/MS. *Inset*, a imagem óptica das regiões analisadas. Laser de 633 nm.

Fonte: Autoria própria.

Conforme mostrado na imagem óptica *inset* na Figura 4.45(b), a região 1 corresponde a uma área desgastada da matriz ferrítica com poucos carbeto de titânio e sem indícios de nanotubos, como demonstrado no seu espectro Raman. Em consonância com os resultados da análise MEV-EDS, a região 2 (*inset* na Figura 4.45(c)) está situada no entorno da tribocamada protetora e exibe bandas Raman típicas de materiais grafíticos sp^2 com defeitos estruturais e carbono amorfo. A região 3 (*inset* na Figura 4.45(d)) está situada na tribocamada de óxido e demonstra conter TiC-NTC residuais.

Sob o laser de 633 nm, a banda D dos pós de Nanotubos se decompôs nas sub-bandas D (em 1321 cm^{-1}), D_{LO} (em 1340 cm^{-1}) e D_M (em 1486 cm^{-1}). Em contrapartida, nas regiões 2 e 3, ela se decompôs em cinco subbandas (FERREIRA *et al.*, 2025): D'' (associada à dupla ressonância de fônons acústicos longitudinais com defeitos, em $1153\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$); D_{LA} (em $1206\text{-}1217\text{ cm}^{-1}$); D (em $1301\text{-}1302\text{ cm}^{-1}$); D_{LO} (em $1339\text{-}1376\text{ cm}^{-1}$) e D_M ($1461\text{-}1463\text{ cm}^{-1}$). Além disso, semelhante ao demonstrado por REINERT *et al.* (2016), quando comparado aos Nanotubos (como recebidos), a deformação induzida pelo desgaste por deslizamento deslocou a banda D para frequências menores.

Nas amostras de Nanotubos e nas regiões 2 e 3 apareceram dois modos vibracionais (destacados em magenta) situados em torno de $1270\text{-}1273\text{ cm}^{-1}$ e $1400\text{-}1422\text{ cm}^{-1}$ que podem estar associados aos óxidos de ferro originados do ensaio tribológico e, a banda G se decompôs em quatro sub-bandas: G_{BWF} (em $1512\text{-}1559\text{ cm}^{-1}$); G_{outer} (em $1555\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$); G_{inner} (em $1576\text{-}1596\text{ cm}^{-1}$) e D' (em $1602\text{-}1615\text{ cm}^{-1}$).

Conforme mostrado na Figura 4.46, quando comparada aos Nanotubos (como recebidos), a região 2 apresenta um aumento no FWHM da subbanda G_{outer} acompanhado de um *redshift* de 3 cm^{-1} , evidenciando a expansão das ligações C-C dos tubos mais externos devido ao movimento de deslizamento dos tubos que, promoveu a autolubrificação, mas gradativamente exfoliou as camadas grafíticas. Em contrapartida, nessa mesma região, os tubos mais internos sofreram maior impacto de deformações compressivas advindas do processo de fabricação do metal de solda e/ou da carga aplicada durante o ensaio de desgaste, evidenciado no *blueshift* de 14 cm^{-1} . Na região 3, a formação do tribo-óxido demonstra estar associada à exfoliação dos tubos mais externos que, conseqüentemente, expôs gradativamente os tubos mais internos ao deslizamento, evidenciado no *redshift* de 4 cm^{-1} .

Na trilha de desgaste, conforme observado na Figura 4.47, a gradual degradação estrutural dos NTCPMs ocorreu, simultaneamente, pela introdução de defeitos e pela transformação de fases cristalinas (com ligações sp^2) em fases amorfas (com ligações sp^3), tal como demonstrado por XU *et al.* (2024) via microscopia eletrônica de transmissão. Os

defeitos são evidenciados na redução das intensidades das subbandas G_{outer} e G_{inner} e, conseqüentemente, no aumento de até aproximadamente 273% na razão ID/IG_{outer} comparada aos pós iniciais. A área de cristalinidade nas regiões 2 e 3 reduziu aproximadamente 28,85% e 57,21%, respectivamente, enquanto os graus de carbono amorfo foram cerca de 1,86 vezes e 4,58 vezes superiores ao identificado na amostra de Nanotubos (como recebidos).

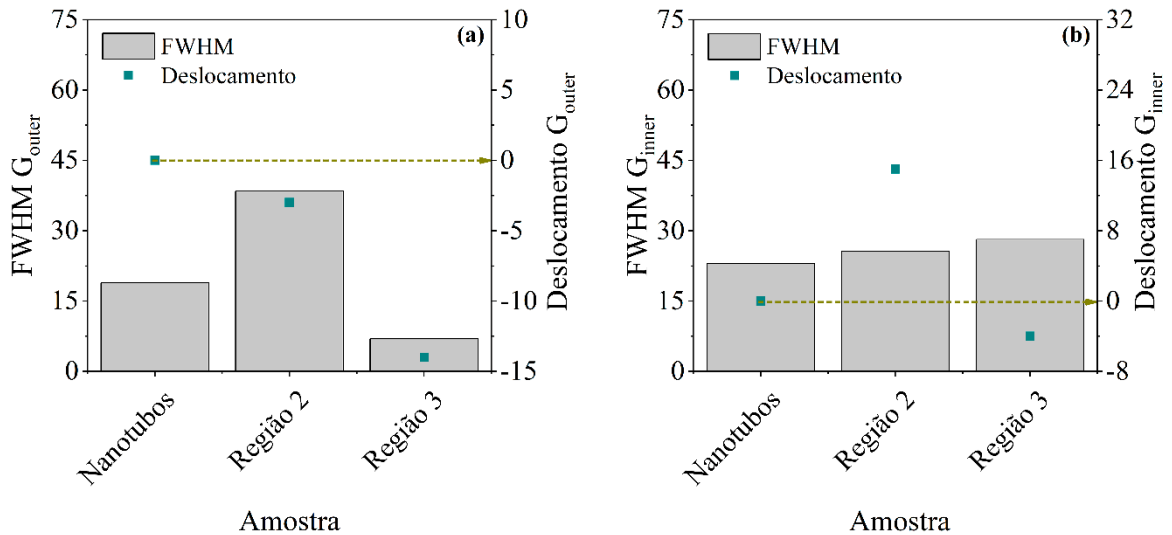


Figura 4.46 - FWHM e deslocamentos das sub-bandas (a) G_{outer} e (b) G_{inner} nas regiões de desgaste 2 e 3 (no metal de solda NTF-U/MS) comparados aos Nanotubos (como recebidos).

Fonte: Autoria própria.

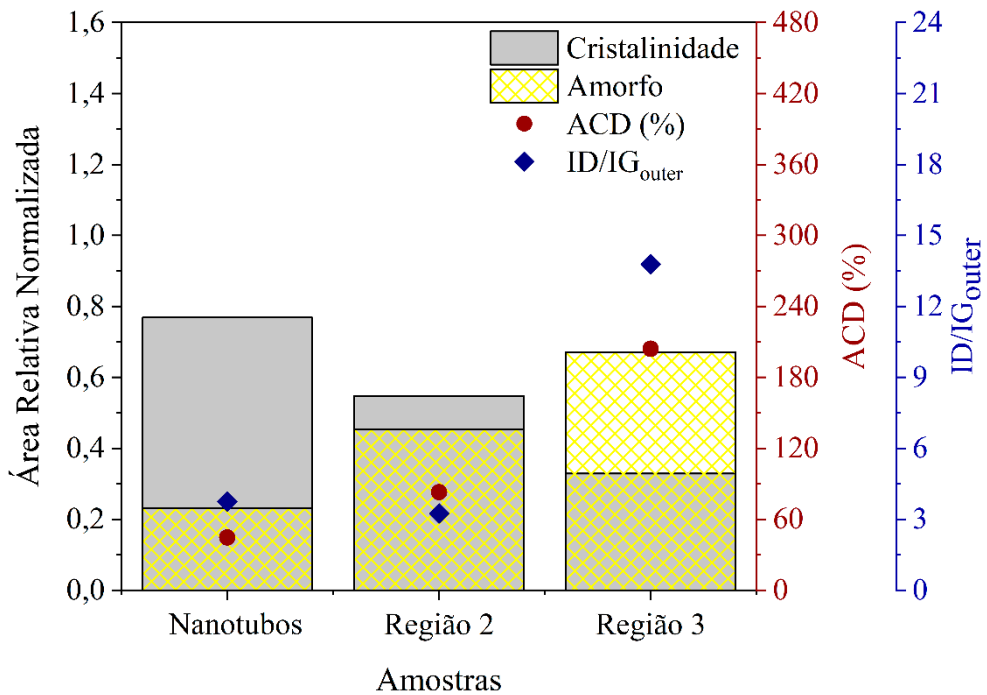


Figura 4.47 - Comparação entre o ACD%, ID/IG_{outer} e as áreas relativas de cristalinidade e amorfo da amostra de Nanotubos e regiões de desgaste 2 e 3 no metal de solda NTF-U/MS.

Fonte: Autoria própria.

5 - CONCLUSÃO

As análises microestruturais e por difração de raios X comprovaram que a composição química do arame tubular utilizado como metal de adição no processo GTAW influencia na formação de fases, na dureza e na resistência ao desgaste por deslizamento dos metais de solda. Complementarmente, os resultados obtidos por espectroscopia Raman evidenciaram a transformação parcial de NTC em TiC-NTC, permitindo que esta pesquisa contribua para entendimento sobre fenômenos metalúrgicos e tribológicos envolvendo nanocompósitos soldados a arco.

As fases TiC-NTC/Fe₂Ti formadas na amostra NTF-U/MS atuaram como reforço na matriz ferrítica, reduzindo o movimento de discordâncias. Conseqüentemente, quando comparada à amostra TF-U/MS, as durezas Vickers nas seções transversal e superior aumentaram cerca de 126,93% e 47,76%, respectivamente, superando inclusive os resultados de trabalhos similares com nanocompósitos baseados aço inoxidável/NTC e processo GTAW-P.

No ensaio de desgaste por esfera-sobre-disco, apesar da proximidade dos coeficientes de atrito dos metais de solda sem e com nanotubos ($0,54 \pm 0,04$ e $0,55 \pm 0,03$, respectivamente), o MS sem nanotubos apresentou profundidade de desgaste (26,2 μm) cerca de 123,93% maior que o MS com nanotubos (11,7 μm), demonstrando que o reforço nanoestruturado contribuiu para redução da deformação plástica do material. De fato, análises de microscopia confocal e MEV-EDS revelaram a formação de tribo-filmes óxidos próximo às regiões reforçadas com TiC-NTC/Fe₂Ti, atuando como uma camada protetora contra o desgaste. Adicionalmente, os espectros Raman nessas áreas evidenciam que os NTC deslizam uns sobre os outros e, gradativamente, suas estruturas cristalinas sp^2 são transformadas em carbono amorfo sp^3 , promovendo a autolubrificação sólida e dissipação de calor, o que também pode corroborar para mitigar a remoção de material do nanocompósito soldado.

6 - SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a influência da proporção mássica do fluxo baseado em NTC/Ti6Al4V/CaF₂ na formação de fases do revestimento soldado;
- Avaliar o efeito da diluição na dureza e desgaste dos revestimentos;
- Analisar os metais de solda por meio de microscopia eletrônica de transmissão com difração de raios X;
- Analisar os metais de solda por meio de microscopia eletrônica de varredura com difração de elétrons retroespalhados (EBSD);
- Realizar testes de tração e compressão nos cordões de solda;
- Avaliar a tenacidade dos metais de solda;
- Realizar outros ensaios de desgaste, como roda-borracha;
- Utilizar técnicas micro/nanotribológicas, como, microscopia de força atômica, para analisar o desgaste em escala atômica;
- Desenvolver revestimentos soldados para reforço superficial em aços ferramenta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOHAMZEH, E., SHEIKHOESLAMI, M., SALEHI, F., 2022, “Carbon Nanotubes for Mechanical Applications”. In: Abraham, J., Thomas, S., Kalarikkal, N. (eds.), **Handbook of Carbon Nanotubes**, 1st ed., chapter 47, Cham, Switzerland, Springer.
- ADEEYO, R. O., EDOKPAYI, J. N., BELLO, O. S. *et al.*, 2019, “Influence of Selective Conditions on Various Composite Sorbents for Enhanced Removal of Copper (II) Ions from Aqueous Environments”, **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 13, n. 23, 4596.
- AIMACAÑA, C. M. C., PILA, K. O., PEREZ, D. A. Q. *et al.*, 2021, “Bimodal Ultrasound and X-ray Bioimaging Properties of Particulate Calcium Fluoride Biomaterial”, **Molecules**, v. 26, 5447.
- ALZATE, M., GAMBA, O., DAZA, C. *et al.*, 2022, “Iron/multiwalled carbon nanotube (Fe/MWCNT) hybrid materials characterization: thermogravimetric analysis as a powerful characterization technique”, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, pp. 12355-12363.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A131/A131M-19**: Standard Specification for Structural Steel for Ships. West Conshohocken: ASTM, 2019.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B988-18(2022)**: Standard Specification for Powder Metallurgy (PM) Titanium and Titanium Alloy Structural Components. West Conshohocken: ASTM, 2022.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E3-11(2017)**: Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. West Conshohocken: ASTM, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E18-22**: Standard Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials. West Conshohocken: ASTM, 2022.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E92-23**: Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials. West Conshohocken: ASTM, 2023.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G99-23**: Standard Test Method for Wear and Friction Testing with a Pin-on-Disk or Ball-on-Disk Apparatus. West Conshohocken: ASTM, 2023.

ARAI, S., 2021, “Fabrication of Metal/Carbon Nanotube Composites by Electrochemical Deposition”, **Electrochem**, v. 2, n. 4, pp. 563-589.

ARAUJO, P.T., BARBOSA NETO, N.M., SOUSA, M.E.S. *et al.*, 2017, “Multiwall carbon nanotubes filled with Al₄C₃: Spectroscopic signatures for electron-phonon coupling due to doping process”, **Carbon**, v. 124, pp. 348-356.

ARULMURUGAN, B., ARUNKUMAR, P., DHARANIKUMAR, S., 2024, “Advances in Gas Tungsten and Gas Metal Arc Welding – A Concise Review”. In: M, M., Thapliyal, S., Kumar, A. (eds.), **Advanced Joining Technologies**, Advanced Joining Technologies, 1st ed., Boca Raton, CRC Press.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 5007**: Tiras relaminadas de aço de baixo teor de carbono para estampagem – Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2020.

ATA, F., CALIK, A., UCAR, N., 2022, “Investigation on the Microstructure and Mechanical Properties of ASTM A131 Steel Manufactured by Different Welding Methods”, **Advances in Materials Science**, v. 22, n. 4, pp. 32-40.

BARHORST, S., AMATA, M., PAGANO, K. **SYSTEMS AND METHODS FOR WELDING ELECTRODES**. Depositante: HOBART BROTHERS COMPANY. US

9 199 341 B2. Depósito: 28 aug. 2012. Concessão: 01 dec. 2015. Disponível em: <<https://patentimages.storage.googleapis.com/9c/c4/c4/905bd998453068/US9199341.pdf>>. Acesso em: 14 out. 2023.

BASINSKI, Z. S., HUME-ROTHERY W., SUTTON, A. L., 1955, “The lattice expansion of iron”, **Proceedings of the Royal Society of London A**, v. 229, pp. 459-467.

BASSEY, M. O., OHWOEKEVWO, J. U., IKPE, A. E., 2024, “Thermal analysis of AISI 1020 low carbon steel plate agglutinated by gas tungsten arc welding technique: a computational study of weld dilution using finite element method”, **Journal of Engineering and Applied Science**, v. 71, 33.

BAYER, R. G., 2004, **Mechanical Wear Fundamentals and Testing, Revised and Expanded**. 2nd ed., New York, Marcel Dekker.

BORGES, D. J. A., CARDOSO, D. C. S., BRAGA, E. M. *et al.*, 2020, “Stainless steel weld metal enhanced with carbon nanotubes”, **Scientific Reports**, v. 10, 17977.

BOLZONI, L., YANG, F., 2024, “X-ray diffraction for phase identification in Ti-based alloys: benefits and limitations”, **Physica Scripta**, v. 99, 065024.

BRACHETTI-SIBAJA, S. B., PALMA-RAMÍREZ, D., TORRES-HUERTA, A.M. *et al.*, 2021, “CVD Conditions for MWCNTs Production and Their Effects on the Optical and Electrical Properties of PPy/MWCNTs, PANI/MWCNTs Nanocomposites by In Situ Electropolymerization”, **Polymers**, v. 13, 351.

BRAMFITT, B. L., 2015, “Carbon and alloy steels”. In: Kutz, M. (ed.), *Mechanical Engineers' Handbook*, v. 1, *Materials and Engineering Mechanics*, Wiley, pp. 3-36.

BENSCOTER, A. O., BRAMFITT, B. L., 2004, “Metallography and Microstructures of Low-Carbon and Coated Steels”. In: Voort, G. F. V. (ed.), *Metallography and Microstructures*, v. 9, *ASM Handbook*, ASM International, pp. 588-607.

- BRAMFITT, B. L., LAWRENCE, S. J., 2004, “Metallography and Microstructures of Carbon and Low-Alloy Steels”. In: Voort, G. F. V. (ed.), *Metallography and Microstructures*, v. 9, *ASM Handbook*, ASM International, pp. 608-626.
- BRITO, PAULO R. O., LOAYZA, C. R. L., SOUSA, M. E. S. *et al.*, 2022, “Cast Aluminum Surface Reinforced with Carbon Nanotube via Solubilization Treatment”, **Metals and Materials International**, v. 28, pp. 802-810.
- BROWN, S. D. M., JORIO, A., CORIO, P. *et al.*, 2001, “Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G-band feature of metallic carbon nanotubes”, **Physical Review B**, v. 63, 155414.
- BRÜCKNER, W., KLEINSTÜCK, K., SCHULZE, G. E. R., 1967, “Atomie Arrangement in the Homogeneity Range of the Laves Phases $ZrFe_2$ and $TiFe_2$ ”, **physica status solidi (b)**, v. 23, pp. 475-480.
- BHUSHAN, B., 2002, **Introduction to Tribology**, 1st ed., New York, Wiley.
- BHUSHAN, B., 2013, **Introduction to Tribology**, 2nd ed., New York, Wiley.
- CALLISTER JÚNIOR, W. D., RETHWISCH, D. G., 2016, **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC.
- CHEBAKOVA, K. A., DZIDZIGURI, E. L., SIDOROVA, E. N. *et al.*, 2021, “X-ray Fluorescence Spectroscopy Features of Micro- and Nanoscale Copper and Nickel Particle Compositions”, **Nanomaterials**, v. 11, 2388.
- CHEN, P., CHEN, S., HUANG, Q. *et al.*, 2023, “Study on the Correlation Mechanism Between Wear Failure Behavior and the TRIP Effect of Retained Austenite in Bainitic Steel”, **Tribology Letters**, v. 71, 79.
- DADOO, A., BOUTORABI, S. M. A., KHEIRANDISH, S., 2019, “Effect of titanium concentration on the morphology of MC carbides in pulsed laser surface alloyed AISI H13 tool steel”, **Optics and Laser Technology**, v. 112, pp. 236-244.

- DAHOU, M., EL HAMIDI, A., EL MOUSSAOUITI, M. *et al.*, 2021, “Synthesis and characterization of belite clinker by sustainable utilization of alumina sludge and natural fluorite (CaF₂)”, **Materialia**, v. 20, 101204.
- DAI, H., 2001, “Nanotube Growth and Characterization”. In: **Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications**, v. 80, Topics in applied physics, Springer, pp. 29-53.
- DOĞAN, K., ÖZGÜN, M.İ., SÜBÜTAY, H. *et al.*, 2022, “Dispersion mechanism-induced variations in microstructural and mechanical behavior of CNT-reinforced aluminum nanocomposites”, **Archives of Civil and Mechanical Engineering**, v. 22, 55.
- DONG, E., YU, W., CAI, Q. *et al.*, 2017, “High-Temperature Oxidation Kinetics and Behavior of Ti–6Al–4V Alloy”, **Oxidation of Metals**, v. 88, pp. 719-732.
- DUPONT, J. N., MARDER, A. R., 1996, “Dilution in single pass arc welds”, **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 27, pp. 481-489.
- EMAMIAN, A.; CORBIN, S. F., KHAJEPOUR, A., 2010, “Effect of laser cladding process parameters on clad quality and in-situ formed microstructure of Fe–TiC composite coatings”, **Surface and Coatings Technology**, v. 205, pp. 2007-2015.
- FAGUNDES JÚNIOR, J. G., 2020, **REAPROVEITAMENTO DE CAVACOS DE TITÂNIO GERADOS NA INDÚSTRIA DE IMPLANTES ORTODÔNTICOS PARA A OBTENÇÃO DE DIFERENTES MORFOLOGIAS DE CARBONETOS DEPOSITADOS A ARCO ELÉTRICO**, Tese de D.Sc., Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica/Escola de Engenharia/UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.
- FAGUNDES JÚNIOR, J. G., CARDOSO, A. H. C., BRACARENSE, A. Q., 2020, “Adição de TiO₂, CaCO₃ e CaF₂ Como Componentes do Fluxo de Arames Tubulares para a Formação de TiC”, **Soldagem & Inspeção**, v. 25, e2511.

- FENG, X., SUI, J. H., CAI, W. *et al.*, 2011, “Improving wear resistance of TiNi matrix composites reinforced by carbon nanotubes and in situ TiC”, **Scripta Materialia**, v. 64, pp. 824-827.
- FERREIRA, D. E. M., PINHEIRO, P. F. P., FERREIRA, L. M. P. *et al.*, 2025, “Vibrational and Resistance Responses for Ether-Amine Solutions of the Buckypaper-Based Chemiresistor Sensor. **Nanomaterials**, v. 15, 1197.
- FUTABA, D. N., YAMADA, T., KOBASHI, K. *et al.*, 2011, “Macroscopic Wall Number Analysis of Single-Walled, Double-Walled, and Few-Walled Carbon Nanotubes by X-ray Diffraction”, **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, pp. 5716-5719.
- GALE, W.F., TOTEMEIER, T.C., 2004, **Smithells Metals Reference Book**. Amsterdam, Butterworth-Heinemann.
- GALO, S. C., O'DONNELL, N. A. R., 2013, “In-situ synthesis of titanium carbides in iron alloys using plasma transferred”, **Surface & Coatings Technology**, v. 225, pp. 79-84.
- GAO, Z., WANG, C., SUN, W. *et al.*, 2021, “Froth flotation of fluorite: A review”, **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 290, 102382.
- GAHR, K.-H. Z., 1987, **Microstructure and Wear of Materials**. Amsterdam, Elsevier Science.
- GEORGIOPOULOS, I., GIASAFAKI, D., ANDREOULI, D. *et al.*, 2025, “Friction and Wear Performance of Carbon Nanotubes Reinforced Co-Based Atmospheric Plasma-Sprayed Coatings”, **Nanomanufacturing**, v. 5, 14.
- GUPTA, K, DAVIM, J. P., 2021, **Advanced Welding and Deforming**, Amsterdam, Elsevier.
- HARRIS, P. J. F., 2009, **Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications**. Cambridge: Cambridge University Press.

- HASCHKE, M., FLOCK, J., HALLER, M., 2021, **X-ray Fluorescence Spectroscopy for Laboratory Applications**. Weinheim, Wiley-VCH.
- HASSEL, O., MARK, H., 1924, “Über die Kristallstruktur des Graphits”, **Zeitschrift für Physik**, v. 25, pp. 317-337.
- HOLMBERG, K., KIVIKYTÖ-REPONEN, P., HÄRKISAARI, P. *et al.*, 2017, “Global energy consumption due to friction and wear in the mining industry”, **Tribology International**, v. 115, pp. 116-139.
- IJIMA, S., 1991, “Helical microtubules of graphitic carbon”, **Nature**, v. 354, pp. 56-58.
- Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM). **DADOS IBRAM – SETOR MINERAL – 1º trimestre de 2025**. Disponível em: <<https://ibram.org.br/publicacoes/>>. Acesso em: 20 out. 2025.
- JAFARLOU, H., HASSANNEZHAD, K., ASGHARZADEH, H. *et al.*, 2018, “Enhancement of mechanical properties of low carbon steel joints via graphene addition”, **Materials Science and Technology**, v. 31, n. 4, pp. 455-467.
- JONSSON, S., 1998, “Assessment of the Fe-Ti-C System, Calculation of the Fe-Ti-N System, and Prediction of the Solubility Limit of Ti(C,N) in Liquid Fe”, **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 29, pp. 371-384.
- JÓRIO, A., SAITO, R., 2021, “Raman spectroscopy for carbon nanotube applications”, **Journal of Applied Physics**, V. 129, 021102.
- KARAFI, T., TAHIRI, A., CHABBA, H., *et al.*, 2023, “Effect of Grain-Size in Nanocrystalline Tungsten on Hardness and Dislocation Density: A Molecular Dynamics Study”, **Crystals**, v. 13, 469.
- KOCAMAN, E., KILINÇ, B., ŞEN, S. *et al.*, 2022, “In-situ TiB₂ and Fe₂Ti intermetallic assisted hard coatings by Fe-Ti-B based hardfacing electrodes”, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 900, 163478.

- KONG, J., HYONGSOK, T. S., CASSELL, A. M. *et al.*, 1998, “Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers”, **Nature**, v. 395, pp. 878-881.
- KOU, S., 2003, **WELDING METALLURGY**. 2 ed. Hoboken, Wiley.
- KOZIOL, K., BOSKOVIC, B. O., YAHYA, N., 2010, “Synthesis of carbon nanostructures by CVD method”. In: **Carbon and oxide nanostructures: synthesis, characterization and applications**, v. 5, Advanced Structured Materials, Springer, pp. 23-49.
- KRAUS, G., 2015, **Steels: Processing, Structure, and Performance**. 2 ed. Ohio, ASM International.
- KUMAR, M., ANDO, Y., 2010, “Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production”, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 6, pp. 3739-3758.
- KWON, H., LEPAROUX, M., 2012, “Hot extruded carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite materials”, **Nanotechnology**, v. 23, 415701.
- LA MONACA, A., MURRAY, J. W., LIAO, Z. *et al.*, 2021, “Surface integrity in metal machining - Part II: Functional performance”, **International Journal of Machine Tools & Manufacture**, v. 164, 103718.
- LEJAEGHERE, K. VAN SPEYBROECK, V., VAN OOST, G. *et al.* 2014, “Error Estimates for Solid-State Density-Functional Theory Predictions: An Overview by Means of the Ground-State Elemental Crystals”, **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 39, n. 1, pp. 1-14.
- LEWIS, R., OLOFSSON, U., 2009, “Basic tribology of the wheel–rail contact”. In: Lewis, R., Olofsson, U. (eds.), *Wheel–Rail Interface Handbook*, chapter 2, Cambridge, UK, Woodhead Publishing.

- LI, Y., LU, X., WANG, H. *et al.*, 2015, “Growth of Ultrafine SnO₂ Nanoparticles within Multiwall Carbon Nanotube Networks: Non-Solution Synthesis and Excellent Electrochemical Properties as Anodes for Lithium Ion Batteries”, **Electrochimica Acta**, v. 178, pp. 778-785.
- LIU, Z. Y., XIAO, B. L., WANG, W. G. *et al.*, 2017, “Modelling of carbon nanotube dispersion and strengthening mechanisms in Al matrix composites prepared by high energy ball milling-powder metallurgy method”, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 94, pp. 189-198.
- LOAYZA, C. R. L., ASSUNÇÃO, P. D. C., CARDOSO, D. C. S. *et al.*, 2018, “Incorporation of AWS 316L wire nanostructured with nickel-carbon nanotube by arc welding”, **Journal of Composite Materials**, v. 52, n. 14, pp. 1899-1906.
- LOAYZA, C. R. L., BORGES, D. J. A, CARDOSO, D. C. S. *et al.*, 2019, “A new approach for the reinforcement of SS 304L via arc welding: Using nanostructured flux cored electrode”, **Diamond and Related Materials**, v. 92, pp. 138-145.
- LOAYZA, C. R. L., BRAGA, E. M., RIBEIRO, N. F. P. *et al.*, 2022b, “304L stainless steel particles bonded with MWCNT: Role of chemical treatment with H₂O₂”, **Diamond & Related Materials**, v. 128, 109286.
- LOAYZA, C. R. L., CARDOSO, D. C. S., BORGES, D. J. A. *et al.*, 2022a, “Stainless steel-CNT composite manufactured via electric arc welding”, **Materials & Design**, v. 223, 111169.
- LOHSE, B.H., CALKA, A., WEXLER, D., 2007, “Raman spectroscopy sheds new light on TiC formation during the controlled milling of titanium and carbon”, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 434-435, pp. 405-409.
- LV, T., TIAN, F., HU, T., 2024, “Preparation of Titanium Carbide by Carburisation of Titanium Dioxide”, **Processes**, v. 12, n. 1, 102.

- LYTTLE, K. A., 1993, "Shielding Gases for Welding". In: ASM International, **ASM Handbook Vol. 6**, Ohio, ASM International.
- MAO, H., SHEN, F., ZHANG, Y. *et al.*, 2021, "Microstructure and Mechanical Properties of Carbide Reinforced TiC-Based Ultra-High Temperature Ceramics: A Review", **Coatings**, v. 11, 1444.
- MASSEY, C., UMANZOR, M., VASUDEVAMURTHY, G., 2017, "Thermal and mechanical properties of mechanically alloyed 304LSS-CNT metal matrix composites", **Journal of Composite Materials**, v. 51, n.7, pp. 1019-1028.
- MAY, P., LAZZERI, M., VENEZUELA, P. *et al.*, 2013, "Signature of the two-dimensional phonon dispersion in graphene probed by double-resonant Raman scattering", **Physical Review B**, v. 87, 075402.
- MEHER, B. S., SAHAB, R., CHAIRA, D., 2021, "Fabrication of MWCNTs reinforced iron metal matrix composite by powder metallurgy: Effects of wet and dry milling", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 872, 159688.
- MOGHADAM, A. D., OMRANI, E., MENEZES, P. L., 2015, "Mechanical and tribological properties of self-lubricating metal matrix nanocomposites reinforced by carbon nanotubes (CNTs) and graphene – A review", **Composites Part B**, v. 77, pp. 402-420.
- MOLA, J., REN, M., 2018, "On the hardness of high carbon ferrous martensite", **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, V. 373, 012004.
- MOORE, P., BOOTH, G., 2015, **The Welding Engineer's Guide to Fracture and Fatigue**. Cambridge, Woodhead Publishing.
- MORDYUK, B. N., VOLOSHKO, S. M., ZAKIEV, V. I. *et al.*, 2021, "Enhanced Resistance of Ti6Al4V Alloy to High-Temperature Oxidation and Corrosion by Forming Alumina Composite Coating". **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 30, pp. 1780-1795.

- MUÑOZ, J. A., AVALOS, M., SCHELL, N. *et al.*, 2021, “Comparison of a low carbon steel processed by Cold Rolling (CR) and Asymmetrical Rolling (ASR): Heterogeneity in strain path, texture, microstructure and mechanical properties”, **Journal of Manufacturing Processes**, v. 64, pp. 557-575.
- MURAKAMI, Y., KIMURA, H., NISHIMURA, Y., 1959, “An investigation on the titanium-iron-carbon system”, **Transactions of the National Research Institute for Metals**, v. 1, pp. 7-21.
- MURRAY, C. M., DOSHI, S. M., SUNG, D. H. *et al.*, 2020, “Hierarchical Composites with Electrophoretically Deposited Carbon Nanotubes for In Situ Sensing of Deformation and Damage”, **Nanomaterials**, v. 10, 1262.
- NASEEM, T., WASEEM, M., 2022, “A comprehensive review on the role of some important nanocomposites for antimicrobial and wastewater applications”, **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 19, pp. 2221-2246.
- NIETO, A., AGARWAL, A., DEBRUPA, L., *et al.*, 2021, **Carbon Nanotubes Reinforced Metal Matrix Composites**. Boca Raton, CRC Press.
- NII, H., SUMIYAMA, Y., NAKAGAWA, H. *et al.*, 2008, “Influence of Diameter on the Raman Spectra of Multi-Walled Carbon Nanotubes”, **Applied Physics Express**, v. 1, 064005.
- NIU, Y., ZHOU, T., LI, Z. *et al.*, 2021, “High-strength carbon nanotube fibers with near 100% purity acquired via isothermal vacuum annealing”, **Diamond & Related Materials**, v. 116, 108391.
- NOURI, A., SOLA, A., 2018, “Metal particle shape: A practical perspective”, **Metal Powder Report**, v. 73, n. 5, pp. 276-282.
- OKORO, A. M., MACHAKA, R., LEPHUTHING, S. S. *et al.*, 2021, “Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Multiwall Carbon Nanotubes Reinforced

Titanium-Based Nanocomposites Developed by Spark Plasma Sintering”, **Metals and Materials International**, v. 27, pp. 4869-4885

OLIVEIRA, A. C., REIS, M. A. L., DE SOUSA, F. F. *et al.*, 2020, “Doping charge transfer in Pt/CNT systems induced by laser power heating”, **Chemical Physics**, v. 530, 110591.

ÖZTURAN, A. B., İRSEL, G., GÜZEY, B. N., 2022, “Study of the microstructure and mechanical property relationships of gas metal arc welded dissimilar Hardox 450 and S355J2C+N steel joints”, **Materials Science and Engineering: A**, v. 856, 143486.

PATEL, P., ZALA, A, PAREKH, T. *et al.*, 2022, “High temperature oxidation behavior of thermal and plasma processed aluminide coated Ti6Al4V alloys”, **Surface and Coatings Technology**, v. 447, 128839.

PIASECKI, A., PACZOS, P., TULIŃSKI, M. *et al.*, 2023, “Microstructure, mechanical properties and tribological behavior of Cu-nano TiO₂-MWCNTs composite sintered materials”, **Wear**, v. 522, 204834.

PROTOPOPOV, E., DOBRYKH, S., TROFIMOVA, Y. *et al.*, 2020, “Reflection of strengthening results in values of generalized degrees of metallicity and covalence is principle to new strategy of designing alloys”, **Scientific Reports**, v. 10, 2050.

RADHAMANI, A.V., LAU, H. C., KAMARAJ, M. *et al.*, 2020, “Structural, mechanical and tribological investigations of CNT-316 stainless steel nanocomposites processed via spark plasma sintering”, **Tribology International**, v. 152, 106524.

RAGHAVAN, V., 2003, “C-Fe-Ti (Carbon-Iron-Titanium)”, **Journal of Phase Equilibria**, v. 24, pp. 62-66.

RAMAEKERS, P. P. J., LOO, VAN, F. J. J., BASTIN, G. F., 1985, “Phase relations, diffusion paths and kinetics in the system Fe-Ti-C at 1273 K”, **Zeitschrift fuer Metallkunde**, v. 76, pp. 245-248.

- REIS, M. A. L., BARBOSA NETO, N. M., SOUSA, M. E. S. *et al.*, 2018, “Raman spectroscopy fingerprint of stainless steel-MWCNTs nanocomposite processed by ball-milling”, **AIP Advances**, v. 8, 015323.
- REIS, M. A. L., SOUSA, M. E. S., FERREIRA, A. A. *et al.*, 2021, “Effects of CNTs addition on the microstructure and microhardness of stainless steel alloy/carbon-manganese non-alloyed steel welding”, **Journal of Composite Materials**, v. 55, issue 22, pp. 3061-3069.
- REINERT, L., SUÁREZ, S., ROSENKRANZ, A., 2016, “Tribo-Mechanisms of Carbon Nanotubes: Friction and Wear Behavior of CNT-Reinforced Nickel Matrix Composites and CNT-Coated Bulk Nickel”, **Lubricants**, v. 4, 11.
- RIZZO, E. M. S., 2022, **Processos de decapagem, laminação a frio e recozimento de produtos planos de aço**. São Paulo, Blucher.
- RODRIGUES, F., PINHEIRO, P., SOUSA, M. *et al.*, 2022, “Electrical Properties of Iodine Doped Cu/f-CNT Coated Aluminum Wires by Electrophoresis with Copper Sulfate Solution”, **Metals**, v. 12, 787.
- ROY, A., MUKHOPADHYAY, A., GUPTA, M. *et al.*, 2020, “Negative capacitance effect of Cu–TiC thin film deposited by DC magnetron plasma”, **Bulletin of Materials Science**, v. 43, 260.
- SABA, F., SAJJADI, S. A., HADDAD-SABZEVAR, M. *et al.*, 2017, “Formation mechanism of nano titanium carbide on multi-walled carbon nanotube and influence of the nanocarbides on the load-bearing contribution of the nanotubes inner-walls in aluminum-matrix composites”, **Carbon**, v. 115, pp. 720-729.
- SADEZKY, A., MUCKENHUBER, H., GROTHE, H., *et al.*, 2005, “Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information”, **Carbon**, v. 43, pp. 1731-1742.

- SAITO, A., JORIO, A., SOUZA FILHO, A. G., *et al.*, 2002, “Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman Scattering”, **Physical Review Letters**, v. 88, n. 2, 027401.
- SARKAR, S., DAS, P. K., 2013, “Thermal and structural stability of single- and multi-walled carbon nanotubes up to 1800 °C in Argon studied by Raman spectroscopy and transmission electron microscopy”, **Materials Research Bulletin**, v. 48, pp. 41-47.
- SELVAM, J. D. R., DINAHARAN, I., RAI, R. S., 2021, “Matrix and Reinforcement Materials for Metal Matrix Composites”, **Encyclopedia of Materials: Composites**, v. 2, pp. 615-639.
- SEN, M., 2020, “Nanocomposite Materials”. In: SEN, M. (ed.), **Nanotechnology and the Environment**, chapter 6, London, England, IntechOpen.
- SHIMA, H., SATO, M., 2013, **Elastic and Plastic Deformation of Carbon Nanotubes**. Boca Raton, CRC Press.
- SHUGUROV, A. R., PANIN, A. V., DMITRIEV, A. I. *et al.*, 2020, “Recovery of Scratch Grooves in Ti-6Al-4V Alloy Caused by Reversible Phase Transformations”, **Metals**, v. 10, 1332.
- SIMÕES, S., VIANA, F., REIS, M. A. L. *et al.*, 2017, “Aluminum and Nickel Matrix Composites Reinforced by CNTs: Dispersion/Mixture by Ultrasonication”, **Metals**, v. 7, n. 7, 279.
- SINGH, D.K., IYER, P. K., GIRI, P. K., 2010, “Diameter dependence of interwall separation and strain in multiwalled carbon nanotubes probed by X-ray diffraction and Raman scattering studies”, **Diamond & Related Materials**, v. 19, pp. 1281-1288.
- SINGH, R., 2020, **Applied Welding Engineering: Processes, Codes, and Standards**. Oxford, Butterworth-Heinemann.
- SINGH, R., 2021, **Arc Welding Processes Handbook**. Hoboken, Wiley.

- SOUKLERI, G.T., PARTHENIOS, J., GALIOTIS, C. *et al.*, 2015, “Embedded trilayer graphene flakes under tensile and compressive loading”, **2D Materials**, v. 2, n. 2, 024009.
- SRIBALAJI, M., MUKHERJEE, B., BAKSHI, S. R. *et al.*, 2017, “In-situ formed graphene nanoribbon induced toughening and thermal shock resistance of spark plasma sintered carbon nanotube reinforced titanium carbide composite”, **Composites Part B: Engineering**, v. 123, pp. 227-240.
- STACHOWIAK, G., BATCHELOR, A. W., 2025, **Engineering Tribology**. London, Butterworth-Heinemann.
- SWANSON, H. E., FUYAT, R. K., UGRINIC, G. M., 1955, “Standard x-ray diffraction powder patterns”, **National Bureau of Standards Circular 539**, v. 4, pp. 3-5.
- SWANSON, H. E., TATGE, E., 1953, “Standard x-ray diffraction powder patterns”, **National Bureau of Standards Circular 539**, v. 1, pp. 69-70.
- TAN, P., AN, L., LIU, L. *et al.*, 2002, “Probing the phonon dispersion relations of graphite from the double-resonance process of Stokes and anti-Stokes Raman scatterings in multiwalled carbon nanotubes”, **Physical Review B**, v. 66, 245410.
- TOKUTOMI, J., UEMURA, T., SUGIYAMA, S. *et al.*, 2015, “Hot extrusion to manufacture the metal matrix composite of carbon nanotube and aluminum with excellent electrical conductivities and mechanical properties”, **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 64, n. 1, pp. 257-260.
- TYBORSKI, C., VIERCK, A., NARULA, R. *et al.*, 2018, “Double-resonant Raman scattering with optical and acoustic phonons in carbon nanotubes”, **Physical Review B**, v. 97, 214306.
- ULUSOY, U., 2023, “A Review of Particle Shape Effects on Material Properties for Various Engineering Applications: From Macro to Nanoscale”, **Minerals**, v. 13, 91.

VALE. **Demonstrações financeiras intermediárias - 30 de setembro de 2023 BRGAAP.**

Disponível em: <<https://www.vale.com/pt/comunicados-resultados-apresentacoes-e-relatorios>>. Acesso em: 01 jul. 2024.

VENEZUELA, P., LAZZERI, M., MAURI, F., 2011, “Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands”, **Physical Review B**, v. 84, 035433.

VIDU, R., RAHMAN, M., MAHMOUDI, M. *et al.*, 2014, “Nanostructures: a platform for brain repair and augmentation”, **Frontiers in Systems Neuroscience**, v. 8, 91.

WANG, F.-C., ZHANG, Z.-H., SUN, Y.-J. *et al.*, 2015, “Rapid and low temperature spark plasma sintering synthesis of novel carbon nanotube reinforced titanium matrix composites”, **Carbon**, v. 95, pp. 396-407.

WANG, S., LIAO, X., ZHENG, Z. *et al.*, 2024, “Exploring the hardness-independent wear behavior of typical wear-resistant materials under dynamic and static conditions”, **Journal of Materials Research and Technology**, v. 33, pp. 6798-6809.

WANG, S. Q., WEI, M. X., ZHAO, Y. T., 2010, “Effects of the tribo-oxide and matrix on dry sliding wear characteristics and mechanisms of a cast steel”, **Wear**, v. 269, pp. 424-434.

WANG, Z., DONG, Y., LI, J. *et al.*, 2022, “The Role of Cold Rolling Reduction on the Microstructure and Mechanical Properties of Ultra-Low Carbon Bainitic Steel”, **Materials**, v. 15, issue 9, 3070.

WEI, X., WANG, M-S., BANDO, Y. *et al.*, 2011, “Thermal stability of carbon nanotubes probed by anchored tungsten nanoparticles”, *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 12, 044605.

- WHITE, C. M., BANKS, R., HAMERTON, I. *et al.*, 2016, “Characterisation of commercially CVD grown multi-walled carbon nanotubes for paint applications”, **Progress in Organic Coatings**, v. 90, pp. 44-53.
- WILLIAMS, J. A., 2005, **Engineering Tribology**. New York, Cambridge University Press.
- WU, Y., WU, X., QIN, S., 2013, “Compressibility and phase transition of intermetallic compound Fe₂Ti”, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 558, pp. 160-163.
- WYCKOFF, R. W. G., 1963, **Crystal Structures**. New York, Interscience Publishers.
- XU, J., QI, W., DENG, W. *et al.*, 2024, “Tribo-induced evolution of nodular supporting structures providing high-performance solid lubricants in carbon nanotube coated films”, **Carbon**, v. 228, 119440.
- XUE, Z. W., WANG, L. D., ZHAO, P. T. *et al.*, 2012, “Microstructures and tensile behavior of carbon nanotubes reinforced Cu matrix composites with molecular-level dispersion”, **Materials and Design**, v. 34, pp. 298-301.
- YIN, H., YANG, J., ZHANG, Y. *et al.*, 2022, “Carbon nanotube (CNT) reinforced 316L stainless steel composites made by laser powder bed fusion: microstructure and wear response”, **Wear**, v. 496-497, 204281.
- YONEZAWA, T., MATSUO, K., TAMADA, H. *et al.*, 2002, “Behaviors of trace amounts of metal-fluoride impurities in CaF₂ single-crystal grown by Stockbarger’s method”, **Journal of Crystal Growth**, v. 236, pp. 281-289.
- YU, H., LU, L., WANG, Z. *et al.*, 2022, “Microstructure and Wear Resistance of a Composite Coating Prepared by Laser Alloying with Ni-Coated Graphite on Ti-6Al-4V Alloy”, **Materials**, v. 15, 5512.
- YU, M.-F., FILES, B. S., AREPALLI, S. *et al.*, 2000a, “Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties”, **Physical Review Letters**, v. 84, n. 24, pp. 5552-5555.

- YU, M.-F., LOURIE, O., DYER, M. J. *et al.*, 2000b, “Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load”, **Science**, v. 287, n. 5453, pp. 637-640.
- YUAN, S., WANG, R., WANG, X., *et al.*, 2025, “Evolution of Microstructure and the Influence of Carbides on Hardness Properties in Martensitic Stainless Steel 90Cr18MoV During Heat Treatment”. **Metals**, v. 15, 999.
- ZAKARIA, S. A., LEW, M. P., ANASYIDA, A. S. *et al.*, 2021, “Mechanical and Corrosion Properties of Low-Carbon Steel Processed by Cryorolling: Effect of Diferent Initial Microstructures”, **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 46, pp. 7815-7825.
- ZHANG, C., 2014, “Understanding the wear and tribological properties of ceramic matrix composites”. In: Low, I. M. (ed.), *Advances in Ceramic Matrix Composites*, 2nd ed., chapter 17, Cambridge, UK, Woodhead Publishing.
- ZHANG, H., LI, C., XIE, J. *et al.*, 2024, “Quasi-equal strength and toughness matching rail steel joint obtained via friction welding below Ac1 temperature”, **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 29, pp. 29-37.
- ZHANG, T., LIU, H., HAO, J. *et al.*, 2021, “Evaluation of Microhardness, Tribological Properties, and Corrosion Resistance of CrFeNiNbTi High-Entropy Alloy Coating Deposited by Laser Cladding”, **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 30, pp. 9245-9255.
- ZHAO, X., ANDO, Y., QIN, L.-C. *et al.*, 2002, “Multiple splitting of G-band modes from individual multiwalled carbon nanotubes”, **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 14, pp. 2550-2552.
- ZHOU, L.-C., XIA, M.-Y., MIN, X.-G. *et al.*, 2019, “Microstructure and mechanical properties of low carbon steel wires with serial and reverse-direction cold drawing”, **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 26, pp. 1249-1256.

ANEXO I - Ensaio de perda ao fogo

Tabela I.1 - Dados mássicos do ensaio de perda ao fogo, a 1000 °C por 1 hora.

Amostra	Cadinho vazio (g)	Cadinho + amostra inicial (g)	Cadinho + amostra calcinada (g)	Perda ou ganho de massa (g)
Nanotubos	10,6270	11,1257	10,6376	-0,4881
Fluorita	10,6008	11,1009	11,0918	-0,0091
Ti5	11,4323	11,9321	12,2479	0,3158
Ti5A	11,7304	12,2299	12,5446	0,3147

Fonte: Autoria própria.

ANEXO II - Padrões de difração de raios-x dos pós de partida e dos fluxos

Tabela II.1 - Resultados da análise de DRX das amostras Ti5, Ti5A, Fluorita, fluxo TF-U, Nanotubos e fluxo NTF-U. Valores arredondados para duas casas decimais.

Amostra	Posição 2 θ (°)	Distância Interplanar (Å)	h k l	FWHM (°)	Intensidade Relativa (%)	Tamanho médio do cristalito (nm)	Ref.
Ti5	41,31	2,54	1 0 0	0,11	17,87	89,69	#
	45,04	2,34	0 0 2	0,47	100,00	21,26	#
	47,25	2,23	1 0 1	0,70	75,99	14,39	#
	62,86	1,72	1 0 2	0,13	19,05	83,23	#
	84,82	1,33	1 0 3	0,90	34,07	13,89	#
Ti5A	41,42	2,53	1 0 0	0,40	27,04	24,67	#
	45,06	2,33	0 0 2	0,36	94,95	27,76	#
	47,25	2,23	1 0 1	0,67	100,00	15,04	#
	62,68	1,72	1 0 2	0,90	34,19	12,01	#
	84,68	1,33	1 0 3	1,00	38,22	12,49	#
Fluorita	33,02	3,15	1 1 1	0,08	100,00	120,36	*
	55,26	1,93	2 2 0	0,09	60,67	115,78	*
	65,86	1,65	3 1 1	0,11	16,24	99,99	*
	81,90	1,36	4 0 0	0,14	10,09	87,31	*
	91,12	1,25	3 3 1	0,12	12,57	109,88	*
	106,71	1,11	4 2 2	0,17	16,50	90,99	*
	116,62	1,05	5 1 1	0,15	7,81	117,16	*
	135,71	0,97	4 4 0	0,25	6,34	97,96	*
TF-U	41,32	2,54	1 0 0	0,90	5,23	10,96	#
	45,00	2,34	0 0 2	0,37	53,21	27,01	#
	47,24	2,23	1 0 1	0,58	38,97	17,37	#
	55,10	1,93	2 2 0	0,08	100,00	135,23	*
	62,70	1,72	1 0 2	0,30	9,84	36,03	#
	84,80	1,33	1 0 3	1,00	9,85	12,50	#
	92,44	1,24	1 1 2	1,00	6,01	13,34	#
	135,59	0,97	4 4 0	0,23	66,10	106,21	*
Nanotubos	30,02	3,45	0 0 2	2,50	100,00	3,82	†
	50,16	2,11	1 0 0	2,20	10,04	4,63	†
	98,86	1,18	2 1 1	0,50	12,17	28,39	◆
	123,26	1,02	2 2 0	0,70	10,50	27,76	◆
NTF-U	30,00	3,46	0 0 2	2,20	4,88	4,34	†
	32,88	3,16	1 1 1	0,13	24,72	74,04	*
	41,34	2,53	1 0 0	0,60	10,25	16,45	#
	45,00	2,34	0 0 2	0,38	100,00	26,30	#
	47,25	2,23	1 0 1	0,63	53,12	15,99	#
	55,12	1,93	2 2 0	0,16	47,54	65,08	*
	62,71	1,72	1 0 2	0,60	9,56	18,02	#
	65,66	1,65	3 1 1	0,50	5,19	21,97	*
84,77	1,33	1 0 3	0,93	14,82	13,44	#	

Fonte: Padrões de referência de †HASSEL e MARK (1924), #LEJAEGHERE *et al.*, (2014), ◆SWANSON *et al.*, (1955), *SWANSON e TATGE (1953).

ANEXO III - Espectro de energia dispersiva do fluxo TF-U

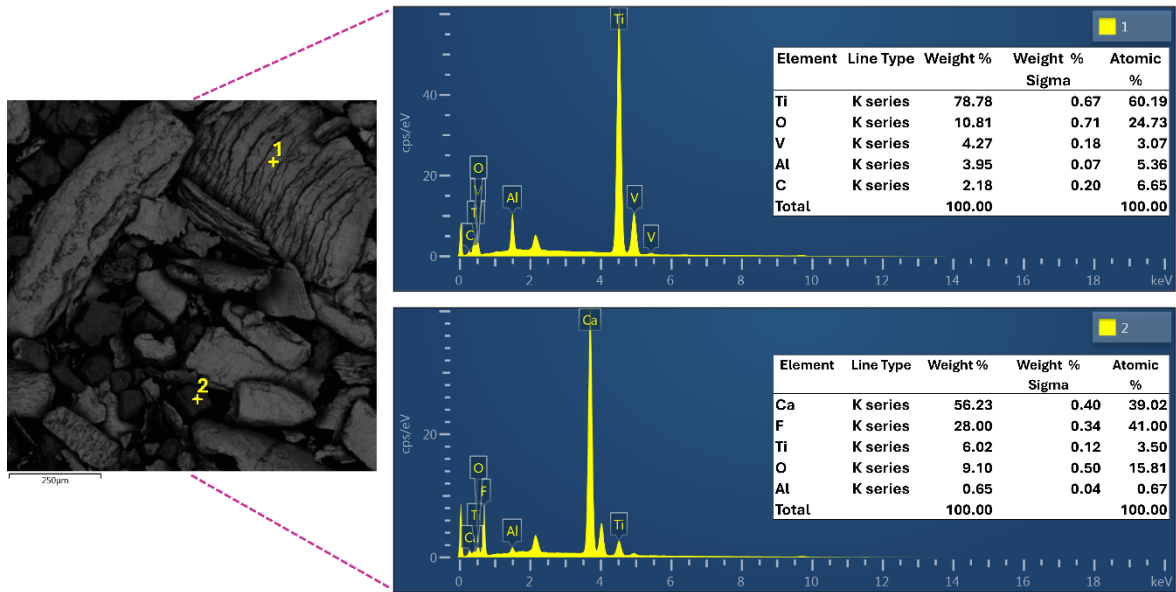


Figura III.1 - Análise química do fluxo TF-U, via EDS. Micrografia MEV-BSE com ampliação 277×.
Fonte: Autoria própria.

ANEXO IV - Espectro de energia dispersiva do fluxo NTF-U

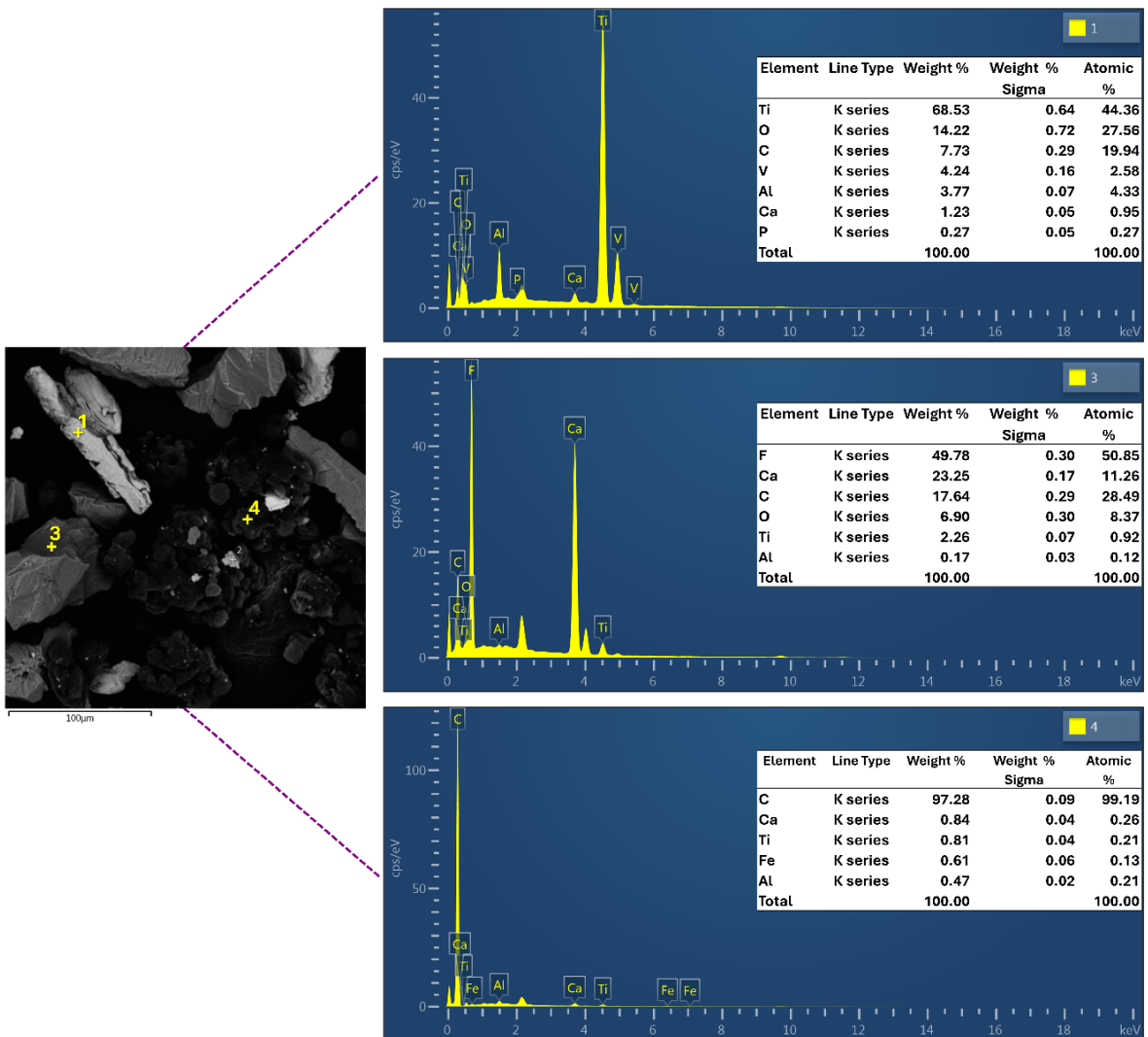


Figura IV.1 - Análise química do fluxo NTF-U, via EDS. Micrografia MEV-BSE com ampliação 1.110×.
Fonte: Autoria própria.

ANEXO V - Espectros de energia dispersiva da amostra NTF-U/MS

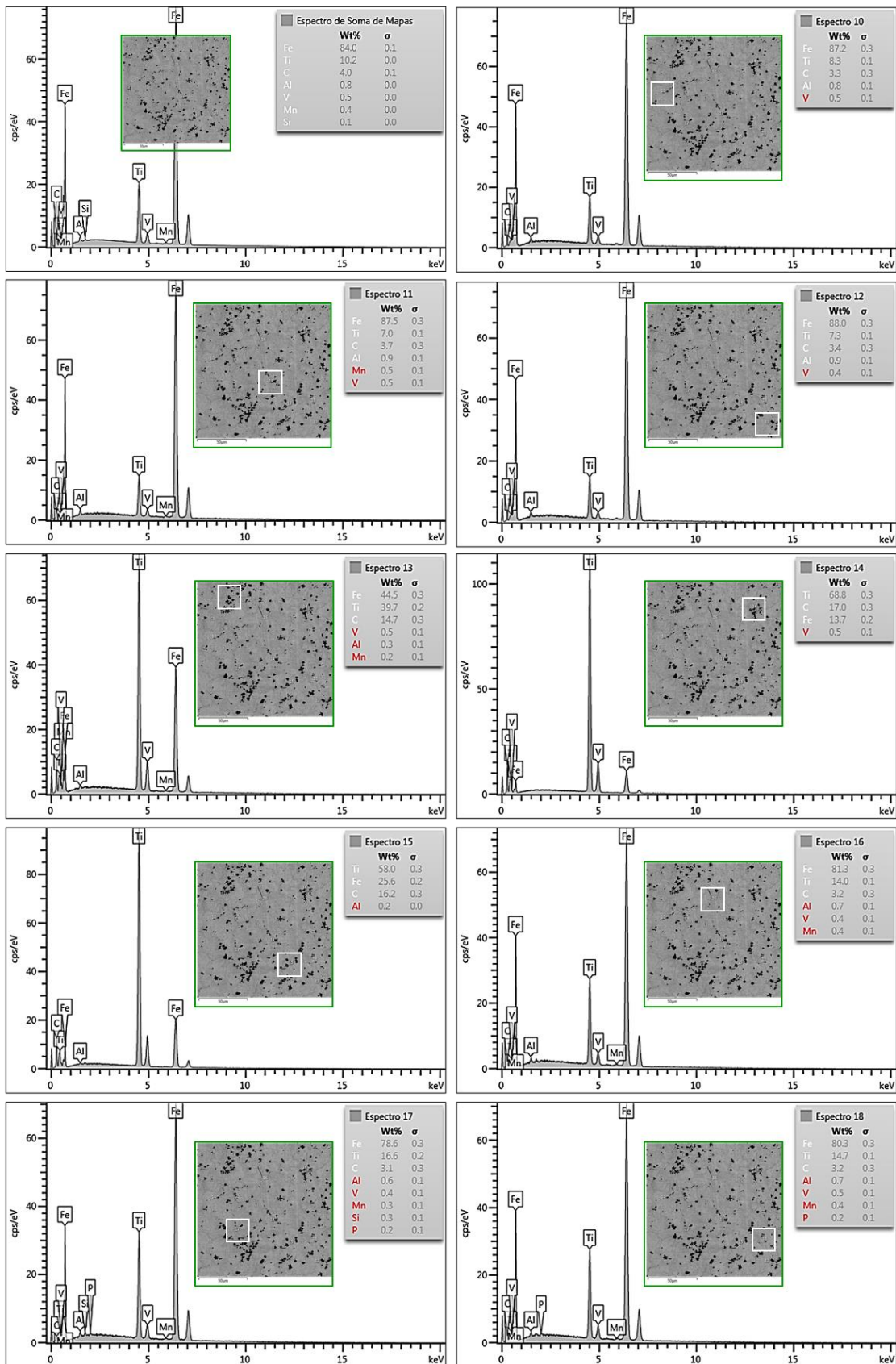


Figura V.1 - Análise química da amostra NTF-U/MS, via EDS pontual.

Fonte: Autoria própria.

ANEXO VI - Padrões de difração de raios-x da bainha metálica, do metal base e dos metais de solda TF-U/MS e NTF-U/MS

Tabela VI.1 - Resultados da análise de DRX da bainha metálica G2R e do MB ASTM A131 D. Valores arredondados para duas casas decimais.

Amostra	Posição 2 θ (°)	Distância Interplanar (Å)	h k l	FWHM (°)	Intensidade Relativa (%)	Tamanho médio do cristalito (nm)	Ref.
G2R	52,03	2,04	1 1 0	0,23	100,00	44,66	◆
	76,90	1,44	2 0 0	0,36	15,68	32,74	◆
	99,48	1,17	2 1 1	0,20	28,26	71,43	◆
	123,78	1,01	2 2 0	0,36	8,76	54,43	◆
MB	52,32	2,03	1 1 0	0,20	100,00	50,92	◆
	77,11	1,44	2 0 0	0,37	5,30	31,91	◆
	99,60	1,17	2 1 1	0,35	11,32	40,87	◆
	123,79	1,01	2 2 0	0,47	5,16	41,70	◆
TF-U/MS	38,33	2,72	-	0,32	0,72	30,54	-
	49,65	2,13	-	1,70	0,54	5,98	-
	51,73	2,05	-	0,15	19,20	68,40	-
	51,99	2,04	0 1 1	0,16	100,00	64,19	◇
	76,63	1,44	0 2 0	0,35	7,52	33,62	◇
	98,80	1,18	1 2 1	0,38	10,94	37,33	◇
	122,52	1,02	0 2 2	0,36	9,49	53,33	◇
NTF-U/MS	38,43	2,72	-	0,44	10,72	22,22	-
	41,98	2,50	1 1 1	0,60	1,88	16,48	■
	43,84	2,40	1 1 0	0,31	7,43	32,10	●
	51,93	2,04	0 1 1	0,40	100,00	26,00	◇
	52,97	2,01	2 0 1	0,41	9,87	25,16	●
	55,43	1,92	-	0,41	5,07	25,44	-
	58,40	1,83	-	0,60	0,74	17,63	-
	71,60	1,53	2 2 0	1,10	1,76	10,35	■
	76,40	1,45	0 2 0	0,91	5,76	12,91	◇
	86,75	1,30	3 1 1	0,80	1,85	15,88	■
	96,65	1,20	2 2 0	0,70	3,53	19,84	●
	98,66	1,18	1 2 1	0,64	16,38	22,13	◇
122,18	1,02	0 2 2	1,60	4,75	11,94	◇	

Fonte: Padrão de referência baseado em ◇BASINSKI et al. (1955), ●BRÜCKNER et al., (1967), ◆SWANSON et al., (1955), ■WYCKOFF (1963).

ANEXO VII - Durezas Vickers na seção transversal de amostras soldadas a arco elétrico

Tabela VII.1 - Comparação entre durezas na seção transversal de materiais convencionais e nanoestruturados.
*Metal base feito de aço.

Referência	Processo	Metal base*	Metal de adição	Dureza (carga/tempo)
†	P-GTAW	304L	304L	~ 182 (HV0,3/15)
†	P-GTAW	304L	304L/NTC	~ 240 (HV0,3/15)
‡	SMAW	Baixo carbono	AWS E6010	205 ± 10 (HV0,1/15)
‡	SMAW	Baixo carbono	AWS E6010/Grafeno	234 ± 25 (HV0,1/15)
Este trabalho	GTAW	A131 D	G2R/Ti6Al4V/CaF ₂	163,99 ± 1,41 (HV 0,3/15)
Este trabalho	GTAW	A131 D	G2R/Ti6Al4V/NTC/CaF ₂	372,15 ± 6,92 (HV 0,3/15)

Fonte: Adaptado de †BORGES *et al.* (2020) e ‡JAFARLOU *et al.* (2018).

ANEXO VIII - Durezas Vickers na seção superior de amostras soldadas a arco elétrico

Tabela VIII.1 - Comparação entre durezas na seção superior de materiais convencionais e nanoestruturados.
*Metal base feito de aço.

Referência	Processo	Metal base*	Metal de adição	Dureza (carga/tempo)
†	P-GTAW	304L	304L	~ 169 (HV0,3/15)
†	P-GTAW	304L	304L/NTC	~ 236 (HV0,3/15)
†	P-GTAW	-	AWS 316 L	~ 165 (HV0,3/15)
‡	P-GTAW	C-Mn	316L/Ni/NTC	~ 241 (HV0,3/15)
Este trabalho	GTAW	A131 D	G2R/Ti6Al4V/NTC/CaF ₂	309,33 ± 18,12 (HV0,3/15)

Fonte: Adaptado de †LOAYZA *et al.* (2019) e ‡REIS *et al.* (2021).

ANEXO IX - Deconvoluções Lorentzianas dos espectros Raman das amostras baseadas em nanotubos de carbono analisadas com laser de 514 nm

Tabela IX.1 - Sub-bandas características de nanotubos de carbono de paredes múltiplas identificadas nas amostras de Nanotubos, Fluxo NTF-U e NTF-U/MS, a partir de deconvoluções Lorentzianas.

Nanotubos	D_{LA}	D	D_{LO}	D_M	G_{BWF}	G_{outer}	G_{inner}	D'	D+D''	G'_{inner}	G'_{outer}	D+G
Posição (cm ⁻¹)	1196	1347	1433	1495	1560	1576	1589	1612	2453	2666	2697	2918
Intensidade (u.a.)	12,4	189,9	12,5	13,6	65,4	112,2	61,2	75,0	8,0	25,2	68,0	14,6
FWHM (cm ⁻¹)	186,3	58,1	77,7	73,4	42,3	28,8	27,8	34,5	130,8	79,6	82,1	84,0
Área Integral	3477	17137	1497	1551	4313	5040	2662	4043	1583	3068	8527	1856
Fluxo NTF-U	D_{LA}	D	D_{LO}	D_M	G_{BWF}	G_{outer}	G_{inner}	D'	D+D''	G'_{inner}	G'_{outer}	D+G
Posição (cm ⁻¹)	1172	1350	1428	1508	1566	1579	1590	1617	2438	2677	2705	2928
Intensidade (u.a.)	8,7	115,8	4,2	10,5	61,7	38,2	67,9	39,1	10,6	24,0	46,3	16,3
FWHM (cm ⁻¹)	175,0	56,1	43,5	145,3	37,7	14,4	38,4	31,7	269,2	75,2	83,6	190,4
Área Integral	2298	10086	288	2322	3622	862	4059	1935	4188	2763	5921	4439
NTF-U/MS	D_{LA}	D	D_{LO}	D_M	G_{BWF}	G_{outer}	G_{inner}	D'	D+D''	G'_{inner}	G'_{outer}	D+G
Posição (cm ⁻¹)	1205	1341	1394	1450	1521	1569	1599	1625	2455	2658	2718	2898
Intensidade (u.a.)	20,15	55,65	27,52	25,27	24,79	33,12	52,37	41,79	9,78	6,15	4,75	10,82
FWHM (cm ⁻¹)	98,9	108,9	79,7	78,7	63,1	45,7	34,9	36,7	189,2	42,6	14,1	127,1
Área Integral	3066	9309	3391	3075	2427	2356	2855	2393	2766	406	105	2037

Fonte: Autoria própria.

ANEXO X - Deconvoluções Lorentzianas dos espectros Raman da trilha de desgaste
 analisada com laser de 633 nm

Tabela X.1 - Sub-bandas características de nanotubos de carbono de paredes múltiplas identificadas nos Nanotubos (como recebidos) e nas regiões 2 e 3 (desgastadas), a partir de deconvoluções Lorentzianas.

Nanotubos	D''	D_{LA}	D	D_{LO}	D_M	G_{BWF}	G_{outer}	G_{inner}	D'
Posição (cm ⁻¹)	-	-	1321	1340	1486	1558	1569	1581	1603
Intensidade (u.a.)	-	-	103,7	4,7	4,1	21,4	27,7	24,8	40,7
FWHM (cm ⁻¹)	-	-	48,5	16,9	126,9	32,7	18,9	23,0	29,1
Área Integral	-	-	7656	124	749	1065	808	874	1809
Região 2	D''	D_{LA}	D	D_{LO}	D_M	G_{BWF}	G_{outer}	G_{inner}	D'
Posição (cm ⁻¹)	1159	1216	1301	1339	1463	1522	1566	1595	1615
Intensidade (u.a.)	6,9	17,2	39,8	35,2	9,5	11,2	12,3	13,4	8,2
FWHM (cm ⁻¹)	36,6	94,1	51,9	72,7	72,7	62,0	38,4	25,6	21,7
Área Integral	386	2388	3138	3830	1027	1034	716	524	274
Região 3	D''	D_{LA}	D	D_{LO}	D_M	G_{BWF}	G_{outer}	G_{inner}	D'
Posição (cm ⁻¹)	1153	1206	1302	1375	1462	1512	1556	1577	1613
Intensidade (u.a.)	3,7	10,9	60,8	10,8	5,8	5,2	4,4	4,1	5,2
FWHM (cm ⁻¹)	40,5	113,3	110,6	83,9	51,5	59,0	6,9	28,2	49,4
Área Integral	229	1793	9816	1351	454	462	48	175	385

Fonte: Autoria própria.



Effect of TiC-CNT precipitates on the microstructure and hardness of coatings welded by the GTAW process

Paula Fabíola Pantoja Pinheiro^{a,*}, Cristhian Ricardo Loayza Loayza^a,
José Gedael Fagundes Júnior^b, Simone Patrícia Aranha da Paz^a, Eduardo de Magalhães Braga^a,
Marcos Allan Leite dos Reis^a

^a PRODERNA, Federal University of Para, 66075-110 Belém, PA, Brazil

^b FEIS, Sao Paulo State University - Ilha Solteira Campus, 15385-000 Ilha Solteira, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Nanocomposite
Welding
Reinforcement
Microstructure
Hardness

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNT)-reinforced metal matrix nanocomposites balance toughness and ductility and, therefore, can reduce maintenance costs of industrial equipment. In this sense, flux-cored made of low carbon steel filled with CNT/Ti6Al4V/CaF₂ were used as filler metal to coat an A131 grade A steel sheet via GTAW process. SEM and Raman spectroscopy analyses evidence the partial phase transformation between Ti and CNT in TiC-CNT precipitates, which can act as barriers to dislocation movements in a ferritic matrix. Consequently, the hardnesses of the coatings were up to 33.9–77.4 % higher than the base metal. Therefore, incorporating TiC-CNT precipitate-based reinforcements via arc welding can improve the hardness of conventional steels.

1. Introduction

Arc welding coatings based on carbon nanotubes (CNT)-reinforced metal matrix nanocomposites are promising for balancing hardness and ductility and, thus, can reduce equipment maintenance costs, as well as contributing to advancing sustainability in the industry. Borges et al. [1] used a 304L stainless steel (SS) wire filled with 304L/CNT to coat a 304L joint via pulsed gas tungsten arc welding (P-GTAW) and reported a 30 % increase in the cross-sectional hardness of the weld metal (WM) compared to the base metal (BM). Reis et al. [2] electrodeposited Ni/CNT on a 316L SS wire and used it to coat a carbon-manganese steel sheet via P-GTAW, obtaining a top-sectional hardness in the WM 30 % higher than the BM. Loayza et al. [3] coated a 304L sheet via P-GTAW, using a 304L wire filled with 304L/CNT, and achieved a top-sectional hardness in the WM 48 % higher than the BM. In a later work [4], this nanostructured WM, compared to 304L WM, showed a 64 % reduction in the cavitation wear erosion rate, achieving competitive performance with the commercial alloy Stellite 21. In this sense, the present research evaluates the influence of titanium carbide (TiC)-CNT precipitates on the microstructure and hardness of coatings produced via GTAW, using as filler material a flux-cored wire made with low carbon steel sheath and CNT/Ti6Al4V/CaF₂-based flux.

2. Materials and methods

Multiwalled carbon nanotubes, titanium alloy Ti6Al4V and CaF₂ (fluorite) powders (purities > 90 %, mass ratio 1:40:4) were dispersed at (I) 30 rpm for 1 h (dry) or at (II) 40 kHz for 20 min (in isopropanol and H₂O₂ and, subsequently, dried at 140 °C for about 3 h). U-shaped strips of G2R low carbon steel were filled with the mixed powders (NTF-R or NTF-U), closed into a tubular shape and drawn to 2.4 mm. Flux-cored wires were used as filler in the cladding of an A131 grade A steel sheet by GTAW at 160 A (direct current electrode negative), protected with argon (12 L/min), in a single straight welding pass at 5 cm/min. As shown in Fig. 1, the WS resulting from routes (I) and (II) were labeled, respectively, as G2R@NTF-R/S and G2R@NTF-U/S.

BM and WM samples were prepared with SiC sandpaper, polished in alumina and colloidal silica and etched with Nital 3 %. Field emission gun – scanning electron microscopy (FEG-SEM) was performed on a Tescan Mira3 microscope at 15 kV, in secondary (SE) and backscattered (BSE) electron modes. SEM – energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis was conducted with an Oxford Instruments X-MaxN detector. X-ray diffraction (XDR) analyses were carried out on a Panalytical Empyrean diffractometer using Co-K α radiation. Rockwell A hardness tests on BM and WM were performed using an Importécnica 200HRS-150 digital durometer and 588 N load applied for 10 s, according to

* Corresponding author.

E-mail address: paula.pinheiro@abaetetuba.ufpa.br (P. Fabíola Pantoja Pinheiro).

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.137490>

Received 2 August 2024; Received in revised form 21 September 2024; Accepted 30 September 2024

Available online 1 October 2024

0167-577X/© 2024 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.