

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ

**REFORÇO SUPERFICIAL EM ALUMÍNIO FUNDIDO POR  
NANOTUBOS DE CARBONO VIA TRATAMENTO DE  
SOLUBILIZAÇÃO**

**Paulo Roberto de Oliveira Brito**

2021



# **REFORÇO SUPERFICIAL EM ALUMÍNIO FUNDIDO POR NANOTUBOS DE CARBONO VIA TRATAMENTO DE SOLUBILIZAÇÃO**

**PAULO ROBERTO DE OLIVEIRA BRITO**

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 à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis

Belém

Outubro/2021



## “REFORÇO SUPERFICIAL EM ALUMÍNIO FUNDIDO POR NANOTUBOS DE CARBONO VIA TRATAMENTO DE SOLUBILIZAÇÃO”

Paulo Roberto de Oliveira Brito

TESE DE DOUTORADO APRESENTADA 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 TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:

Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis  
(Orientador – PRODERNA/UFPA)

Profa. Dra. Verônica Scarpini Cândido  
(Membro Interno – PRODERNA/UFPA)

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava  
(Membro Externo à Instituição – PPGCEM/UTFPR-LD)

Prof. Dr. Laércio Gouvêia Gomes  
(Membro Externo - PPGMAT/IFPA)

Prof. Dr. Alisson Clay Rios da Silva  
(Membro Externo - PPGCEM/UFPA)

BELÉM, PA - BRASIL

OUTUBRO DE 2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará

Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

O48r Oliveira Brito, Paulo Roberto de.  
Reforço superficial em alumínio fundido por  
nanotubos de carbono via tratamento de solubilização /  
Paulo Roberto de Oliveira Brito. — 2021.  
55 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará,  
Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Recursos Naturais na Amazônia, Belém,  
2021.

1. Metalurgia. 2. MEV/EDS. 3. Difração de  
Raios X. 4. Espectroscopia Raman. 5. Microdureza  
HV. I. Título.

CDD 620.186

---

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

## REFORÇO SUPERFICIAL EM ALUMÍNIO FUNDIDO POR NANOTUBOS DE CARBONO VIA TRATAMENTO DE SOLUBILIZAÇÃO

Paulo Roberto de Oliveira Brito

Outubro/2021

Orientador: Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

Os nanotubos de carbono (NTCs) merecem destaque, pois reforçam a matriz metálica, devido às propriedades mecânicas, como o módulo Young de ~ 1,0 TPa. Para melhorar a superfície do alumínio comercialmente puro, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) foram incorporados à superfície do alumínio com tratamento térmico por solubilização sólida, a fim de melhorar as propriedades superficiais do alumínio. As amostras de alumínio foram submetidas ao atacadas quimicamente com o reagente Keller, por um tempo de 30, 60 e 120 segundos, e logo após foi realizada a avaliação da rugosidade, e em seguida foram colocadas em um recipiente contendo NTCs, sendo submetidas a uma temperatura de 640°C por uma hora. Posteriormente foi avaliada a morfologia no microscópio eletrônico de varredura, onde foi observado um agregado de NTCs, foi realizado o DRX para avaliar a adição dos NTC na matriz, e o Espectro Raman que avaliou a transferência de carga para a matriz. Para avaliar o resultado da incorporação dos NTCs na matriz foi realizada a microdureza. Os resultados obtidos mostram que a incorporação de NTCs na matriz de alumínio aumentou a dureza em aproximadamente 20% da superfície, em comparação com a amostra de controle. O processo de incorporação de NTCs na matriz de alumínio por solubilização é uma alternativa promissora, simples e econômica para melhorar a durabilidade da superfície do alumínio.

**Palavras-Chave:** Nanotubos de Carbono. Nanomateriais. Nanocompósitos. Propriedades Mecânica.

Abstract Thesis presented to PRODERNA/ITEC/UFGA as a partial fulfillment of the requirements for the title of Doctor of Natural Resources Engineering (Dr. Eng.)

## **SUPERFICIAL REINFORCEMENT IN ALUMINUM CAST BY CARBON NANOTUBES THROUGH SOLUBILIZATION TREATMENT**

**Paulo Roberto de Oliveira Brito**

**October / 2021**

Advisors: Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis

Research Area: Use and Transformation of Natural Resources

Carbon nanotubes (CNTs) are noteworthy, as they reinforce the metallic matrix, due to mechanical properties, such as the  $\sim 1.0$  TPa Young module. To improve the maintenance of the commercially pure aluminum surface, multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were incorporated into the aluminum surface with heat treatment by solid solubilization, in order to improve the surface properties of aluminum. The aluminum samples were subjected to chemically attacked with the Keller reagent, for a period of 30, 60 and 120 seconds, and soon after the roughness assessment was carried out, and then they were placed in a container containing NTCs, being subjected to a  $640^{\circ}\text{C}$  for one hour. Afterwards, the morphology was evaluated in the scanning electron microscope, where an aggregate of NTCs was observed, the DRX was performed to evaluate the addition of the NTCs in the matrix, and the Raman Spectrum that evaluated the charge transfer to the matrix. Microhardness was performed to evaluate the result of the incorporation of the NTCs in the matrix. The results obtained show that the incorporation of CNTs in the aluminum matrix increases the hardness in approximately 20% of the surface, in comparison with the control sample. The process of incorporating CNTs into the aluminum matrix by solubilization is a promising, simple and inexpensive alternative to improve the durability of the aluminum surface.

**Keywords:** Carbon nanotubes. Nanomaterials. Nanocomposites. Mechanical properties.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>13</b>
<b>INTRODUTÓRIO</b> .....	<b>13</b>
<b>1.1 – Introdução</b> .....	<b>13</b>
<b>1.2 – Motivação</b> .....	<b>13</b>
<b>1.3 – Contribuição da Tese</b> .....	<b>14</b>
<b>1.4– Objetivos</b> .....	<b>14</b>
<b>1.4.1 – Objetivo geral</b> .....	<b>14</b>
<b>1.4.2 – Objetivo específico</b> .....	<b>14</b>
<b>1.5 – Organização do trabalho</b> .....	<b>14</b>
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>16</b>
<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>16</b>
<b>2.1 – Alumínio</b> .....	<b>16</b>
<b>2.1.1 - Alumínio e suas propriedades</b> .....	<b>16</b>
<b>2.1.2 - Tratamento superficial do alumínio</b> .....	<b>17</b>
<b>2.2 – Nanotubo de carbono</b> .....	<b>18</b>
<b>2.2.1 – Propriedades elétricas e térmicas dos nanotubos de carbono</b> .....	<b>20</b>
<b>2.2.2 - Propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono</b> .....	<b>21</b>
<b>2.2.3 - Caracterização de nanotubo de carbono</b> .....	<b>22</b>
<b>2.3 - Compósitos de matriz metálica</b> .....	<b>23</b>
<b>2.3.1 – Metalurgia do pó</b> .....	<b>24</b>
<b>2.3.2 – Fundição</b> .....	<b>25</b>
<b>2.3.3 – Solidificação</b> .....	<b>25</b>
<b>2.3.4 – Solubilização</b> .....	<b>26</b>
<b>2.4 - Compósitos de matriz metálica de alumínio com NTC</b> .....	<b>26</b>
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>29</b>
<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>29</b>
<b>3.1 – Considerações iniciais</b> .....	<b>29</b>
<b>3.2 – Alumínio</b> .....	<b>29</b>
<b>3.3 - Nanotubo de carbono</b> .....	<b>30</b>
<b>3.4 – Obtenção das amostras</b> .....	<b>30</b>
<b>3.5 - Procedimento metalográfico</b> .....	<b>32</b>

<b>3.6 – Espectrometria de Massa .....</b>	<b>33</b>
<b>3.7 – Ensaio de rugosidade .....</b>	<b>33</b>
<b>3.8 – Avaliação dos grãos .....</b>	<b>34</b>
<b>3.9 – Tratamento térmico de solubilização e caracterização .....</b>	<b>34</b>
<b>3.10 – Microscopia Eletrônica de Varredura .....</b>	<b>35</b>
<b>3.11 – Difração de raios-X .....</b>	<b>35</b>
<b>3.12 – Espectroscopia Raman .....</b>	<b>36</b>
<b>3.13 – Ensaio de microdureza .....</b>	<b>36</b>
<b>CAPÍTULO 4 .....</b>	<b>38</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>38</b>
<b>4.1 - Espectrometria de Massa .....</b>	<b>38</b>
<b>4.2 – Avaliação da Rugosidade .....</b>	<b>39</b>
<b>4.3 - Avaliações do tamanho dos grãos .....</b>	<b>39</b>
<b>4.4 – Solubilização .....</b>	<b>40</b>
<b>4.5 - Difração de raios-X .....</b>	<b>41</b>
<b>4.6 - Espectroscopia Raman .....</b>	<b>43</b>
<b>4.7 - Microdureza HV .....</b>	<b>49</b>
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>	<b>51</b>
<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>51</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>52</b>
<b>APÊNDICE .....</b>	<b>58</b>



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> - Orbitais hibridizados $sp^3$ , $sp^2$ e $sp^1$ .....	18
<b>Figura 2.2</b> - Representação das formas alotrópicas mais comuns do carbono .....	19
<b>Figura 2.3</b> – Representação de Nanotubos de parede simples e de paredes múltiplas .....	19
<b>Figura 2.4</b> – A folha de grafeno e as formas com que a folha pode ser enrolada através dos diferentes pontos no retículo, resultando em NTCs com diferentes quiralidades .....	20
<b>Figura 2.5</b> – Espectro Raman típico de uma amostra de nanotubos de carbono .....	22
<b>Figura 2.6</b> – DRX típico de uma amostra com nanotubos de carbono de múltiplas Paredes .....	23
<b>Figura 2.7</b> – Interface do Nonocompósito de Al e NTC .....	27
<b>Figura 3.1</b> – Procedimento experimental da preparação das amostras .....	29
<b>Figura 3.2</b> – Peças de Alumínio comercialmente puro .....	29
<b>Figura 3.3</b> – Nanotubo de Carbono de paredes múltiplas .....	30
<b>Figura 3.4</b> – Forno Mufla onde foi realizada a fundição .....	30
<b>Figura 3.5</b> – Cadinho de carbetto de sílica utilizado na fundição .....	30
<b>Figura 3.6</b> – Início do vazamento do metal líquida no molde .....	31
<b>Figura 3.7</b> – Vazamento do alumínio líquido no molde .....	31
<b>Figura 3.8</b> - Serra de fita (a); Amostras de alumínio (b); Diâmetro das amostras (c) .....	32
<b>Figura 3.9</b> – Embutimento (a) e amostras embutidos com resina (b) .....	32
<b>Figura 3.10</b> – Politriz FORTEL .....	32
<b>Figura 3.11</b> – Espectrômetro de emissão atômico OXFORD.....	33
<b>Figura 3.12</b> – Rugosímetro MITUTOYO SJ 210 .....	33
<b>Figura 3.13</b> – Microscópio óptico .....	34
<b>Figura 3.14</b> – Forno FORTLAB onde foi realizada a solubilização .....	34
<b>Figura 3.15</b> – Cadinho com NTCs usado na solubilização .....	35
<b>Figura 3.16</b> – Difratorômetro Panalytical onde foi realizado o DRX das amostras .....	36
<b>Figura 3.17</b> – Microdurômetro .....	36
<b>Figura 3.18</b> – Endentações .....	37
<b>Figura 4.1</b> – Material para análise da composição química .....	38
<b>Figura 4.2</b> – Macroestrutura das amostras (a, b, c) antes do tratamento de solubilização térmica e (d, e, f) depois da solubilização .....	39

<b>Figura 4.3</b> - Tamanho do grão após solubilização, com aumento de aproximadamente 10% na borda e 5% no centro das amostras S1(a), S2(b) e S3(c) .....	40
<b>Figura 4.4</b> – As setas indicam os NTCs na região central das amostras S1, S2 e S3, de acordo com as imagens MEV (a), (b) e (c), respectivamente.....	41
<b>Figura 4.5</b> – Padrão de difração de raios-X de (a) amostra sem NTCs e (b) com NTCs por tratamento de solubilização térmica .....	42
<b>Figura 4.6</b> (a) - (c) bandas D, G e D 'de dispersão e deconvolução Raman de primeira ordem em 514,5 nm; (d) - (f) bandas G ', (D + G) de dispersão e deconvolução Raman de segunda ordem a 514,5 nm .....	45
<b>Figura 4.7</b> – Mostra o comportamento correspondente para a posição da banda G (a), FWHM (b) e razão $I_{Dr} / I_{Gx}$ e $I_{G (externa)} / I_{G (interna)}$ (c) como uma função do ataque químico .....	46
<b>Figure 4.8</b> – O resumo dos dados para a banda G de picos ajustados. Mostra o comportamento correspondente para a razão FWHM e $I_{G' (externa)} / I_{G' (interna)}$ como uma função do ataque químico.....	48
<b>Figura 4.9</b> – Microdureza HV nas amostras de alumínio antes e após o tratamento térmico da solubilização sólida com a adição de NTCs.....	49

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Propriedades do alumínio puro .....	17
<b>Tabela 4.1a</b> – Valor percentual das impurezas no centro da amostra de controle .....	39
<b>Tabela 4.1b</b> – Valor percentual das impurezas na borda da amostra de controle .....	39
<b>Tabela 4.2</b> – Valores obtidos da rugosidade total nas amostras .....	40
<b>Tabela 4.3</b> – Percentual de NTCs incorporado na matriz após a solubilização .....	42
<b>Tabela 4.4</b> – Relação da FWHM após e antes da solubilização .....	44
<b>Tabela 4.5</b> – Os picos de Raman obtidos da deconvolução Lorentziana das bandas D, G e G ' .....	45
<b>Tabela 4.6</b> – A incorporação de NTC e o aumento percentual uniforme .....	51
<b>Tabela 4.7</b> – Aumento percentual da microdureza HV entre o compósito Al/NTC e a amostra de controle .....	51

## NOMENCLATURA

AA	Aluminum Association (Associação de Alumínio)
ABAL	Associação Brasileira do Alumínio
Al	Alumínio
ASTM	American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana de Testes e Materiais)
Cu	Cobre
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FWHM	Largura a meia altura
GPa	Gigapascal
HV	Vickers Hardness (Dureza Vickers)
IACS	International Annealed Copper Standard (Padrão Internacional de Cobre Recozido)
IFPA	Instituto Federal do Pará
ISO	International Organization for Standardization (Organização Internacional de Normalização ou Organização Internacional para Padronização)
kPa	Quilopascal
Labfund	Laboratório de Fundição
LCAM	Laboratório de Caracterização de Materiais Metálicos
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
Mg	Magnésio
MWCNT	Multi-Walled Carbon Nanotubes (Nanotubos de carbono de paredes múltiplas)
NTC	Nanotubo de Carbono
NTCPM	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas
NTCPS	Nanotubos de Carbono de Parede Simples
PRODERNA	Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia
Ra	Rugosidade média
Rq	Desvio médio quadrático
Rz	Rugosidade Média

RBM	Radial Breathing Modes (Modo Vibracional de Respiração Radial)
TPa	Terapascal
TT	Tratados Termicamente
UFPA	Universidade Federal do Pará
Zn	Zinco

# CAPÍTULO 1

## INTRODUTÓRIO

### 1.1 – Introdução

Muitas pesquisas em nanomateriais foram desenvolvidas [1,2], com o objetivo de obter nanocompósitos de matriz metálica, com diferentes tipos de reforços. Entre esses nanocompósitos, está o de matriz de alumínio reforçado com Nano Tubos de Carbono, que vem gerando muito interesse nos últimos anos [3,4]. O reforço do NTC é devido as suas excelentes propriedades mecânicas, como o módulo de Young que é cerca de 1,0 TPa, maior do que as fibras de carbono comercialmente disponíveis ( $Y \sim 800$  GPa) [5]. Em relação às propriedades físico-químicas, dentre as quais a alta condutividade térmica, atingindo valores de 2.800 a 6.000  $W.K^{-1}.m^{-1}$ , a sua densidade que é 1/6 em relação ao aço e o seu comportamento metálico ou semicondutor, tornando o NTC, um material com alto potencial de aplicação em diversas áreas [6,7].

### 1.2 – Motivação

As propriedades do NTC podem ser aplicadas para melhorar as propriedades mecânicas, na superfície da matriz de alumínio, por meio de tratamento térmico. A matriz de alumínio reforçada por NTC é uma alternativa promissora para gerar novas aplicações do alumínio, na indústria automotiva, aeronáutica, elétrica entre outras [8,9]. Vários estudos têm focado a dispersão de NTC, na superfície da matriz de alumínio como reforçado [9-10].

No método de sinterização por plasma de centelha, apesar da fraca dispersão do NTC no compósito, a dureza aumentou em 40% com a adição de 1,0% em peso de NTC [12].

Nanocompósitos foram obtidos com sucesso, utilizando a rota clássica da metalurgia do pó, sendo observado o aumento de 200% na resistência à tração, atestando o efeito do NTC como reforço. Este nanocomposito mostra o aumento de 50% na dureza, quando comparado ao alumínio puro, produzido sob a mesma condição de processamento [11].

A fim de obter materiais com propriedades térmicas e elétricas melhoradas, foram incorporados NTC com sucesso na superfície do fio AA-6101, por tratamento térmico de solubilização. Isto criou cabos nanoestruturados com resistência elétrica

13,7% menor que os cabos convencionais, e a resistência à tração aumentou 34% em relação ao fio padrão AA-6101 sem NTC, para linha de transmissão de energia [13].

A produção desses compósitos em escala industrial, só é possível se forem produzidos de forma simples e econômica. Com essa expectativa, desenvolvemos uma rota técnica viável, para reforça matriz de alumínio com NTC.

#### **1.4 – Contribuição da Tese**

Este trabalho contribui com uma metodologia tecnológica, para adicionar nanotubos de carbono na superfície de alumínio, melhorando a dureza. Podendo substituir as ligas de alumínio em diversas aplicações industriais.

#### **1.4 – Objetivos:**

##### **1.4.1 – Objetivo geral**

O objetivo deste trabalho é melhorar a dureza superficial da matriz de alumínio com adição de NTC, através do tratamento térmico de solubilização sólida.

##### **1.4.2 – Objetivos específicos**

Este trabalho possui os seguintes objetivos específicos:

- Desenvolvimento de uma nova metodologia, para adicionar NTC na superfície da matriz de alumínio;
- Avaliar a morfologia do compósito Al/NTC por MEV;
- Analisar a incorporação dos NTC na matriz de alumínio por DRX;
- Avaliar a transferência de carga dos NTC com a matriz de alumínio por Raman;
- Avaliar o efeito do tratamento térmico na microdureza superficial.

#### **1.5 – Organização do trabalho**

No presente capítulo é comentada a importância do alumínio como material de engenharia e suas características interessantes que aliadas ao Nanotubo de Carbono podem originar propriedades diferenciadas gerando diversas aplicações.

O Capítulo 2 é uma revisão das principais contribuições que a literatura fornece a esse estudo. Abordam as características do Nanotubo de Carbono, e sua influência sobre as propriedades do compósito Al/NTC.

O Capítulo 3 trata dos materiais e da metodologia utilizada, os procedimentos experimentais desenvolvidos, e os detalhes de sua execução, para a obtenção dos resultados.

O Capítulo 4 apresenta todos os dados alcançados, resultados, e os métodos utilizados no Capítulo anterior, são apresentados e discutidos em forma de tabelas, gráficos, imagens e comparando-os aos resultados disponíveis na literatura.

No Capítulo 5, foram expostas as principais conclusões em relação aos dados obtidos na análise do compósito de Al/NTC, objetos estudados nessa tese.



## **CAPÍTULO 2**

### **REVISÃO DA LITERATURA**

#### **2.1 – Alumínio**

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre. Sua cronologia mostra que, mesmo nas civilizações mais antigas, o metal dava um tom de modernidade e sofisticação aos mais diferentes artefatos. Não obstante, durante seus primeiros usos nada se sabia sobre o metal, já que o alumínio só começou a ser produzido comercialmente há cerca de 150 anos [1].

O alumínio no estado puro é pouco resistente, com objetivo de aumentar sua resistência, são adicionados elementos para formação de ligas, como o cobre (Cu) que aumenta a resistência e dureza até 12% de Cu, o zinco (Zn) que confere ao alumínio excelente limite de resistência e ductilidade, a temperatura ambiente, o magnésio (Mg) que aumenta a resistência e a dureza.

#### **2.1.1 – Alumínio e suas propriedades**

Pelo sistema de classificação da Aluminum Association (AA), a série 1XXX identifica o alumínio comercialmente puro em diferentes graus de pureza, desde 99,00 % (denominado 1000) até 99,99% (denominado 1099). Nesse sistema, os dois últimos algarismos referem-se ao grau de pureza da liga, ou seja, até à casa centesimal acima de 99,00%. Assim sendo, o alumínio comercialmente puro com 99,50% de alumínio é conhecido como 1050, já o alumínio com 99,70% de pureza é denominado 1070 e assim por diante [1]. O alumínio comercialmente puro caracteriza-se pelas elevadas condutividades térmica e elétrica e pela baixa resistência mecânica.

É um material muito utilizado na indústria em geral, o alumínio tem uma combinação de propriedades, que tornam um material muito versátil. Na Tabela 2.1 estão as principais propriedades inerentes ao alumínio.

**Tabela 2.1** – Propriedades do alumínio puro. **Fonte:** ABAL (2015).

<b>PROPRIEDADES</b>	<b>CARACTERISTICAS</b>
<b>Ponto de fusão</b>	O alumínio possui ponto de fusão de 660 °C.
<b>Peso específico</b>	Seu peso específico é de cerca de 2,70 g/cm <sup>3</sup> .
<b>Resistência à corrosão</b>	O alumínio possui uma fina e invisível camada de óxido, a qual protege o metal de oxidações posteriores. Essa característica de autoproteção dá ao alumínio uma elevada resistência à corrosão.
<b>Propriedade antimagnética</b>	Por não ser magnético, o alumínio é frequentemente utilizado como proteção em equipamentos eletrônicos.
<b>Condutibilidade elétrica</b>	O alumínio puro possui condutividade elétrica de 62% da IACS (Internacional Annealed Copper Standard).
<b>Condutibilidade térmica</b>	O alumínio possui condutibilidade térmica 4,5 vezes maior que a do aço.
<b>Refletividade</b>	O alumínio tem uma refletividade acima de 80%, a qual permite ampla utilização em luminárias.
<b>Reciclagem</b>	A característica de ser infinitamente reciclável, sem perda de suas propriedades físico-químicas, é uma das principais vantagens do alumínio.
<b>Densidade</b>	O alumínio possui 2,7 g/cm <sup>3</sup> .
<b>Módulo de elasticidade</b>	O Módulo de Young é de 69 GPa

Na maioria das aplicações, duas ou mais destas características são utilizadas, por exemplo: baixo peso combinado com a resistência mecânica, a alta resistência à corrosão e a elevada condutibilidade térmica.

### **2.1.2 – Tratamento superficial do alumínio**

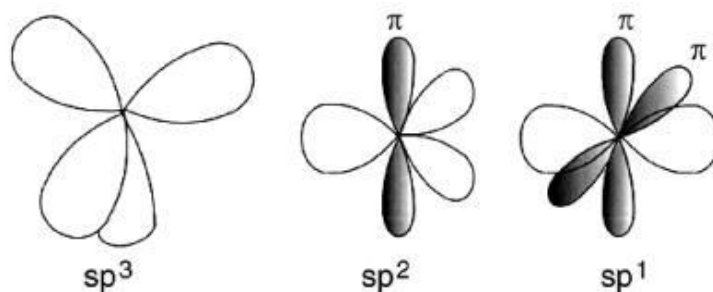
O alumínio em estado puro é pouco resistente, assim, o principal objetivo de adicionar elementos ao mesmo e aumentar a resistência mecânica, sem alterar as demais propriedades. Temos várias técnicas para aumentar a resistência superficial dos materiais, como a cementação, que promove o enriquecimento da superfície do material com carbono para melhorar sua resistência, também o envelhecimento que visa à

formação de precipitados que aumentam a resistência superficial do material. No tratamento superficial do alumínio para melhorar a sua resistência, a obtenção de compósito reforçado com NTC, como Simões e colaboradores, que obteve aumento na dureza superficial do alumínio de 50% em relação ao elemento de controle, produzido por uma rota clássica de metalurgia do pó [11]. Cabos de alumínio usados em linhas de transmissão elétrica tiveram sua resistência à tração aumentada em torno de 30%, após o tratamento térmico superficial de solubilização [13].

O NTC é muito utilizado para melhorar a resistência superficial do alumínio devido as suas propriedades mecânicas excepcionalmente boas, com significativo potencial para aplicações em materiais compósitos. Alguns dos parâmetros importantes que caracterizam as propriedades mecânicas dos NTCs incluem medidas de constante elástica, módulo de Young, entre outras.

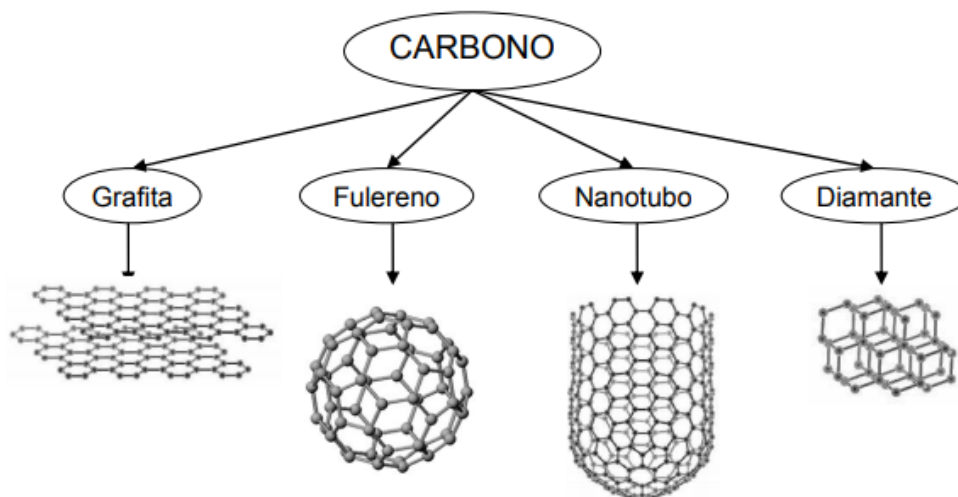
## 2.2 – Nanotubo de carbono

O carbono é um elemento impressionante, sobretudo em relação às suas ligações químicas. Essa grande diversidade de estruturas que o carbono pode formar, é devido às três hibridizações que ele pode se configurar:  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$ , como ilustrado na Figura 2.1.



**Figura 2.1** – Representações dos orbitais hibridizados  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$ . Fonte: ROBERTSON (1986).

Os nanotubos de carbono (NTCs) foram descobertos por Iijima [14] e podem ser representados como folhas de grafeno enroladas, isto é, camadas únicas de grafite. Essas formas de hibridização do carbono podem originar inúmeros compostos, além de diversas formas alotrópicas, como diamante, grafite, grafeno, fulerenos e nanotubos [16], conforme a representação na figura 2.2.

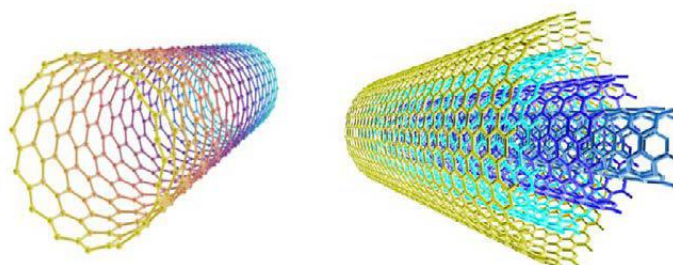


**Figura 2.2** - Representação das formas alotrópicas mais comuns do carbono. Fonte: MORAES (2013)

Os nanotubos de carbono são geralmente classificados em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) e nanotubos de carbono de parede simples (NTCPs), como mostrado na Figura 2.3[15].

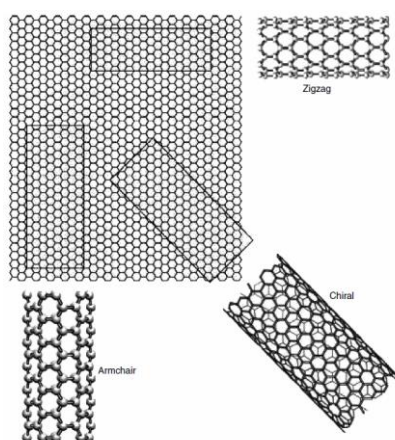
Os nanotubos de carbono podem ser de parede simples ou paredes múltiplas conforme a Figura 2.3, e são descritos usando três morfologias: poltrona, zig zag e quirais representados na figura 2.4. A embalagem dos hexágonos de carbono nas folhas de grafite define um vetor quiral e seu ângulo e índices determinam a morfologia dos nanotubos. As variações na morfologia de nanotubos podem levar a alterações nas suas propriedades, por exemplo, um nanotubo poltrona apresenta característica metálica; no entanto, os nanotubos zig zag e quirais são semicondutores.

O comportamento é determinado com base num modelo matemático desenvolvido usando os índices do vetor quiral [15].



**Figura 2.3** – Representação de Nanotubos de parede simples e de paredes múltiplas. Fonte: MORAES (2013).

As propriedades físicas dos NTCs podem mudar drasticamente, pois a estrutura eletrônica é muito sensível à direção de enrolamento, o chamado vetor quiral. Dependendo do vetor quiral, NTCPS pode ser metálico ou semicondutor. Isto proporciona uma rica gama de fenômenos físicos, porém até à data, nem o crescimento dirigido e nem a seleção controlada de NTCPSs com um vetor quiral bem definido foi realizada com sucesso. Correspondentemente, a pesquisa atual está focada na separação pós-síntese de NTCPSs com uma estreita faixa de quiralidades ou sobre os métodos de produzir informações que são específicas para NTCPSs com diferentes quiralidades [17].



**Figura 2.4** – A folha de grafeno e as formas com que a folha pode ser enrolada através dos diferentes pontos no retículo, resultando em NTCs com diferentes quiralidades.  
Fonte: GOGOTSI (2006).

### 2.2.1 – Propriedades elétricas e térmicas dos nanotubos de carbono

Dependendo de suas propriedades eletrônicas e térmicas, os NTCs podem ser sensíveis ao ambiente em que eles se encontram, havendo um grande interesse na sua funcionalização (inserção de radicais na estrutura dos nanotubos por ligações covalentes ou não covalentes, ou ainda interações tipo Van der Waals), aumentando as características de solubilidade. Os nanotubos são fortes, resistentes a uma temperatura relativamente elevada, são estáveis termicamente, e apresentam cerca de 1 nm de largura. Estas são todas as características positivas para aplicações eletrônicas em escala molecular [19]. As propriedades eletrônicas e térmicas exclusivas de nanotubos sugerem muitas aplicações e tecnologias, que vão desde elevadores espaciais até filtros de água e circuitos eletrônicos de alta densidade. Alguns dispositivos baseados nos nanotubos já entraram no mercado [19]. As características marcantes do NTC não se limitam as propriedades elétricas, mas estendem-se às propriedades mecânicas.

Os nanotubos têm propriedades eletrônicas que os tornam candidatos desejáveis para uma série de aplicações. A mais simples delas se baseia no uso do nanotubo como um interruptor eletromecânico. Por exemplo, dois nanotubos tocando um ao outro pode servir para fechar um circuito elétrico. O contato mecânico pode ser facilitado pela aplicação de força 'interna' ou 'externa'. O processo de comutação tem sido demonstrado em laboratório e as tentativas para comercializar estão em curso [19].

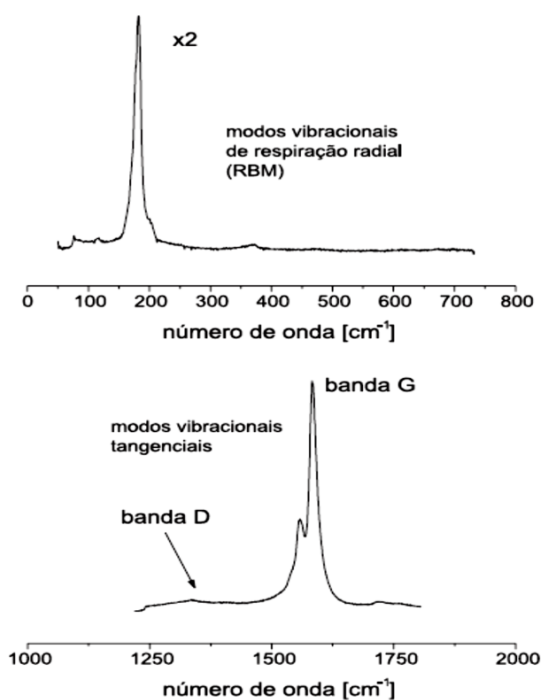
### **2.2.2 – Propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono**

As ligações químicas C-C em uma camada de grafeno provavelmente são as mais fortes conhecidas na natureza, portanto, é esperado que os NTCs tenham propriedades mecânicas excepcionalmente boas, com significativo potencial para aplicações em materiais compósitos. Alguns dos parâmetros importantes que caracterizam as propriedades mecânicas dos NTCs incluem medidas de constante elástica, módulo de Young, entre outras. A primeira tentativa de se determinar o módulo de Young de um NTC de paredes múltiplas foi realizada por Treacy e colaboradores [22] que mediram dentro de um microscópio eletrônico de transmissão a amplitude das vibrações térmicas de um único NTC. Os autores demonstraram que estas estruturas possuem um módulo de Young médio de 1 e 1,8 TPa, muito maior do que as fibras de carbono comerciais que possuem tal valor em torno de 800 GPa.

Zhu e colaboradores [23] aplicaram altas tensões (<50 GPa) à temperatura ambiente, usando ondas de choque, em NTCs de paredes múltiplas e notaram que estas estruturas não quebram, mas sofrem colapso. Através de demonstrações teóricas, Gao e colaboradores [24] mostraram que as propriedades mecânicas de NTCs de parede única são dependentes do diâmetro, e estimaram o módulo de Young teórico dos NTCs de aproximadamente 1 nm de diâmetro, na faixa de 0,6 - 0,7 TPa. Medidas realizadas em NTCs produzidos através de pirólise, que possuem maior quantidade de defeitos devido ao processo de fabricação, revelaram valores de módulo de Young mais baixos, uma vez que este parâmetro depende da cristalinidade e do número de defeitos na estrutura [25].

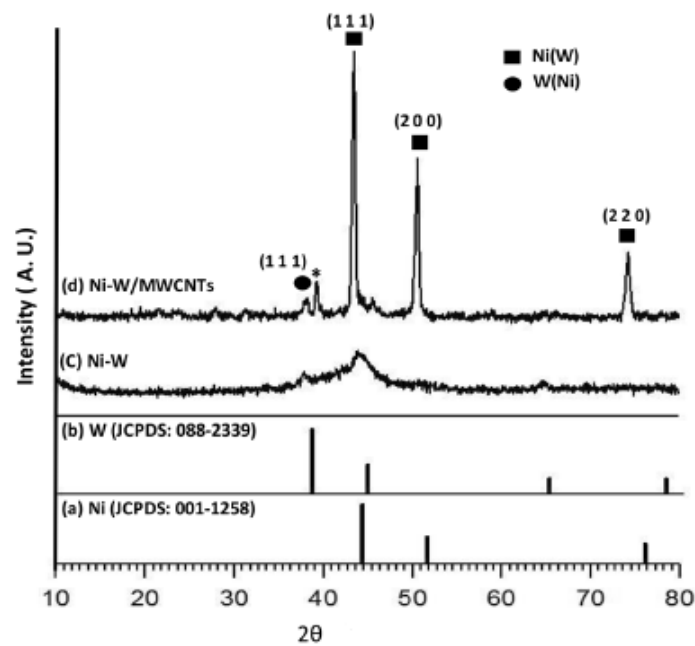
### 2.2.3 – Caracterização de nanotubo de carbono

Dentre as técnicas espectroscópicas empregadas na caracterização de fulerenos e nanotubos de carbono, a espectroscopia Raman é das mais valiosas [26]. No caso dos NTC, ela possibilita a diferenciação entre nanotubos, grafite e carbono amorfo. As bandas originadas por estruturas ordenadas, relacionadas à NTC perfeitos são visualizadas em regiões bastante definidas no espectro Raman de uma amostra. Os modos vibracionais chamados de respiração radial (radial breathing modes, RBM) são observados em baixos números de onda (entre 100 e 300  $\text{cm}^{-1}$ ). Já os modos vibracionais chamados tangenciais são responsáveis pela chamada banda G, próxima de 1575  $\text{cm}^{-1}$ , que é associada à nanotubos perfeitos. A banda D, atribuída à presença de estruturas desordenadas, como nanotubos defeituosos e carbono não cristalino, é visualizada por volta de 1350  $\text{cm}^{-1}$  [27]. Além disso, a relação entre bandas *IG* e *ID*, dada por  $(ID/IG)$  fornece o chamado parâmetro de qualidade dos NTCs e reflete a proporção de nanotubos perfeitos numa determinada amostra, pois se a banda G for maior que a banda D essa relação nos mostra quantidades menores de nanotubos sem defeitos. Na Figura 2.5, são mostrados segmentos de um espectro Raman típico de uma amostra de nanotubos de carbono com alta concentração de nanotubos sem deformações, uma vez que G é bem maior que D.



**Figura 2.5** – Espectro Raman de uma amostra de nanotubos de carbono. Fonte: HERBST at al. (2004).

A técnica de difratometria de raios-X é aplicável para identificar as fases cristalinas presentes. Cada fase cristalográfica apresenta uma curva (intensidade versus ângulo  $2\theta$ ) de difração própria, que é caracterizado por um grupo de posições  $2\theta$  e suas respectivas intensidades relativas [28]. Os NTCs quando são incorporados no plano de uma amostra metálica, restringe o espalhamento do DRX devido à absorção do raio-x pelos nanotubos, diminuindo significativamente a intensidade dos picos até quase desaparecer.



**Figura 2.6** – DRX de uma amostra com nanotubos de carbono de múltiplas paredes.  
Fonte: ZAHRA et. al. (2018).

### 2.3 – Compósitos de matriz metálica

Com o avanço tecnológico as propriedades exigidas aos materiais convencionais sofreram alterações levando ao aparecimento de materiais capazes de responder aos requisitos pretendidos das novas tecnologias. A combinação química e estrutural de diferentes materiais produziu uma nova classe de produtos de engenharia. O termo compósito é normalmente utilizado para denominar os materiais obtidos pela combinação de dois ou mais elementos constituintes, contendo ou não uma interface de separação entre eles, com o objetivo de se obter um material onde as propriedades (mecânicas dentre outras) sejam diferentes dos constituintes. Os compósitos mais estudados nas décadas de 70 e 80 foram os de matriz polimérica e essa ideia evoluiu



com o passar do tempo para os compósitos de matriz metálica e cerâmica os quais têm sido alvo de muitas pesquisas devido à possibilidade de serem usados em altas temperaturas.

Devido à possibilidade de combinação de características de diferentes materiais, os compósitos tem sido alvo de intensas investigações nos últimos anos, e mais recentemente, os Compósitos de Matriz Metálica reforçados por partículas. No caso dos compósitos de matriz metálica o critério de seleção para o material inclui propriedades como: Módulo de elasticidade, limite de resistência à tração, densidade, temperatura de fusão, estabilidade térmica, compatibilidade com a matriz, coeficiente de expansão térmica, tamanho, forma do reforço e custos. Os reforços mais usados nestes compósitos de matriz metálica são as fibras (curtas e longas) e partículas cerâmicas, onde se busca combinar propriedades dos cerâmicos, tais como, elevados módulos de elasticidade, elevadas durezas, com as dos metais (ductilidade, tenacidade, conformabilidade). Devido a principal aplicação ser estrutural e assim se buscar estruturas mais leves e mais resistentes, os metais que tem sido mais utilizado como matrizes são aqueles que apresentam baixas densidades, dentre outras características, tais como liga de alumínio, titânio, níquel, magnésio, cromo e de molibdênio [29].

As matrizes metálicas apresentam algumas limitações devido ao fator temperatura, a maioria dos metais e ligas constituem boas matrizes embora existam poucas aplicações a baixas temperaturas. Apenas os metais leves com baixa densidade como titânio, alumínio e o magnésio apresentam propriedades relevantes para aplicações aeroespaciais [30].

Nanocompósitos foram produzidos com base em nanotubos de carbono/alumínio (Al/NTC) pelo método de descarga a Arco Voltaico Assistido em Pirólise de Propanona, com 0,5 e 1% em peso, e sinterizadas a 625°C durante 1 h sob vácuo. O compósito com 1% em peso mostrou um aumento de 40% na dureza, 33% na resistência à tração [12].

### **2.3.1 – Metalurgia do pó**

Esse processo consiste na mistura de pós de alumínio com partículas seguido de compactação dentro de billets, desgaseificação e compactação a quente seguido da extrusão deste, sendo que uma variação desse processo é o forjamento

substituindo ou complementando a extrusão. Esse processo é considerado como bem desenvolvido pela indústria aeroespacial e muitos compósitos produzidos por esse método não são possíveis via metal líquido [31, 32].

Nanocompósitos foram produzidos também por rotas convencionais de metalurgia do pó, com diferentes tempos de dispersão / mistura, foi revelado na caracterização mecânica dos Al-NTCs que a dispersão / tempo de mistura de 15 min é ideal para fortalecer a matriz de alumínio com a incorporação de NTCs. Este nanocompósito mostra um aumento de 50% na dureza e 200% na resistência à tração quando comparado com o alumínio puro produzido sob as mesmas condições de processamento [9].

Pesquisas com foco na metalurgia do pó de alumínio produziram nanocompósitos de Ni-NTCs, usando ultrassom como dispersão e mistura do processo, provocando aglomerados de NTCs nas junções de contorno de grão, conseguindo um maior valor na dureza com a incorporação 1,0% em volume de NTC [11].

### **2.3.2 – Fundição**

Nos processamentos via metal líquido o reforço pode ser disperso dentro do banho sob agitação e agitado também durante o processo de solidificação para se evitar a formação de aglomerados. Esse método apresenta alguns inconvenientes, tais como não se podem produzir grandes lingotes devido as grandes segregações que certamente ocorrerão e a limitação na fração volumétrica de partículas que se pode adicionar que aumenta muito a viscosidade do metal líquido o que dificulta o vazamento [33].

### **2.3.3 – Solidificação**

A solidificação, muita frequente no nosso cotidiano, e descrita como um fenômeno de transformação de fases do estado líquido para o estado sólido acompanhado de liberação de energia térmica. A transformação do líquido em sólido e acompanhada por liberação de calor latente, que é transferida por processos de condução, convecção, radiação e transferência newtoniana [51].

Na prática, o processo de solidificação ocorre depois de fixada a composição química da liga metálica, a dinâmica do processo de solidificação se encarregara de determinar a microestrutura resultante [52].

Há o fenômeno da segregação (macro e micro) que ocorre em todos os materiais metálicos, pois contêm elementos ou impurezas que são distribuídas durante a solidificação[53]. Esses materiais segregados podem ser rejeitados, caso ocorra um ataque químico nas ramificações dendríticas[54].

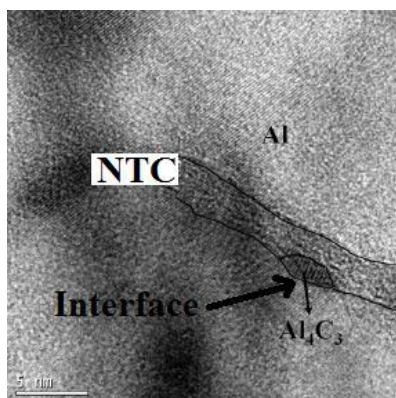
### **2.3.4 – Solubilização**

O processo de solubilização de uma substância resulta da interação entre a espécie que se deseja solubilizar (soluto) e a substância que a dissolve (solvente), e pode ser definida como a quantidade de soluto que dissolve em uma determinada quantidade de solvente, em condições de equilíbrio.

Uma nova proposta de melhorias das propriedades mecânicas e elétricas de fios condutores da liga 6101 com a incorporação de nanotubos de carbono (NTCs), através de ataque químico em ácido e processo de tratamento térmico de solubilização seguido de têmpera e envelhecimento artificial. Foi obtido significativas modificações nas propriedades mecânicas e elétricas dos fios metálicos, apresentando resistência à tração 34% maior que nos fios que foram somente tratados termicamente (TT) e 30,80% maior em relação aos fios TT com pó de grafite. A resistividade das amostras incorporadas diminuiu cerca de 13,7 % em relação aos fios sem NTCs [13].

### **2.4 – Compósitos de matriz metálica de alumínio com NTC**

Compósitos de alumínio/NTC são muito interessantes e muitas pesquisas têm sido desenvolvidas com esses materiais via metalurgia do pó [34]. Uma interface controlada com fortes interações entre NTC e a matriz geralmente promove efeito eficaz de transferência de carga. Tratamentos especiais de superfície para os nanotubos de carbono e/ou modificação de técnicas de processamento convencionais são adotadas por alguns pesquisadores para conseguir forte ligação interfacial entre Nanotubos de carbono e metais (Figura 2.7). Outro fator importante a ser considerado na produção de nanocompósitos entre NTC/metálico é a seleção correta do tipo de NTC. Em geral, a utilização de nanotubos de carbono como reforços é benéfico para as propriedades mecânicas devido a maior resistência mecânica das ligações  $sp^2$  carbono-carbono.



**Figura 2.7** – Interface do Nanocompósito de Al e NTC. Fonte: Adaptado de SIMÕES e colaboradores, (2014)

Os nanocompósitos com base em nanotubos de carbono e alumínio (NTC/Al) foram produzidos pelo método de descarga a Arco Voltaico Assistido em Pirólise de Propanona. O produto final desta síntese foi um aglomerado de NTC/Al que foi misturado em uma Túrbula durante 1h e em seguida, pressionado uniaxial com 100 MPa. Os compactos foram produzidos a 0,5 e 1%, em peso e sinterizadas a 625°C durante 1 h sob vácuo. As amostras de nanocompósitos foram avaliadas por meio de testes de microdureza e de tração. A dureza foi avaliada por microdureza Vickers usando uma carga de 98 mN e os ensaios de tração foram realizados a uma velocidade de 0,2 mm/s. O efeito de reforço do nanocompósito foi avaliado por microdureza Vickers; assim, o NTC/Al com 1% em peso, mostrou um aumento de 40% na dureza, sem uma tendência de saturação [12].

Pesquisas investigam a influência da técnica de dispersão de nanotubos de carbono (NTC) produção de nanocompósitos com matriz de alumínio. Varias rotas de produção usando diferentes técnicas de dispersões foram testadas: na rota R1 os NTC foram dispersos usando um banho ultrassônico; na rota R2 a dispersão foi conseguida por ultrassonicação, enquanto na rota R3 a dispersão e mistura foram realizadas por ultrasonication NTC e pós de Al. Nanocompósitos com vários conteúdos de NTC (0,25-2,0% em peso) foram produzido por procedimentos convencionais de metalurgia do pó. Caracterização microestrutural por varredura e microscopias eletrônicas de transmissão revelaram que a melhor dispersão do NTC é obtida usando R3 rota. Nanocompósitos com 0,75% em peso de NTC exibem nanotubos bem dispersos e incorporados com maior dureza e resistência à tração. O aumento de 200% observado na resistência à tração atestou o efeito de fortalecimento do NTC e a eficiência do novo tratamento de dispersão (rota R3) [6].

Nanocompósitos de matriz de alumínio reforçados por nanotubos de carbono foram produzidos com sucesso através de uma rota clássica de metalurgia do pó, com tempos de dispersão / mistura diferentes (de 10 a 40 min) são muito semelhantes. Os produzidos com mais de 25 min de dispersão / tempo de mistura mostram aglomerados maiores do que os observados para tempos mais curtos, o que indica uma dispersão mais pobre. A caracterização mecânica do Al – NTCs revela que um tempo de dispersão / mistura de 15 min é ideal para fortalecer a matriz de alumínio por incorporação de NTCs. Os produzidos com tempos de dispersão / mistura mais longa do que 15 min são explicados pelo aumento do número de defeitos nas paredes do NTCs, os produzidos com tempos de dispersão / mistura menor que 15 min são insuficientes para obter uma dispersão uniforme de NTC e incorporar o NTC na matriz, minimizando assim o efeito de fortalecimento [9].

## CAPÍTULO 3

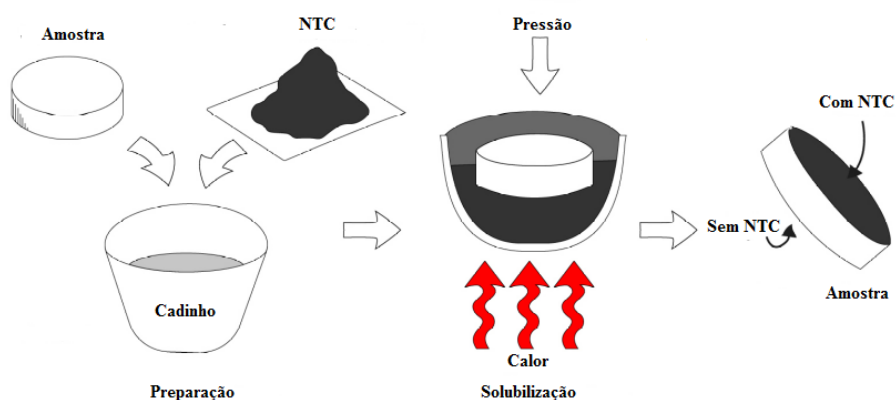
### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 – Considerações iniciais

A Figura 3.1 ilustra esquematicamente o procedimento experimental adotado neste trabalho, em três etapas. A primeira etapa foi à obtenção das amostras por fundição, com geometria cilíndrica, e preparação das mesmas. Na segunda, foi realizado o tratamento térmico de solubilização, e a terceira foi à obtenção do nanocomposito, e sua caracterização.

Foram aplicados procedimentos metalográfico, e microscopias adequadas, para permitir a caracterização, macroestrutural e microestrutural do material estudado.

Todo o trabalho experimental foi realizado utilizando os laboratórios, e os equipamentos da Universidade Federal do Pará, e do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará.



**Figura 3.1** – Procedimento de preparação e solubilização das amostras, com as diversas etapas desenvolvidas no processo. Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 3.2 - Alumínio

Para fabricar o material pesquisado nesse trabalho, usou-se alumínio comercialmente puro, lingote doado pela empresa Albras - Alumínio Brasileiro S.A. localizada na cidade de Barcarena - Pará, conforme a Figura 3.2.



**Figura 3.2** – Peças de Alumínio comercialmente puro para obtenção das amostras. Fonte: Acervo do autor do trabalho.

### 3.3 – Nanotubo de carbono

Os NTCs foram fornecidos pelo grupo de pesquisa Materiais Nano e Microestruturados da Amazônia-MNMA-UFPA, em que decidimos usar em nossa pesquisa nanotubo de paredes múltiplas, conforme Figura 3.3.



**Figura 3.3** – Nanotubo de Carbono de paredes múltiplas. Fonte: Acervo do autor do trabalho.

### 3.4 – Obtenção das amostras

O alumínio foi fundido utilizando um forno elétrico do tipo Mufla da marca JUNG, Figura 3.4, e um cadinho de Carbetto de Silício revestido com alumina do Laboratório de fundição (Labfund) IFPA, Figura 3.5.



**Figura 3.4** – Forno Mufla onde foi realizada a fundição. Fonte: Acervo do autor do trabalho.



**Figura 3.5** – Cadinho de carbetto de silício utilizado na fundição. Fonte: Acervo do autor do trabalho.

As amostras foram obtidas pela fundição das peças de alumínio, a temperatura de 760°C, e vazado a 710°C, em um tubo de aço inox, de parede fina, com diâmetro interno de 16 mm, por 30 cm de comprimento, Figura 3.6.



**Figura 3.6** – Início do vazamento do metal líquido no molde. Fonte: Acervo do autor do trabalho.

O metal na forma líquida, foi vazado no tubo de aço inox, Figura 3.7, sendo inspecionado visualmente.



**Figura 3.7** – Vazamento do alumínio líquido no molde. Fonte: Acervo do autor do trabalho.

O material vazado foi resfriado de forma natural, por um tempo de vinte quatro horas. Após o resfriamento, foram obtidas nove amostras na serra de fita, Figura 3.8a. As amostras são pequenas peças cilíndricas, com altura de 5 mm por 16 mm de diâmetro, pesando 2,64g, Figura 3.8b.





**Figura 3.8** - Serra de fita (a); Amostras de alumínio (b); Diâmetro das amostras (c).  
Fonte: Acervo do autor do trabalho.

### 3.5 – Procedimento metalográfico

As amostras foram embutidas a frio com resina acrílica com baixa temperatura de cura (temperatura ambiente), Figura 3.9a. A Figura 3.9b apresenta as amostras preparadas para caracterização metalográfica.



**Figura 3.9** – Embutimento (a) e amostras embutidos com resina (b). Fonte: Acervo do autor do trabalho.

O lixamento foi realizado mecanicamente na politriz da marca FORTEL, Figura 3.10, utilizando lixas granulométricas de 80 a 2000 mesh, seguido de polimento com pasta de diamante 0,5 e 0,3 $\mu$ c.



**Figura 3.10** – Politriz FORTEL. Fonte: Acervo do autor do trabalho.

### 3.6 – Espectrometria de Massa

No Espectrômetro de emissão atômica, Marca OXFORD Modelo FOUNDRY, foi avaliada a composição química das amostras, equipamento pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais Metálicos (LCAM) da UFPA, conforme mostra a Figura 3.11.

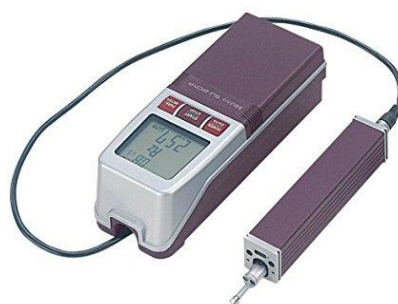


**Figura 3.11** – Espectrometro de emissão atômica OXFORD. Fonte: Acervo do autor do trabalho.

### 3.7 – Ensaio de rugosidade

Antes do tratamento térmico de solubilização, foram preparadas três amostras  $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$ , e nas fases não polidas das amostras foram avaliadas as rugosidades, e logo após submetidas ao ataque químico com o reagente KELLER, com tempos de 30, 60 e 120 segundos, respectivamente, e posteriormente foi realizada a análise de rugosidade de pico a vale no Rugosímetro SJ 210 da marca MITUTOYO, utilizando a Norma ISO 4287 de 2002, do Laboratório de Caracterização de Materiais Metálicos (LCAM) da UFPA, Figura 3.12.

Os parâmetros usados para a caracterização da rugosidade são divididos em três classes, conforme o tipo de medida em que se baseiam, a saber, distâncias verticais, distâncias horizontais e medidas proporcionais. Entre os que utilizam medidas de distâncias verticais, ou de profundidade, encontram-se  $R_a$ ,  $R_q$  e  $R_z$ .



**Figura 3.12** – Rugosímetro MITUTOYO SJ 210. Fonte: Acervo do autor do trabalho.

### 3.8 – Avaliação dos grãos

As amostras foram caracterizadas micrograficamente antes e depois do tratamento térmico, no Microscópio estereoscópio LEICA E24H (Figura 3.13), sendo utilizada a Norma ASTM E – 112/96 no sentido radial. Antes da caracterização as amostras foram submetidas ao ataque químico com o reagente Keller por 60 (S1), 90 (S2) e 120 (S3) segundos. Foi utilizado o programa ImageJ para avaliar a área dos grãos presentes nas amostras, Laboratório de Caracterização de Materiais Metálicos (LCAM) da UFPA, Figura 3.13.



**Figura 3.13** – Microscópio estereoscópio para avaliação dos grãos. Fonte: Acervo do autor do trabalho.

### 3.9 – Tratamento térmico de solubilização e caracterização

Para a realização do processo de solubilização das três amostras, foi utilizado o forno vertical FORTLAB, do grupo de pesquisa Materiais Nano e Microestruturados da Amazônia UFPA – Abaetetuba, Figura 3.14.



**Figura 3.14** – Forno FORTLAB onde foi realizada a solubilização. Fonte: Acervo do autor do trabalho.

Foi utilizado um cadinho de porcelana onde foram colocados 159 mg de NTCs, conforme Figura 3.15. As faces das amostras atacadas quimicamente por 30, 60 e 120 segundos pelo reagente Keller ficaram em contato com os nanotubos, comprimidas com uma pressão de 5,9 kPa.



**Figura 3.15** – Cadinho com NTCs usado na solubilização. Fonte: Acervo do autor do trabalho.

O processo teve a duração de uma hora para cada amostra, atingindo a temperatura máxima de 640°C, foi utilizada uma rampa de aquecimento 10°C. O processo foi inertizado com gás Argônio com uma pressão de 0,1 MPa.

### **3.10 Microscopia Eletrônica de Varredura**

A caracterização micrográfica foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo VEGA SB-TESCAN, com tensão operacional máxima de 30 kV em condições de alto vácuo e ampliações variando de 500x a 20.000x, do Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Alta Pressão da (PPGF) da UFPA.

### **3.11 Difração de raios-X**

A difração de raios-X foi realizada no difratômetro Panalytical de raios-X, modelo EMPYREAN Co ( $K\alpha_1 = 1,789010 \text{ \AA}$ ), tubos de raios-X de ânodo, foco longo e fino, filtro Fe  $K\beta$ , detector PIXCEL3D-Medpix3 1x1, no modo de tensão de 40 kV, uma corrente de 35 mA, do Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) da UFPA, Figura 3.16.



**Figura 3.16** – Difratorômetro Panalytical onde foi realizado o DRX das amostras. Fonte: Acervo do autor do trabalho.

### 3.12 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram realizados com um espectrômetro de grade tripla no modo subtrativo de um equipamento Jobin Yvon T64000. O laser de argônio usado tem um comprimento de onda de 514,5 nm (2,41 e V) na região verde do espectro de luz visível. Uma lente objetiva 20x com distância focal  $f = 20,5$  mm e abertura numérica  $NA = 0,35$  foi usada para focalizar o feixe de laser na superfície da amostra e também para coletar os sinais retroespalhados. A configuração possui  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  de resolução espectral, o que é suficiente para avaliar pequenas diferenças nos picos de Raman. Os espectros de três regiões diferentes foram obtidos para cada amostra com varredura espectral variando de frequências de  $100 \text{ cm}^{-1}$  a  $2850 \text{ cm}^{-1}$ , todas as medições à temperatura ambiente de  $23^\circ\text{C}$  e 12 minutos por amostra, do Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Alta Pressão da (PPGF) da UFPA.

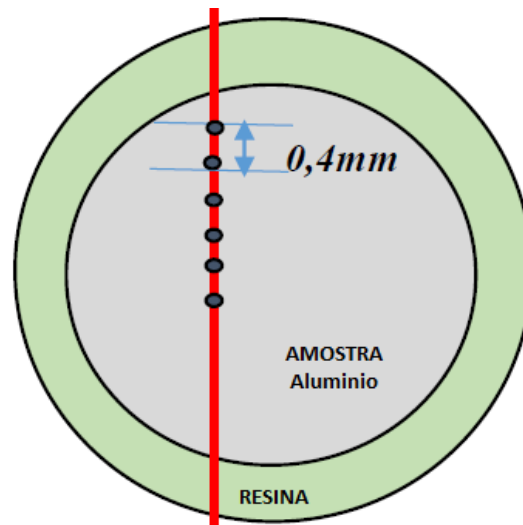
### 3.13 – Ensaio da microdureza Vickers

Foi realizado ensaio de microdureza Vickers, nos dois lados das amostras, no lado com NTC, no lado sem NTC e na amostra de controle, segundo a norma ASTM E384-11 no microdurômetro marca Digital Matallc Vickers Hardness TH – 710, do Laboratório de Caracterização de Materiais Metálicos (LCAM) da UFPA, Figura 3.17.



**Figura 3.17** – Avaliação da Microdureza Vickers das amostras no Microdurômetro. Fonte: Acervo do autor do trabalho.

As endentações foram realizadas com carga de 50g (HV 0,05) durante 10 segundos, para cada amostra foram realizadas de uma fileira com 6 endentações de 0,4 mm de espaçamento cada, conforme Figura 3.18.



**Figura 3.18** – Endentações. Fonte: Elaborada pelo autor do trabalho.



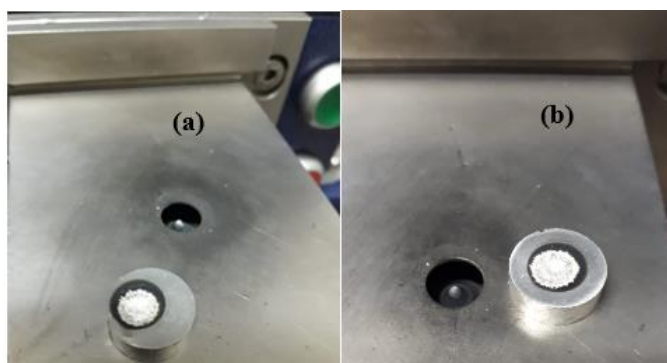
## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos da incorporação dos nanotubos de carbono na superfície da matriz metálica de alumínio.

#### 4.1 – Espectrometria de Massa

Foi obtida a composição química da amostra de controle, por espectrometria de massa, sendo analisada a borda e a região central conforme a Figura 4.1.



**Figura 4.1** – Material para análise da composição química, obtidos da amostra de controle na borda (a) e na região centro (b). Fonte: Acervo do autor do trabalho.

A Tabela 4.1a, apresenta os valores percentuais das impurezas, encontradas na borda da amostra de controle, e na Tabela 4.1b apresenta as impurezas encontradas no centro. As impurezas encontradas na amostra de controle têm poucas relevâncias, conforme são apresentadas nas tabelas.

**Tabela 4.1a** – Valor percentual das impurezas encontradas na borda da amostra de controle. Fonte: Acervo do autor do trabalho.

Elemento	Al	Si, Zn, Na, Zr, In	Cu, Sn, Zr, In	Mg, Be, Ca, Li, Sr, Ag, B, V	Ni, Co	Fe	Mn	Ti	Pb	Hg	Bi	Ga	Cd	Sb
Percentual	99,8	0,0005	0,0001	0,0002	0,0694	0,0007	0,0021	0,0025	0,0012	0,0010	0,0112	0,0011	0,0050	

**Tabela 4.1b** – Valor percentual das impurezas encontradas na parte central da amostra de controle. Fonte: Acervo do autor do trabalho.

Elemento	Al	Si, Zn, Na, Lu	Cu, Sn, Zr,	Mg, Be, Ca, Li, Sr, Ag, B, V	Ni, Co	Fe	Mn, La	Ti	Pb	Hg	Bi	Ga	Cd	Sb
Percentual	99,8	0,0005	0,0001	0,0002	0,0680	0,0009	0,0031	0,0027	0,0017	0,0014	0,0117	0,0015	0,0050	

## 4.2 – Avaliação da Rugosidade

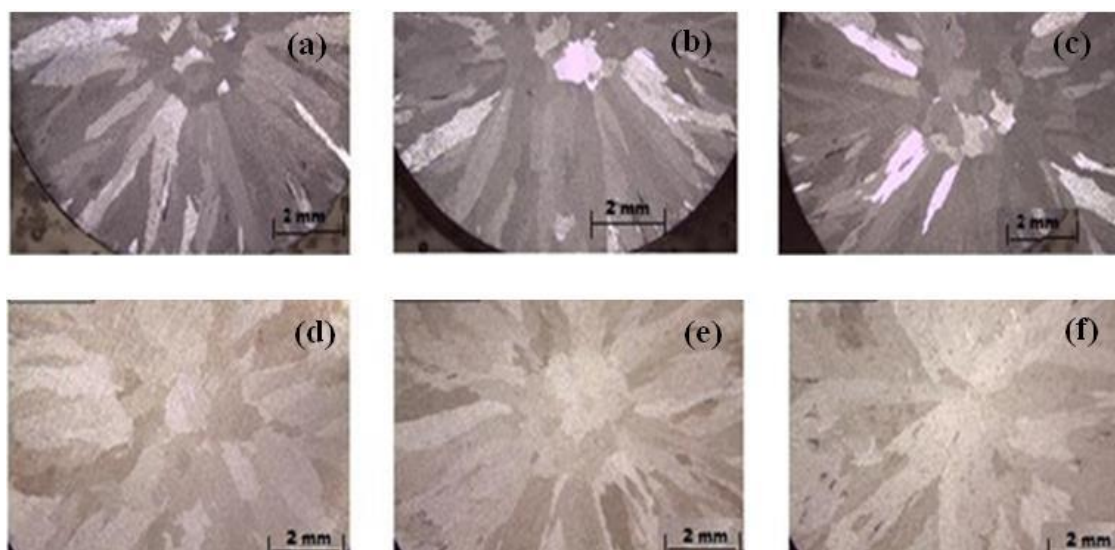
A tabela 4.2 mostra os valores de rugosidade pico a vale antes e depois do ataque químico nas três amostras. Foi observado que ocorreu variação na taxa de rugosidade das amostras, em 0,78 na amostra S1, 1,02 no S2 e 1,93 no S3. Isto devido à duração do ataque químico, que foi de 30 (S1), 60 (S2) e 120 (S3) segundos. A variação da rugosidade facilitou a adição dos nanotubos na superfície das amostras, sendo um dos fatores importantes no processo.

**Tabela 4.2** – Valores obtidos da rugosidade total nas amostras. Fonte: Autor do trabalho.

Rugosidade			
Amostras	R <sub>z</sub> (μm) Antes	R <sub>z</sub> (μm) Depois	Taxa de variação
S1	0,586	1,366	0,78
S2	0,615	1,637	1,02
S3	0,258	2,186	1,93

## 4.3 – Avaliação dos grãos

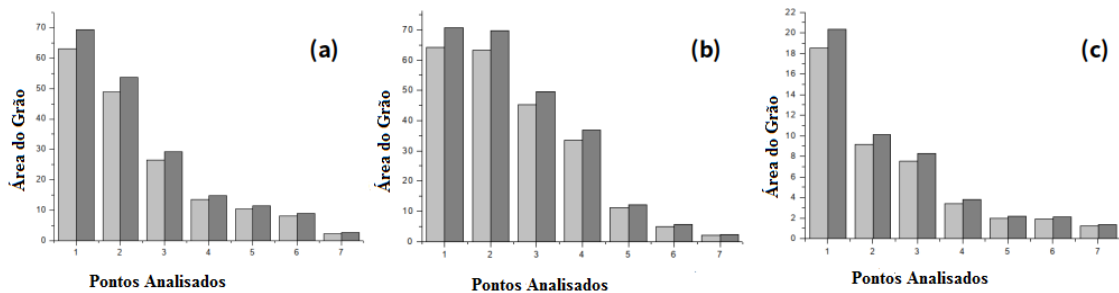
A Figura 4.2 mostra uma macroestrutura semelhante antes (a, b, c) e após a solubilização (d, e, f). A morfologia das amostras apresenta grãos equiaxiais no centro e colunares em direção às bordas.



**Figura 4.2** – Morfologia das amostras, (a, b, c) antes e (d, e, f) depois do tratamento térmico de solubilização. Fonte: Acervo do autor do trabalho.



Como não foram realizados os procedimentos normais de resfriamento da fundição, e o material ter sido resfriado de forma natural com um tempo de 24h, os grãos tenderam a crescer em direção ao gradiente de temperatura [33]. O tamanho do grão aumentou aproximadamente 10% na borda, conforme representação gráfica dos pontos de 1-4, e no centro 5%, representado graficamente pelos pontos de 5-7, conforme a Figura 4.3.



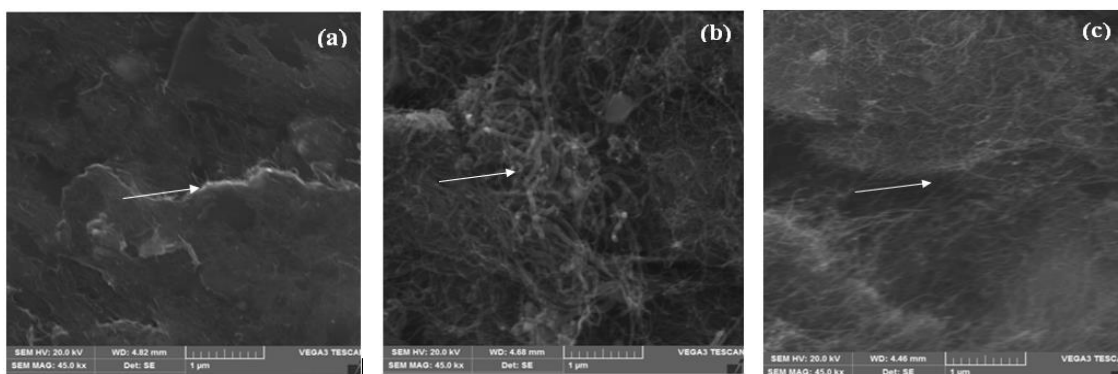
**Figura 4.3** - Tamanho do grão após solubilização, onde as colunas cinza-claro representam o Al e as cinza-escuro representa Al/NTC, com aumento de aproximadamente 10% na borda e 5% no centro das amostras S1(a), S2(b) e S3(c).

Fonte: Acervo do autor do trabalho.

#### 4.4 – Solubilização

Após a solubilização, foi observado que a temperatura utilizada no processo, juntamente com a rugosidade da superfície das amostras em contato com os NTCs, foram fatores que favoreceram a incorporação dos NTCs na matriz de alumínio.

As micrografias do MEV mostram a presença de NTC na região central das amostras, caracterizando que o processo utilizado foi suficiente para adicionar NTCs à superfície do alumínio, mostrado na Figura 4.4. Os NTCs não se espalharam uniformemente na superfície, ocorre aglomeração de NTCs no centro das amostras, provavelmente as ramificações dendríticas foram atacadas quimicamente, rejeitando materiais solutos e incorporando NTC na matriz de alumínio[51], durante o processo de solubilização. A incorporação do NTC foi de 0,35%, 0,38% e 1,05% em peso, para S1, S2 e S3, respectivamente. Esse percentual de incorporação, é proporcional ao aumento da taxa de rugosidade, após o ataque de superfície com Keller.



**Figura 4.4** – As setas indicam os NTCs na região central das amostras S1, S2 e S3, de acordo com as imagens do MEV (a), (b) e (c), respectivamente.

Fonte: Acervo do autor do trabalho.

A tabela 4.3 apresenta o percentual de NTC, em peso, incorporado nas amostras de alumínio. O maior percentual de incorporação de NTC ocorreu na amostra **S3**, como era previsto, devido ao aumento da taxa de porosidade em função do tempo de ataque químico.

**Tabela 4.3** – Percentual de NTC incorporado em cada matriz de alumínio após a solubilização. Fonte: Elaborada pelo autor do trabalho.

Amostras e tempo de ataque com Keller	Al	Al / NTC	Percentual
<b>S1 (30s)</b>	2,467 g	2,475 g	0,35
<b>S2 (60s)</b>	2,387 g	2,396 g	0,38
<b>S3 (120s)</b>	2,481 g	2,507 g	1,05

#### 4.5 – Difração de raios-X

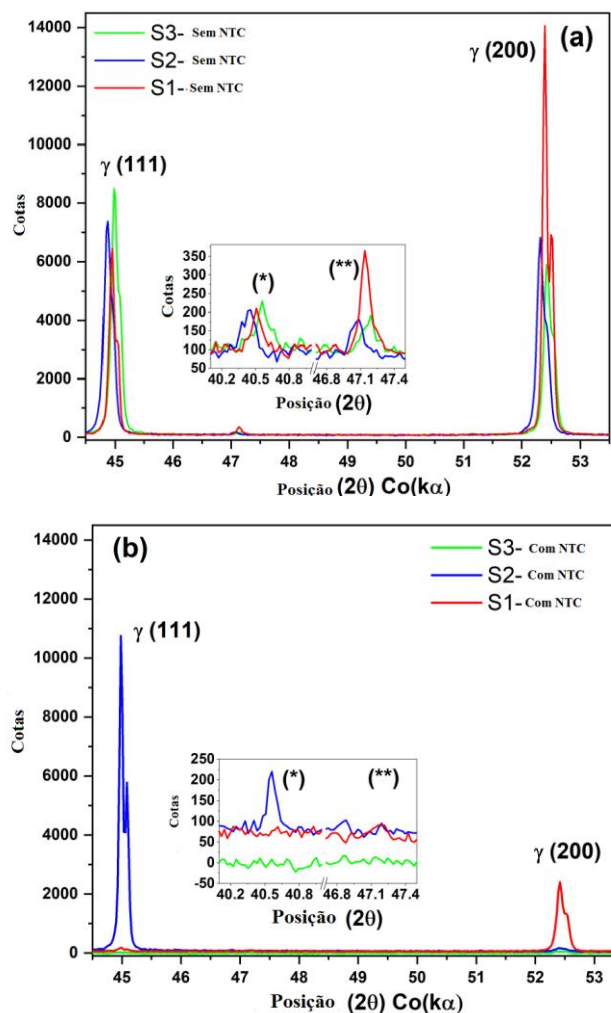
Quando aumenta o tempo de ataque, os planos cristalográficos ficam mais expostos, facilitando a incorporação dos NTCs nesses espaços ou interstícios, após o tratamento térmico, eles se agregaram melhor nessas regiões.

A Figura 4.5a, apresenta a difração de raios-X com os picos do alumínio nas três amostras sem NTC, têm uma similaridade em sua posição das bandas, cristalinidade e intensidade [28]. No entanto, no lado oposto Figura 4.5b, onde foram adicionados os NTC com o tratamento térmico, apresentou uma notável mudança no pico do plano (200), isso pode ter a presença de nanotubos preferencialmente nessa fase cristalina, que pode ter ocorrido durante o processo de solubilização.

Na amostra S3, com 120 segundos de ataque com Keller, incorporou NTC em ambos os planos, restringindo o espalhamento de DRX devido à absorção de raios-X pelos nanotubos, diminuindo significativamente a intensidade dos picos até quase desaparecer.

Na amostra S2, a intensidade do pico permaneceu praticamente inalterada no plano (111), indicando que não ocorreu adição de NTC preferencialmente neste plano. Mas no plano (200) diminuiu fortemente em intensidade, indicando que a incorporação NTC ocorreu preferencialmente neste plano cristalino.

Na amostra S1, ocorreu adição de NTC preferencialmente o plano (111) com diminuição da intensidade do pico. Em relação ao plano (200) ocorre menor incorporação da NTC, em comparação ao plano (111).



**Figura 4.5** – DRX das amostras sem NTCs figura (a) e figura (b) com NTC depois do tratamento térmico de solubilização. Fonte: Acervo do autor do trabalho.

Após o tratamento térmico, como o  $\gamma$  (200). A amostra S3 tem um aspecto mais significativo de agregação dos NTCs, com mais interstícios para sua difusão, e conseqüentemente, os NTCs são incorporados em todos os planos, restringem o espalhamento de DRX devido à absorção de raios-X pelos nanotubos. S2 tem um aumento no pico de cristalinidade com uma diminuição de 34% na razão da largura a meia altura (FWHM), conforme apresentado na Tabela 4.4, enquanto para (110) diminuiu 18%. Também foi observado que o aumento em  $\gamma$  (200) foi de 6% para S3, o mais baixo do que as outras condições, e o único plano que cresceu após o processo de solubilização.

**Tabela 4.4** – Relação da FWHM após e antes da solubilização. Fonte: Elaborada pelo autor do trabalho.

Amostras	$\gamma$ (111)	$\alpha'$ (110)	$\epsilon$ (002)	$\gamma$ (200)
S1	0%	+29%	+57%	+12%
S2	-34%	-18%	0%	+7%
S3	0%	0%	0%	+6%

#### 4.6 – Espectroscopia Raman

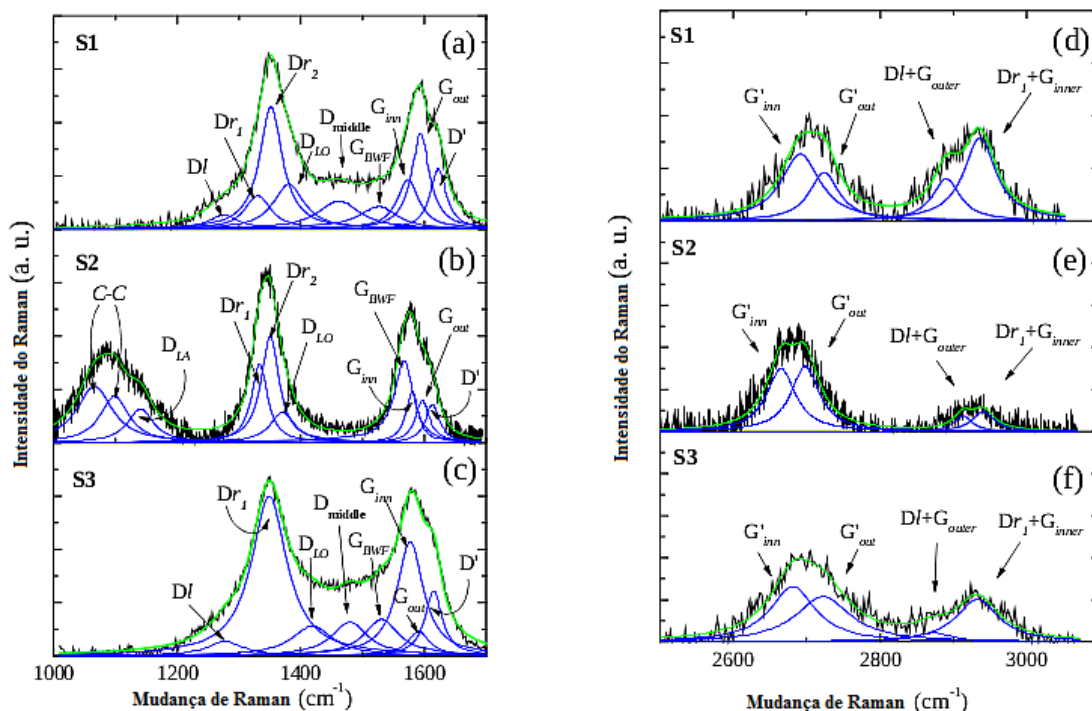
Os espectros de Raman obtidos a partir das amostras após a solubilização mostram três sub-bandas em torno de 1275, 1330 e 1351  $\text{cm}^{-1}$ , conhecidas como picos de satélite D-esquerda e D-direita 1,2, que correspondem aos defeitos estruturais, respectivamente [35,36]. Como sabemos os espectros em torno de 1200 a 1700  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à banda D, G e os espectros de 2500 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à banda G', respectivamente. Foram obtidas desconvoluções Lorentzianas, nomeadamente: D à esquerda (Dl), D à direita 1, 2 ( $D_{r1,2}$ ),  $D_{LA}$ ,  $D_{LO}$  (acústica longitudinal e componente fônon óptico, respectivamente) e  $D_{middle}$ , para espectros de baixa frequência, respectivamente. Esses picos são devidos a alterações na superfície dos NTCPMs sob funcionalização química e defeitos induzidos pelo processo de solubilização, de acordo com muitos relatórios [36,38,39]. A banda G apresenta três sub-bandas principais,  $G_{BWF}$ ,  $G_{inner}$  e  $G_{outer}$ , que estão relacionadas respectivamente, à aglomeração, deformação radial, proximidade e distribuições de diâmetro dos nanotubos de carbono interno e externo [35,39,40]. A banda G' apresenta duas sub-bandas,  $G'_{inner}$  e  $G'_{outer}$ , que estão relacionadas, distribuições de diâmetro dos nanotubos de carbono interno e externo, respectivamente [35,40]. Um resumo dos parâmetros de ajuste para todos os equipamentos Raman com os picos encontrados são dados na Tabela 4.5.

**Tabela 4.5** – Os picos de Raman obtidos da deconvolução Lorentziana das bandas D, G e G'. Fonte: Elaborada pelo autor do trabalho.

Espalhamento Raman de primeira ordem												
Amostras	C-C	C-C	D <sub>LA</sub>	D <sub>I</sub>	D <sub>r1</sub>	D <sub>r2</sub>	D <sub>LO</sub>	D <sub>middle</sub>	G <sub>BWF</sub>	G <sub>inner</sub>	G <sub>outer</sub>	D'
S1	-	-	-	1275	1330	1351	1380	1461	1529	1573	1593	1622
S2	1066	1098	1140	-	1333	1350	1370	-	1568	1580	1596	1612
S3	-	-	-	1258	1348	-	1418	1479	1530	1577	1590	1614
Espalhamento Raman de segunda ordem												
G'(Γ)	G' <sub>inner</sub>	G' <sub>outer</sub>	D <sub>I</sub> + G <sub>out</sub>	D <sub>r1</sub> + G <sub>inn</sub>								
S1	2691(64)	2723(49)	2890(46)	2936(53)								
S2	2664(47)	2698(47)	2913(29)	2941(36)								
S3	2681(75)	2722(89)	2872(62)	2932(70)								

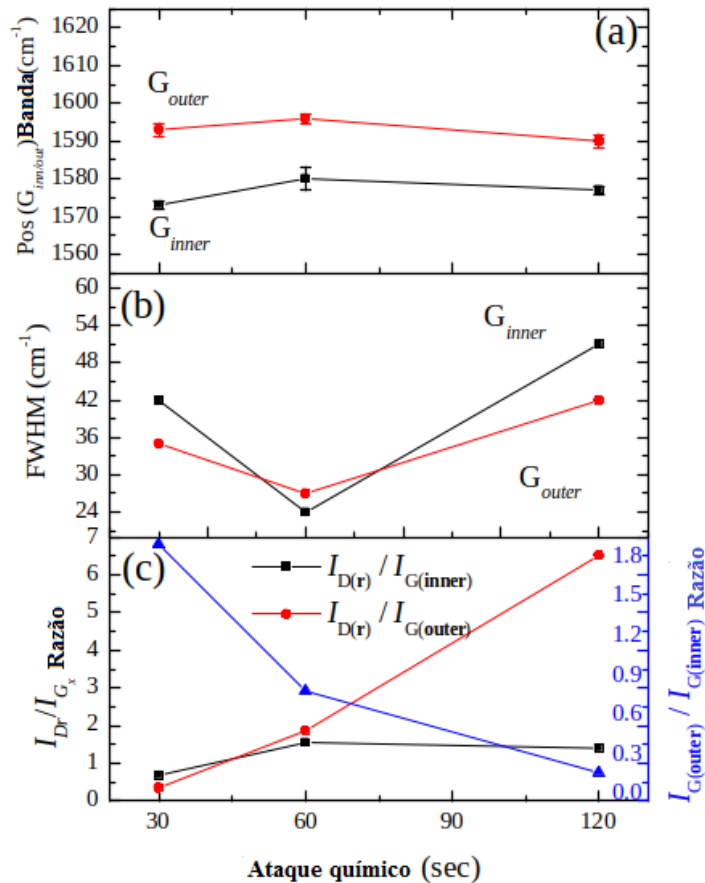
Número de onda de picos de Raman em  $\text{cm}^{-1}$ .  
 (Γ) Raman da linha de largura (FWHM) em  $\text{cm}^{-1}$

Os espectros de dispersão Raman de primeira ordem (não normalizados) obtidos a partir de amostras de nanocompósitos após a solubilização mostram que a sub-banda direita foi dividida em duas sub-bandas (nas amostras S1 e S3) e que pode ser usado para monitorar tipos de defeitos Fig. 4.6 (a) – (c), ou seja, esticar deformações no anel aromático fora do plano [35,36]. Além disso, na amostra S2 não houve sub-banda D-esquerda verificada, mas na região de baixa frequência ocorre o aparecimento da sub-banda D<sub>LA</sub> centralizada em  $1140 \text{ cm}^{-1}$  [34,36] atribuída a deformações no plano do anel aromático conforme Fig. 4.6b. Além disso, as sub-bandas centralizadas em  $1066$  e  $1098 \text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas às deformações de alongamento da ligação C-C [36,41]. Em razão de desordem (defeitos) gerados na estrutura dos modos de NTCs (D<sub>I</sub>, D<sub>r</sub>), são ativados por espalhamento de ressonância dupla mediada pela relação elétron-buraco e, portanto, são usados para monitorar a quantidade de densidade de defeitos [35]. Além de uma segunda ordem, a dispersão Raman é observada no G'<sub>inner</sub> e G'<sub>outer</sub>. No entanto, ainda podemos usar a combinação de (D<sub>I</sub> + G<sub>outer</sub>) e (D<sub>r</sub> + G<sub>inner</sub>) que possui algumas informações da banda D, como mostra a Figura 4.6 (d) - (f) [32, 34].



**Figura 4.6** (a) e (c) monitora o tipos de defeitos ou deformações no anel aromático fora do plano; (b) apresenta uma deformação de alongamento da ligação C-C; (d) - (f) apresenta informações das bandas D e G', de dispersão e deconvolução Raman de segunda ordem a 514,5 nm. Fonte: Acervo do autor do trabalho.

A Figura 4.7 mostra a posição, a razão FWHM e a  $I_{Dr} / I_{Gx}$ , respectivamente, dos espectros da banda G de todas as amostras presentes nas sub-bandas correspondentes à distribuição do diâmetro interno/externo do NTCPM incorporado na matriz metálica, as bandas de  $G_{inner}$  e  $G_{outer}$  apresentam similar comportamento. Portanto, mostrar um desvio de azul e desvio para o vermelho ao sair de S1 para S2 e de S2 para S3 o ataque químico indica que um doping p e n é processado com uma mudança média da faixa de posição de  $\sim 7 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$  no estágios da solubilização, respectivamente. Estes resultados sugerem que o NTCPM, após a solubilização está sujeito a tensão e deformação, devido ao processo de tratamento térmico de solubilização. De fato, os NTCs exibem uma pequena expansão térmica em comparação com alumínio pureza [34]. O aumento / diminuição dos defeitos de densidade está relacionado ao FWHM, mais amplo / mais estreito, ou seja, uma tensão / tensão causa redução na frequência Raman enquanto aumento na frequência Raman, está associado à pressão hidrostática / transversal [42, 43].



**Figura 4.7** – Mostra o comportamento correspondente para a posição da banda G (a), FWHM (b) e razão  $I_{Dr} / I_{Gx}$  e  $I_{G(externa)} / I_{G(interna)}$  (c) como uma função do ataque químico. Fonte: Acervo do autor do trabalho.

Isso implica que durante o resfriamento da solubilização e que foi causada pela contração da rede de Al na matriz não está de acordo com os resultados esperados. Ambos estão experimentando expansão térmica e estresse de maneira diferente e, quando as extremidades de resfriamento exibem uma diminuição na FWHM de  $\sim 18 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$  para  $G_{inner}$ , e um aumento na FWHM de  $\sim 27 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$  para Banda  $G_{outer}$ , respectivamente (Figura 4.7 (b)). Comportamento semelhante foi verificado para NTCPM interagindo com carboneto de alumínio [40,44]. Somente o carboneto de alumínio não explica os resultados, sugere que está sendo reorganizada a distribuição do diâmetro do tubo para o  $G_{inner}$ ,  $G_{outer}$ . No nosso caso, o estreitamento/ampliação da FWHM para as sub-bandas de  $G_{inner}$ ,  $G_{outer}$ , indica que a possível diminuição da distribuição do diâmetro dos tubos interno / externo nos tratamentos térmicos vai amolecendo e modificando a dureza da ligação Átomos CC da rede. Sugerindo também que as distribuições de diâmetro  $G_{inner}$ ,  $G_{outer}$  sejam grafitadas no processo de solubilização.

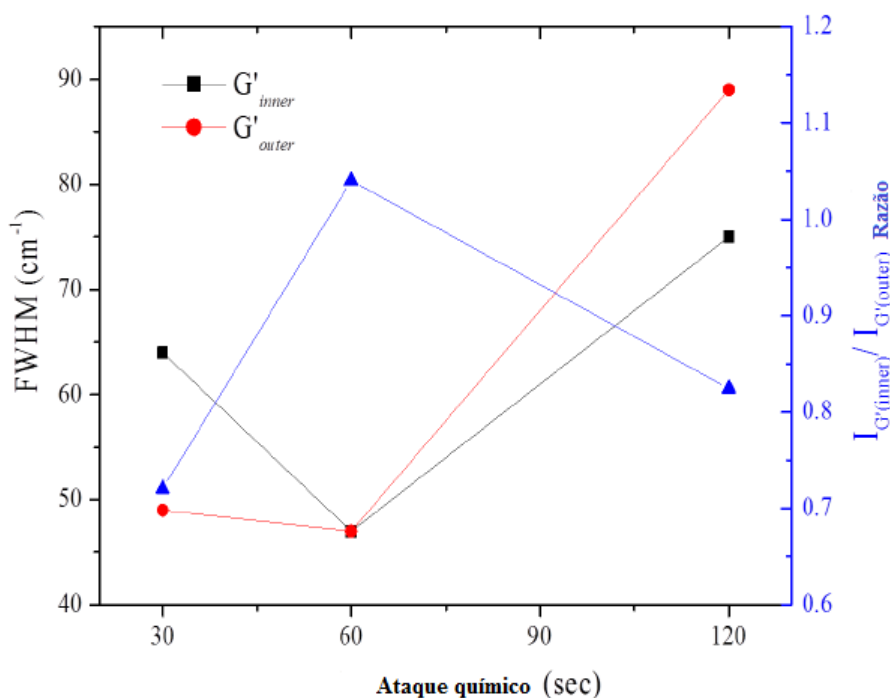
Os tubos de menor diâmetro mostram um componente GBWF assimétrico que consiste na interação entre tubos metálicos em torno de  $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ . Verificou-se que este componente possui um formato de linha de ressonância Breit-Wigner-Fano que mostra um parâmetro de acoplamento  $1/q$  que mede a força do acoplamento do estado contínuo eletrônico com os fônons [36]. Antes dos estágios do ataque químico, o componente GBWF mostra uma mudança média da faixa de posição de  $\sim 38 \text{ cm}^{-1}$  para desvio para azul / desvio para vermelho com o parâmetro de acoplamento -0,076, -0,057 e -0,70, relacionado às amostras de solubilização S1, S2, S3, respectivamente. Esse resultado está de acordo com o percentual de incorporação em peso de NTC, aumentando o potencial de dispersão dos NTCs na superfície das amostras, portanto, aumentando a quantidade de interação entre os NTCs capaz de modificar os valores dos parâmetros de interação sob o acoplamento elétron-fônon. Além disso, isso também confirma o aumento na percentagem da rugosidade presente cedo que novamente está de acordo com a microdureza após a agregação de NTCs, como mostra a Figura 4.9.

Além disso, a razão  $I_{Dr}/I_{Gx}$  mostra um aumento similar na densidade de defeitos com base no pico do Dr em relação à distribuição mais interna de  $G_{inner}$  e mais externa de  $G_{outer}$ . Os resultados afirmam que o componente  $G_{inner}$  permanece com defeito, enquanto a distribuição de  $G_{outer}$  aumentou em conformidade com a adição percentual em peso de NTC, como pode ser visto na Figura 4.7 (c). O  $I_{G_{outer}}$  diminuído em relação ao  $I_{G_{inner}}$  revela que a solubilização da amostra após ataque químico nos tubos externos mostra maior defeito / tensão devido à área de contato na matriz de Al causada por compressão. Nesse ponto, observamos que o reaparecimento do pico correspondente ao carbono amorfo ocorreu em duas ocasiões, especificamente a 30% em peso e 1,05% em peso de NTC, indicando que a superfície com 0,38% em peso de NTC é uma incorporação exata que promove o aumento da dureza.

Analisando a banda G 'que tem origem no processo de dupla ressonância, como o D-e, mas não apresenta dependência de defeitos. No entanto, essa banda, como foi mostrada, foi dividida em duas sub-bandas. Ele sabe que a banda é mais sensível à carga de dopagem no sistema [18,38,40]. É atribuído à distribuição do diâmetro de  $G'_{inner}$  e  $G'_{outer}$  a interação dos fônons responsáveis pela banda D, ou seja, baixa/alta cristalinidade e densidade dos estados da superfície mais externa, respectivamente [40, 45,46].



A confirmação de que uma transferência de carga que ocorre, pode ser observada na diminuição de  $G'_{inner}$ ,  $G'_{outer}$  e  $G'_{outer}$ , vista na Figura 4.8 como uma confirmação, não é possível ser específico sobre quais tipos de carga ocorreu em cada distribuição de diâmetro [42,43]. Além disso, as frequências da banda G fornecem evidências precisas de qual distribuição está recebendo ou perdendo carga, conforme verificado cedo [40,47,48]. Observa-se que a distribuição do diâmetro mostra diminuição da FWHM da amostra de solubilização S1 para S2. Como resultado, para a amostra S2, tanto  $G'_{inner}$  quanto  $G'_{outer}$  se comportam como se suas paredes tivessem se tornado uma única entidade devido à sua aproximação. Além disso, a distribuição de  $G'_{inner}$  e  $G'_{outer}$  após solubilização a 0,38% em peso de CNT, na qual apresenta desvio de frequência de azul enquanto seus picos de largura de linha aumentam de 28 e 43  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Em consequência do processo de solubilização, a distribuição  $G'_{inner}$  e  $G'_{outer}$  apresenta relaxamento / contração da rede cristalina, resultando em ganho / falta de carga e ainda um aumento na densidade de estados do sistema, concordando com [40,47,49] (Figura 4.8). Esses resultados devem estar de acordo com o desvio para o vermelho / desvio do azul observado para  $G'_{inner}$  e  $G'_{outer}$ , como mostra a Figura 4.7 (a).

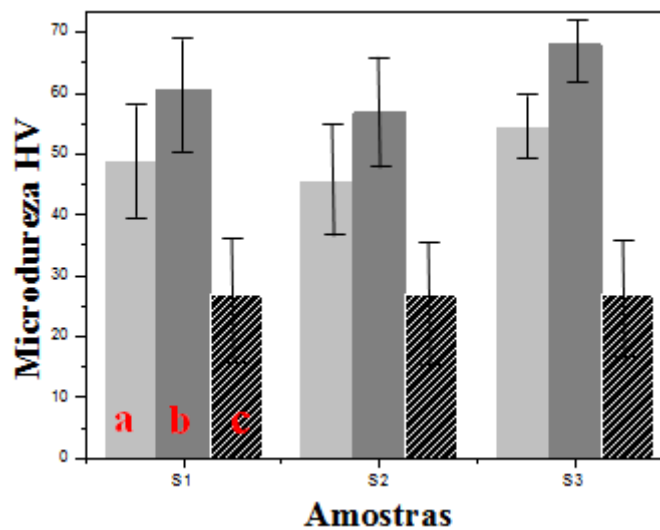


**Figura 4.8** – O resumo dos dados para a banda G de picos ajustados. Mostra o comportamento correspondente para a razão largura a meia altura (FWHM) e  $I_{G'_{outer}} / I_{G'_{inner}}$  como uma função do ataque químico.

Fonte: Acervo do autor do trabalho.

#### 4.7 – Microdureza HV

Foi observado na análise da microdureza HV, que ocorreu aumento na microdureza superficial, nos lados das amostras onde foram adicionados NTC, comparado como o lado onde não foram adicionados os NTC, e com a amostra de controle com é observado na Figura 4.9. As colunas mais claras (a) representam a microdureza dos lados onde não foi adicionado NTC, as colunas escuras (b) os lados das amostras com NTC, e as colunas com hachuras (c) representam a amostra de controle.



**Figura 4.9** – Microdureza HV das amostras de alumínio, sem adição de NTC (a), com adição NTC (b) e amostra de controle (c). Na amostra S2, mesmo tendo incorporado mais NTC do que S1 apresenta menor microdureza em função do crescimento dos grãos. Fonte: Acervo do autor do trabalho.

A Tabela 4.6 mostra o aumento percentual na microdureza, para diferentes pontos das amostras, aumentando das bordas para a região central. A variação do aumento percentual na microdureza nos lados das amostras com NTC em relação a sem NTC, foi de aproximadamente de 19% nas bordas e 20% no centro. Mesmo aumentando o tamanho do grão, que na borda foi de 10% (grãos colunares) e no centro 5% (grãos equiaxiais), o que significa que o aumento da microdureza está associado à incorporação da NTC, uma vez que o aumento do grão promove uma diminuição na microdureza. A incorporação de 0,35% em peso de NTCs em S1, 0,38% em peso em S2 e 1,85% em peso em S3, o que teve como fator favorável, foi o aumento da taxa de rugosidade da superfície com ataque químico. O processo de solubilização promoveu a incorporação de NTC na superfície da matriz de alumínio, aumentando a microdureza, independentemente da porcentagem de massa aplicada.

**Tabela 4.6** – Aumento percentual da microdureza HV na superfície das matrizes de alumínio. Entre os lados das matrizes com NTC (Al/NTC), e os lados sem NTC (Al),  
Fonte: Elaborada pelo autor do trabalho.

Amostras	Al	Al/NTC	Aumento %
S1	Borda 45,42	54,18	19,3
	Centro 56,75	68,32	20,4
S2	Borda 45,18	53,94	19,4
	Centro 56,52	68,05	20,4
S3	Borda 52,65	62,86	19,5
	Centro 63,31	76,35	20,6

Na Tabela 4.7 é apresentada a variação da microdureza HV dos compósitos Al/NTC em relação à amostra de controle Al, podemos observa que na borda ocorreu o aumento médio de 52,5 %, e no centro o aumento médio foi de 62,2%.

**Tabela 4.7** – Aumento percentual da microdureza HV, entre os compósitos Al/NTC e a amostra de controle Al, sem tratamento térmico.

Fonte: Elaborada pelo autor do trabalho.

Amostras	Al/NTC	Amostra (Al)	Aumento %
S1	Borda 54,18	26,9	50,3
	Centro 68,32	26,7	60,9
S2	Borda 53,94	26,9	50,1
	Centro 68,05	26,7	60,7
S3	Borda 62,86	26,9	57,1
	Centro 76,35	26,7	65,0

A variação no aumento da microdureza entre o compósito (Al/NTC) em relação à amostra de controle (Al), já era esperada, pois não foi realizado tratamento térmico na amostra de controle, após a fundição. É observado que o aumento da microdureza no compósito, é devido adição de NTC, pois o percentual de impurezas é pequeno não ocorrendo mudanças significativas na composição química. Isto vem mostrar que a adição do NTC nas amostras **S1**, **S2** e **S3** foi quem contribuiu para melhorar a microdureza superficial da matriz de Al.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÃO

Através do processo de solubilização sólida, os NTCs foram incorporados como reforço na matriz de alumínio, com a seguinte metodologia:

- Foi realizado o ataque químico com reagente Keller, por 30, 60 e 120 segundos, aumentando a taxa de rugosidade na ordem de 51,1%, 62,4% e 88,1%, nas amostras S1, S2 e S3, respectivamente;
- Após o tratamento térmico de solubilização realizada a 640°C por uma hora, foi avaliado o percentual em peso, de adição do NTC nas amostras S1, S2 e S3 que foi de 0,35, 0,38 e 1,05, respectivamente. Em função ao tempo de ataque químico.
- A morfologia realizada por MEV mostra grãos equiaxiais no centro e colunares em direção às bordas, com os grãos crescendo na direção ao gradiente de temperatura, e maior concentração de NTC na região central.
- Por análise de DRX, foi observado que os picos de alumínio característicos nas três amostras, mostraram semelhança em sua posição de banda, cristalinidade e intensidade, com redução no pico do plano (200) em todos os casos após o tratamento térmico, com grande redução de intensidade na amostra S3.
- Nos modos de vibração do espectro Raman que correspondem às amostras de 1200 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , observou que ocorreu uma transferência de carga, com aumento na taxa de rugosidade.
- A microdureza HV revelou o aumento nas amostras S1, S2 e S3 após a solubilização de aproximadamente 19% nas bordas e 20% no centro, em relação às amostras antes do tratamento térmico. Não sendo influenciada pela segregação das impurezas, pois não ocorreram mudanças significativas da composição química.

Mesmo com o crescimento dos grãos, o tratamento térmico por solubilização sólida para adicionar NTC em uma matriz de alumínio, melhorando sua dureza superficial, se mostrou eficaz. Sendo uma alternativa viável economicamente para melhorar a dureza superficial das peças de alumínio.

## REFERÊNCIAS

1. Características Químicas e Físicas do Alumínio. “Associação Brasileira do Alumínio”, 2015. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/aluminio/caracteristicas-quimicas-e-fisicas/>>. Acesso em: 14 abril 2018.
2. ISLAM, N., MIYAZAKI, K., “Technological Forecasting & Social Change”, *Bulletin of Science*, n. 76, pp. 128-140, 2009.
3. MEHTA, M. D., “Technology Society”, *Bulletin of Science*, n. 22, pp. 269-273, 2002.
4. ESAWI, A. M. K., BORADYY, M. A., “Fields of Technology”, *Bulletin of Science*, n. 68(2), pp. 92 – 486, 2008.
5. LEI, X., NATSUKI, T., SHI, J., NI, Q. Q., “Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications”, *J. Nanomater*, n. 9, 2011.
6. SIMÕES, S., VIANA, F., REIS, M. A. L., VIEIRA, M. F. G., “Improved dispersion of carbon nanotubes in aluminum nanocomposites”, *Composite Structures*. n. 108, pp. 992 – 1000, 2014.
7. LIAO, J., TAN, M. J., “Carbon nanotube evolution in aluminum matrix during composite fabrication process”, *Materials Science*, n. 690, pp, 294-297, 2011.
8. PAIVA, M. C., MANO, J. F., *Carbon*, n. 42(14), 2004.
9. SIMÕES, S., VIANA, F., REIS, M. A. L., VIEIRA, M. F. G., “Influence of dispersion/mixture time on mechanical properties of Al–CNTs nanocomposites”, *Composite Structures*, n. 126, pp. 114 – 122, 2015.
10. KWON, H., PARK, D. H., SILVAIN, J. F., KAWASAKI, A., “Hot extruded carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite materials”, *Composites Science and Technology*, n. 70, pp. 546 – 550, 2010.

11. SIMÕES, S., VIANA, F., REIS, M. A. L., VIEIRA, M. F. G., “Aluminum and Nickel Matrix Composites Reinforced by CNTs: Dispersion/Mixture by Ultrasonication”, *Metals*, pp. 7 – 279, 2017.
12. REIS, M. A. L., SIMÕES, S., NERO, J. D., VIANA, F., VIEIRA, M. F. G., “CNT-aluminum metal matrix nanocomposites”, *15<sup>TH</sup> European Conference on Composite Materials*, pp. 24 – 28, Italy, 2012.
13. RODRIGUES, F. A. S., PARAGUASSU, W., SIMÕES, S., VIEIRA, M. F. G., SOUZA, J. A. S., BRAGA, E. M., REIS, M. A. L., “Electrical and Tensile Properties of Carbon Nanotubes-Reinforced Aluminum Alloy 6101 Wire”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v.16, pp. 1 – 5, 2016.
14. IJIMA, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, n. 56, pp. 354, 1991.
15. GODDARD, W. A., BRENNER, D. W., LYSHEVSK, S. E., LAFRATE, G. J., 2007, “*Technology Handbook of nanoscience, Engineering, and*”, second edition, New York, CRC Press. London, pp. 4 - 21, 2007.
16. FILHO, A. G. S., “Nanotubos de carbono: fundamentos e aplicações”, *In: 57<sup>a</sup> REUNIÃO ANUAL DA SBPC*, Minicurso, Fortaleza, 2005.
17. ROTKIN, S.V., SUBRAMONEY, S., "Applied Physics of Carbon Nanotubes, Fundamentals of theory, Optics and Transport Devices”, *Sring*, pp.151-155, 2005.
18. DRESSELHAUS, M. S., BROWN, S. D. M., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., NEIPP, K., “Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications”, *Springer-Verlag*, pp. 1 – 8, 2001.
19. SAIO, S., ZETTL. A., "Carbon Nanotubes, Quantum Cylinders of Graphene”, *Elsevier*, pp. 16 - 17. 2008.

20. MAI, Y. Z., “*Polymer Nanocomposites*”, Mater. Lett, pp.359 - 362, 2006.
21. YANG, Q. H., HOU, P. X., BAI, S., WANG, M. Z., CHENG, H. M., *Adsorption and capillarity of nitrogen in aggregated multi-walled carbon nanotubes*, Chemical Physics Letters, v. 345, pp.18 - 24, 2001
22. TREACY, M., EBBESEN, T. W., GIBSON, J. M., “Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes”, *Nature*, v. 381, pp. 678 - 680, 1996.
23. ZHU, Y.Q., SEKINE, T., KOBAYASHI, T., TAKAZAWA, E., TERRONES, M., TERRONES, H., “*Collapsing carbon nanotubes and diamond formation under shock waves*”, Chemical Physics Letters, v. 287, pp. 689 - 693, 1998.
24. GAO, G. H., CAGIN, T., GODDARD, W. A., *Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes*, Nanotechnology, v. 9, pp. 91 - 184, 1998.
25. LI, F., CHENG, H. M., BAI, S., SU, G., DRESSELHAUS, M. S., “*Tensile strength of single walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes*”, Applied Physics Letters, v. 20, pp. 3161 - 3163, 2000.
26. HERBST, M. H., MACEDO, M. I. F., ROCCO, A. M. “*Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar*”, Química Nova, n. 6, v. 27, pp. 986 - 992, 2004.
27. EKLUND, P. C., HOLDE, N. J. M., JISHI, R. A., *Carbon*, v. 33, pp. 959, 1995.
28. JOHNSEN, R. E., KRUMEICH, P. N., *Journal of Applied Crystallography*, n. 43, pp. 434 – 447, 2010.
29. CHAWLA, K. K., *Composite Materials: Science and Engineering*, Spring Verlag, New York, B. Ilchner, 1987.

30. VENTURA, A. M., *Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas*, C.Tecn. Mat. ISSN 0870-8312, v.21, n.3-4, pp. 10 - 19, 2009.
31. CORSO, S., COSTA, A., *Sintering Procedures for Aluminium P/M Parts and Metallographic Examination During the Process*, Powder Metallurgy, n.3, pp. 171-176, 1976.
32. HUNT, M., *Aluminum Composites Como of Age*, Materials Engineering, p.37- 40, 1989.
33. ARIMOND, J., AYLES, W.R., *Phenolics Creep up on Engine Applications*, Advanced Materials & Processes, n.6, p.34 - 37, 1993.
34. LIAO, J, MING-JEN, T., RAJU, V., RAMANUJAN, S. S., “Carbon nanotube evolution in aluminum matrix during composite fabrication process“, *Materials Science Forum*, v. 690, pp. 294 - 297, 2011.
35. REIS, M. A. L., NETO, N. M. B., SOUSA, M. E. S., ARAUJO, P. T., SIMÕES, S., VIEIRA, M. F., VIANA, F., LOAYZA, C. R. L., BORGES, D. J. A, CARDOSO D. C. S., ASSIÇÃO, P. D. C., BRAGA, E. M., ”Raman spectroscopy fingerprint of stainless steel-MWCNTs nanocomposite processed by ball-milling“, *AIP Advances* 8, 015323, 2018.
36. LOUARN, G., TRZNADEL, M., BUISSON, J. P., LASKA, J., PRON, A., LAPKOWSKI, M., LEFRANT, S., *Journal Physics Chemistry*, n.100, pp.12532-12539, 1996.
37. HERZIGER, F., TYBORSKI, C., OCHEDOWSKI, O., SCHLEBERGER, M., MAULTZSCH, J., *Physics, Rev. B* **90**, 245431, pp. 1- 6, 2014.
38. REBELO, S. L. H., GUEDES, A., SZEFCYK, M. E., PEREIRA, A. M., ARAÚJO, J. P., FREIRE, C., *Physics Chemistry*, n.18, 12784, 2016.



39. SOLIN, S. A., CASWELL, N., **J. Raman Spectrosc**, n.10, pp. 129-135, 1981.
40. ARAÚJO, P. T., BARBOSA, N. M., SOUSA, M. E. S., ANGÉLICA, R. S., SIMÕES, S., VIEIRA, M. F. G., DRESSELHAUS, M. S., REIS, M. A. L., “Multiwall Carbon Nanotubes filled with Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>: Spectroscopic Signatures for Electron-phonon Coupling due to Doping Process”, **Carbon**, n.124, 348 – 356, 2017.
41. KERU, G., NDUNGU, P. G., MOLA, G. T., NYAMORI, V. O., **Materials**, n. 8(5), 2415, 2015.
42. THOMSEN, C., REICH, S., JANTOLJAK, H., LOA, I., SYASSEN, K., BURGHARD, M., DUESBERG, G. S., ROTH, S., **Appl. Phys. A** **69**, n. 309, 1999.
43. AGUIAR, A. L., BARROS, E. B., CAPAZ, R. B., SOUZA, A. G., FILHO, P. T. C., FREIRE, J. M., FILHO, D., MACHON, C. C., HIM, Y.A., MURAMATSU, H., ENDO, M., SAN-MIGUEL, A., **J. Phys. Chem. C** **115**, n.5378, 2011.
44. ZHAO, X., ANDO, Y., QIN, L. C., KATAURA, H., MANIWA, Y., SAITO, R., **Appl. Phys. Lett.** **81**, n. 2550, 2002.
45. MENNELLA, V., MONACO, G., COLANGELI, L., BUSSOLETTI, E., **Carbon**, n. 33, pp. 21 - 115, 1995.
46. NEMANICH, R. J., SOLIN, S. A., **J. Phys. Rev B** **20**, pp. 392 – 401, 1979.
47. LAZZERI, M., MAURI, F., **J. Phys. Rev. Lett.** **B 97**, pp. 266 – 407, 2006.
48. DAS, A., CHAKRABORTY, B., PISCANE, S., SOOD, A. K., FERRARI, A. C., **Phys. Rev. B** **79**, pp. 155 – 417, 2009.
49. PIETRONERO, L., STRASSLER, S., **J. Phys. Rev. Lett.** **B 47**, pp. 593–596, 1981.

50. MOHAMMADPOUR, Z., ZARE, Z. H., *Metals and Materials International*, v. 24, pp. 761–772, 2018.
51. GOMES, L. G., *Microestrutura Dendrítica, Macrosegregação e Microporosidade na Solidificação de Ligas Ternárias Al-Si-Cu*, Tese de Doutorado, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas, SP, Brasil, 2012.
52. GARCIA, A., *Solidificação: Fundamentos e Aplicações*, Edição 2<sup>a</sup>, Campinas, Editora da Unicamp, 2007.
53. I. L. Ferreira, D. J. Moutinho, L. G. Gomes, O. L. Rocha, A. Garcia. “Modeling and experimental analysis of macrosegregation during transient solidification of a ternary Al-6wt%Cu-1wt%Si alloy”, *Philosophical Magazine Letters*, n. 89, pp. 769-777, 2009.
54. L. G. Gomes, P. D. Jácome, I. L. Ferreira, D. J. Moutinho, O. L. Rocha, A. Garcia. *Macrosegregation and porosity during directional solidification of a ternary Al-9wt%Si-3wt%Cu Alloy*, Defect and Diffusion Forum. 312-315, 405-410, 2011.



## Cast Aluminum Surface Reinforced with Carbon Nanotube via Solubilization Treatment

Paulo R. O. Brito<sup>1</sup> · Cristhian R. L. Loayza<sup>1</sup> · Mário E. S. Sousa<sup>2</sup> · Eduardo M. Braga<sup>1</sup> · Rômulo S. Angélica<sup>3</sup> · Simone P. A. da Paz<sup>3</sup> · Marcos A. L. Reis<sup>1,2</sup>

Received: 2 June 2020 / Accepted: 29 October 2020  
 © The Korean Institute of Metals and Materials 2021

### Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) are noteworthy, as they reinforce the metallic matrix, due to mechanical properties, such as the ~ 1.0 TPa Young module. To improve the maintenance of the commercially pure aluminum surface, multi-walled carbon nanotubes were incorporated into the aluminum surface with heat treatment by solid solubilization, in order to improve the surface properties of aluminum. The aluminum samples were chemically attacked for 30, 60 and 120 s and placed in a container with CNTs, being subjected to a temperature of 640 °C for 1 h. Then, the roughness was evaluated by a roughness meter for morphology in the scanning electron microscopy. An intensity of aggregation of CNTs was evaluated by XRD, and the Raman Spectra has evaluated the transfer of charge to the matrix. Microhardness was performed to evaluate the influence of the incorporation of CNTs in the matrix. The results obtained show that the incorporation of CNTs in the aluminum matrix increases the hardness in approximately 20% of the surface, in comparison with the control sample. The process of incorporating CNTs into the aluminum matrix by solubilization is a promising, simple and inexpensive alternative to improve the durability of the aluminum surface.

**Keywords** Solid solubilization · Carbon nanotube · Matrix aluminum · Nanocomposite

### 1 Introduction

Plenty of research into nanomaterials [1, 2] has been developed, such as the obtaining of metallic matrix nanocomposites with different types of reinforcements. Among these nanocomposites is that of the CNT-reinforced aluminum metal matrix have generated a great deal of interest in recent years [3–10]. The CNT reinforcement is due to its

excellent mechanical properties, such as the Young modulus of around 1.0 TPa, which is much larger than that of commercially available carbon fibers ( $Y \sim 800$  GPa) [11]. In respect to the physic–chemical properties, among which we can mention the high thermal conductivity, reaching values of  $2800\text{--}6000$  W K<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup>; to its density is 1/6 in relation to steel and metallic or semiconductive behavior; that make CNTs a material with high potential of application in the most diverse areas [12–15].

These properties can be applied to improve the mechanical strength of the aluminum metal matrix surface through heat treatment based on nanomaterials. The aluminum matrices reinforced by the CNT are a promising alternative to generate new uses for aluminum, as in the automotive, aeronautics, electrical and other industries [16, 17]. Therefore, several studies have focused on the dispersion of the aluminum matrix as reinforced [17–19]. Nanocomposites successfully obtained by a classic powder metallurgy route, a 200% increase in tensile strength was observed, attesting to the strengthening effect of CNTs and the efficiency of the new dispersion treatment. This nanocomposite shows a 50% increase in hardness, when compared to pure aluminum

**Electronic supplementary material** The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s12540-020-00914-3>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Mário E. S. Sousa  
 mariosousa@ufpa.br

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará 66075-110, Brazil

<sup>2</sup> Faculdade de Ciências Exatas e Tecnológica, Universidade Federal do Pará, Abaetetuba, Pará 68440-000, Brazil

<sup>3</sup> Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará 66075-110, Brazil

produced under the same processing conditions [20]. In the spark plasma sintering method, despite the weak dispersion of CNTs in the composite, the hardness increased by 40% with the addition of 1.0 wt% of NCTs [21].

In the electrical area, they were successfully incorporated in the AA-6101 wire surface by thermal treatment, based on the solubilization process. This created nanostructured cables with a 13.7% smaller electric resistance than that of conventional cables, tensile strength increased 34% over standard wire AA-6101 without CNTs, for aerial energy transmission lines [22].

The increase in mechanical properties by the reinforcement of carbon nanotubes in an aluminum matrix is very promising, but the implementation of these composites on an industrial scale is only possible if they are produced in a simple and economical way. Our goal is to improve the surface properties of the composite via solid solubilization, allowing the production of more complex components. To this end, the present study focuses on the development of a new technical route to add CNT to the metallic matrix. The main objective is to minimize structural damage, to obtain a good adhesion of CNT in nanocomposites produced by solubilization of solid surface. The knowledge of the relationship between the mechanical and mechanical properties of the microstructure of these nanocomposites is a fundamental step to understand the strengthening mechanisms of the nanocomposites of the aluminum matrix reinforced with CNT.

## 2 Experimental Details

### 2.1 Samples Preparation

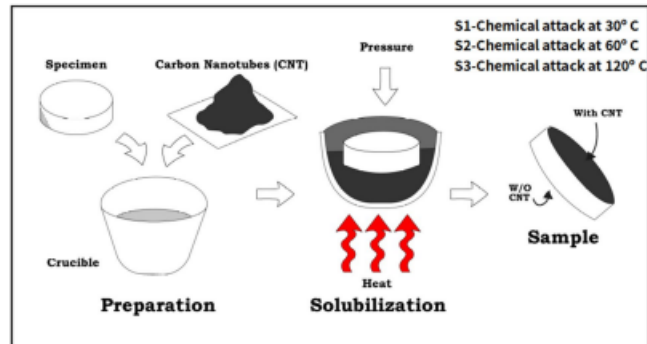
For preparation of the samples were performed the following steps: (1) the casting process obtained samples of pure aluminum (99.98% by weight) with a diameter of 16 mm, thickness of 5 mm and weight of 2.64 g; (2) the samples were cold soaked with acrylic resin and prepared by sanding and polishing; (3) the polished faces of the samples (S) were etched with Keller's reagent for 30 (S1), 60 (S2) and 120 (S3) s, then the peak-to-valley roughness analysis was performed to evaluate the roughness of the samples; (4) the solubilization occurred inert in argon for one hour in the vertical furnace, being carried out at a temperature of 640 °C, having a heating and cooling rate of 10 °C. Figure 1 shows schematically the process from samples preparation, through solubilization and finally, reaching the surface adsorbed by the composite of CNT in the samples.

### 2.2 Sample Characterization

Vickers microhardness tests were carried out at six points in the edge-to-center direction with a spacing of 0.4 mm, with a load of 50 g for 10 s, before and after solid solubilization, in accordance with the ASTM E384-11 regulation, in the Digital Matallic Vickers Hardness TH-710 microhardnessmeter (see Fig. 1S (a) of supplementary material).

X-ray diffraction was performed on the Panalytical X-ray diffractometer model EMPYREAN Co ( $K\alpha_1 = 1.789010 \text{ \AA}$ ), anode X-ray tubes, long fine focus, Fe K $\beta$  filter, PIXCEL3D-Medpix3 detector 1 x 1, in voltage mode of 40 kV, a current of 35 mA. Fig. 1S (b) of supplementary material.

Fig. 1 Experimental scheme of sample preparation



The analysis of the peak to valley roughness was performed in 3 samples according to ISO 4287, in a MITUTOYO SJ 210 rugosimeter as a see in Fig. 1S (c) of supplementary material. The morphology characterization was analyzed in a scanning electron microscope (SEM), model VEGA SB-TESCAN, with a maximum operating voltage of 30 kV in high vacuum conditions, and magnifications ranging from 500× to 20,000×. Metallography was performed before and after solid solubilization on the LEICA E24H optical microscope, while the Image J program was used to evaluate the grains.

The Raman spectra were performed with a triple grid spectrometer in the subtraction mode of a Jobin Yvon T64000 equipment. The argon laser used has a wavelength of 514.5 nm (2.41 eV) in the green region of the visible light spectrum. A 20× objective lens with a focal distance  $f = 20.5$  mm and numerical aperture  $NA = 0.35$  was used to focus the laser beam on the sample surface and also to collect the backscattered signals. The setup has  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  of spectral resolution, which is enough to evaluate small

differences in the Raman peaks. The spectra of 3 different regions were obtained for each sample with spectral scanning ranging from 100 to  $2850 \text{ cm}^{-1}$  frequencies, all measurements at a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  room temperature and 12 min per sample.

### 3 Results and Discussion

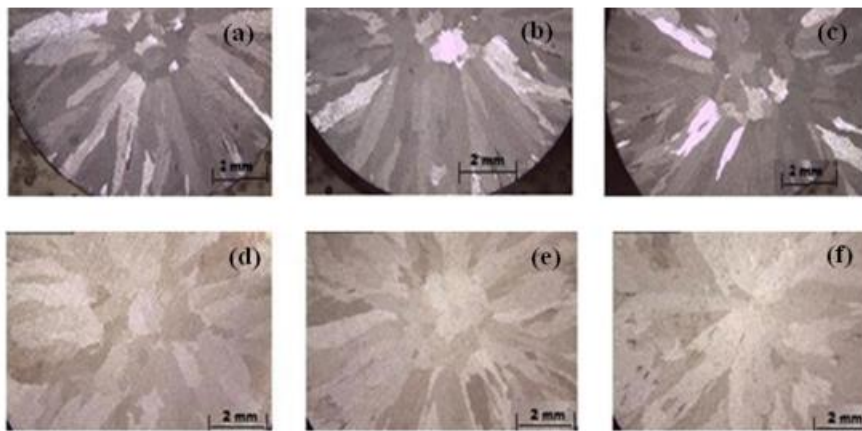
#### 3.1 Morphology

Table 1 shows the peak to valley roughness values before and after chemical attack in the three samples. We observed that there was increase in the roughness of the samples, with a rate of 1.33% in the S1 sample, 1.66% in the S2 and 7.47% in the S3; that is, due to the duration of the chemical attack. The increase rate in roughness will facilitate the addition of nanotubes on the surface, so this step is important in the process of surface hardening by solid solubilization.

After solidification performed at  $640 \text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h, the samples morphology shows equiaxial grains in the center and columnar towards the edges; In addition, the grains tend to grow towards the temperature gradient. Figure 2 shows a similar macrostructure before (a–c) and after solubilization (d–f), with the grain size increasing by approximately 10% at the edge and 5% in the center, as show Fig. 2S (a–c) of supplementary material, respectively. We can also observe that the grain growth had an approximately similar variation (d–f).

**Table 1** Values obtained from total roughness in the samples

Roughness				
Samples	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ ) without	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ ) with	Increase (%)	wt%
S1	0.586	1.366	1.33	0.35
S2	0.615	1.637	1.66	0.38
S3	0.258	2.186	7.47	1.05



**Fig. 2** Macrostructure of the samples **a–c** before the thermal solubilization treatment and **d–f** after the solubilization treatment with approximately similar variations



After solubilization, it was observed that the temperature used in the process together with the roughness of the surfaces of the samples in contact with the CNTs were factors that influenced the incorporation of CNTs in the aluminum matrix. Due to the increase in surface area and the temperature is close to the aluminum casting.

SEM micrographs show the presence of CNT in the central region of the samples, characterizing that the process used was sufficient to add CNTs to the aluminum surface, as shown in Fig. 3. The CNT did not spread uniformly on surface, there was agglomeration of CNTs in the center of the samples. The incorporation of CNT was of 0.35, 0.38 and 1.05 wt%, for S1, S2 and S3 respectively. This percentage of incorporation is proportional to the increase of roughness after Keller surface attack etching.

### 3.2 X-ray Diffraction

Figure 4 a shows the characteristic peaks of the aluminum diffraction patterns for the 3 samples without CNT. They have a similarity in their position of the bands, crystallinity and intensity [23]. However, on the opposite side, where it received thermal solubilization a notable change in the peak  $\gamma$  (200), indicating grain size increment motivated by the process.

Figure 4 shows a reduction in peak  $\gamma$  (200) in all cases after heat treatment, with a great reduction in the peak intensity of the S3 sample, due to the longer attack time with Keller and the greater mass of CNTs added to the surface with 1.05% by weight. However, in sample S2, the intensity of the peak remained practically unchanged in the plane  $\gamma$  (111), indicating no aggregation of CNTs after solubilization, but the plane  $\gamma$  (200) decreased strongly in intensity, indicating that the incorporation occurred preferentially in this crystalline plane. In sample S1, for plane  $\gamma$  (200) there was no decrease in intensity compared to plane  $\gamma$  (111), with

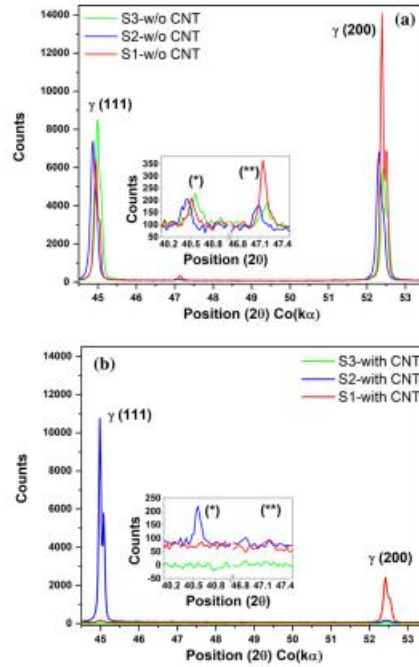


Fig. 4 X-ray diffraction pattern of a samples without CNTs and b with CNTs by thermal solubilization treatment

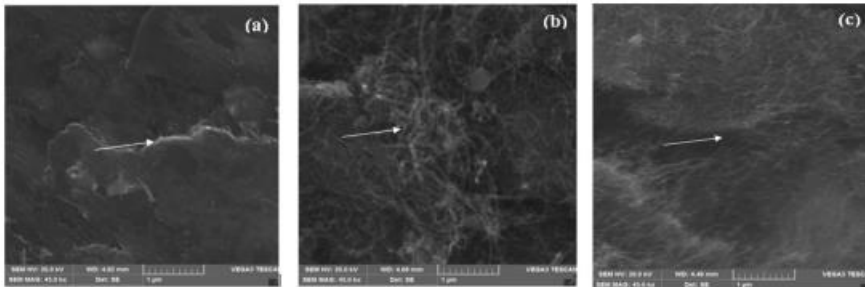


Fig. 3 The arrows indicate the CNTs in the central region of the S1, S2 and S3 samples, according to the SEM a-c images, respectively

the incorporation of CNT, but with preferential peak in plane  $\gamma$  (111). As we can see in the Table S (Ia-c), respectively in the supplementary material.

The S3, with 90 min of attack time, incorporated CNTs in both planes, decreasing significantly until almost disappearing. The scanning electron microscopy shown the CNTs incorporated on the surface, which explained this change in peak intensities. When the attack time increases, the crystallographic planes become more exposed, facilitating the incorporation of the CNTs into these spaces or interstices. After the thermal treatment, they aggregate better in these regions as the  $\gamma$  (200). The S3 sample has a more significant aggregation of CNTs, with more interstices for them to spread, and consequently, the CNTs are incorporated in all the planes, restrain the XRD scattering due to the absorption of the x-ray by the nanotubes [2]. S2 has an increase in peak crystallinity peak with a decrease of 34% in the FWHM ratio, as shown in Table 2, while the S3 declined 18%. We can also observe that the increase in  $\gamma$  (200) was 6% to S3, the lowest than the other conditions, and the unique plane that grew after the solubilization process. The (\*) and (\*\*) could be related to the cooling process that used water [1].

### 3.3 Raman Spectroscopy

The Raman spectra obtained from the samples after solubilization, show 3 sub-bands around 1275, 1330 and 1351  $\text{cm}^{-1}$ , which are known as satellite peaks D-left and D-right 1, 2 which corresponds to the structural defects, inter,

**Table 2** FWHM ratio with/without solubilization

Samples	(*) (%)	$\gamma$ (111) (%)	(**) (%)	$\gamma$ (200) (%)
S1	0	+29	+57	+12
S2	-34	-1	0	+7
S3	0	0	0	+6

**Table 3** The Raman peaks obtained from Lorentzian deconvolution of D-, G- and G'-bands

First-order Raman scattering												
Sample	C-C	C-C	D <sub>LA</sub>	Dl	Dr <sub>1</sub>	Dr <sub>2</sub>	D <sub>LO</sub>	D <sub>middle</sub>	G <sub>BWF</sub>	G <sub>inner</sub>	G <sub>outer</sub>	D'
S1	-	-	-	1275	1330	1351	1380	1461	1529	1573	1593	1622
S2	1066	1098	1140	-	1333	1350	1370	-	1568	1580	1596	1612
S3	-	-	-	1258	1348	-	1418	1479	1530	1577	1590	1614
Second-order Raman scattering												
G'(I)	G' <sub>inner</sub>		G' <sub>outer</sub>			Dl+G <sub>out</sub>		Dr <sub>1</sub> +G <sub>int</sub>				
S1	2691 (64)		2723 (49)			2890 (46)		2936 (53)				
S2	2664 (47)		2698 (47)			2913 (29)		2941 (36)				
S3	2681 (75)		2722 (89)			2872 (62)		2932 (70)				

Wave number of Raman peaks in  $\text{cm}^{-1}$ . In the brackets, (I) Width line Raman (FWHM) in  $\text{cm}^{-1}$

respectively [24, 25]. As know this spectra around from 1200 to 1700  $\text{cm}^{-1}$  correspond to D-,G-band and the spectra from 2500 to 3000  $\text{cm}^{-1}$  are corresponding to G' band, respectively see Fig. 6. Were fitted with Lorentzian peaks, labeled as: D-left (Dl), D-right 1, 2 (Dr<sub>1,2</sub>), D<sub>LA</sub>, D<sub>LO</sub> (Longitudinal acoustic and optical phonon component, respectively) and D<sub>middle</sub>, to low frequency spectra, respectively. These peaks are due to changes on surface of MWCNTs under chemical functionalization and defects induced by solubilization process, according with many reports [24, 26, 27]. The G-band present three main sub-bands, G<sub>BWF</sub>, G<sub>inner</sub> and G<sub>outer</sub>, which are related, respectively, to the agglomeration, radial deformation and proximity, diameter distributions of the inner and outer carbon nanotubes [24, 28–30]. The G'-band present two sub-bands, G'<sub>inner</sub> and G'<sub>outer</sub>, which are related, diameter distributions of the inner and outer carbon nanotubes, respectively [24, 30]. A summary of the fitting parameters for all Raman peaks found are given in Table 3.

First order (non-normalized) Raman spectra of dispersion obtained from the nanocomposite samples after solubilization (in Fig. 3S of supplementary material) show that right sub-band was split in two sub-bands (in S1 and S2 samples) and that it can be used to monitored types defects, *i.e.*, stretching deformations in the out of plane aromatic ring [24, 25]. Beside, S2 sample no verified D-left sub-band but in the low frequency region occur the appearance of the D<sub>LA</sub> sub-band centered in 1140  $\text{cm}^{-1}$  [25, 35] attributed to deformations in plane of aromatic ring. Also, the sub-bands centered in 1066 and 1098  $\text{cm}^{-1}$  that are attributed to C–C stretching deformations [25, 31] In reason of disorder (defects) generated on the structure of CNTs (D<sub>p</sub>, D<sub>r</sub>) modes are active by double resonance scattering mediated by electron–hole ratio and therefore are used to monitor amount defect density as show ref.[24]. Besides a second order Raman scattering is observed G'<sub>inner</sub> and G'<sub>outer</sub> (know 2D). However, we can still to make used of combination of (D<sub>l</sub>+G<sub>outer</sub>) and (D<sub>r</sub>+G<sub>inner</sub>) that has some information

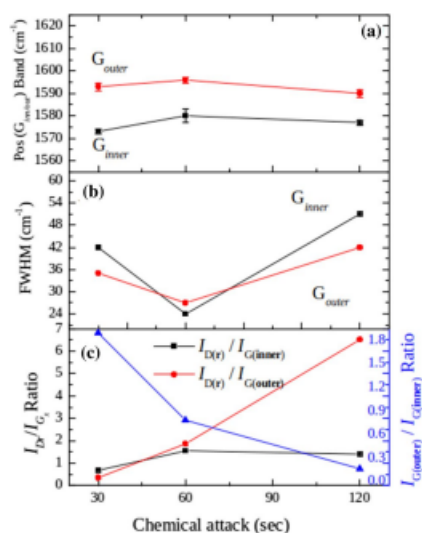
of the D-band, as shown in Fig. 3S (d–f) of supplementary material [32–34].

Figure 5 shows position, FWHM and  $I_D/I_G$  ratio respectively of the G-band spectra of all sample present sub-bands correspondent inner/outer diameter distribution of MWCNT incorporated in the metal matrix, we can observe that the  $G_{inner}$  and  $G_{outer}$  bands present similar behavior. Therefore, showing a blueshift and redshift when out from S1 to S2 and from S2 to S3 of chemical attack indicant that a  $p$ - and  $n$ -doping processes with an average shift of the position band of  $\sim 7$  and  $\sim 3$   $\text{cm}^{-1}$  under solubilization stages, respectively, see Table 3. These results suggest that the MWCNT with solubilization are under of stress and deformation due to heating treatment and solubilization process. In fact, CNTs exhibits little coefficient of thermal expansion than purity Al [35]. Increase/decrease of density defects is related to the broader/narrower the FWHM, i.e., a stress/strain cause downshift in Raman frequency while upshift in Raman frequency, is associated to the hydrostatic/transverse pressure [36–40].

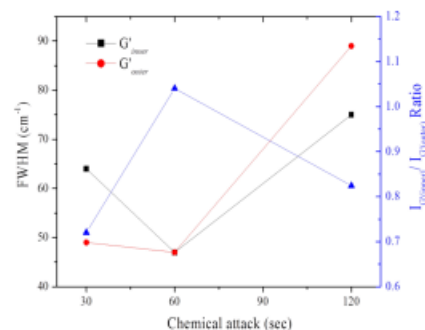
This implicate that the stress/strain on the inner/outer CNTs during cooling down of solubilization and that was caused by contraction of Al lattice in the matrix not in accordance with the expected results. Both are

experimenting thermal expansion and stress differently and when cooling down ends display a decrease in FWHM of  $\sim 18$  and  $\sim 8$   $\text{cm}^{-1}$  to  $G_{inner}$ , and increased of FWHM of  $\sim 27$  and  $\sim 15$   $\text{cm}^{-1}$  to  $G_{outer}$  band, respectively (Fig. 6b). A similar behavior was verified by Araujo et al. and Zhao et al. [30, 41], for MWCNT interacting with aluminum carbide. Only aluminum carbide presents not explain the results, suggest that a reorganization of tube diameter distributions for the  $G_{inner}$ ,  $G_{outer}$  is taking place. In our case, the narrowing/broadening of the FWHM for  $G_{inner}$ ,  $G_{outer}$  sub-bands, see Table 3, indicates that possible decrease of the inner/outermost tubes diameter distribution under heat treatment thermal going to softening and cooling to the hardness of the bonding C–C atoms of lattice. Suggesting too that diameter distributions  $G_{inner}$ ,  $G_{outer}$  are graphitized in the process of solubilization.

The lowest diameter tubes shows an asymmetric  $G_{BWF}$  component consisting of metallic intertubes interaction around  $\sim 1500$   $\text{cm}^{-1}$ . This component is found to have a Breit–Wigner–Fano resonance line shape witch show  $1/q$  coupling parameter that measure the strength of coupling electronic continuum state with phonons [25]. Before chemical attack stages,  $G_{BWF}$  component show an average shift of the position band of  $\sim 38$   $\text{cm}^{-1}$  for blueshift/redshift with coupling parameter  $-0.076$ ,  $-0.057$  and  $-0.70$  related to S1, S2, S3 solubilization samples, respectively. This result, is accordance with incorporation of the CNT in wt%, this increasing the dispersion potential of CNTs on the sample's surface and, therefore, enhancement the amount of interaction between CNTs and are able to modification interaction parameters values under coupling electron–phonon. Also, this confirm too in the highest percent of roughness present

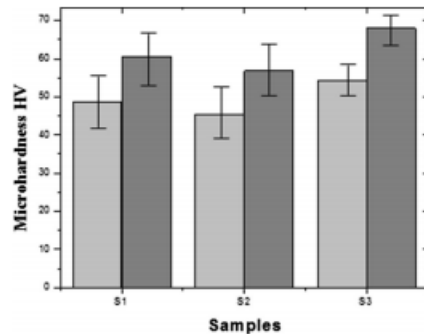


**Fig. 5** Shows the corresponding behavior for position of G-band (a), FWHM (b) and  $I_D/I_G$  and  $I_{G(outer)}/I_{G(inner)}$  ratio (c) as a function of chemical attack



**Fig. 6** The summary of the data to  $G'$ -band of fitted peaks as in Table 2. Shows the corresponding behavior for FWHM and  $I_{G(outer)}/I_{G(inner)}$  ratio as a function of chemical attack





**Fig. 7** Microhardness HV in the three aluminum samples without (light graph) and with (dark graph) heat treatment of solubilization with the addition of CNTs

early and that again is accordance with microhardness after CNTs aggregation as show in Fig. 7.

Besides, the  $I_{D_r}/I_{G_{2r}}$  ratio show a similar increased in defects density based in Dr peak with respect to the inner most  $G_{inner}$  and outer most  $G_{outer}$  distribution. The results affirm that  $G_{inner}$  component remains amount of defect while  $G_{outer}$  distribution increased in conformity at add wt% of CNT, as can see in Fig. 5c. The decreased  $I_{G_{outer}}$  with respect to the  $I_{G_{inner}}$  reveal that solubilization of sample after chemical attack on outer tubes show largest defect/stress due to contact area on compression caused Al matrix. In this point, we observated it was the reappearance of the peak corresponding to amorphous carbon occur in two time, specifically at 30 and 1.05 wt% of CNT, indicating that surface with 0.38 wt% of CNT is an exactly incorporation that promoting to increasing at hardness.

In additional, we analysis G'-band has origin in double resonance process, as the D-and, but it does not present any defects dependence. However, this band as was showed early split in 2 sub-bands. It know that band is more sensitive to the charge doping in the system [27, 29, 30]. Besides we can attributed to  $G'_{inner}$  and  $G'_{outer}$  diameter distribution the interaction of phonons that are responsible by D-band, i.e., low/high crystallinity and density of states of the outer most surface, respectively [30, 42, 43].

The confirmation that a charge transfer occur can observed the decrease of both  $G'_{inner}$  and  $G'_{outer}$  FWHMs, can be see in Fig. 6 as an confirmation but we cannot be specific what charge types is taken place in each diameter distributions [44, 45]. Moreover the G'-band frequencies, provides accurate evidence of which distribution is receiving or losing charge as verified early [30, 44, 45]. It is observed that diameter distribution show decrease

of the FWHM from S1 to S2 solubilization sample (see Table 3) As a result, to S2 sample both  $G'_{inner}$  and  $G'_{outer}$  behaves as if their walls had become a single entity due to their approach. Besides, The  $G'_{inner}$  and  $G'_{outer}$  distribution after solubilization at 0.38 wt% CNT, in which present blueshift of frequency while their linewidth peaks are increasing of 28 and 43  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. In consequence of solubilization process, the  $G'_{inner}$  and  $G'_{outer}$  distribution presents relaxation/contraction of the crystalline lattice resulting in gain/lack of charge and still an increase in the density of states of system, agreement with [30, 44–46] (Fig. 6). These results to be in accordance with the redshift/blueshift observed for the both  $G_{inner}$  and  $G_{outer}$  as show Fig. 5a.

### 3.4 HV Microhardness

It was observed in the HV microhardness analysis that there was an increase in the surface microhardness of the samples, as shown in Fig. 7, where the lightest columns are the microhardness before the heat treatment by solubilization and the dark ones after the solubilization.

Table 4 shows the percentage increase in microhardness, for different points of the samples, increasing from the border to the central region. The variation in the increase in microhardness before and after solubilization was about 19% at the edges and 20% at the center. Even with an increase in grain size, which at the edge was 5% (columnar grains) and at the center 10% (equiaxial grains), microhardness increased, which means that the increase is associated with the incorporation of CNT, once that increasing the grain promotes a decrease in microhardness, in addition to the incorporation of 0.35 wt% of CNTs in S1, 0.38 wt% in S2 and 1.85 wt% in S3, which had as a favorable factor the increase from surface roughness to chemical attack. The solubilization process promotes the incorporation of CNT, increasing uniformly the microhardness, regardless of the percentage in mass applied. This associated with the amorphous carbon content indicates that the S2 sample has the best performance.

**Table 4** The incorporation of CNT and the uniform percentage increase in microhardness

Samples		Al (HV 0.3)	Al/CNT (HV 0.3)	Increase (%)
S1	Board	45.42	54.18	19.3
	Center	56.75	68.32	20.4
S2	Board	45.18	53.94	19.4
	Center	56.52	68.05	20.4
S3	Board	52.65	62.86	19.5
	Center	63.31	76.35	20.6

#### 4 Conclusion

Through the solubilization process, CNTs were successfully incorporated as reinforcement in the aluminum matrix. In order to facilitate the incorporation of CNT's, it was necessary to perform the chemical attack with Keller reagent, for 30, 60 and 120 s, respectively, samples S1, S2 and S3, obtaining an increase of roughness in the order of 51.1, 62.4 and 88.1% respectively. After solidification performed at 640 °C for one hour, the morphology shows equiaxial grains in the center and columnar towards the edges, in addition, the grains tend to grow towards the temperature gradient, with an increase in size of approximately 10% in the edge and 5% in the center. By XRD analysis it was observed that the characteristic aluminum peaks in the three samples, showing similarity in their band position, crystallinity and intensity, with a reduction in the peak (200) in all cases after heat treatment, with a great reduction of intensity in sample S3 indicating aggregation of CTNs on matrix surface. Scanning electron microscopy shows how CNTs were incorporated into the sample surfaces, explaining this change in peak intensities. From the Raman spectrum vibration modes that correspond to samples from 1200 to 1700  $\text{cm}^{-1}$ , we can observe that a charge transfer occurred, with an increase in roughness, where it can be observed as the  $G'_{\text{inner}}$  and  $G'_{\text{outer}}$  decrease. Beside, indicating that surface with 0.38 wt% of CNT is an exactly incorporation that promoting to increasing at hardness. The microhardness HV revealed that the samples S1, S2 and S3 after solubilization showed an increase of approximately 19% in the edges and 20% in the center, in relation to the samples before the heat treatment. The result of this research corroborates those found in the literature, such as Simões et al. [20] and Araújo et al. [30], who obtained a satisfactory result using the classic route of powder metallurgy. This method of incorporating CTNs by surface solubilization in an aluminum matrix is a promising alternative to improve the hardness of the aluminum surface.

**Acknowledgements** The authors thank the UFPA Mineral Characterization Laboratory (LCM/UFPA) for supporting the XRD analysis and the UFPA High Pressure Vibrational Spectroscopy Laboratory (PPGF/UFPA) for conducting the Raman spectroscopy analysis.

#### References

1. Características Químicas e Físicas do Alumínio (Associação Brasileira do Alumínio, 2015), <https://www.abal.org.br/aluminio/caracteristicas-quimicas-e-fisicas>. Accessed 14 April 2020
2. N. Islam, K. Miyazaki, Technol. Forecast. Soc. Chang. **76**, 128–140 (2009)
3. M.D. Mehta, Technology society (Bulletin of Science). **22**, 269–273 (2002)
4. K.U. Kainer, *Metal Matrix Nanocomposites: Custom-Made Materials for Automotive and Aerospace Engineering* (Wiley, Weinheim, 2006)
5. S.R. Bakshi, D. Lahiri, A. Agarwal, Int. Mater. Rev. **55**(1), 41–64 (2010)
6. R. Pérez-Bustamante, I. Estrada-Guel, L. Antúnez-Flores, M. Miki-Yoshida, P.J. Ferreira, R. Martínez-Sánchez, J. Alloy. Compd. **450**(1–2), 323–326 (2008)
7. C.L. Xu, B.Q. Wei, R.Z. Ma, J. Liang, X.K. Ma, D.H. Wu, Carbon **37**, 855–858 (1999)
8. T. Kuzumaki, K. Miyazawa, H. Ichinose, K. Ito, J. Mater. Res. **13**(9), 2445–2449 (1998)
9. R. George, K.T. Kashyap, R. Rahul, S. Yamdagni, Scr. Mater. **53**(10), 1159–1163 (2005)
10. A.M.K. Esawi, M.A. El Borady, Compos. Sci. Technol. **68**(2), 486–492 (2008)
11. X. Lei, T. Natsuki, J. Shi, Q.Q. Ni, J. Nanomater. **9**, 140 (2011)
12. S. Simões, F. Viana, M.A.L. Reis, M.F.G. Vieira, Compos. Struct. **108**, 992–1000 (2014)
13. T. Nochiaiya, A. Chaipanch, Appl. Surf. Sci. **257**, 1941–1945 (2011)
14. T. Laha, Y. Liu, A. Agarwal, J. Nanosci. Nanotechnol. **7**, 515–524 (2007)
15. J. Liao, M.-J. Tan, Powder Technol. **208**, 42–48 (2011)
16. M.C. Paiva, J.F. Mano, Carbon **42**(14), 2849–2854 (2004)
17. S. Simões, F. Viana, M.A.L. Reis, M.F.G. Vieira, Compos. Struct. **126**, 114–122 (2015)
18. R. George, K.T. Kashyap, R. Rahul, S. Yamdagni, Scripta Mater. **53**(10), 1159–1163 (2005)
19. H. Kwon, D.H. Park, J.F. Silvain, A. Kawasaki, Compos. Sci. Technol. **70**(3), 546–550 (2010)
20. S. Simões, F. Viana, M.A.L. Reis, M.F.G. Vieira, Metals **7**, 279 (2017)
21. M.A.L. Reis, S. Simões, J.D. Nero, F. Viana, M.F.G. Vieira, CNT-aluminum metal matrix nanocomposites, in Proceedings ECCM15-15th European Conference On Composite Materials, Venice, Italy, 24–28 June 2012
22. F.A.S. Rodrigues, W. Paraguassu, S. Simões, M.F.G. Vieira, J.A.S. Souza, E.M. Braga, M.A.L. Reis, Journal of Nanoscience and Nanotechnology. **16**, 1–5 (2016)
23. R.E. Johnsen, F. Krumeich, P. Norby, J. Appl. Crystallogr. **43**, 434–447 (2010)
24. M.A.L. Reis, N.M.B. Neto, M.E.S. Sousa, P.T. Araújo, S. Simões, M.F. Vieira, F. Viana, C.R.L. Loayza, D.J.A. Borges, D.C.S. Cardoso, P.D.C. Assunção, E.M. Braga, AIP Adv. **8**, 015323 (2018)
25. G. Louarn, M. Trzmadel, J.P. Buisson, J. Laska, A. Pron, M. Lapkowski, S. Lefrant, J. Phys. Chem. **100**, 12532–12539 (1996)
26. F. Herzig, C. Tyborski, O. Ochedowski, M. Schleberger, J. Maultzsch, Phys. Rev. B **90**, 245431 (2014)
27. S.L.H. Rebelo, A. Guedes, M.E. Szefcyk, A.M. Pereira, J.P. Araújo, C. Freire, Phys. Chem. **18**, 12784 (2016)
28. S.A. Solin, N. Caswell, J. Raman Spectrosc. **10**, 129–135 (1981)
29. S.D.M. Brown, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, K. Kneipp, Phys. Rev. B **63**, 155414 (2001)
30. P.T. Araújo, N.M. Barbosa, M.E.S. Sousa, R.S. Angélica, S. Simões, M.F.G. Vieira, M.S. Dresselhaus, M.A.L. Reis, Carbon **124**, 348–356 (2017)
31. G. Keru, P.G. Ndungu, G.T. Mola, V.O. Nyamori, Materials **8**(5), 2415 (2015)
32. M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cançado, A. Jorio, R. Saito, Phys. Chem. **9**, 1276–1291 (2007)
33. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Phys. Rep. **409**, 47–99 (2005)
34. A. Jorio, Nanotechnol. **2012**, 1–16 (2012)

35. J. Liao, T. Ming-Jen, V. Raju, S.S. Ramanujan, *Mater. Sci. Forum* **690**, 294–297 (2011)
36. C. Thomsen, S. Reich, H. Jantoljak, I. Loa, K. Syassen, M. Burghard, G.S. Duesberg, S. Roth, *Appl. Phys. A* **69**, 309 (1999)
37. P.V. Teredesai, A.K. Sood, D.V.S. Muthu, R. Sen, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **319**, 296 (2000)
38. R. Kumar, S.B. Cronin, *Phys. Rev. B* **75**, 155421 (2007)
39. T.M.G. Mohiuddin, A. Lombardo, R.R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Marzari, K.S. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari, *Phys. Rev. B* **79**, 205433 (2009)
40. A.L. Aguiar, E.B. Barros, R.B. Capaz, A.G. Souza-Filho, P.T.C. Freire, J.M. Filho, D. Machon, C. Caillier, Y.A. Kim, H. Muramatsu, M. Endo, A. San-Miguel, *J. Phys. Chem. C* **115**, 5378 (2011)
41. X. Zhao, Y. Ando, L.C. Qin, H. Kataura, Y. Maniwa, R. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2550 (2002)
42. V. Mennella, G. Monaco, L. Colangeli, E. Bussoletti, *Carbon* **33**, 115–121 (1995)
43. R.J. Nemanich, S.A. Solin, *J. Phys. Rev. B* **20**, 392–401 (1979)
44. M. Lazzeri, F. Mauri, *J. Phys. Rev. Lett.* **97**, 266407 (2006)
45. A. Das, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. Pisana, A.K. Sood, A.C. Ferrari, *Phys. Rev. B* **79**, 155417 (2009)
46. L. Pietronero, S. Strassler, *J. Phys. Rev. Lett.* **47**, 593–596 (1981)

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.