



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

IGOR JORDÃO MARQUES

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS REVESTIDOS COM MATERIAIS 2D DE
ÓXIDO DE GRAFENO PARA SOLDAGEM E REVESTIMENTO**

Recife
2021

IGOR JORDÃO MARQUES

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS REVESTIDOS COM MATERIAIS 2D DE
ÓXIDO DE GRAFENO PARA SOLDAGEM E REVESTIMENTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Tiago Felipe de Abreu Santos.

Coorientador: Prof. Dr. Bráulio Silva Barros.

Recife

2021

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

M357d Marques, Igor Jordão.
Desenvolvimento de eletrodos revestidos com materiais 2D de óxido de grafeno para soldagem e revestimento / Igor Jordão Marques. - 2021.
75 folhas, il.; tab. e abr.

Orientador: Prof. Dr. Tiago Felipe de Abreu Santos.
Coorientador: Prof. Dr. Bráulio Silva Barros.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2021.
Inclui Referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Soldagem por eletrodo revestido. 3. Óxido de Grafeno. 4. Aço carbono. 5. Propriedades mecânicas. 6. Resistência à corrosão.
I. Santos, Tiago Felipe de Abreu (Orientador). II. Barros, Bráulio Silva (Coorientador). III. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2022-08

IGOR JORDÃO MARQUES

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS REVESTIDOS COM MATERIAIS 2D DE
ÓXIDO DE GRAFENO PARA SOLDAGEM E REVESTIMENTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Aprovado em: 16/03/2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Tiago Felipe de Abreu Santos (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. André de Albuquerque Vicente (Examinador Externo)
ESAB – Middle East and Africa

Dedico este trabalho aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais, Jean Pierre e Valéria, e avô, Geraldo, por me conferirem condições e me incentivarem à dedicação aos estudos, bem como pela minha educação, imprescindível para o meu desenvolvimento enquanto indivíduo.

Agradeço a minha irmã, Mariana, e amigos pelo apoio e compreensão durante desenvolvimento de meus trabalhos acadêmicos.

Presto imensa gratidão ao meu orientador, Prof. Dr. Tiago Felipe, pela amizade e pela enorme dedicação no exercício da orientação nos últimos anos, que resultou em imensa contribuição para meu desenvolvimento enquanto pesquisador. Sua dedicação e incentivo foram imprescindíveis para a concepção deste trabalho.

Agradeço imensamente ao meu coorientador, Prof. Dr. Bráulio Barros, por ter me acolhido em seu grupo de pesquisa e ter me incentivado ao desenvolvimento de novas competências na prática de pesquisa, estimulando o aprendizado de novas ferramentas e incentivando a inventividade na concepção da prática experimental.

Gostaria de agradecer a meus colegas dos grupos de pesquisas pela amizade, convivência e apoio técnico. No grupo SoldaMat gostaria de agradecer destacadamente a Ivan, Ana Carla, Lucas e Kéilton pela contribuição na execução deste trabalho. No grupo SupraMMat gostaria de destacar agradecimentos a Ana Carolina e Fabiana, que muito me auxiliaram e ensinaram no escopo da síntese química experimental. Gostaria ainda de agradecer à amizade pessoal de Ivan e Lucas que muito me apoiaram além do laboratório.

Agradeço ao CNPq pela concessão de bolsa de mestrado por cota do programa de pós graduação em Engenharia Mecânica, indispensável para desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço à ANP e FINEP e ao INTM pela disponibilização de espaço físico e equipamentos necessários para realização deste trabalho.

Agradeço à Universidade Federal de Pernambuco e ao Estado Brasileiro pelas oportunidades conferidas a mim, bem como para tantos brasileiros, por meio do ensino superior público.

“Sensações, sentimentos, ideias, fantasias, todos eles são particulares e – exceto indiretamente, por meio de símbolos – incomunicáveis” (HUXLEY, 2004, p. 4).

RESUMO

O isolamento experimental do grafeno em 2004 foi um ponto de partida para o desenvolvimento de diversas pesquisas tratando deste material e seus derivados. Dentre as propostas de aplicação do grafeno, se encontrava a aplicação como reforço em materiais compósitos. A formulação de compósitos de matriz metálica com reforço de grafeno inspirou o desenvolvimento de pesquisas sobre adição de grafeno em eletrodos consumíveis para soldagem, as quais começaram a ser publicadas em 2014. De 2014 ao presente poucos trabalhos de aplicação de grafeno e derivados tratavam da soldagem de aços. Neste contexto, o presente trabalho se propôs a desenvolver eletrodos revestidos com aplicação de óxido de grafeno para soldagem e avaliar seu efeito na microestrutura, propriedades mecânicas e resistência à corrosão das juntas soldadas. Óxido de grafeno foi sintetizado pelo método de Hummers e Offeman e aplicado em eletrodos E6013 comerciais por imersão em solução de 5,5 g/L do óxido em álcool etílico. Ensaio de difração de raios-X confirmaram a eficácia da síntese de óxido de grafeno e indicaram que o produto de síntese continha número médio de camadas de aproximadamente 14. Corpos de provas soldados e cordões depositados sobre chapa foram realizados. A adição de óxido de grafeno causou alteração no comportamento do arco durante a soldagem, evidenciada pela maior formação de respingos. A análise microestrutural indicou que a solda com adição de grafeno, se comparada com a solda do eletrodo convencional, apresentou ligeiro aumento na formação de microconstituintes que demandam taxa de resfriamento mais rápida, como ferrita de contorno de grão. O menor grau de refinamento da microestrutura da zona termicamente afetada da solda com adição de grafeno resultou em redução da microdureza na vizinhança da solda. As propriedades mecânicas aferidas em ensaio de tração das juntas soldadas foram compatíveis, indicando que a adição de grafeno não desqualifica a padronização E6013 do eletrodo testado. Ensaio de polarização potenciodinâmica indicaram que a adição de óxido de grafeno diminuiu a taxa de corrosão cerca de 30 vezes em relação às juntas obtidas com eletrodo E6013 convencional.

Palavras-chave: soldagem por eletrodo revestido; óxido de grafeno; aço carbono; propriedades mecânicas; resistência à corrosão.

ABSTRACT

The experimental isolation of graphene in 2004 was a starting point to the development of many researches concerning of this material and its derivatives. The application as reinforcement material in composites was one of the the application proposals of graphene. The production of metal matrix composites with graphene as reinforcement inspired the development of researches about graphene addition using welding technologies, researches which started to be published in 2014. From 2014 to now, few works about graphene and its derivatives application were about steel welding. In this context, the present work purposes the development of shielded metal arc welding electrodes with addition of graphene oxide and evaluate its effects in microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of resulting welds. Graphene oxide was syntetized by Hummers and Offeman method and applied in E6013 electrodes by dip coating, using a solution of 5,5 g/L in ethylic alcohol. X-ray diffraction analysis confirmed the success of graphene oxide synthesis and indicated that the synthesis product contained an average of 14 layers. Union and deposition welding tests were performed by a qualified welder. The graphene oxide addition caused more spatter formation and altered the light dissipated to a blueish one. The microstructural analysis indicated that the weld with graphene addition presented increment in formation of microconstituents that demand lower cooling rates, if compared with the welds obtained with a conventional electrode. The lower microstructure refinement level resulted of the welds with graphene oxide addition resulted in surface microhardness reduction. The mechanical properties evaluated by uniaxial tensile tests of both graphene oxide added electrode and conventional E6013 was compatible, indicating that graphene oxide addition does not unqualifies the standard E6013 conformity of the electrode. Potentiodynamic polarization tests indicated that the weld metal with graphene oxide addition has shown corrosion rates about 30 lowers than the weld metals obtained of E6013 conventional electrodes.

Keywords: shielded metal arc welding; graphene oxide; steel; mechanical properties; corrosion resistance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Distribuição das áreas de pesquisa em grafeno (e correlatos) até 2018.....	17
Figura 2 –	Representações da estrutura molecular do: (a) Grafite; (b) grafeno; (c) óxido de grafeno; (d) óxido de grafeno reduzido	19
Figura 3 –	Esquema do processo de síntese do grafeno por esfoliação em meio líquido	20
Figura 4 –	Esquema das estruturas moleculares do grafite e óxido de grafite..	21
Figura 5 –	Exemplos de difratogramas experimentais do grafeno de poucas camadas e monocamada, óxido de grafeno e grafite.....	25
Figura 6 –	Esquema do processo de soldagem por eletrodo revestido detalhando componentes envolvidos no processo de soldagem...	26
Figura 7 –	Esquema das regiões de queda de potencial elétrico ao longo do arco elétrico.....	28
Figura 8 –	Esquema do arco elétrico de soldagem e das reações que nele ocorrem.....	29
Figura 9 –	Resultados de simulações de perfil térmico na coluna de plasma durante a soldagem. (a) soldagem GMAW; (b) soldagem GTAW.	30
Figura 10 –	Esquema dos componentes básicos para execução de junta soldada utilizando soldagem por eletrodo revestido.....	31
Figura 11 –	Esquemático dos métodos de adição do grafeno em soldas identificados na literatura.....	36
Figura 12 –	Croqui de corpo de prova para aplicação de depósito de solda. Cotas em mm.	39
Figura 13 –	Croquis referentes às juntas soldadas realizadas: (a) dimensões das chapas utilizadas; (b) projeto de junta soldada utilizado, com indicação da sequência de passes de solda usada. Cotas dos croquis em mm	40
Figura 14 –	Croquis dos corpos de prova padronizados para ensaios de tração uniaxial: (a) tração transversal à solda; (b) tração longitudinal à solda. Cotas em mm.....	43

Figura 15 –	Difratogramas de raios-X do grafite e do produto de síntese, identificado como óxido de grafeno	45
Figura 16 –	Imagens de MEV colhidas examinando um floco de GO.....	46
Figura 17 –	Fotografia dos cordões de soldagem de depósito sobre chapa obtidos com os eletrodos ER6013 e ER6013GO	48
Figura 18 –	Macrografias dos depósitos de solda sobre chapa obtidos com os eletrodos ER6013 e ER6013GO	49
Figura 19 –	Imagens de microscopia ótica nas zonas fundidas e zonas termicamente afetadas dos depósitos de solda obtidos com os eletrodos ER6013 e ER6013GO	50
Figura 20 –	Micrografias das zonas fundidas obtidas com eletrodos ER6013 e ER6013GO. Setas destacam os microconstituintes identificados .	51
Figura 21 –	Micrografias das zonas termicamente afetadas obtidas com eletrodos ER6013 e ER6013GO. Setas destacam os microconstituintes identificados	52
Figura 22 –	Imagem de microscopia eletrônica de varredura da zona fundida do depósito de solda obtido com ER6013GO.....	55
Figura 23 –	Difratograma de raios-X resultante de análise na solda obtida com eletrodo ER6013GO	56
Figura 24 –	Espectros Raman colhidos nas amostras de: óxido de grafeno, grafite e metais de solda resultantes do ER6013 e ER6013GO....	57
Figura 25 –	Mapas de microdureza das soldas de deposição sobre chapa obtidas utilizando eletrodos ER6013 e ER6013GO	58
Figura 26 –	Histogramas de microdureza obtidos a partir das medições dos mapeamentos de microdureza apresentados na Figura 25.....	59
Figura 27 –	Curvas de polarização potenciodinâmicas em H ₂ SO ₄ 1 N obtidas no metal de base e metais de solda obtidos com eletrodos ER6013 e ER6013GO	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – propriedades físicas e mecânicas do grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido	23
Tabela 2 – velocidades de soldagem médias aplicadas em cada tipo de passe de soldagem executado. Intervalo de confiança de 95% adotado...	47
Tabela 3 – resultados das medições de características geométricas dos depósitos de solda sobre chapa obtidos com os eletrodos ER6013 e ER6013GO. Intervalo de confiança 90% na diluição	50
Tabela 4 – valores médios e respectivos intervalos de confiança (95%) das medidas de microdureza nas ZF's e ZTA's das soldas com ER6013 e ER6013GO obtidos durante ensaio de mapeamento	60
Tabela 5 – propriedades mecânicas aferidas com ensaios de tração uniaxial do metal de base e juntas soldadas com eletrodos ER6013 e ER6013GO	61
Tabela 6 – potencial, densidade de corrente e taxa de corrosão do metal de base e metais de solda com ER6013 e ER6013GO medidas a partir dos resultados do ensaio de polarização potenciodinâmica	64

LISTA DE ABREVIÇÕES

ASM	Sociedade Americana de Metais (<i>American Society of Metals</i>)
ASTM	Sociedade Americana de Ensaios e Materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
AWS	Sociedade Americana de Soldagem (<i>American Welding Society</i>)
DRX	Difração de Raios-X
FC	agregado Ferrita Carboneto
FP-CG	Ferrita Poligonal de Contorno de Grão
FS-A	Ferrita com Segunda fase Alinhada
FS-NA	Ferrita com Segunda fase Não Alinhada
GO	Óxido de grafeno
GOr	Óxido de grafeno reduzido
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia ótica
ZTA	Zona Termicamente Afetada
ZTA-GG	Zona Termicamente Afetada de Grãos Grosseiros
ZTA	Zona Fundida

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Objetivo	16
1.2	Objetivos específicos.....	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	O grafeno e materiais correlatos.....	17
2.1.1	Síntese do grafeno	19
2.1.2	Óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.....	21
2.2	Soldagem a arco elétrico.....	25
2.2.1	Física do arco elétrico	27
2.2.2	Soldagem por eletrodo revestido.....	30
2.2.3	Aplicações de grafeno em soldagem.....	34
3	MATÉRIAS E MÉTODOS	38
3.1	Síntese do óxido de grafeno e aplicação nos eletrodos	38
3.2	Soldagem	39
3.3	Caracterização Estrutural e Microestrutural	40
3.3.1	Preparação metalográfica de amostras.....	40
3.3.2	Difração de raios-X.....	41
3.3.3	Espectroscopia Raman	41
3.3.4	Microscopia Óptica e Eletrônica	41
3.3.5	Dureza por microindentação	42
3.3.6	Ensaio de polarização potenciodinâmica.....	42
3.3.7	Ensaio uniaxiais de tração	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	Síntese do óxido de grafeno e deposição nos eletrodos	44
4.2	Execução das juntas soldadas.....	46
4.3	Caracterização macro e microestrutural das juntas soldadas	49

4.4	Avaliação de desempenho mecânico das juntas soldadas	58
4.5	Avaliação de resistência à corrosão dos depósitos de solda	61
5	CONCLUSÕES	66
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	67
	REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

Em 2004, os pesquisadores da Universidade de Manchester Andre Geim e Konstantin Novoselov obtiveram experimentalmente pela primeira o grafeno (NOVOSELOV *et al.*, 2004). As propriedades físicas do grafeno chamaram atenção de pesquisadores de todo o mundo, o que motivou o desenvolvimento de diversos estudos tratando de sua síntese, caracterização e aplicações (NOVOSELOV *et al.*, 2012). A relevância da descoberta experimental do grafeno na comunidade científica motivou ainda a láurea dos pesquisadores supracitados com um prêmio Nobel de Física, o qual foi concedido apenas 6 anos após a divulgação do primeiro trabalho experimental deles sobre o grafeno.

Os altos valores de rigidez e limite de ruptura sob tração do grafeno motivaram a aplicação desse material como reforço em materiais compósitos com diferentes matrizes (NOVOSELOV *et al.*, 2012; MOHAN *et al.*, 2018). Dentre os materiais compósitos com reforços de grafeno relatados na literatura, se destacam compósitos com matrizes de ligas de alumínio e magnésio. Posteriormente, a aplicação de grafeno como reforço em compósitos de matriz metálica inspirou a aplicação desse material como reforço em juntas soldadas (FATTAHI *et al.*, 2014). Uma quantidade limitada de trabalhos na literatura científica trata da aplicação de grafeno como material de reforço em juntas soldadas, mas é unânime dentre estes estudos que a aplicação em questão modifica o desenvolvimento microestrutural durante a soldagem e traz efeitos benéficos às propriedades mecânicas das juntas soldadas.

A soldagem é um dos mais importantes métodos de união aplicados pela engenharia, sendo indispensável em setores que trabalham com estruturas e equipamentos de grande porte. Dentre as tecnologias de soldagem, a soldagem por eletrodo revestido é uma das mais antigas em aplicação, datando de mais de um século desde seu patenteamento (KJELLBERG, 1907), sendo ainda aplicada em 65% do mercado nacional e 40% do mercado americano, denotando, apesar de secular, sua importância. A soldagem por eletrodo revestido compõe uma fração significativa do mercado de soldagem, sendo o quantitativo de consumíveis aplicados nessa tecnologia um dos indicadores de desenvolvimento industrial de países em desenvolvimento. Os aços são os materiais metálicos com mais ampla aplicação em Engenharia e a principal classe de materiais soldados por eletrodo revestido. Dada a maturidade e relevância da tecnologia de soldagem por eletrodo revestido, inovações

nos consumíveis utilizados por esse processo – que apresentem melhoria significativa às juntas soldadas e viabilidade econômica – se enquadram como desafios tecnológicos e oportunidades comerciais. Dado o cenário apresentado, o presente trabalho propõe a avaliação da aplicação de materiais de grafeno em eletrodos revestidos para soldagem e revestimento de aços carbono.

1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho é produzir eletrodos revestidos com incorporação de óxido de grafeno, cuja síntese está contida no escopo do trabalho, e aplicar estes eletrodos em soldas de união e deposição sobre chapa para avaliar o efeito da incorporação do óxido de grafeno.

1.2 Objetivos específicos

- Síntese e caracterização de óxido de grafeno utilizando o método de Hummers;
- Adição de óxido de grafeno em eletrodos revestidos para soldagem utilizando deposição por imersão;
- Execução de soldagem dos eletrodos revestidos com adição de óxido de grafeno;
- Avaliar o efeito do óxido de grafeno no desenvolvimento microestrutural das soldas por microscopia ótica e eletrônica;
- Avaliar o efeito do óxido de grafeno nas propriedades mecânicas das soldas por meio de ensaios de microdureza e ensaios de tração;
- Avaliar o efeito do óxido de grafeno na resistência à corrosão das soldas pela técnica de polarização potenciodinâmica.

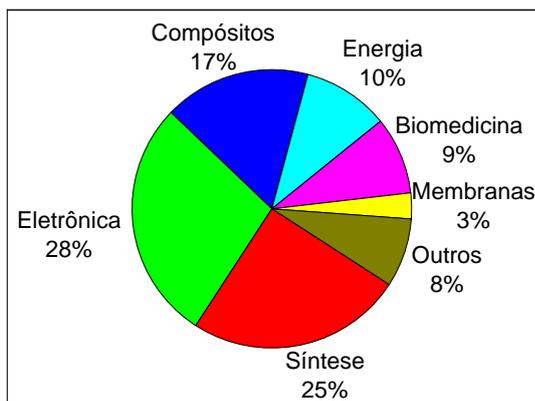
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seção de revisão bibliográfica se propõe a apresentar os conceitos fundamentais da literatura necessários para a compreensão do presente trabalho.

2.1 O grafeno e materiais correlatos

O grafeno é um material composto por uma única camada de carbonos com hibridização sp^2 . Este material vem sendo objeto de estudos teóricos desde a década de 60 (MAY, 1969), entretanto, apenas em 2004 este material foi obtido experimentalmente de forma isolada e suas propriedades foram avaliadas (NOVOSELOV *et al.*, 2004). Inicialmente aclamado pelas suas propriedades eletromagnéticas, as quais o conferiram status de material promissor para aplicação em transistores, a aferição das demais propriedades físicas do grafeno chamou a atenção para outras potenciais aplicações. Se destacam entre as propriedades do grafeno: alta mobilidade de elétrons em temperatura ambiente ($2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (MAYOROV *et al.*, 2011); elevados módulo de Young e resistência intrínseca de 1 TPa e 130 GPa, respectivamente (LEE *et al.*, 2008); alta condutividade térmica (3 kW mK^{-1}) (BALANDIN, 2011). Este conjunto de propriedades, dentre outras, inspirou a execução de um grande número de estudos tratando do grafeno e seus materiais correlatos, como o óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (GO_r). Segundo levantamento bibliográfico realizado por Mohan *et al.* (2018), desde 2012 mais de 5000 publicações tratando de grafeno são indexadas na base *Web of Science*. A Figura 1 apresenta o gráfico da distribuição das áreas dos estudos de grafeno até 2017, segundo o citado levantamento.

Figura 1 – distribuição das áreas de pesquisa em grafeno (e correlatos) até 2018.



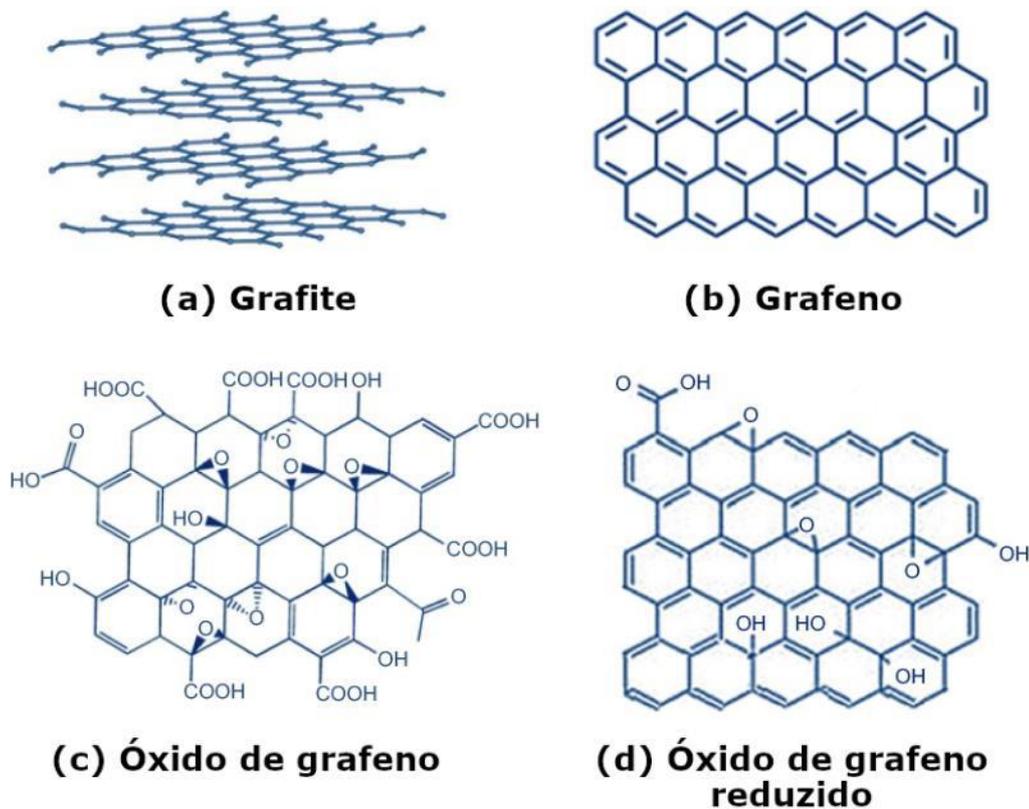
Fonte: adaptado de Mohan *et al.* (MOHAN *et al.*, 2018).

Como esperado, devido ao conjunto de propriedades que popularizou o grafeno, os estudos para aplicações em eletrônica são os preponderantes, seguidos das aplicações em compósitos e em energia. A síntese foi a segunda área mais recorrente dentre as publicações tratando dos materiais de grafeno. O processo de síntese e suas condições têm efeito direto na qualidade do produto obtido e, portanto, nas propriedades dos materiais resultantes, o que justifica o destacado esforço de pesquisadores em aperfeiçoar as rotas de síntese desse material (SAJIBUL *et al.*, 2016).

O rápido crescimento da pesquisa em grafeno e da emergência de aplicações tecnológicas deste material não trouxe apenas consequências positivas. Uma das imediatas consequências negativas foi o desenvolvimento espontâneo de uma baixa sistematização da nomenclatura tratando do grafeno e de seus materiais derivados, o que torna por vezes confusa a literatura tratando destes materiais (BIANCO *et al.*, 2013). Devido ao fenômeno supracitado, num editorial do periódico *Carbon* foi recomendado o uso do termo grafeno apenas para tratar do material composto por uma única camada de carbonos sp^2 (BIANCO *et al.*, 2013). A Figura 2(b) apresenta a estrutura molecular do grafeno. Termos adicionais como *grafeno de poucas camadas* e *grafeno multicamada* tratam de materiais contendo duas a cinco e duas a dez camadas de grafeno, respectivamente. Os autores deste editorial enfatizaram ainda a importância de utilizar o termo *camada de grafeno* para referenciar ao elemento construtivo planar constituído de carbonos sp^2 de outros materiais carbonáceos, como o grafite (BIANCO *et al.*, 2013).

Além de problemas de padronização da nomenclatura, a carência de padrões internacionais normatizando a síntese do grafeno e seus materiais correlatos também se mostrou rapidamente um problema. Kauling *et al.* (2018) realizaram avaliação do grafeno comercializado por 60 diferentes produtores e os resultados indicaram que, na maioria das vezes os produtos comercializados eram constituídos majoritariamente por cristais de grafite muito refinados vendidos a alto preço (BØGGILD, 2018). Apenas em 2017, a ISO publicou uma norma tratando da padronização do grafeno e materiais 2D correlatos, na qual foi convencionada que apenas materiais até 10 camadas podem ser considerados materiais de grafeno (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2017).

Figura 2 – representações da estrutura molecular do: (a) Grafite; (b) grafeno; (c) óxido de grafeno; (d) óxido de grafeno reduzido.



Fonte: adaptado de Geetha Bai *et al.* (2019).

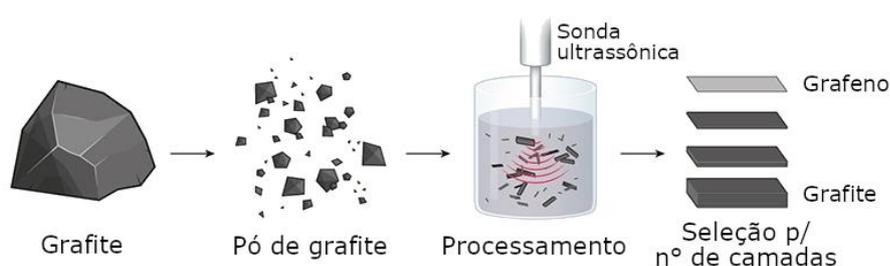
2.1.1 Síntese do grafeno

A estrutura de uma única camada de carbonos com hibridização sp^2 , característica do grafeno, é bloco construtivo do grafite, o qual é composto pelo empilhamento de diversas destas camadas. As ligações interatômicas que ocorrem no plano de cada uma destas camadas são de natureza covalente, enquanto as ligações que ocorrem entre as diversas camadas (na direção perpendicular ao plano destas) são interações de Van der Waals. Tal característica apresentada pelo grafite, o classifica como um sólido de Van der Waals. Os sólidos de Van der Waals apresentam estrutura formada por empilhamento de camadas que apresentam internamente ligações químicas fortes, porém, as forças de interações entre as camadas são significativamente inferiores. Tal característica permite aos sólidos de Van der Waals serem processados para obtenção de produtos com baixa quantidade de camadas, como os sólidos 2D.

O primeiro método de síntese experimental do grafeno constituiu uso de fita adesiva para remoção de folhas únicas ou com poucas camadas de grafite pirolítico altamente orientado (NOVOSELOV *et al.*, 2004). Este método é chamado de

esfoliação mecânica e é capaz de obter folhas de grafeno com alta qualidade (pequeno número de defeitos na estrutura), entretanto, não apresenta escalabilidade e a capacidade produtiva deste processo é muito limitada (ALLEN, TUNG e KANER, 2010). Uma outra forma de obtenção do grafeno a partir de abordagens diminutivas é utilizando o processo de esfoliação em meio líquido (COLEMAN, 2013). A Figura 3 apresenta um esquema de síntese de grafeno por esfoliação em meio líquido. No processo de esfoliação em meio líquido, o grafite – em granulometrias controladas – é disperso em algum solvente ou solução em água utilizando surfactantes e submetido a irradiação ultrassônica. Parte da energia dissipada na forma de ondas acústicas no meio líquido é absorvida pelos cristais de grafite, quebrando progressivamente interações de Van der Waals e, por consequência, tornando os cristais de grafite compostos por cada vez menos camadas, até a obtenção de estruturas com poucas camadas – as quais podem ser consideradas grafeno, grafeno de poucas camadas ou grafeno de múltiplas camadas (TYURNINA *et al.*, 2020). A principal limitação da síntese por esfoliação em meio líquido é o baixo rendimento do processo, isto é: apenas um pequeno percentual da massa de grafite é convertido efetivamente em grafeno. Diversos estudos investigaram a síntese de grafeno por esfoliação em meio líquido a fim de compreender os mecanismos deste processo e o aperfeiçoar, propondo condições que melhorem o rendimento, diminuam o tempo de processamento e o impacto ambiental desse processo de síntese (LOTYA *et al.*, 2009; KHAN *et al.*, 2011). Os estudos sobre a síntese por esfoliação em meio líquido concluíram que fatores como: uso de solvente com tensão superficial similar à do grafeno; uso de sondas de ultrassom de maior diâmetro; maiores potências de irradiação ultrassônica e uso de ultrassom de baixa frequência são fatores que favorecem o maior rendimento da síntese, bem como favorece obtenção de um produto de maior qualidade (COLEMAN, 2013; TYURNINA *et al.*, 2020).

Figura 3 – esquema do processo de síntese do grafeno por esfoliação em meio líquido.



Fonte: adaptado de Bøggild (2018).

Devido às mudanças de estrutura incorporadas ao óxido de grafeno durante sua síntese, este material apresenta contraste com o grafeno em algumas de suas propriedades. Exemplos clássicos de propriedades significativamente distintas entre o grafeno e o óxido de grafeno são as condutividades elétrica e térmica, que se alteram de forma tão significativa que o grafeno é considerado um bom condutor e o óxido de grafeno (GO) é considerado isolante (ZHU *et al.*, 2010). Apesar de não apresentar propriedades como um todo análogas às do grafeno, o GO se tornou um material bastante cotado para aplicações que se beneficiam sua alta área superficial específica e a possibilidade de funcionalização deste material. A funcionalização do GO é um processo no qual grupos funcionais específicos são incorporados por tratamento químico do material (DREYER *et al.*, 2010). Com a funcionalização, o óxido de grafeno se torna um material com grande versatilidade para aplicações como descontaminação, sensoriamento, catálise, dentre outras (GEORGAKILAS *et al.*, 2016; SHERLALA *et al.*, 2018).

Um dos motivos do GO ter se popularizado com a emergência da pesquisa em grafeno é a possibilidade deste material ser utilizado como precursor para obtenção de um material análogo ao grafeno: o óxido de grafeno reduzido (GOr) (MAO, PU e CHEN, 2012). O GOr é o material obtido mediante processo de redução do GO. O GOr apresenta estrutura mais similar com a do grafeno do que seu precursor, entretanto, o processo de redução não é 100% eficiente, o que resulta na permanência de alguns grupos funcionais na estrutura do GOr. A estrutura do GOr está apresentada na Figura 3(d). Outra característica que distingue o GOr em relação ao grafeno é a presença de defeitos na estrutura cristalina, isto é: durante a redução dos grupos orgânicos nem todos os carbonos voltam a um estado de hibridização sp^2 com ligações apenas entre carbonos (GÓMEZ-NAVARRO *et al.*, 2010). Devido à presença de grupos funcionais remanescentes e de defeitos de estrutura, o GOr também apresenta alguma diferença em suas propriedades em relação ao grafeno, porém, esta diferença é mais sutil (GÓMEZ-NAVARRO, BURGHARD e KERN, 2008; TARCAN *et al.*, 2020). A Tabela 1 apresenta propriedades físicas e mecânicas do grafeno, GO e GOr. O GOr pode apresentar diferentes níveis de condutividades elétrica e térmica – a depender da rota de redução aplicada – bem como é considerado um material apolar, como o grafeno. O GOr é muitas vezes um material preferido para a aplicação como fase reforço em materiais compósitos, pois na maioria das vezes esta aplicação não demanda as propriedades eletromagnéticas marcantes do grafeno,

além do GOr ser um material de mais fácil obtenção. Pode-se destacar que por muitas vezes o GOr é referenciado por *Graphene Nanoplatelets* na literatura, nomenclatura contra recomendada (BIANCO *et al.*, 2013), uma vez que estes materiais muitas vezes têm dimensões laterais micrométricas e não apresenta a mesma qualidade estrutural do grafeno.

Tabela 1 – propriedades físicas e mecânicas do grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.

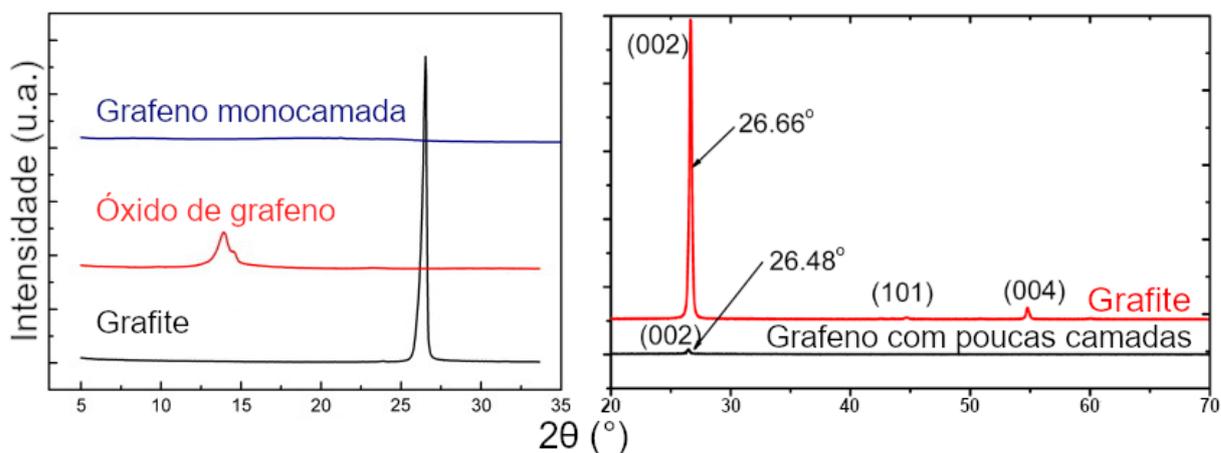
Material	Módulo de Young (GPa)	Resistência intrínseca (GPa)	Condutividade elétrica (S/cm)	Condutividade térmica (W/mK)
Grafeno	1000	130	10000	3000
Óxido de grafeno	210	31	0,8	900
Óxido de grafeno reduzido	250	--	2 - 1000	1390

Fonte: Lee *et al.* (2008); Kumar *et al.* (2015); Suk *et al.* (2010); Cao *et al.* (2015); Gómez-Navarro *et al.* (2008); Pei e Cheng (2012); Chen *et al.* (2008).

O GO e o GOr são produtos de mais fácil obtenção que o grafeno, com rotas de síntese mais escaláveis e de melhor rendimento (TARCAN *et al.*, 2020). A rota de síntese do GO provavelmente mais repercutida na literatura foi estabelecida na década de 1950 por Hummers e Offeman. Esta rota se baseia no processo de oxidação do grafite utilizando ácido sulfúrico, permanganato de potássio e nitrato de sódio (HUMMERS e OFFEMAN, 1958). Com o passar dos anos, diversas modificações foram propostas para melhoria do rendimento do método de Hummers. O GOr apresenta uma variedade de possibilidades em sua rota de síntese. Exemplos de obtenção do GOr incluem a redução química, bioquímica, eletroquímica, térmica, por micro-ondas e foto-redução (PEI e CHENG, 2012; AGARWAL e ZETTERLUND, 2021). Métodos típicos de redução química do GO utilizam hidrazina ou borohidreto de sódio, entretanto, diversos estudos propõem alternativas mais seguras e de menor impacto ambiental, como o uso de ácido ascórbico, por exemplo (FERNÁNDEZ-MERINO *et al.*, 2010). A redução térmica do GO é realizada por exposição do material em temperaturas entre 350 e 1100 °C por variados intervalos de tempo ou aquecimento rápido (taxas de aquecimento maiores que 2000 °C/min), em atmosferas isentas de oxigênio (PEI e CHENG, 2012). Durante a redução térmica do GO ocorre a expansão de CO₂ e CO que gera esfoliação parcial do GO, de forma que o GOr resultante tende a apresentar menor número de camadas que seu precursor.

As propriedades dos materiais de grafeno se devem a estrutura atômica destes e, por consequência, estão intimamente interligadas com o processo de síntese utilizado na produção destes materiais. A depender do processo de síntese, as estruturas podem apresentar diferentes dimensões laterais, número de camadas e densidade de defeitos, características que têm efeito significativo nas propriedades do material obtido. Para avaliar as propriedades do material sintetizado, diversas técnicas de caracterização são aplicadas no grafeno e seus derivados. Os métodos que permitem identificar a presença de materiais como grafeno, GO e GOr tipicamente são as técnicas de espectroscopia Raman e difração de raios-X (ALLEN, TUNG e KANER, 2010; PEI e CHENG, 2012). Técnicas como difração de raios-X, microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia Raman podem ser utilizadas para caracterizar o número médio de camadas dos materiais de grafeno (ALLEN, TUNG e KANER, 2010; PEI e CHENG, 2012). A Figura 5 apresenta exemplos de difratogramas experimentais do grafeno monocamada, óxido de grafeno e grafite. Notar que no difratograma do grafeno monocamada não há ocorrência de pico de difração, devido à ausência de planos paralelos para ocorrência da interferência positiva de feixes de raios-X durante a análise. Microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia Raman podem ser aplicadas para estimar a densidade relativa de defeitos do grafeno e GOr (GÓMEZ-NAVARRO *et al.*, 2010; COLEMAN, 2013). As técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão e microscopia de força atômica permitem determinar as dimensões laterais das folhas de grafeno, GO ou GOr (ALLEN, TUNG e KANER, 2010; COLEMAN, 2013). Uma análise bastante recorrente para a caracterização do GO e GOr é a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). A técnica de XPS permite quantificar os elementos presentes no material, por isso, na caracterização do GO e GOr é utilizada para estimar a razão entre carbono e oxigênio (C/O) (PEI e CHENG, 2012). A razão C/O é frequentemente utilizada para estimar a eficiência do processo de redução destes materiais. Além da XPS, a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) também é tipicamente aplicada no GO e GOr, para avaliar quais os grupos funcionais são incorporados durante a oxidação e removidos durante a redução do material (ABDOLHOSSEINZADEH, ASGHARZADEH e SEOP KIM, 2015).

Figura 5 – exemplos de difratogramas experimentais do grafeno de poucas camadas e monocamada, óxido de grafeno e grafite.



Fonte: adaptado de Zhang *et al.* (2010) e Gao *et al.* (2014).

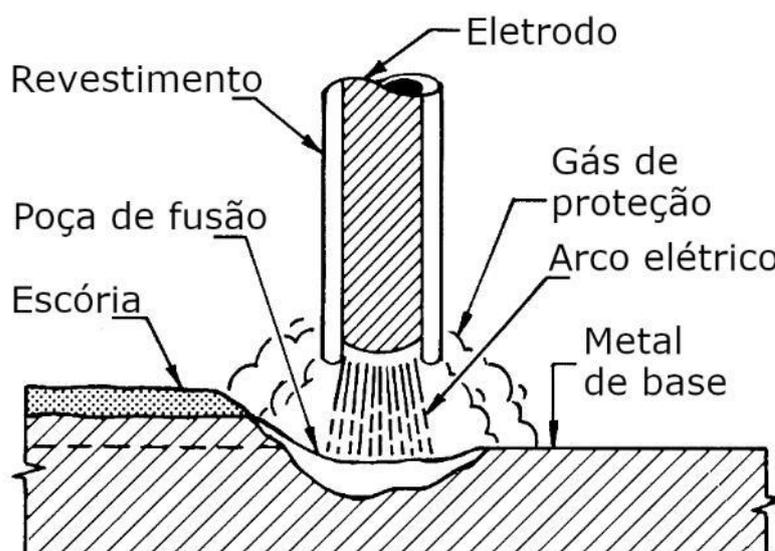
2.2 Soldagem a arco elétrico

Diversas definições são conferidas aos processos de soldagem. Uma das definições mais abrangentes e difundidas é a da AWS (*American Welding Society* – Sociedade Americana de Soldagem): “Soldagem é um processo de união de metais e não-metais, produzida por aquecimento até uma temperatura adequada, com ou sem a utilização de pressão e/ou material de adição”. A soldagem por arco elétrico é uma categoria de tecnologias de soldagem que compreende alguns processos de soldagem dentre várias dezenas de tecnologias existentes. O nome desta categoria se dá em razão de fonte de calor utilizada nos processos contemplados por esta classificação, denominada arco elétrico. Os processos de soldagem a arco elétrico são os mais importantes processos de união de metais em uso industrial (LIENERT *et al.*, 2011).

Na soldagem por arco elétrico, as peças a serem unidas são aquecidas localmente em temperatura acima da temperatura de fusão, com transformação parcial em fase líquida, e resfriadas em sequência. A região contendo material metálico em fase líquida é denominada poça de fusão. Conforme ocorre o resfriamento da poça de fusão há a solidificação dos materiais que se misturaram na composição desta. A região solidificada é denominada metal de solda e nesta região ocorre a união entre os materiais previamente separados por meio de ligações químicas (MODENESI, MARQUES e BRACARENSE, 2005). A soldagem por arco elétrico pode ser realizada apenas com a fusão das peças de trabalho (solda autógena) ou com o uso de um metal de adição. Os metais de adição são metais que

são fundidos e adicionados às peças de trabalho durante o processo de soldagem. Os metais de adição podem apresentar composições químicas similares ou distintas dos metais de base, a depender das características desejadas à junta soldada e dos materiais sendo soldados. Uma outra característica importante dos processos de soldagem por arco elétrico é o uso de gás de proteção. Os gases de proteção são necessários na soldagem por arco elétrico para dois principais motivos: proteção da poça fundida e estabilização do arco elétrico. Elementos metálicos quando fundidos tendem a reagir com o oxigênio da atmosfera, por isso, o gás de proteção tem um importante papel na prevenção de uma oxidação excessiva da junta soldada. Além dos gases de proteção, alguns processos de soldagem por arco elétrico utilizam de outro interessante recurso para proteção da poça de fusão: os fluxos. Os fluxos são compostos por uma combinação de óxidos e sais que durante a soldagem têm três funções: controlar a composição química do metal de solda; proteger a poça de fusão; formação de gases que contribuem para a proteção da poça de fusão e estabilização do arco elétrico. A Figura 6 apresenta um esquema da soldagem por eletrodo revestido. No caso da soldagem por eletrodo revestido, o fluxo compreende o revestimento do eletrodo e gera a escória, apontada na figura.

Figura 6 – esquema do processo de soldagem por eletrodo revestido detalhando componentes envolvidos no processo de soldagem.



Fonte: adaptado de Lienert *et al.* (2011).

Os processos de soldagem por arco elétrico são executados basicamente pela interação de três elementos principais: a peça de trabalho, o eletrodo de soldagem e uma fonte de energia elétrica. As principais variáveis de processo controláveis são: a

corrente de soldagem (i), a tensão no arco elétrico (U) e a velocidade de soldagem (v). Em processos de soldagem por arco elétrico podemos calcular o calor aplicado na junta, também conhecido como aporte térmico utilizando a expressão:

$$H = \eta \frac{U \cdot i}{v}$$

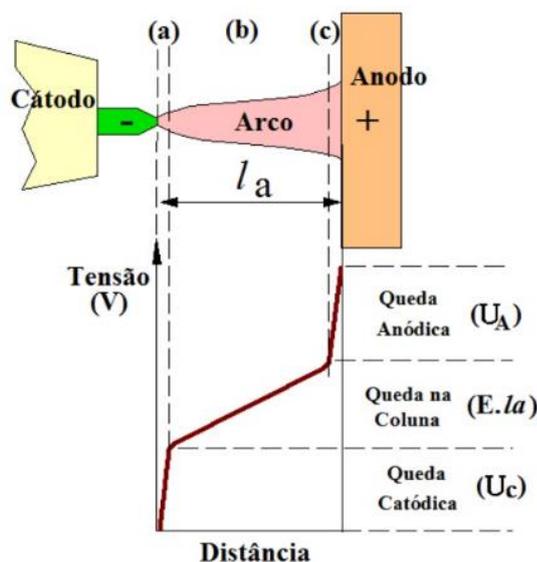
Na qual, H é o aporte térmico e η é o rendimento térmico do processo de soldagem sendo utilizado (MODENESI, MARQUES e BRACARENSE, 2005).

2.2.1 Física do arco elétrico

Arcos elétricos consistem em descarga elétrica por meio de um gás ionizado ou vapor que constituem um plasma térmico, induzidas por diferenças de potencial elétrico da ordem de até 100 V (JÜTTNER, 2001). Na soldagem, o arco elétrico é a fonte de calor mais usada em manufatura de produtos. A formação do arco elétrico se dá mediante a aplicação da diferença de potencial em entre um eletrodo de soldagem e a peça de trabalho. Essa diferença de potencial promove a ionização de átomos ou moléculas de gás ou geração de vapores metálicos na coluna do arco. Os gases ionizados ou vapores metálicos passam a atuar como condutores, permitindo o fluxo de cargas induzido pelo campo elétrico entre a peça e o eletrodo e estabelecendo, portanto, a transformação do gás em plasma – estado em que a matéria gasosa apresenta comportamento de condutora elétrica.

O arco elétrico é caracterizado por três principais regiões de geração de calor: o anodo, a coluna de plasma e o catodo. Durante a passagem de corrente elétrica pelo arco, o potencial elétrico apresenta regiões de queda características para cada uma destas regiões, denominadas: de queda catódica, de queda na coluna de plasma e de queda anódica (MODENESI, MARQUES e BRACARENSE, 2005). A Figura 7 apresenta os modelos mais relevantes de variação de potencial com o comprimento do arco.

Figura 7 – esquema das regiões de queda de potencial elétrico ao longo do arco elétrico.

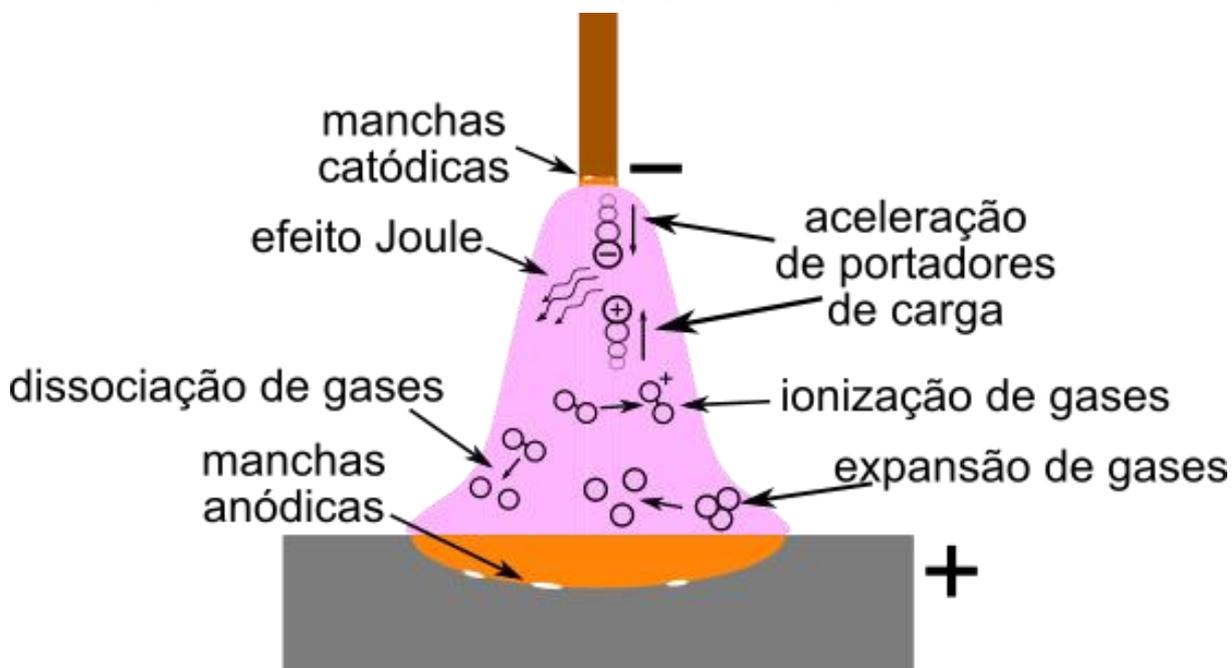


Fonte: Modenesi, Villani e Marques (2005).

Os diferentes comportamentos de queda de potencial se dão devido à diferença entre fenômenos atuantes nas regiões da coluna de plasma, na região próxima ao anodo e da região próxima ao catodo. A Figura 8 apresenta o esquema do arco elétrico de soldagem e de algumas reações que ocorrem nestes. Na coluna de plasma, há aceleração dos portadores de carga e dissipação de energia devido ao efeito Joule. Nas regiões da superfície e proximidades dos eletrodos ocorrem a formação das manchas anódicas e catódicas, pequenas regiões formadas instantaneamente em que ocorrem a passagem de grandes densidades de corrente. Devido à complexidade dos experimentos necessários, a maioria dos estudos tratando dos fenômenos atuantes nas manchas catódicas e anódicas trata de arcos elétricos no vácuo e com liberação termiônica dos elétrons (JÜTTNER, 2001), entretanto, estes estudos auxiliariam na compreensão dos fenômenos nos eletrodos durante a soldagem (LANCASTER, 1987). Nas manchas anódicas há a liberação de elétrons por efeitos termiônicos (no caso da soldagem com eletrodo de tungstênio) ou emissão induzida por campo (caso geral). Além da liberação de elétrons, ocorre nas manchas catódicas o bombardeio por íons positivos, dissipando a energia cinética destes na forma de calor. Tanto para a emissão termiônica quanto para a emissão de campo, a presença de óxidos favorece a emissão de elétrons, efeito que favorece significativamente a estabilidade do arco elétrico (LANCASTER, 1987; JÜTTNER, 2001). Na região anódica ocorre o bombardeio por parte dos elétrons e íons negativos na superfície do anodo. Vale destacar que os principais condutores de eletricidade no arco elétrico são

os elétrons (LIENERT *et al.*, 2011), o que gera uma diferença considerável entre a região anódica e a catódica: uma maior geração de calor ocorre no anodo (ZHANG, 2011).

Figura 8 – esquema do arco elétrico de soldagem e das reações que nele ocorrem.

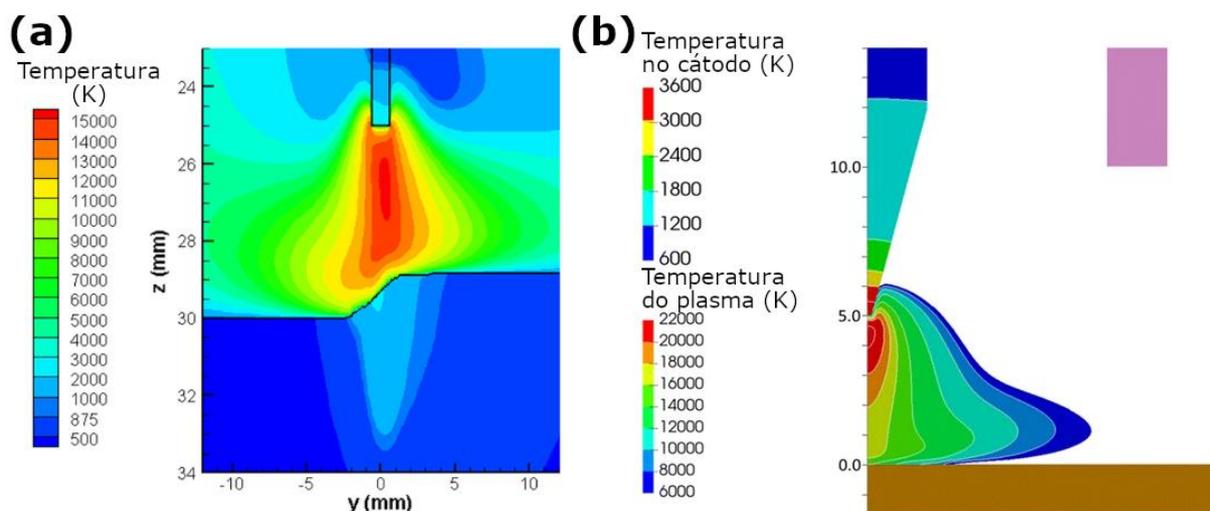


Fonte: o autor (2021).

Para a obtenção de boas juntas soldadas é essencial que haja estabilidade do arco elétrico. A produção de um arco elétrico estável depende simultaneamente da estabilidade das reações anódicas e catódicas e da disponibilidade e fluxo de cargas constante na coluna de plasma. A coluna de plasma compreende a maior porção do arco elétrico e é uma região de intenso brilho em que há o fluxo de cargas e reações de dissociação e ionização dos gases (MODENESI, 2011). A coluna de plasma pode atingir temperaturas da ordem de dezenas de milhares Kelvin. A Figura 9 apresenta resultados de simulações de equilíbrio térmico na coluna de plasma em soldagens GMAW e GTAW, com perfis térmicos compatíveis com resultados experimentais. Em altas temperaturas, as moléculas de gás podem se dissociar em átomos individuais e estes átomos se ionizarem, gerando disponibilidade de íons condutores e elétrons para o fluxo de cargas (MODENESI, 2011). Para tecnologias de soldagem com aplicação de gás de proteção, o gás, ou mistura de gases, usado pode ter forte influência na estabilidade do arco, pois diferentes espécies químicas apresentam diferentes graus de ionização. Em tecnologias de soldagem em que há uso de fluxos, a presença de metais alcalinos, zircônia e titânia nos fluxos favorece a disponibilidade

de cargas, pois estes elementos apresentam baixos potenciais de ionização (MODENESI, 2011). Durante a soldagem com eletrodos revestidos em corrente alternada, a presença de elementos fluxantes com baixos potenciais de ionização é de grande influência na estabilidade do arco elétrico, pois favorece a reignição do arco após a alteração de polaridade dos eletrodos (OLSON *et al.*, 1993).

Figura 9 – resultados de simulações de perfil térmico na coluna de plasma durante a soldagem. (a) soldagem GMAW; (b) soldagem GTAW.



Fonte: adaptado de Murphy (2011) e Lohse *et al.* (2018).

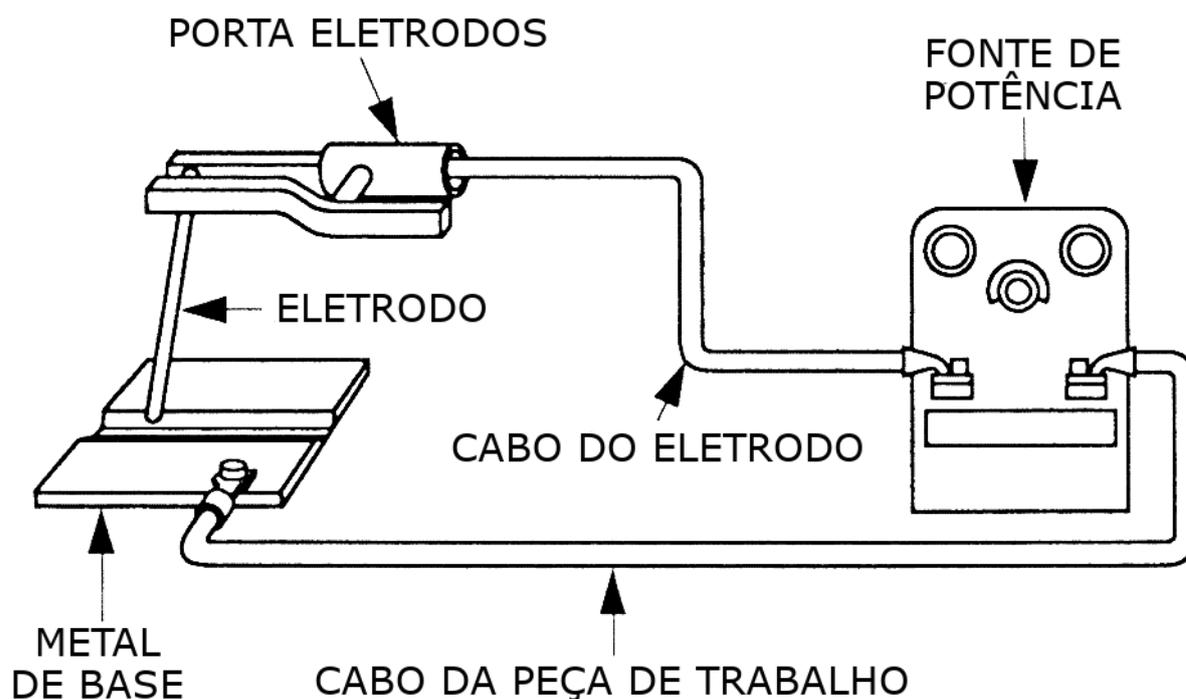
2.2.2 Soldagem por eletrodo revestido

A soldagem por eletrodo revestido é um processo de soldagem caracterizado pelo uso de um eletrodo consumível de soldagem composto por um núcleo metálico e um revestimento de fluxo. Essa tecnologia de soldagem foi patenteada por Oscar Kjellberg em 1907 (KJELLBERG, 1907), sendo um aperfeiçoamento da tecnologia proposta por Coffin, que usava um eletrodo metálico sem revestimento (COFFIN, 1890). Com o passar dos anos, e advento de diversas melhorias nos eletrodos, a tecnologia de soldagem por eletrodo revestido passou a ser largamente aplicada na indústria. Atualmente, a tecnologia de soldagem por eletrodos revestidos ainda é amplamente aplicada, sendo a tecnologia mais utilizada em diversos países em desenvolvimento, de forma mais notável em países em desenvolvimento (PAUL, 2016).

A Figura 10 apresenta os componentes básicos de uma operação de soldagem por eletrodo revestido. Neste processo, são utilizadas fontes de potência do tipo corrente contínua, isto é: fontes que respondem às variações de impedância do arco

elétrico com alterações bruscas de tensão no arco, mas sem alterações significativas de corrente de soldagem (MODENESI, MARQUES e BRACARENSE, 2005; JUERS e KNOSTMAN, 2011). A soldagem por eletrodo revestido pode ser realizado em três configurações de polarização distintas: polaridade direta com corrente contínua, na qual o eletrodo de soldagem é o cátodo; polaridade inversa com corrente contínua, na qual a peça de trabalho é o cátodo; modo de corrente alternada, onde a polarização da peça de trabalho e do eletrodo se alternam continuamente (JUERS e KNOSTMAN, 2011). Podem ser soldados por eletrodo revestido metais de base compostos de: aços, ligas Ni, ligas de Cu, ligas de Al, entretanto, esta tecnologia de soldagem é mais amplamente aplicada para a soldagem de aços (JUERS e KNOSTMAN, 2011). A soldagem por eletrodos revestidos é uma tecnologia de soldagem manual. Para a manipulação dos eletrodos, são utilizados porta-eletrodos que fazem: o contato elétrico entre o eletrodo e o cabo proveniente da fonte de corrente; fixação firme do eletrodo, a fim de evitar que movimentos indesejáveis prejudiquem a confecção da junta soldada; o isolamento elétrico e térmico que garante a segurança do soldador. Os cabos para o porta eletrodo e peça de trabalho são necessários para condução da corrente elétrica necessária para execução do processo de soldagem.

Figura 10 – esquema dos componentes básicos para execução de junta soldada utilizando soldagem por eletrodo revestido.



Fonte: adaptado de Juers e Knostman (2011).

O eletrodo utilizado na soldagem por eletrodo revestido é o item mais característico deste processo, o qual é constituído por duas principais partes: a alma metálica e o revestimento de fluxo (MODENESI, MARQUES e BRACARENSE, 2005). Estes eletrodos estão disponíveis em diferentes composições químicas tanto de alma quanto de revestimento, diâmetros e comprimentos, com diferentes recomendações destas variáveis a depender da aplicação e das condições de processo. O núcleo metálica do eletrodo é de material com composição química ajustada para produzir metal de solda com propriedades determinadas. O revestimento do eletrodo pode ser composto por diferentes materiais com diferentes finalidades. A ASM (Sociedade Americana de Metais) designa que existem duas classes fundamentais de revestimentos de eletrodos: revestimentos celulósicos e revestimentos isentos de celulose (JUERS e KNOSTMAN, 2011). Os revestimentos celulósicos apresentam uma função fundamental durante o processo de soldagem: a decomposição da celulose em gases, como o dióxido de carbono, que estabilizam o arco elétrico. Outros tipos de revestimento podem apresentar diferentes funções simultaneamente, como: formação de escória; liberação de agentes desoxidantes para a poça de fusão; disponibilização de elementos com baixa energia de ionização; adição de elementos de liga para o metal de solda; aumento da taxa de deposição do eletrodo (MODENESI, MARQUES e BRACARENSE, 2005; JUERS e KNOSTMAN, 2011). Além da classificação da ASM, outras classificações designam outros tipos de eletrodos, como eletrodos básicos, ácidos, de baixo hidrogênio e rutilicos (MODENESI, MARQUES e BRACARENSE, 2005).

A escória formada pelo fluxo é o principal fator de proteção da poça de fusão e metal de solda durante o ciclo térmico na soldagem por eletrodo revestido. A escória é composta por um conjunto de sais e óxidos com ponto de fusão inferior ao do metal de solda e com baixa densidade (OLSON *et al.*, 1993). Durante a soldagem parte do fluxo forma uma fase líquida com menor densidade que o metal líquido da poça de fusão, a fazendo permanecer sobre a poça de fusão. A escória líquida tende a formar uma fase líquida sobre o metal de solda e, devido ao mais baixo ponto de fusão, solidificar posteriormente. Com isso, a escória evita a exposição direta do metal fundido com a atmosfera contaminante e controla a taxa de resfriamento do metal de solda (OLSON *et al.*, 1993).

Uma grande diversidade de componentes é aplicada com várias funções nos revestimentos. Dentre estas funções, podemos as classificar como: elementos de liga;

aglomerantes; formadores de gases; estabilizadores de arco; formadores de fluxo e escória; plasticizantes, sendo alguns componentes capazes de contemplar mais que uma destas funções concomitantemente (FORTES e VAZ, 2005). Alguns componentes típicos presentes em composições de revestimentos são: celulose ($[(C_6H_{10}O_5)_n]$), SiO_2 , $CaCO_3$, TiO_2 , Fe_3O_4 , MgO , CaO , K_2O , CaF_2 e pó de ferro (JUERS e KNOSTMAN, 2011; SHAM e LIU, 2014). A depender da composição dos revestimentos, diferentes posições, polarizações e correntes de soldagem podem ser utilizadas. As características operacionais dos eletrodos são informadas pelos fabricantes a depender da composição química do revestimento.

Na soldagem por eletrodo revestido, a ignição do arco elétrico se dá com a aproximação da ponta do eletrodo à peça de trabalho, de forma que altos campos elétricos sejam formados de forma a induzir a ruptura do limite dielétrico do ar. A rigidez dielétrica de um meio expressa o campo elétrico mínimo para iniciar um processo de condução por este meio. O potencial elétrico fornecido por uma fonte de soldagem em circuito aberto apresenta valor fixo, característico da fonte, por isso, para iniciar o processo de condução elétrica no ar é necessário aproximar significativamente o anodo e o catodo, de forma a induzir um campo elétrico de magnitude suficiente para exceder a rigidez dielétrica do ar. Uma vez que o arco elétrico é iniciado, o calor gerado pela passagem de corrente elétrica favorece a decomposição do revestimento, que promove a evolução de gases como CO_2 , CO e H_2 , que estabilizam o arco elétrico e contribuem na proteção e redução dos metais na poça de fusão (OLSON *et al.*, 1993). O tipo de revestimento apresenta grande influência no comportamento do arco elétrico e na transferência metálica durante a soldagem por eletrodo revestido (PISTORIUS e LIU, 1997). Na soldagem por eletrodos revestidos, a transferência metálica do eletrodo à poça de fusão se dá por três principais mecanismos: transferência por curto circuito, transferência por explosão e transferência guiada por escória (PISTORIUS e LIU, 1997). A alteração de variáveis como tipo de revestimento, corrente de soldagem, polarização do eletrodo e diâmetro do eletrodo pode favorecer a mudança do tipo de transferência metálica (BRANDI, 1988). Eletrodos rútilicos, como o E6013, apresentam tendência a desenvolver transferência metálica por curto circuito, entretanto, conforme o eletrodo consumido, o aquecimento por efeito Joule do eletrodo favorece a transição para a transferência metálica por explosão (PISTORIUS e LIU, 1997). Eletrodos básicos tendem a

apresentar comportamento inverso, com aumento na tendência ao curto circuito conforme o eletrodo é consumido (PISTORIUS e LIU, 1997).

A soldagem por eletrodos revestidos demanda um reduzido número de equipamentos e consumíveis para ser executada. Além disso, essa tecnologia de soldagem apresenta possibilidade de aplicação em todas as posições de soldagem. A alta versatilidade e reduzida demanda de insumos torna o processo de soldagem por eletrodo revestido um processo importante para aplicação de soldagem em campo e reparos (JUERS e KNOSTMAN, 2011). Pode se citar ainda, como fator que contribui para a aplicação em campo, a baixa sensibilidade a correntes de ar, devido a não utilizar gás de proteção. Além destes fatores, uma importante vantagem da soldagem por eletrodo revestido é o baixo custo das fontes de soldagem e consumíveis. Assim como outras tecnologias de soldagem, o processo por eletrodos revestidos também apresenta algumas desvantagens. Este processo de soldagem apresenta produtividade relativamente baixa, com baixo tempo de ocupação do soldador em operações de soldagem. Além disso, um dos principais fatores limitantes é a curva de aprendizado dos soldadores. Como se trata de um processo manual e com baixo potencial de mecanização, a qualificação do soldador é imprescindível para a obtenção de boas juntas, entretanto, o processo por eletrodo revestido apresenta relativa complexidade para execução (GOEL, WARREN LIAO e LEE, 1993), embora se possa destacar alguns estudos da mecanização do processo utilizando o processo conhecido como “soldagem por gravidade” e o uso de robôs articulados (LIMA II e BRACARENSE, 2009, 2010; PORCARO *et al.*, 2017).

2.2.3 Aplicações de grafeno em soldagem

Uma das aplicações mais exploradas pelos materiais de grafeno foi a aplicação como reforço em materiais compósitos (MOHAN *et al.*, 2018). Antes da emergência do grafeno, nanotubos de carbono já eram explorados para aplicações como esta, entretanto, as propriedades físicas do grafeno e o crescimento das pesquisas neste material atraiu a atenção para avaliar a performance deste material enquanto reforço em compósitos (IMANI YENGEJEH, KAZEMI e ÖCHSNER, 2017). Posteriormente, esta aplicação de materiais de grafeno como reforço em compósitos inspirou a adição destes materiais em soldas, com o intuito de promover melhoria nas propriedades de juntas ou revestimentos (JEON *et al.*, 2014; FATTAHI *et al.*, 2014).

O primeiro registro que pode ser considerado de aplicação de grafeno para melhoria das propriedades num processo de soldagem encontrado em literatura aberta foi em 2014, embora destaca-se que não foi em soldagem a arco. Jeon *et al.* realizaram soldagem/processamento de superfície por atrito com pino não consumível para obtenção de um compósito de superfície com matriz de alumínio e reforço de óxido de grafeno (JEON *et al.*, 2014). Neste trabalho, foi utilizado GO, com a hipótese que este material seria reduzido ao ser exposto às altas temperaturas durante a soldagem, obtendo assim um compósito de superfície de liga de alumínio com reforço de GOr. Como resultado, foi verificado aumento na condutividade térmica do material processado, indício da efetiva redução do grafeno (JEON *et al.*, 2014).

O primeiro trabalho com aplicação de grafeno para melhoria de uma junta soldada de fato também foi publicado em 2014, por Fattahi *et al.* (2014). Neste trabalho, metais de adição de liga de alumínio com grafeno comercial foram confeccionados por metalurgia do pó seguida de extrusão. Foi utilizado processo de soldagem GTAW para união de chapas de liga de alumínio 6061. O resultado indicou que os consumíveis com adição de grafeno resultavam em juntas soldadas com menor tamanho de grão médio, maior dureza e maior limite de escoamento, sem comprometimento desproporcional da ductilidade (FATTAHI *et al.*, 2014).

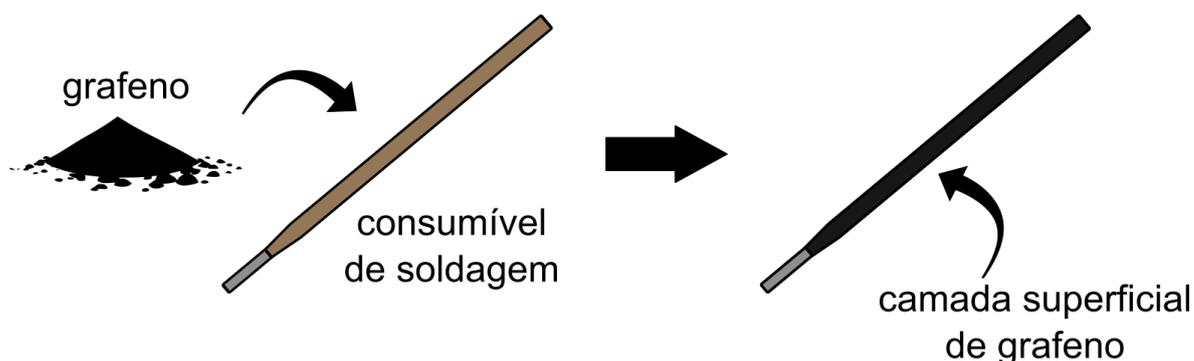
Não são numerosos os trabalhos abordando aplicação de grafeno na soldagem. Neste trabalho foi realizado um levantamento de artigos publicados em periódicos tratando do tema. Foram encontrados 31 trabalhos entre 2014 e 2020, dos quais a maioria destes trata de soldas em alumínio e os processos mais utilizados foram soldagem/processamento de superfície por atrito e brasagem. Foram identificados dois principais meios de adição de grafeno nas soldas: via consumível e por depósito na junta preparada para ser soldada. A Figura 11 apresenta um esquema ilustrando os métodos de adição de grafeno em soldas identificados na literatura. Apenas quatro dos trabalhos encontrados tratavam da aplicação de grafeno na soldagem de aço carbono, sendo dois destes utilizando soldagem por arco elétrico.

O primeiro trabalho encontrado na literatura trazendo a aplicação de grafeno para soldagem a arco de aços, foi elaborado por Jafarlou *et al.* (2018). Neste trabalho, foi realizada a adição do grafeno tanto nos eletrodos E6010, por imersão, como por aplicação no chanfro das peças a serem soldadas, para soldagem de união com aços baixo carbono. Os resultados apresentados pelos autores indicaram que utilizar o eletrodo como meio de adição do grafeno na solda é mais efetivo, além de indicarem

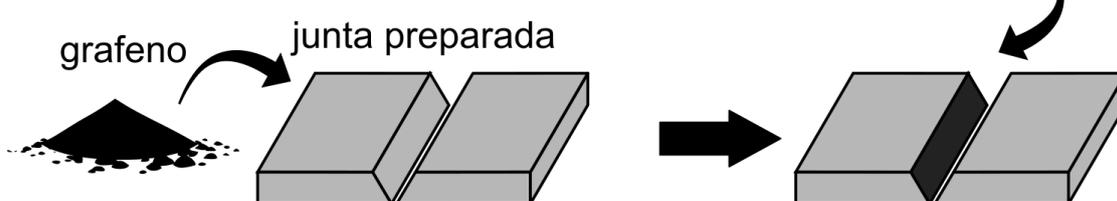
melhoria considerável nas propriedades mecânicas (JAFARLOU *et al.*, 2018). Um outro trabalho foi apresentado posteriormente por Khosravi *et al.* (2020), no qual foi utilizado processo de soldagem por arame tubular. Neste trabalho, foram utilizados óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido sintetizados em laboratório e o meio de adição do grafeno foi por deposição no chanfro da junta. Os resultados indicaram que o óxido de grafeno reduzido promoveu maior refinamento da microestrutura do metal de solda e maior incremento no limite de resistência e limite de escoamento em tração uniaxial (KHOSRAVI *et al.*, 2020). Vale destacar que em ambos os trabalhos citados os ensaios de tração foram realizados em direção transversal à solda, de forma que não foi avaliada a resistência mecânica na da junta soldada de fato (JAFARLOU *et al.*, 2018; KHOSRAVI *et al.*, 2020).

Figura 11 – esquemático dos métodos de adição do grafeno em soldas identificados na literatura.

(a) Adição de grafeno via consumível



(b) Adição de grafeno por depósito na junta



Fonte: o autor (2021).

O presente trabalho traz uma abordagem diferenciada dos trabalhos previamente descritos, primeiro porque o eletrodo é enriquecido com óxido de grafeno, segundo porque ensaios de tração longitudinais foram realizados levantando dados da propriedade da junta soldada e não do conjunto metal de base e junta soldada, por último, a avaliação do efeito da adição do grafeno na resistência à corrosão da junta soldada. A combinação do método de síntese, do tipo de enriquecimento do eletrodo revestido, da forma do grafeno (óxido), das propriedades avaliadas permitiu que esse

trabalho resultasse em um depósito de patente sob o título “ELETRODOS REVESTIDOS COM ADIÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO PARA SOLDAGEM E REVESTIMENTO”, que está em avaliação. Por isso, o trabalho apresentado apresenta um caráter exploratório (inovador) das possibilidades de uso do grafeno em juntas soldadas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção será descrita a metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho, bem como serão descritos os materiais utilizados com este fim.

3.1 Síntese do óxido de grafeno e aplicação nos eletrodos

Na síntese do óxido de grafeno foram utilizados os seguintes reagentes:

- Pó de grafite sintético, granulometria inferior a 20 μm (Sigma-Aldrich);
- Permanganato de potássio 99% – KMnO_4 (Dinâmica);
- Ácido sulfúrico P.A. – H_2SO_4 (Moderna);
- Nitrato de sódio 99% – NaNO_3 (Vetec);
- Peróxido de hidrogênio P.A. – H_2O_2 (Dinâmica);
- Água destilada.

A síntese foi baseada no método de Hummers e Offeman (1958). Inicialmente, foram mantidos em agitação por 15 minutos 0,5 g de grafite, 0,5 g de NaNO_3 e 23 mL de ácido sulfúrico em banho refrigerante de água com gelo. Essa etapa foi seguida de adição cuidadosa de 4 g KMnO_4 . Após a adição do permanganato, a solução foi transferida para um banho de água a 35 °C e agitada por 2 horas. Na sequência, foi adicionado 40 mL de água e a solução foi aquecida até 90 °C pelo intervalo de 1 h. Após esta etapa, foram adicionados mais 100 mL de água e 3 mL de H_2O_2 .

O produto desta síntese foi filtrado ainda quente e centrifugado e lavado com água por três ciclos. As etapas de centrifugação foram efetuadas com 5000 rpm durante 15 minutos cada. O produto foi disperso em placas de petri e secado em estufa a 100 °C por 5 horas. Após estas etapas, o produto foi macerado e acondicionado para caracterização e uso posterior.

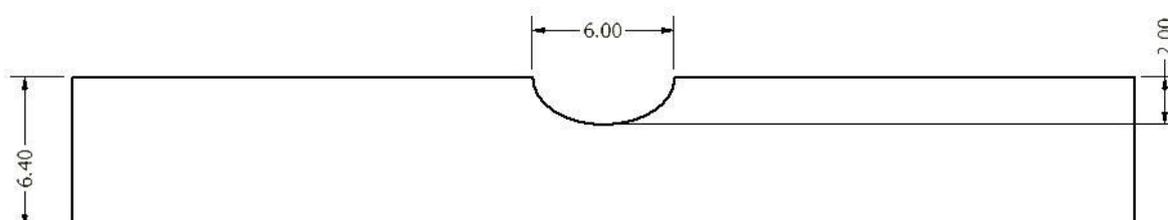
Para a deposição do óxido de grafeno nos eletrodos, foi realizado processo de deposição por imersão (*dip-coating*). Foi preparada uma solução de 5,5 g/L de GO em etanol e os eletrodos foram imergidos por três vezes na solução. Após o processo de deposição, os eletrodos foram secados em 150 °C em estufa por 24 h. A massa e a espessura dos eletrodos foi aferida antes e depois do processo de deposição em 10 eletrodos.

3.2 Soldagem

A soldagem consistiu de dois experimentos distintos: um de deposição de cordão de solda sobre chapa (*bead-on-plate*) e um de soldagem de união. Ambos os experimentos foram realizados com eletrodos ER6013 comerciais da ESAB no estado como recebido e no estado com adição de GO (os quais serão referidos por ER6013GO ao longo do trabalho). Os eletrodos utilizados têm como características geométricas diâmetro de 2,4 mm e 350 mm de comprimento. Em todos os experimentos de soldagem o metal de base foi o aço estrutural de baixo carbono A36.

Para a soldagem de deposição, foram utilizadas chapas com e sem rebaixo, sendo as amostras com rebaixo utilizadas para obtenção de amostras aproximadamente planas após o enchimento com metal de solda. A Figura 12 apresenta o croqui referente aos corpos de prova para aplicação de solda de deposição com rebaixo. Nas soldas de deposição foi utilizada corrente de soldagem de 85 A com controle da velocidade de soldagem na ordem de 5 mm/s, para garantir condições similares de soldagem entre as diferentes condições.

Figura 12 – croqui de corpo de prova para aplicação de depósito de solda. Cotas em mm.

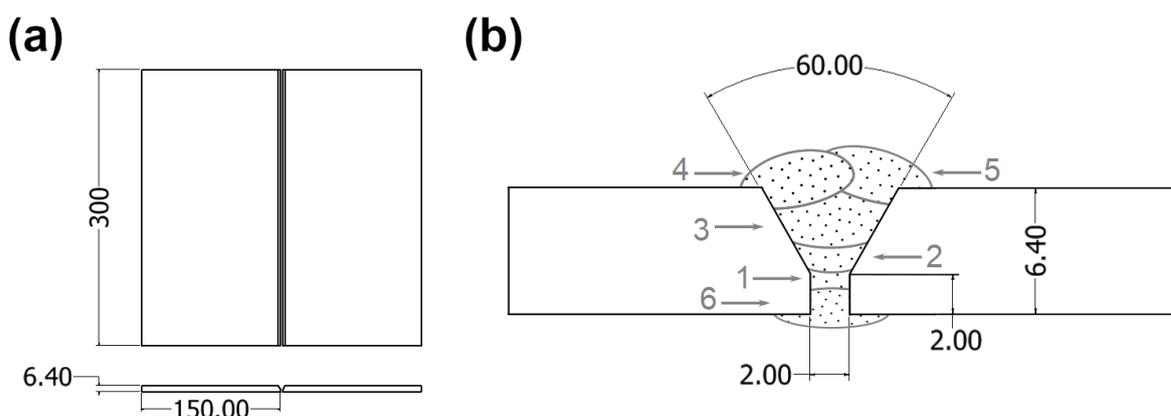


Fonte: o autor (2021).

Para a solda de união, foram confeccionados biséis com ângulo de 30° e 2 mm de face de raiz, usados para formação de chanfros de 60° para soldagem, os quais foram soldados com 2 mm de abertura de raiz. Foram soldadas chapas de 150 × 300 × 6,4 mm, obtendo como produto chapas soldadas de dimensões 300 × 300 × 6,4 mm. Foi utilizado um projeto de junta de solda pré-qualificado, indicado pelo código de solda estrutural da AWS. A Figura 13(a) apresenta as dimensões gerais das chapas soldadas obtidas, enquanto a Figura 13(b) apresenta em detalhes o projeto da junta utilizado e a sequência de passes aplicada. As operações de soldagem foram realizadas por um soldador qualificado, a fim de evitar a influência do soldador na integridade da junta soldada, visto que se trata de um processo manual. A fonte de soldagem utilizada em ambos experimentos de soldagem foi a Miller Dynasty 350. Foi

realizada uma sequência de 6 passes de soldagem: um de raiz, dois de enchimento, dois de acabamento e um de reforço da raiz ($F 1+2+2 / R +1$). No passe de raiz foram usadas correntes de soldagem da ordem de 85 A e tensão de soldagem da ordem de 20 V. Nos passes de enchimento e acabamento foram usadas correntes de soldagem da ordem de 105 A e tensão de soldagem da ordem de 22 V. As operações de soldagem foram cronometradas a fim de calcular o tempo de soldagem médio. Foram confeccionadas 3 juntas soldada com cada condição de eletrodo, para garantir reprodutibilidade do experimento.

Figura 13 – croquis referentes às juntas soldadas realizadas: (a) dimensões das chapas utilizadas; (b) projeto de junta soldada utilizado, com indicação da sequência de passes de solda usada. Cotas dos croquis em mm.



Fonte: o autor (2021).

3.3 Caracterização Estrutural e Microestrutural

A seguir, está descrita a metodologia e as técnicas voltadas para a caracterização das amostras, bem como os parâmetros experimentais utilizados.

3.3.1 Preparação metalográfica de amostras

Os corpos de prova de soldagem foram seccionados utilizando uma serra policorte Struers DiscoTom – 10. Após o corte das amostras, estas foram submetidas a preparação metalográfica composta de lixamento em lixas d'água de granulometrias 180, 320, 600, 1000 e 1500 mesh e polimento em pasta de diamante com granulometria 3 μm . Durante o processo de preparação metalográfica foram utilizadas politrizes mecanizadas, a lavagem das amostras foi realizada com álcool etílico e secagem utilizando um soprador térmico comercial.

3.3.2 Difração de raios-X

Foi realizada caracterização por difração de raios-X (DRX) tanto do material sintetizado quanto das soldas de depósito sobre chapa. Foi utilizado um difratômetro Shimadzu XRD-7000, com tensão 40 kV, corrente elétrica 10 mA, passo angular 0,02 ° e tempo de integração 3 s. Nas análises de difração das soldas foi utilizada uma faixa de varredura entre 20 e 105°, enquanto os materiais sintetizados foram analisados na faixa de varredura entre 5 e 50°. O comprimento de onda utilizado foi o resultante de transição eletrônica Cu-K α , isto é: 1,5406 Å. Para cálculo das distâncias interplanares, foi utilizada a lei de Bragg, conforme a (1, na qual: d é a distância entre planos da família de planos correspondente; θ é o ângulo de difração correspondente à família de planos; n é o fator de multiplicidade; λ é o comprimento de onda dos raios-X utilizado.

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (1)$$

Foi ainda utilizada a equação de Debye-Scherrer (Equação (2) para estimativa do tamanho de cristalito médio na direção perpendicular aos planos basais, estimativa utilizada para estimar o número de camadas do GO sintetizado. Nesta equação τ é o tamanho médio do cristalito na direção correspondente ao plano difratado; K é uma constante adimensional relacionada à forma do cristalito, tipicamente considerado 0,9; β é a largura em meia altura do pico de raio-X correspondente.

$$\tau = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

3.3.3 Espectroscopia Raman

Ensaio de espectroscopia Raman foram realizados tanto no produto de síntese química, quanto no grafite utilizado como precursor e nos metais de solda. Foi utilizado o espectrômetro Bruker Senterra II, com aquisição de espectros na faixa de 50 a 4400 cm⁻¹. Foi utilizado um laser de comprimento de onda verde (535 nm).

3.3.4 Microscopia Óptica e Eletrônica

Os cordões depositados sobre chapa foram analisados por estereoscopia e microscopia ótica (MO). Os equipamentos utilizados foram o estereoscópio Zeiss Stemi 2000 acoplado com sistema de aquisição de imagens Zeiss AxioCam ERc5s e Zeiss AxioLab A-1 com sistema de aquisição Zeiss AxioCam 105 Color.

Tanto os cordões depositados como os materiais sintetizados foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio TESCAN MIRA 3 acoplado com detector de EDS Oxford Instruments X-act.

Para análise morfológica do material sintetizado, as amostras foram preparadas com dispersão do material em álcool utilizando irradiação ultrassônica por 5 minutos para homogeneizar a dispersão. Após a homogeneização o produto foi aplicado em lamínulas de vidro utilizando pipetas e o álcool evaporado. As amostras foram analisadas tanto com dispersão prévia quanto sem.

Para análises microestruturais dos metais de solda, foi realizado ataque metalográfico das superfícies preparadas utilizando reagente nital a 2% (mistura de 98% em volume álcool etílico com 2% em volume de ácido nítrico). O ataque metalográfico foi realizado por imersão das amostras no reagente durante 15 segundos.

3.3.5 Dureza por microindentação

Foram realizadas medições de microdureza Vickers em linhas nas faces topo das amostras de deposição de cordão sobre chapa com rebaixo e mapeamentos de microdureza nas seções transversais das amostras de deposição sobre chapa sem rebaixo, a fim de verificar eventual mudança no perfil de dureza em virtude da adição de GO. Os ensaios foram realizados nas amostras obtidas com ER6013 e ER6013GO. Estes ensaios foram realizados utilizando um microdurômetro automatizado Durascan Emcotest G5. Nos ensaios de dureza foi aplicada carga de 0,3 kgf durante 15 em cada indentação. Nos perfis de microdureza a distância entre indentações foi 0,5 mm, enquanto nos mapeamentos de microdureza foi utilizada uma distância entre indentações de 0,18 mm. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM E384 (2017).

3.3.6 Ensaios de polarização potenciodinâmica

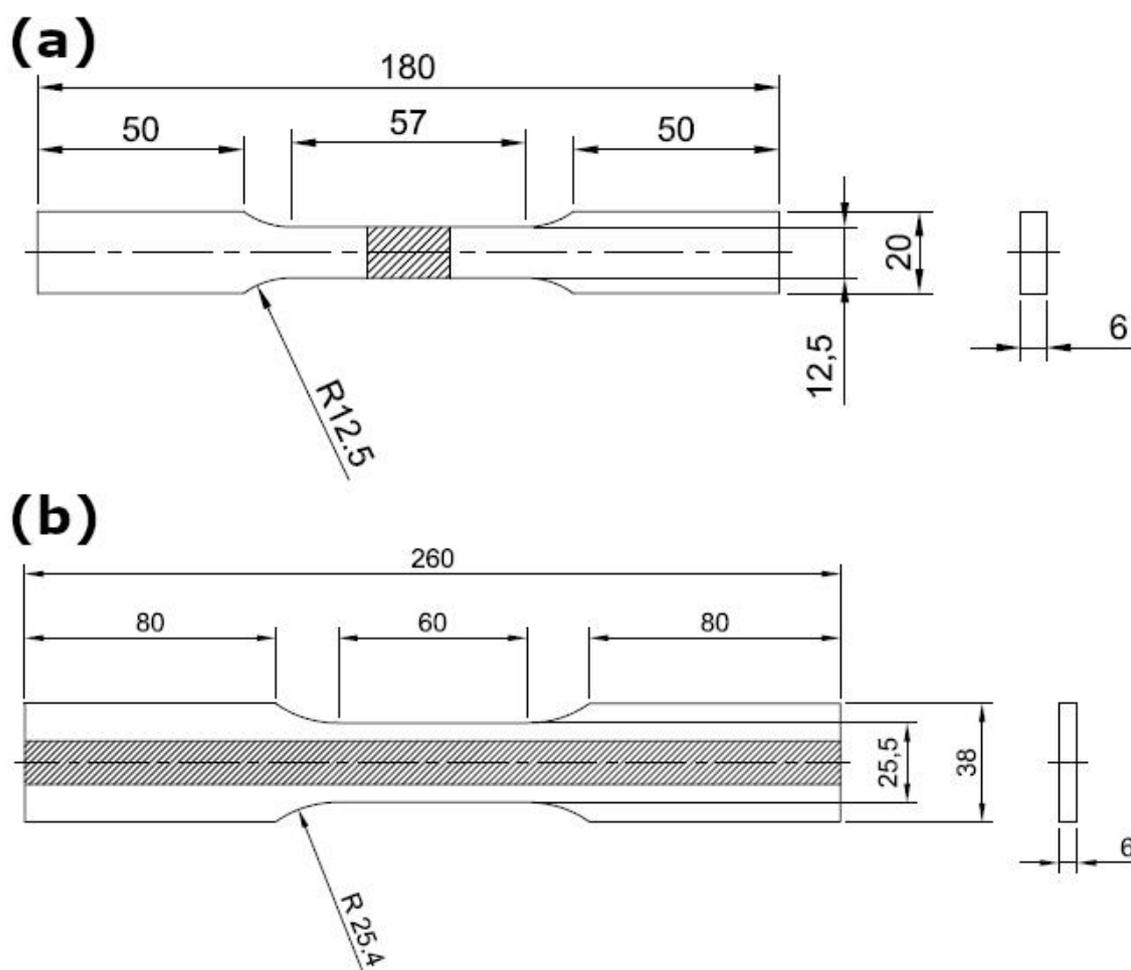
Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica para avaliação da resistência à corrosão dos depósitos de solda e metal de base. Foi utilizado um potenciostato galvanostato Metrohm Autolab 128N com uma célula eletroquímica de três eletrodos. Foi utilizado um contra eletrodo de platina, eletrodo de referência de Ag/AgCl e a amostra em análise como eletrodo de trabalho. Foi utilizado eletrólito de H₂SO₄ 1 N. Os corpos de prova tiveram área de 1 cm² exposta ao eletrólito. A taxa de

varredura de potencial utilizada foi 0,01 V/s, a partir de um potencial 0,2 V abaixo do potencial de circuito aberto da amostra até um potencial 0,2 V acima. Para cálculo da corrente e potencial de corrosão foi realizada regressão de Tafel. Os ensaios se encontram em acordo com a norma ASTM G5 (2014).

3.3.7 Ensaios uniaxiais de tração

As soldas de união foram submetidas a ensaios uniaxiais de tração para determinar as propriedades mecânicas do metal de base, junta com ER6013 e junta com ER6013GO. A tração uniaxial foi aplicada nas direções transversal e longitudinal em relação à direção de soldagem. Foi utilizada uma máquina universal de ensaios mecânicos MTS, com corpos de prova padronizados, conforme apresentado na Figura 14. As taxas de deformação aplicadas foram de 0,85 mm/min. Os ensaios foram realizados em conformidade com a norma ASTM E8 (2016).

Figura 14 – croquis dos corpos de prova padronizados para ensaios de tração uniaxial: (a) tração transversal à solda; (b) tração longitudinal à solda. Cotas em mm.



Fonte: o autor (2021).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

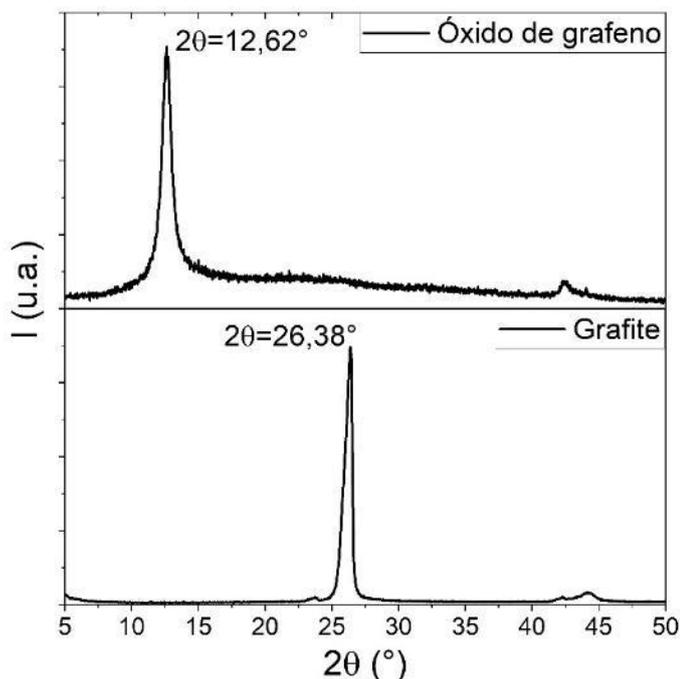
Nesta seção estão apresentados os resultados obtidos e a discussão teórica associada a estes resultados.

4.1 Síntese do óxido de grafeno e deposição nos eletrodos

Após as etapas de síntese descritas na metodologia, foi obtido como produto de síntese um pó de coloração preta. O ensaio de difração de raios-X foi utilizado para avaliar se houve sucesso no processo de síntese. A Figura 15 apresenta os difratogramas de raios-X do pó de grafite, usado como precursor e do produto obtido na síntese. O principal pico em difratogramas tanto do grafite quanto de materiais como GO e GO_r é o pico referente ao basal (plano 001), referente ao plano no qual ocorrem as ligações covalentes. No difratograma do produto de síntese, foi verificado um deslocamento deste pico de 26,38° para 12,62°, indicando aumento da distância interplanar. A inserção de grupos funcionais contendo oxigênio na estrutura do grafite, durante a síntese do GO, promove distanciamento entre os planos atômicos para acomodação destes grupos funcionais. Foi perceptível também uma maior razão de ruído/sinal no difratograma do GO, característica vinculada ao caráter mais amorfo da estrutura deste material. Os difratogramas obtidos apresentaram concordância com a literatura, inclusive sobre a posição dos picos (ZHANG *et al.*, 2010; ESMAEILI e ENTEZARI, 2014).

A distância entre planos atômicos de uma determinada família de planos cristalinos pode ser calculada utilizando a lei de Bragg (1). Foram obtidas distâncias interplanares $d = 0,34$ nm para o grafite e $d = 0,70$ nm para o GO, resultados em acordo com a literatura (ALLEN, TUNG e KANER, 2010; SUK *et al.*, 2010). Como o óxido de grafeno trata de um material submicrométrico, é possível aplicar a equação de Debye-Scherrer (2) para estimar o tamanho de cristalito na direção perpendicular aos planos basais. No caso do GO é possível, com essa medida e a medida de d estimar o número de camadas do material. Foi calculado um tamanho de cristalito médio de 95,54 nm e, por consequência, um número de camadas médio de 13,64.

Figura 15 – difratogramas de raios-X do grafite e do produto de síntese, identificado como óxido de grafeno.

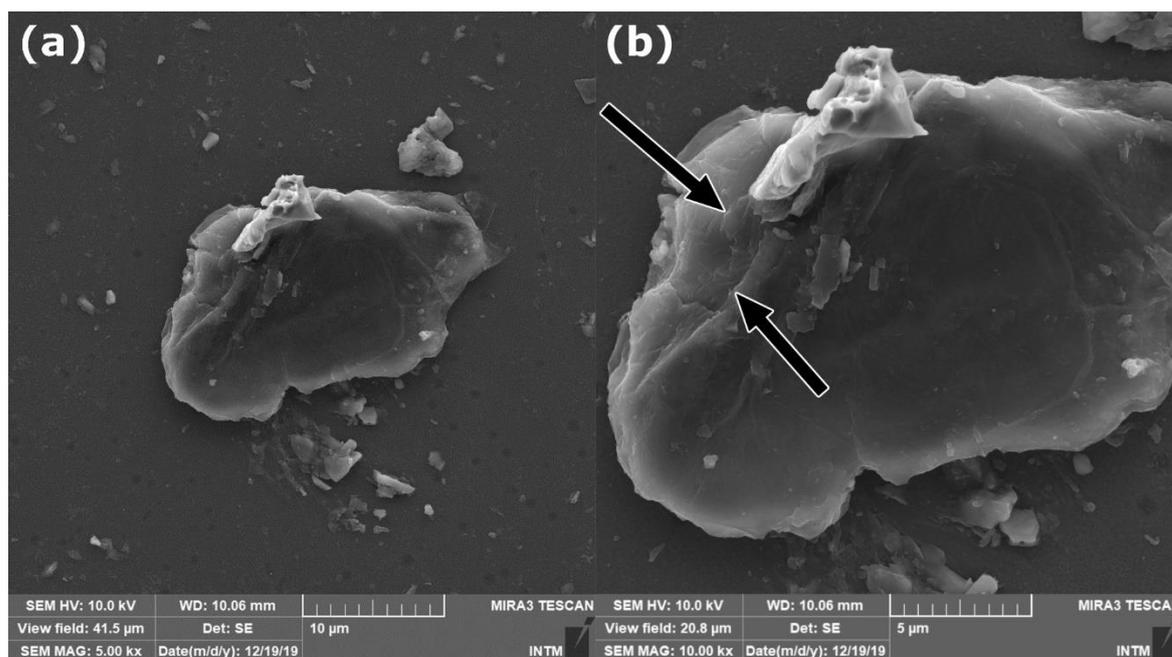


Fonte: o autor (2021).

Além da caracterização por difração de raios-X, foi realizada caracterização por MEV, para avaliação da característica morfológica do material sintetizado. A Figura 16 apresenta uma micrografia de MEV sobre um floco do produto obtido. Na análise por MEV foram visualizadas estruturas com geometria irregular e com dimensões laterais da ordem de até 20 μm . Foi possível ainda verificar que estas estruturas apresentavam caráter que indicava serem resultado de empilhamento de folhas menores, notável devido às bordas das folhas serem enfatizadas durante a análise de MEV. Sinais de elétrons secundários em análises de MEV são mais intensos nas bordas de estruturas, fenômeno conhecido como “efeito de borda”. Devido a isso, bordas de estruturas apresentam brilho intensificado em relação ao restante das superfícies (REIMER, 1998). As setas na Figura 16(b) indicam a ocorrência do efeito de borda nas extremidades de camadas de GO. As dimensões laterais máximas do material observado foram da mesma ordem que aquela apresentada na granulometria máxima do pó de grafite usado como precursor. Isto indica que durante o processo de oxidação do grafite a estrutura dentro dos planos de ligação atômica entre carbonos não sofreu alterações significativas, enquanto maiores efeitos ocorreram entre as camadas na estrutura do grafite.

A massa e a espessura dos eletrodos revestidos foram aferidas antes e após o processo de deposição do GO sintetizado. Os resultados indicaram que não houve alteração significativa na espessura ou na massa dos eletrodos revestidos. As espessuras dos eletrodos ER6013 e ER6013GO foram $3,79 \pm 0,01$ e $3,80 \pm 0,01$, respectivamente, e as massas de ambos eletrodos $18,29 \pm 0,03$ g.

Figura 16 – imagens de MEV colhidas examinando um floco de GO.



Fonte: o autor (2021).

4.2 Execução das juntas soldadas

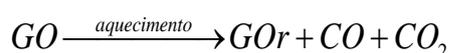
Durante as operações de soldagem observou-se mudança sutil de comportamento entre o eletrodo ER6013 e o ER6013GO. Com o eletrodo ER6013GO o brilho mais acentuado com cor azulada foi mais distinguível que no decorrer da soldagem com o ER6013. Além da diferença no brilho, foi perceptível que durante a soldagem com o ER6013GO houve maior formação de respingos. O tempo de soldagem com ambos os eletrodos para cada tipo de passe foi cronometrado e está apresentado na Tabela 2. Foi verificado que a velocidade de soldagem executada com ambos os eletrodos não foi estatisticamente diferente, com apenas maior variabilidade estatística verificada na aplicação do ER6013GO.

Tabela 2 – velocidades de soldagem médias aplicadas em cada tipo de passe de soldagem executado. Intervalo de confiança de 95% adotado.

Eletrodo	Velocidade de soldagem (mm/s)		
	Passe de raiz	Enchimento	Acabamento
ER6013	2,6 ± 0,5	4,8 ± 0,6	5 ± 1
ER6013GO	3 ± 2	4 ± 1	4 ± 1

Fonte: o autor (2021).

A adição de compostos no revestimento de eletrodos pode proporcionar alterações relevantes no desenvolvimento e estabilidade do arco elétrico. Estas alterações no arco elétrico podem trazer contribuições, como o aumento de produtividade conferido pela adição de pó de ferro, como trazer dificuldades adicionais para a operação de soldagem. A adição de óxidos em revestimentos de soldagem é comum, pois diversos óxidos favorecem fluidez da escória e disponibilidade de cargas ao arco elétrico, contribuindo para a estabilização do arco-plasma. Pode-se ressaltar que os óxidos se mostram intimamente interligados com as manchas catódicas, responsáveis pelo fornecimento de elétrons ao arco elétrico (LANCASTER, 1987; JÜTTNER, 2001). No caso da adição de GO há a expectativa de, durante o processo de soldagem, ocorrer a redução do GO a GOr, devido à aplicação de altas taxas de aquecimento (PEI e CHENG, 2012). Jeon *et al.* (2014) verificaram que a adição de GO durante soldagem/processamento por atrito de liga de Al houve melhoria da condutividade térmica em relação ao material processado sem adição de GO. Os autores creditaram este aumento de condutividade à redução do GO, obtendo GOr, que é um material com boa condutividade térmica. Na execução das juntas soldadas foram notadas diferenças no comportamento dos arcos elétricos dos eletrodos com e sem GO. A diferença na luminosidade do arco elétrico e o aumento nos respingos podem ser indicativos da reação de redução do GO estar acontecendo durante a operação de soldagem. A expansão de CO₂ e CO durante a redução do GO pode se mostrar como possível explicação para aumento da quantidade de respingos durante a soldagem com o ER6013GO. A fórmula abaixo ilustra a reação de redução do GO:

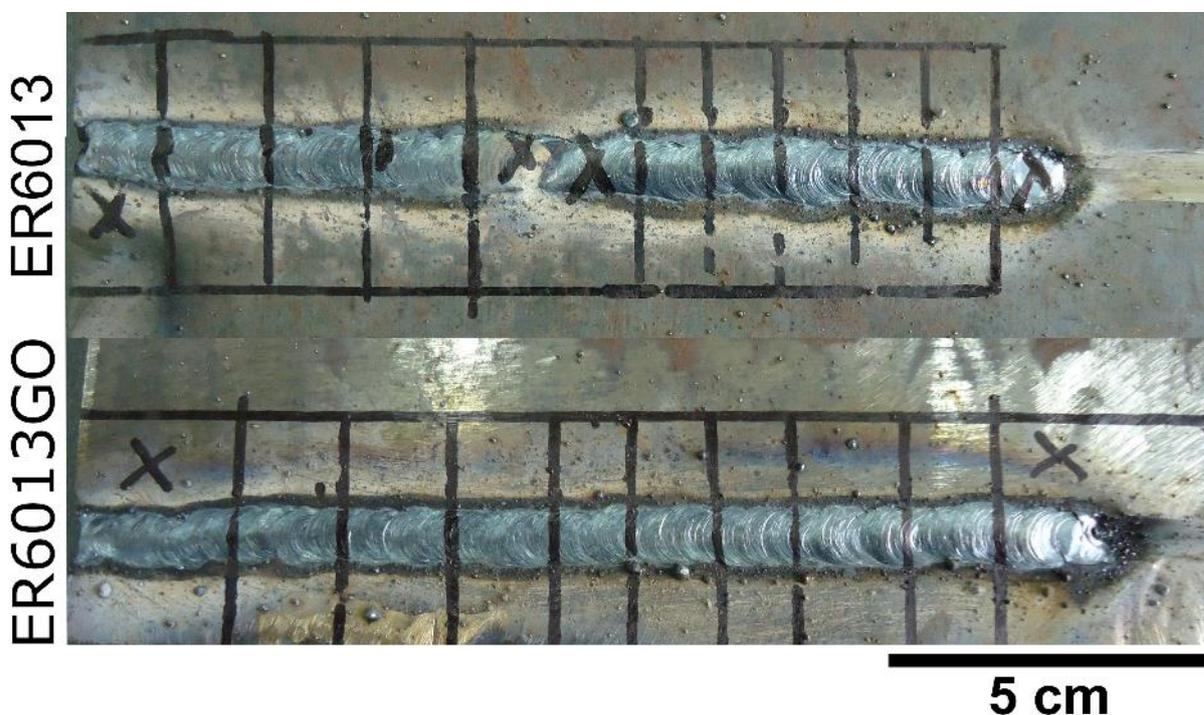


Vale salientar que o ambos o GO e o GOr são compostos não estequiométricos, em que a razão C/O e os tipos de grupos de funcionais presentes variam a depender do processo de síntese destes materiais (GAO *et al.*, 2009). Devido a isso, não é possível estimar proporções de CO e CO₂ desprendidos durante o processo de redução do GO. O aumento no número de respingos pode ainda indicar possível

diferença no mecanismo de transferência metálica durante a soldagem. Uma maior formação de respingos está associada à ocorrência de transferência metálica por explosão (BRANDI, 1988). Vale salientar que o modo de transferência metálica na soldagem por eletrodos revestidos apresenta comportamento transiente. O aquecimento do eletrodo por efeito Joule favorece que o modo de transferência metálica se altere ao longo da junta, com redução da tendência à transferência por curto circuito e aumento da tendência de transferência por explosão conforme há consumo do eletrodo (PISTORIUS e LIU, 1997).

Apesar das diferenças verificadas durante a execução da soldagem, as soldas com o eletrodo ER6013GO apresentaram bom aspecto superficial e maior uniformidade aparente que as soldas com o ER6013. A Figura 17 mostra o aspecto superficial dos cordões de solda de deposição sobre chapa obtidos com ambos eletrodos. Não foram verificados defeitos superficiais de soldagem após a remoção da escória sobre os cordões.

Figura 17 – fotografia dos cordões de soldagem de depósito sobre chapa obtidos com os eletrodos ER6013 e ER6013GO.

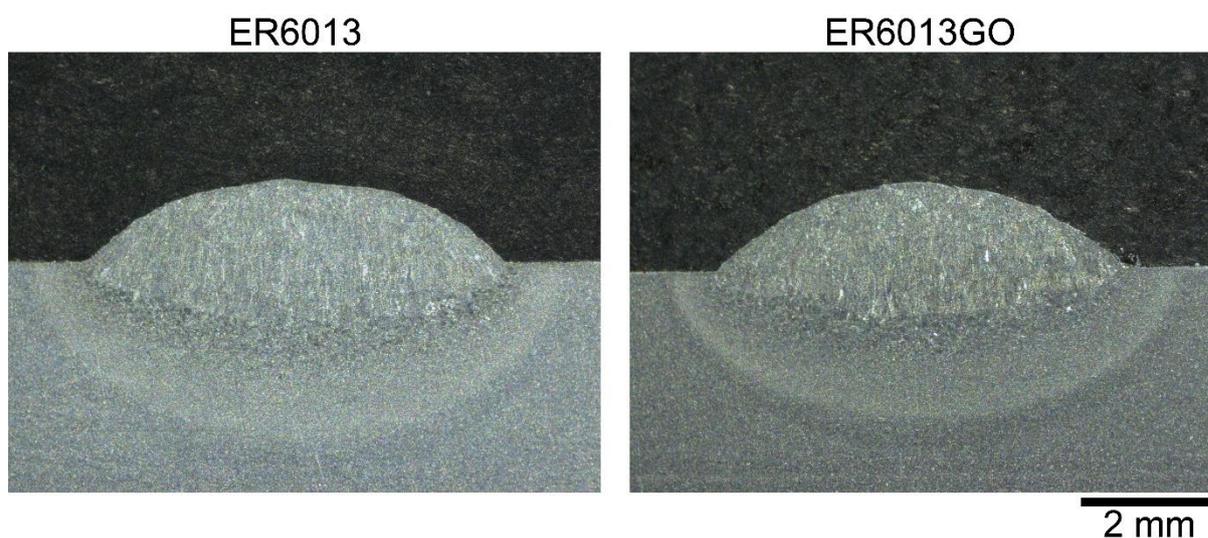


Fonte: o autor (2021).

4.3 Caracterização macro e microestrutural das juntas soldadas

A Figura 18 apresenta as macrografias dos passes de deposição sobre chapa obtidos com os eletrodos ER6013 e ER6013GO. Os resultados quantitativos das características geométricas dos depósitos de solda estão apresentados na Tabela 3. As medições das características geométricas dos depósitos de solda indicaram que a adição do GO favoreceu redução na penetração da solda e um pequeno aumento no reforço. Além disso, foi constatado que houve decréscimo na taxa de diluição obtida com o eletrodo ER6013GO. Não foi verificada variação significativa na largura dos cordões de solda. Os resultados da análise geométrica das soldas indicaram que a adição de oxigênio por meio do GO não promoveu alteração significativa no fluxo de metal líquido na solda, evento que pode ocorrer devido à concentração de oxigênio influenciar no efeito Marangoni. Na análise macrográfica foi possível constatar que os metais de solda apresentam microestrutura de grãos colunares orientados na direção de extração de calor e a formação de uma ZTA de grãos grosseiros (ZTA-GG) logo após o metal de solda.

Figura 18 – macrografias dos depósitos de solda sobre chapa obtidos com os eletrodos ER6013 e ER6013GO.



Fonte: o autor (2021).

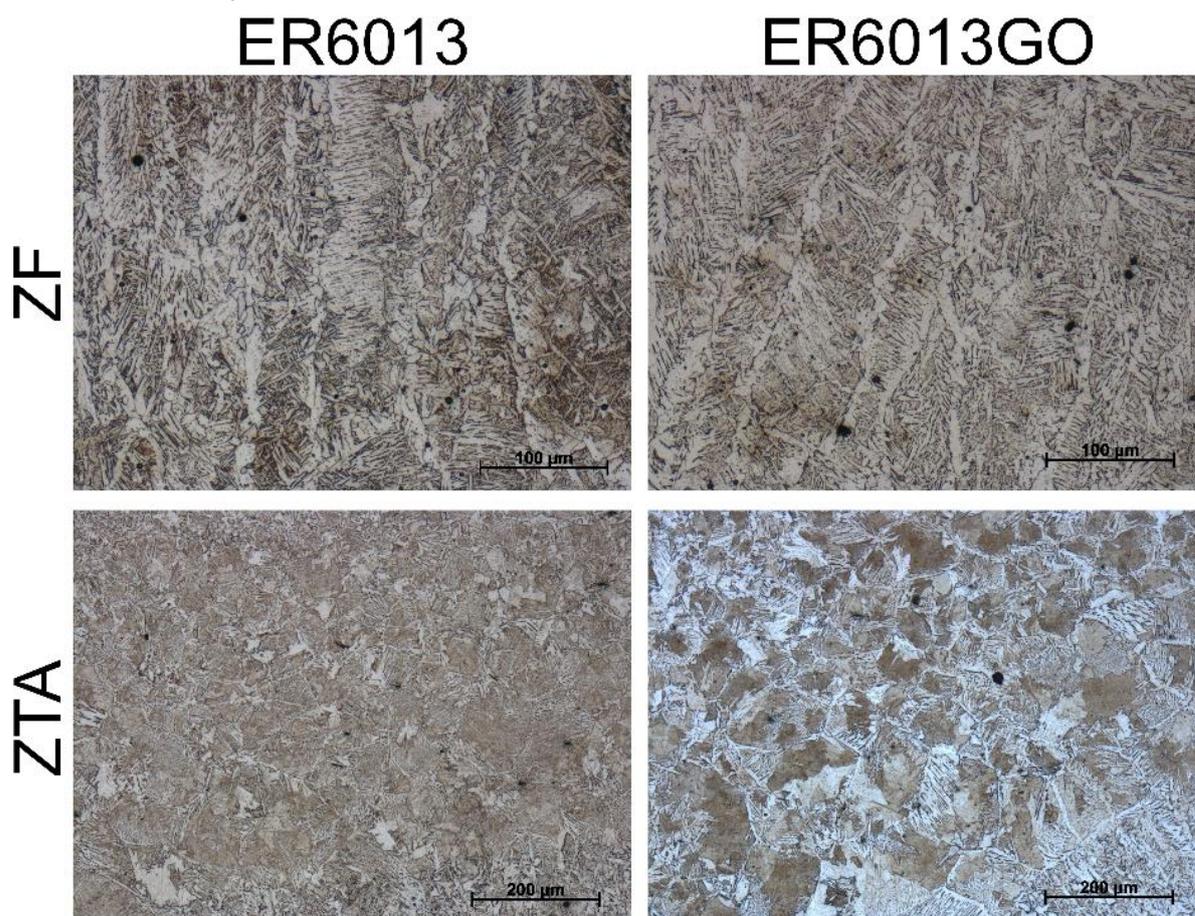
Tabela 3: resultados das medições de características geométricas dos depósitos de solda sobre chapa obtidos com os eletrodos ER6013 e ER6013GO. Intervalo de confiança 90% na diluição.

Eletrodo	Medida			
	Largura (mm)	Penetração (mm)	Reforço (mm)	Diluição (%)
ER6013	6,333	0,935	1,247	42 ± 3
ER6013GO	6,354	0,706	1,315	35 ± 3

Fonte: o autor (2021).

Foram realizadas análises microestruturais por MO das zonas fundidas (ZF) e ZTA obtidas com ambos os eletrodos. Os microconstituintes foram classificados segundo a classificação estabelecida pela ASM (DALLAM e DAMKROGER, 1993). A Figura 19 apresenta micrografias obtidas durante os ensaios de MO.

Figura 19 – imagens de microscopia ótica nas zonas fundidas e zonas termicamente afetadas dos depósitos de solda obtidos com os eletrodos ER6013 e ER6013GO.



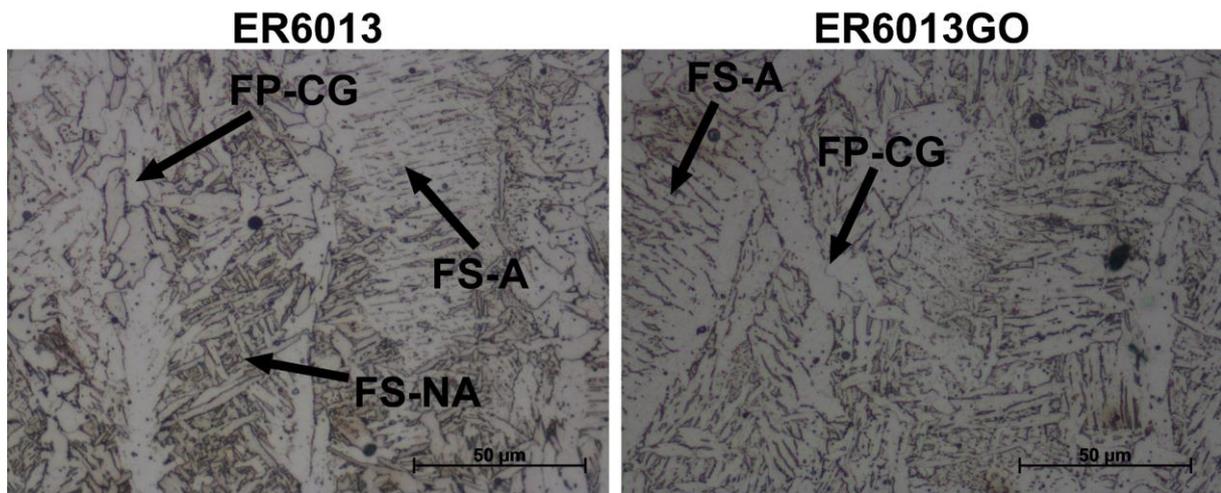
Fonte: o autor (2021).

As microestruturas desenvolvidas nas ZF's obtidas com os eletrodos ER6013 e ER6013 GO se mostraram compostas pelos microconstituintes: ferrita com segunda fase não alinhada (FS-NA), ferrita com segunda fase alinhada (FS-A) e ferrita de

contorno de grão (FP-CG). As microestruturas de ambos os materiais de solda apresentaram frações similares dos microconstituintes identificados e graus similares de refinamento. A Figura 20 apresenta as micrografias das ZF's com os microconstituintes destacados.

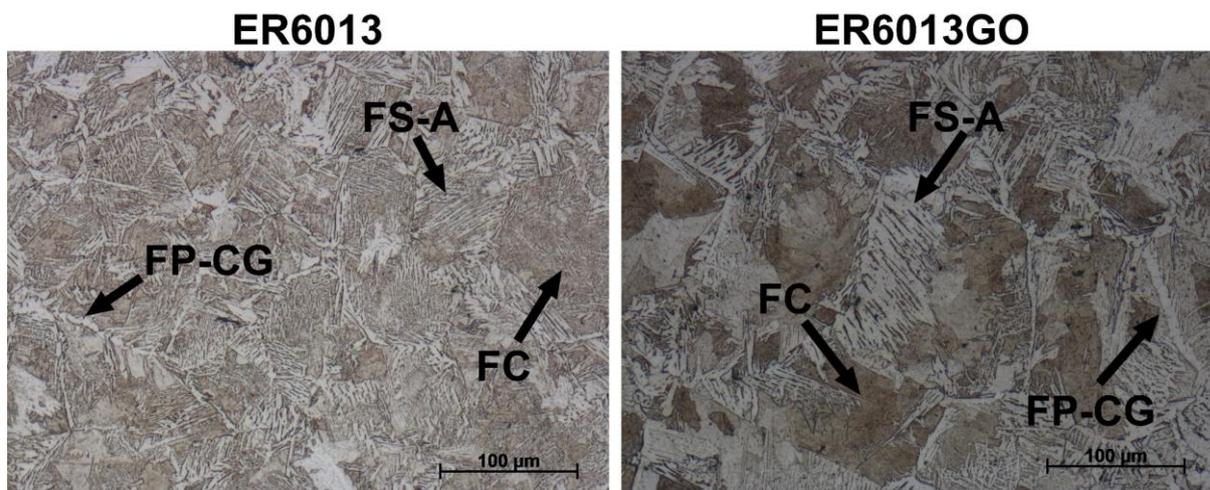
A Figura 21 apresenta as micrografias das ZTA's com os microconstituintes em destaque. As ZTA's de grãos grosseiros resultantes de ambos eletrodos se apresentaram formadas por agregados de ferrita-carboneto (FC), ferrita com segunda fase alinhada e ferrita de contorno de grão. O microconstituente FC se mostrou predominante nas ZTA's obtidas com ambos os eletrodos, entretanto, na microestrutura obtida com o ER6013 este microconstituente apresentou maior fração volumétrica aparente. Na microestrutura da ZTA-GG obtida com ER6013GO, foi constatada redução sutil no teor de microconstituente FC, o qual foi substituído pelos microconstituintes FP-CG e FS-A. A análise microestrutural das ZTA's indicou ainda o desenvolvimento de maiores grãos de austenita prévia na microestrutura resultante da aplicação do ER6013GO. A ZTA de grãos finos do ER6013 também apresentou maior tendência de refinamento na microestrutura resultante quando comparada à ZTA de grãos finos do ER6013GO.

Figura 20 – micrografias das zonas fundidas obtidas com eletrodos ER6013 e ER6013GO. Setas destacam os microconstituintes identificados.



Fonte: o autor (2021).

Figura 21 – micrografias das zonas termicamente afetadas obtidas com eletrodos ER6013 e ER6013GO. Setas destacam os microconstituintes identificados.



Fonte: o autor (2021).

As diferenças entre teores dos microconstituintes e a evidência de diferença de tamanho de grão austenítico prévio podem ser justificadas por diferenças de ciclo térmico. A análise microestrutural dá indícios de um ciclo de resfriamento mais rápido ter ocorrido durante a soldagem com o eletrodo ER6013. As características microestruturais constatadas na ZTA do ER6013 demandam taxas de resfriamento mais rápidas em relação às encontradas na microestrutura resultante do ER6013GO. Diversos fatores podem resultar num resfriamento mais brusco durante a soldagem, dentre estes: espessura da chapa; temperatura interpasses; presença de pré-aquecimento; aporte térmico (MODENESI, MARQUES e BRACARENSE, 2005). Entre os experimentos, não houve mudanças de espessura da chapa, temperatura interpasses ou pré-aquecimento, o que indica que pode ter ocorrido diferença de aporte térmico atuante durante a operação de soldagem.

O aporte térmico depende das condições de tensão, corrente, velocidade de avanço e rendimento durante a operação de soldagem. Durante a operação de soldagem a velocidade foi estatisticamente igual entre as soldas obtidas com ambos eletrodos, bem como a corrente de soldagem e tensão de arco. Assim, resta a hipótese de alteração no rendimento térmico durante a operação de soldagem. Uma possível fonte de alteração para o rendimento térmico é a composição do eletrodo. Diferentes composições de revestimento de eletrodo resultam em diferentes proporções de material depositado, gases formados e escória depositada. Além disso,

diferentes reações no arco elétrico podem promover a liberação de calor, que eventualmente pode ser transferido à solda.

A adição do GO pode ter influenciado na transferência de calor para a solda devido a eventual interferência na disponibilização de gases e cargas para o arco elétrico. O aporte suplementar de CO e CO₂ no arco elétrico favorece a disponibilidade de moléculas ionizáveis para o arco elétrico e, por consequência, densidade de portadores de carga. Um aumento na disponibilidade de portadores de carga no arco elétrico favorece a redução na resistência do arco à passagem de corrente e, por consequência, diminui a temperatura do arco elétrico. Um outro fenômeno relevante é que o processo de redução do GO, esperado quando este material é submetido a altas taxas de aquecimento, é um processo exotérmico (KIM *et al.*, 2010). Durante a operação de soldagem taxas de aquecimento da ordem de 10³ K/s (MODENESI, MARQUES e BRACARENSE, 2005), magnitude superior à necessária para a redução induzida por aquecimento do GO (2000 K/min) (PEI e CHENG, 2012). A reação de redução do GO inicialmente demanda uma energia de cerca de 0,75 kJ/g para iniciação do processo, com liberação subsequente de cerca de 7 kJ/g, de forma que a reação como um todo libera cerca de 6,25 kJ/g ao ser completa (KIM *et al.*, 2010). Portanto, a liberação de calor suplementar devido à redução do GO pode ter sido uma fonte adicional de calor durante a soldagem.

A taxa de resfriamento na junta soldada é inversamente proporcional ao aporte térmico aplicado durante a operação de soldagem, isto é, maiores aportes térmicos resultam em taxas de resfriamento mais lentas para uma mesma espessura de chapa. As diferenças na proporção dos microconstituintes e grau de refinamento das microestruturas dão indícios que a solda obtida com ER6013GO passou por taxas de resfriamento mais lentas. Uma vez que maior aporte térmico favorece menor taxa de resfriamento, uma possível explicação para a diferença nas microestruturas obtidas com cada eletrodo é a possibilidade do eletrodo ER6013GO ter favorecido maior transferência de calor durante a soldagem. Entretanto, a redução na diluição da solda com a adição de GO indica que o arco elétrico formado com adição de GO potencialmente foi mais frio que o arco com eletrodo convencional. Assim, uma potencial justificativa é que a ZTA do ER6013GO apresentou grãos austeníticos prévios mais grosseiros devido à menor área para escoamento do calor, visto que a condução de calor é um fenômeno de superfície e a menor diluição observada na solda ER6013GO resulta numa interface ZTA/ZF com menor área. Dessa forma, é

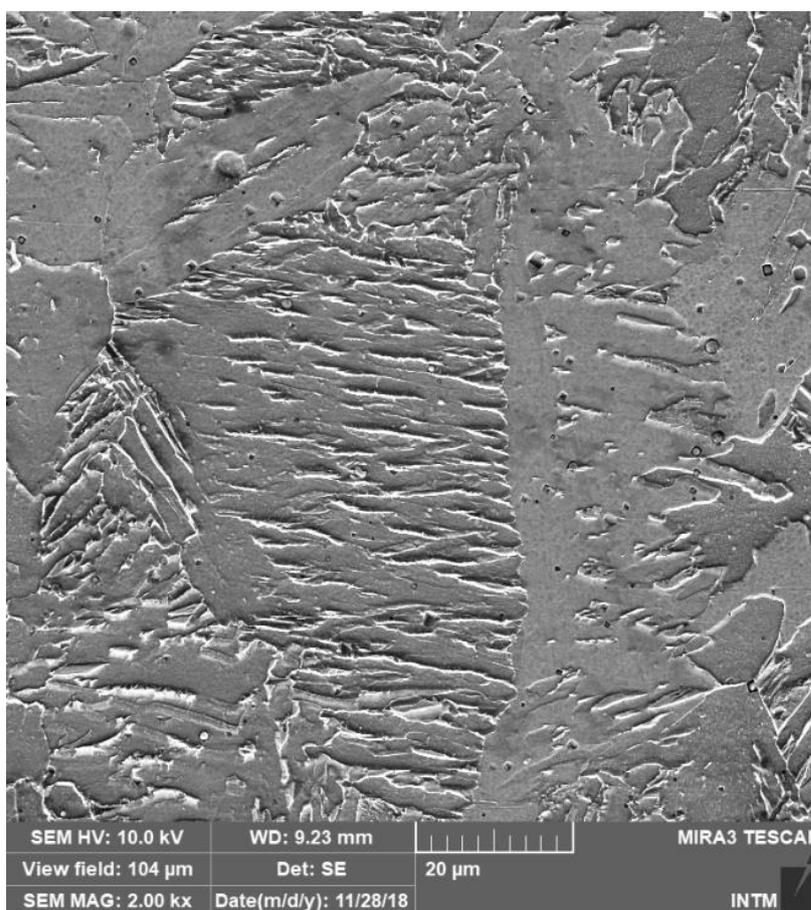
provável que o efeito da redução na resistência do arco devido ao aporte suplementar de CO e CO₂ tenha sido mais relevante que a liberação suplementar de energia devido à reação de redução do GO.

A adição de GO poderia ainda ter modificado a microestrutura devido a um outro fator: a adição de carbono, principal elemento na composição do GO. As características microestruturais da junta soldada com o ER6013GO, entretanto, não indicaram ter efeitos notáveis da adição de carbono. Alguns efeitos esperados com a adição de carbono na solda são: aumento na quantidade de microconstituintes ricos em carbonetos e formação de martensita. Na solda com ER foi verificado aumento na fração de FP-CG, um microconstituente isento de carbono na sua formulação, sem aumentos relevantes nos microconstituintes ricos em carbonetos. Assim, os resultados indicam que a adição de GO nos eletrodos não alterou significativamente a microestrutura da solda por efeito de mudança de composição.

Foram realizadas ainda, análises de MEV no metal de solda, a fim de identificar indícios de GO ou GOr em meio à microestrutura obtida. A Figura 22 apresenta uma imagem de MEV da ZF obtida com o ER6013GO. Durante as análises de MEV, não foi possível verificar a presença de partículas de GO ou GOr no metal de solda. Jafarlou *et al.* (2018) e Lin *et al.* (2014) conseguiram identificar evidências de partículas de grafeno e GOr na junta soldada e compósito de matriz metálica, respectivamente, obtidos por estes. Vale destacar que apenas Jafarlou *et al.* utilizaram soldagem a arco, porém, com a aplicação de grafeno, material mais estável que o GO. Lin *et al.* utilizaram sinterização por laser em seus experimentos e o material de grafeno utilizado foi o GO. O processo de sinterização a laser pode alcançar temperaturas da ordem da temperatura de fusão do material, embora a fusão do seja indesejável (FISCHER *et al.*, 2004). Considerando que a temperatura de fusão do aço 4140 é cerca de 1440 °C, a temperatura desenvolvida durante a sinterização a laser é da ordem de temperaturas aplicadas para redução térmica com sucesso do GO. Não há evidência de que o GOr possa ter estabilidade ao ser submetido em temperaturas altas, como as dezenas de milhares de Kelvin desenvolvidas no arco elétrico. Em geral, há a expectativa que estes compostos de carbono se dissociem e formem carbonetos durante a solidificação dos materiais (LIN, RICHARD LIU e CHENG, 2014). Vale salientar ainda que as evidências de presença de grafeno na microestrutura apontadas por Jafarlou *et al.* foram identificadas por MEV, sem o suporte de técnicas como espectroscopia Raman ou DRX, que podem confirmar a

presença do grafeno pelas características estruturais. Apesar de haver carência de resultados experimentais, simulações de dinâmica computacional estimam temperatura de fusão do grafeno entre 4510 e 5100 K (ZAKHARCHENKO *et al.*, 2011; OPENOV e PODLIVAEV, 2016; GANZ *et al.*, 2017), temperaturas equivalentes às desenvolvidas na região periférica do arco elétrico. Dessa forma, há a possibilidade das partículas de grafeno por Jafarlou *et al.* se tratarem de outros materiais.

Figura 22 – imagem de microscopia eletrônica de varredura da zona fundida do depósito de solda obtido com ER6013GO.

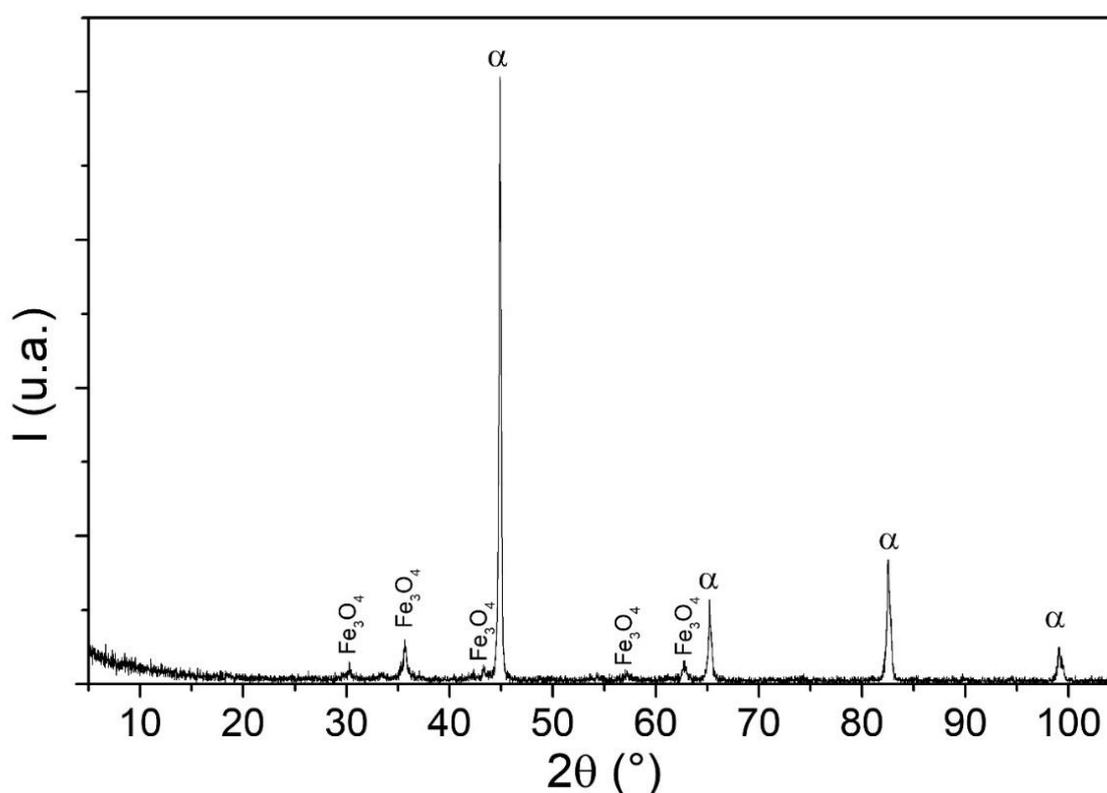


Fonte: o autor (2021).

Além da análise de MEV, análises de difração de raios-X foram realizadas na solda obtida utilizando ER6013GO. A Figura 23 apresenta um difratograma de raios-X obtido em análise da solda com ER6013GO. O difratograma não indicou a presença de picos de difração de outras fases além da ferrita e de óxido de ferro (Fe_3O_4). O resultado obtido na difração de raios-X indica que, a presença de outras fases pode ocorrer, mas em frações volumétricas abaixo do limite de detecção da difração de raios-X. O limite inferior de fração volumétrica para detecção de fases por difração de

raios-X pode variar a depender da amostra, de forma que este limite está entre 2 e 5% da fração volumétrica do material (CULLITY e STOCK, 2014). A presença do Fe_3O_4 foi possível devido à amostra ter sido analisada no estado como soldada, sem preparação metalográfica prévia, indicando que ocorreu processo de oxidação durante o resfriamento do material. O óxido de ferro encontrado ocorreu de forma superficial apenas, não tendo sido constatado como fase microestrutural da junta soldada. Vale ressaltar que materiais como GO e GOr apresentam grande quantidade de defeitos em suas estruturas cristalinas, o que prejudica a identificação destes materiais por técnicas de difração, pois os defeitos de estrutura tornam menos provável a difração dos fótons de raios-X. Esta característica torna estes materiais de mais difícil detecção por difração de raios-X quando combinados a materiais com alta cristalinidade, visto que os materiais com alta cristalinidade tendem a apresentar maior probabilidade de difração e, por consequência, maior intensidade nos respectivos picos de difração.

Figura 23 – difratograma de raios-X resultante de análise na solda obtida com eletrodo ER6013GO.

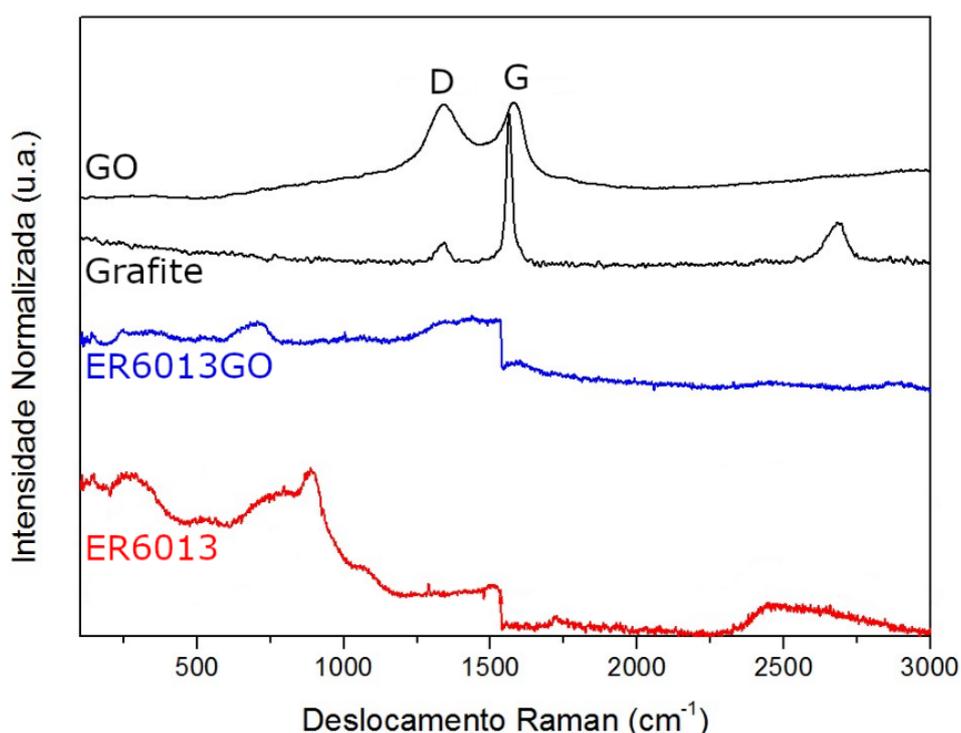


Fonte: o autor (2021).

Além do ensaio de difração de raios-X, foram realizados ensaios de espectroscopia Raman nas amostras de GO, grafite, e metais de solda obtidos com

ER6013 e ER6013GO. A Figura 24 apresenta os resultados obtidos na análise de espectroscopia Raman. Os espectros resultantes nos metais de solda apresentaram diferenças significativas entre si, porém, sem apresentar as bandas típicas do grafeno e seus derivados proeminentes. As bandas de deslocamento Raman características dos materiais de grafeno são: banda D (aproximadamente 1350 cm^{-1}), banda G (aproximadamente 1600 cm^{-1}) e banda 2D (aproximadamente 2700 cm^{-1}) (KHAN *et al.*, 2011). Estas bandas foram notáveis no espectro do grafite e, com exceção da banda 2D, no espectro do GO. Entretanto, nas amostras de metal de solda não foi possível notar estas bandas em intensidades consideráveis para confirmar a presença de materiais de grafeno na estrutura, o que indica que o GO decompôs devido às altas temperaturas às quais foi submetido durante a operação de soldagem. Vale salientar que, a característica de maior presença de defeitos na estrutura do GO e GOr indica que estes materiais devem ter menor temperatura de fusão em relação ao grafeno, cujo ponto de fusão teórico para uma estrutura isenta de defeitos está entre 4510 e 5000 K. As diferenças mais evidentes entre os espectros das duas juntas provavelmente se devem a aspectos cristalográficos como orientação e densidade de defeitos, que causam efeito de deslocamento Raman.

Figura 24 – espectros Raman colhidos nas amostras de: óxido de grafeno, grafite e metais de solda resultantes do ER6013 e ER6013GO.

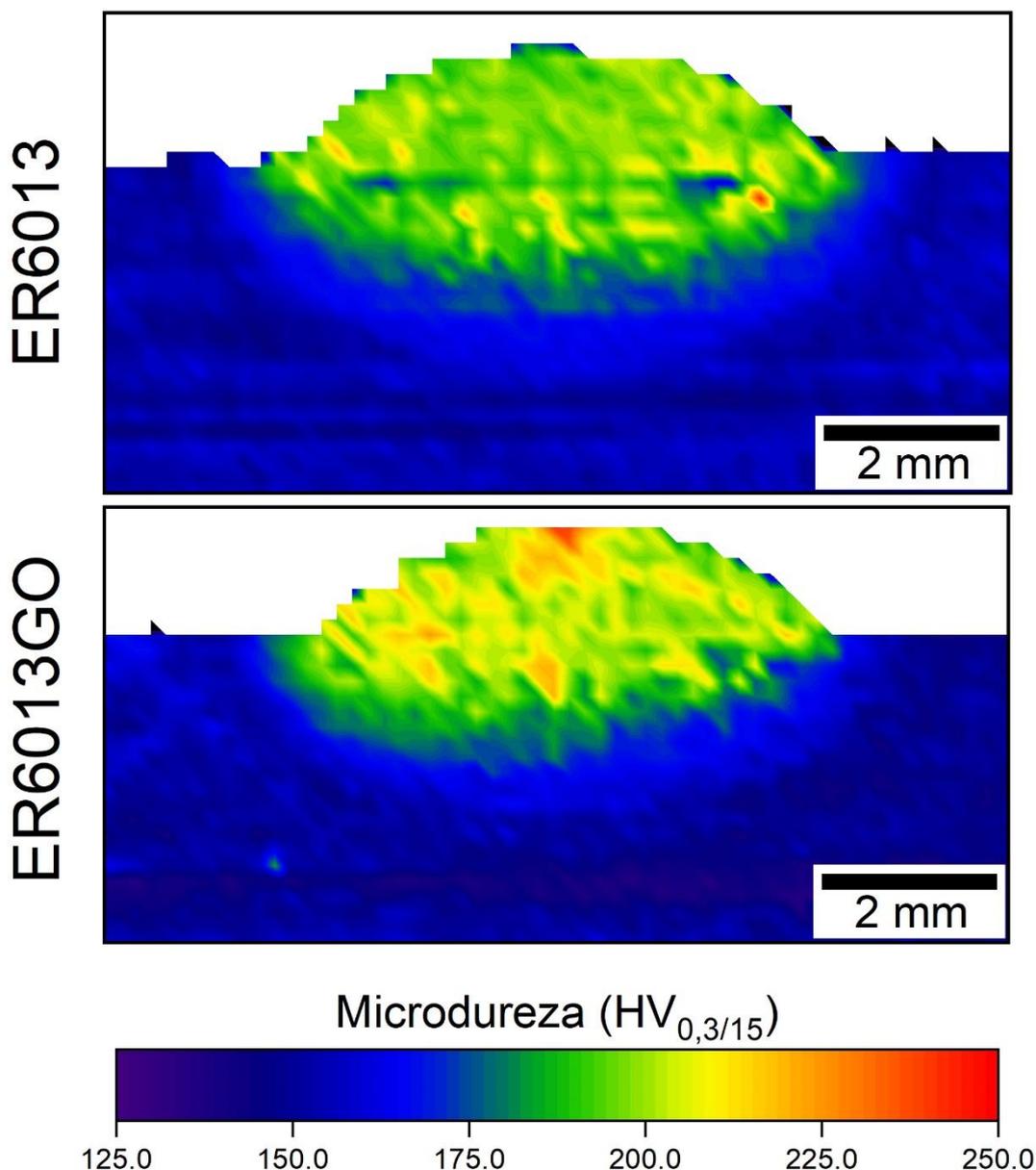


Fonte: o autor (2021).

4.4 Avaliação de desempenho mecânico das juntas soldadas

Mapeamentos de microdureza foram realizados na face topo das soldas de depósito sobre chapa, a fim de obter melhor compreensão da distribuição de dureza ao longo das soldas. A Figura 25 apresenta os mapas de microdureza obtidos.

Figura 25 – mapas de microdureza das soldas de deposição sobre chapa obtidas utilizando eletrodos ER6013 e ER6013GO.

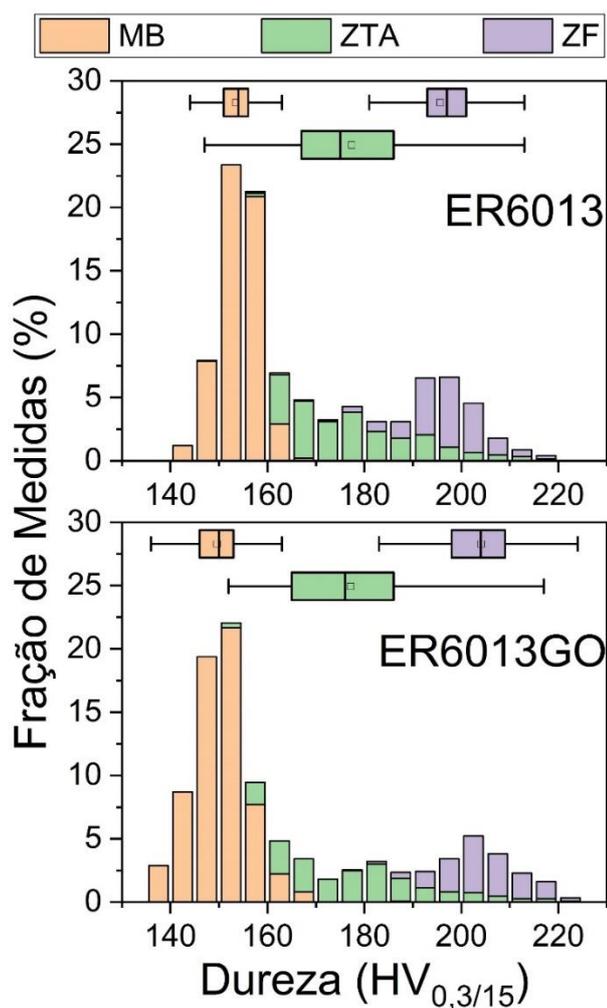


Fonte: o autor (2021).

Os mapas de microdureza indicaram que o metal de solda obtido com ER6013GO apresentou metal de solda com distribuição de microdureza menos uniforme e atingindo maiores valores de microdureza. Foi notável ainda que uma

menor ZTA foi verificada na solda obtida com ER6013GO em relação à ZTA da solda com ER6013. Histogramas de microdureza foram produzidos a partir das medidas dos mapeamentos de microdureza, com o intuito de permitir visualização mais quantitativa dos resultados do mapeamento de microdureza. A Figura 26 apresenta os histogramas de microdureza obtidos a partir dos dados dos mapeamentos.

Figura 26 – histogramas de microdureza obtidos a partir das medições dos mapeamentos de microdureza apresentados na Figura 25.



Fonte: o autor (2021).

Os histogramas de microdureza apresentaram morfologia similar, sendo compostos de três zonas principais: um pico do MB, uma região de transição equivalente à ZTA e um pico relativo à ZF. A classificação por zona da solda nos dados no mapa de microdureza permitiu a análise das distribuições de microdureza em cada região. Foi possível verificar que as ZTA's obtidas com ambos eletrodos apresentaram distribuições de microdureza similares, enquanto foi notável que a

distribuição de microdureza na ZF do ER6013GO foi mais larga e deslocada para maior microdureza. Com os dados dos mapas de microdureza, foram calculadas ainda as médias e intervalos de confiança dos resultados de microdureza, resultados apresentados na Tabela 4. A análise quantitativa indicou similaridade nas distribuições de microdureza nas ZTA's obtidas com ambos eletrodos. Já nas juntas soldadas, foi verificado um aumento de dureza em 8 HV, considerado um aumento brando de microdureza que está de acordo com a similaridade entre microestruturas das ZF's obtidas com ambos eletrodos.

Tabela 4 – valores médios e respectivos intervalos de confiança (95%) das medidas de microdureza nas ZF's e ZTA's das soldas com ER6013 e ER6013GO obtidos durante ensaio de mapeamento.

Eletrodo	Microdureza (HV _{0,3/15})	
	ZF	ZTA
ER6013	196 ± 1	177 ± 1
ER6013GO	204 ± 1	177 ± 2

Fonte: o autor (2021).

Além dos ensaios de dureza, as propriedades mecânicas das juntas soldadas com ER6013 e ER6013GO, bem como do metal de base, foram avaliadas por meio de ensaios de tração uniaxial. A Tabela 5 apresenta os resultados das propriedades mecânicas aferidas com estes ensaios. Os resultados dos ensaios mecânicos apresentados indicam que não houve diferença estatística entre as propriedades mecânicas das juntas soldadas com ER6013 e ER6013GO. Foi possível constatar que ambas as juntas soldadas tenderam a apresentar aumentos das tensões limite de escoamento e de resistência à tração e redução da ductilidade, quando comparadas ao metal de base. Além disso, foi verificado que a junta soldada com ER6013GO apresentou maiores médias de tensão limite de escoamento e resistência à tração e menor média de ductilidade em relação à junta soldada com ER6013. A diferença de propriedades mecânicas dos metais de solda em relação ao metal de base se deve à reformulação microestrutural ocorrida na solda. A formação de microestruturas mais finas, ocorrida nas soldas, favorece o aumento dos limites de resistência à tração e ao escoamento. Além disso, a formação de microconstituintes como FS-A e FS-NA favorece um aumento na resistência à tração. Vale destacar ainda que, apesar da maior variação constatada na velocidade de soldagem durante a produção da junta soldada com ER6013GO, esta junta apresentou maior reprodutibilidade estatística nos valores de suas propriedades mecânicas. Tal característica se mostra desejável num

processo manual como o de soldagem por eletrodo revestido, uma vez que a solda e suas propriedades se mostram susceptíveis a variações devido à ação humana.

As propriedades mecânicas mínimas requeridas no metal de solda e as posições de soldagem em que podem ser utilizados os eletrodos são designadas por diversas características, bem como as classes de eletrodos revestidos para aços. No caso dos eletrodos E6013, a norma AWS A5.1 (2003) da sociedade americana de soldagem (AWS) indica que o metal de solda obtido com o eletrodo deve apresentar tensão limite de escoamento mínima de 330 MPa, tensão limite de resistência à tração mínima de 440 MPa e ductilidade mínima de 17%. Os ensaios mecânicos indicaram, portanto, que segundo os requerimentos mínimos de propriedades mecânicas, a adição de GO não interferiu nas propriedades de forma a desqualificar os eletrodos.

Tabela 5 – propriedades mecânicas aferidas com ensaios de tração uniaxial do metal de base e juntas soldadas com eletrodos ER6013 e ER6013GO.

Condição	Propriedades		
	Tensão limite de escoamento (MPa)	Tensão limite de resistência à tração (MPa)	Ductilidade (%)
Metal de base	342 ± 6	485 ± 3	57,4 ± 0,9
Metal de solda (ER6013)	373 ± 28	502 ± 37	47 ± 16
Metal de solda (ER6013GO)	392 ± 14	515 ± 9	41 ± 11

Fonte: o autor (2021).

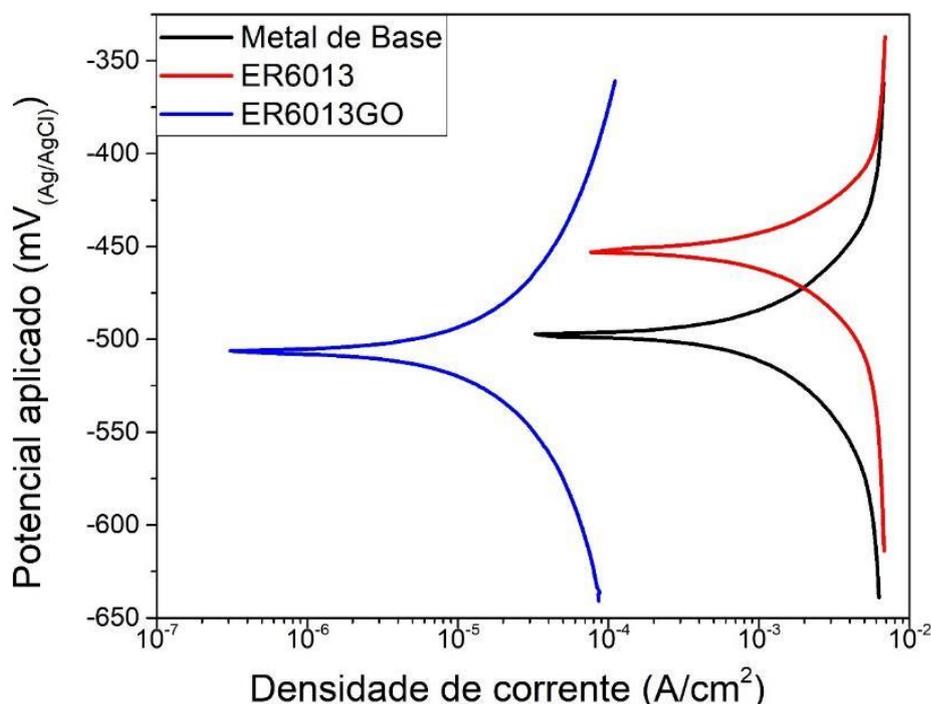
4.5 Avaliação de resistência à corrosão dos depósitos de solda

Ensaio de polarização potenciodinâmica foram executados para avaliar a resistência à corrosão eletroquímica dos metais de solda e metal de base. A Figura 27 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas no metal de base e metais de solda resultantes dos eletrodos ER6013 e ER6013GO. A curva de polarização potenciodinâmica do metal de solda ER6013 foi deslocada para valores superiores de corrente e potencial em relação ao metal de base, o que indica uma taxa de corrosão generalizada mais acentuada. Tipicamente, a corrosão em soldas de aço carbono ocorre preferencialmente nos metais de solda e/ou suas ZTA's (DAVIS, 2006). Diversos fatores podem favorecer a corrosão nas soldas, desde a formação de pares galvânicos entre metal de solda e metal de base, presença de tensões residuais devido aos ciclos térmicos de soldagem e formação de microsegregações e inclusões no metal de solda. No resultado obtido no metal de solda ER6013, o deslocamento da curva para maiores valores de densidade de

corrente indica o aumento na cinética dos processos de corrosão eletroquímica, isto é: a aceleração do processo corrosivo. O deslocamento da curva para maiores valores de potenciais indica que este metal de solda tende a formar par galvânico com o metal de base e sofrer corrosão preferencial. Vale salientar que a tendência à formação de par galvânico devido aos diferentes potenciais entre ZF e MB não necessariamente implica na ocorrência do processo corrosivo evidente. Os potenciais de oxidação dos metais estão relacionados apenas com a tendência termodinâmica relativa destes materiais cederem elétrons, mas estes potenciais não conferem informações sobre a natureza cinética dos processos eletroquímicos. A cinética de um processo corrosivo pode ser independente da diferença de potencial entre a espécie anódica e a catódica, inclusive (GENTIL, 1996). Vale destacar ainda que não foram feitos ensaios de corrosão na ZTA, assim, com os resultados obtidos, podemos apenas indicar a maior tendência à corrosão da ZF em relação ao MB, porém, não sabemos se a ZTA tem maior tendência à corrosão eletroquímica em relação à ZF. Apesar dos aços carbonos constituírem um sistema passível de corrosão preferencial na ZTA, a corrosão nesta região costuma ser associada à formação de microconstituintes fora de equilíbrio, como martensita e bainita (DAVIS, 2006). A corrosão preferencial da ZTA de aços carbono é menos comum quando há apenas formação de microconstituintes como os que foram desenvolvidos na microestrutura do presente estudo. O comportamento verificado como resultado dos ensaios eletroquímicos está de acordo com o previsto para o sistema.

Na junta obtida com ER6013GO houve deslocamento para valores para valores quase duas ordens de grandeza inferiores de densidade de corrente. A redução nos valores de densidade de corrente indica que o metal de solda obtido com ER6013GO apresenta desenvolvimento de processos corrosivos mais lentos, ou seja: uma menor taxa de corrosão.

Figura 27 – curvas de polarização potenciodinâmicas em H_2SO_4 1 N obtidas no metal de base e metais de solda obtidos com eletrodos ER6013 e ER6013GO.



Fonte: o autor (2021).

Para uma melhor compreensão dos resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica, os dados experimentais foram submetidos à extrapolação de Tafel para obtenção dos valores de potencial e corrente de corrosão (KELLY, 2003). Os resultados obtidos com a regressão de Tafel foram ainda utilizados para calcular as taxas de corrosão em cada condição, segundo a norma ASTM G102 (2015). Os resultados de corrente, taxa e potencial de corrosão obtidos estão apresentados na Tabela 6. Os resultados dos ensaios de polarização indicaram que o potencial de corrosão dos metais de solda com ER6013 e ER6013GO foi estatisticamente equivalente, com a diferença de apenas 1 mV no valor médio. Os valores de corrente de corrosão e da taxa de corrosão, entretanto, apresentaram sensível redução, sendo a taxa de corrosão do metal de solda com ER6013GO 30 vezes menor, em média, que a do metal de solda obtido com eletrodo convencional. Tal melhoria de resistência à corrosão se mostra uma interessante alternativa tecnológica para melhoria do tempo de vida e segurança de juntas soldadas em aços carbono. As juntas soldadas configuram regiões críticas em projetos devido à notável descontinuidade de propriedades em relação ao restante do material. O fato de as soldas tipicamente ocuparem pequena área das superfícies dos componentes em relação à área total

destes faz que estas juntas mereçam cuidado em relação ao efeito corrosivo durante serviço. Tipicamente, metais de solda e ZTA's apresentam aumento de potencial em relação a seus metais de base, o que os tornam mais propensos a serem consumidos durante ação da corrosão eletroquímica (DAVIS, 2006). Devido às juntas soldadas ocuparem pequenas áreas localizadas, a razão entre as áreas catódica (metal de base) e anódica (metal de solda e/ou ZTA) pode se tornar muito elevada, o que favorece o desenvolvimento de altas densidades de corrente de corrosão atuando nas regiões das soldas. Além da propensão ao ataque corrosivo preferencial, outros fatores metalúrgicos, como as tensões residuais e a ocorrência de inclusões podem favorecer que, conforme haja redução na seção útil devido à ação corrosiva estas regiões apresentem risco acentuado de falha por poderem apresentar fatores metalúrgicos que contribuam para concentração de tensões (GENTIL, 1996). O eletrodo ER6013GO apresenta características gerais compatíveis com a atual tecnologia de eletrodo revestido utilizada, podendo gerar assim um metal de solda boa similaridade microestrutural e propriedades mecânicas compatíveis com as obtidas com os eletrodos E6013.

Tabela 6 – potencial, densidade de corrente e taxa de corrosão do metal de base e metais de solda com ER6013 e ER6013GO medidas a partir dos resultados do ensaio de polarização potenciodinâmica.

Condição	Resultado experimental		
	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de Corrosão (mm/ano)
Metal de base	$(-504) \pm 7$	$1,2 \pm 0,34$	14 ± 4
ER6013	$(-476) \pm 44$	$2,9 \pm 0,32$	34 ± 4
ER6013GO	$(-477) \pm 83$	$0,06 \pm 0,06$	$0,65 \pm 0,85$

Fonte: o autor (2021).

A corrosão é um fenômeno que gera altos custos de manutenção. Anualmente, diversas nações arcam com centenas de bilhões de dólares na manutenção de componentes corroídos (GENTIL, 1996). Dentre os diversos potenciais tecnológicos em que o grafeno e seus materiais correlatos foram propostos, uma potencial aplicação é na proteção contra corrosão de metais (BÖHM, 2014; DING *et al.*, 2018; CUI *et al.*, 2019). Não há um consenso nos mecanismos pelos quais o grafeno possa promover melhoria na resistência à corrosão. De forma geral, os estudos trazem a aplicação de grafeno sobre a superfície de substratos metálicos utilizando tecnologias como a CVD (DING *et al.*, 2018). Nesta abordagem, a principal característica do grafeno que é explorada para promoção de resistência à corrosão é a

impermeabilidade à água e sais (BÖHM, 2014; DING *et al.*, 2018). Propriedades como a condutividade elétrica do grafeno, uma das propriedades mais prezadas deste material, causam confusão na literatura se são benéficas ou não para resistência à corrosão. A alta condutividade elétrica é apontada simultaneamente como mecanismo que permite o desenvolvimento de altas correntes de corrosão (DING *et al.*, 2018) e que pode mitigar a transferência de elétrons às regiões catódicas, devido à baixa resistividade (BÖHM, 2014).

No atual trabalho, não há possibilidade de ter se formado uma camada de grafeno sobre a superfície das amostras submetidas a ensaios de corrosão. A preparação metalográfica aplicada nos corpos de prova para realização do ensaio realiza remoção de parte do material da superfície, por efeitos abrasivos, remoção necessária para reduzir a rugosidade da superfície. Assim, o eventual mecanismo de melhoria à corrosão promovida pelos materiais de grafeno adicionados à solda neste trabalho não deve ser por efeito barreira. Em geral, aplicações de grafeno misturados a metais para resistência à corrosão se dão por eletrodeposição (KUMAR, VENKATESHA e SHABADI, 2013; RAGHUPATHY *et al.*, 2017; ARAÚJO *et al.*, 2020). Nestas aplicações, há melhoria na resistência à corrosão da camada eletrodepositada, mesmo sem a formação de um filme compacto de grafeno que isole o material do ambiente. Tal comportamento pode justificar a melhoria à corrosão com a presença de GO ou GOr no metal de solda, entretanto, os resultados experimentais não fornecem evidências da presença de materiais de grafeno no metal de solda. Devido às condições de processo, como a alta temperatura desenvolvida no arco elétrico, é esperada a decomposição de materiais de grafeno durante a operação de soldagem. Assim, os mecanismos pelos quais houve melhoria da resistência à corrosão não necessariamente estão relacionados pela interação entre o GOr e o metal de solda. Apesar da adição do GO não ter favorecido a resistência à corrosão pela interação entre GOr e metal de solda, a acidez do GO pode ter contribuído para aumento da resistência à corrosão do metal de solda. Eletrodos revestidos rútilicos e ácidos costumam ter uma resistência à corrosão aprimorada em relação a eletrodos básicos. Como exemplo, eletrodos rútilicos apresentam taxa de corrosão em água do mar três vezes menor que eletrodos básicos, para as mesmas condições (DAVIS, 2006). Assim a adição de GO pode ter favorecido a resistência à corrosão da ZF devido à redução do índice de basicidade do eletrodo revestido.

5 CONCLUSÕES

Eletrodos revestidos para soldagem foram fabricados com adição de óxido de grafeno utilizando técnica de deposição por imersão. Estes eletrodos se mostraram passíveis de aplicação tanto em depósitos de solda quanto para a obtenção de juntas soldadas e os metais de solda obtidos com uso destes eletrodos indicaram melhoria da resistência à corrosão sem efeitos deletérios às propriedades mecânicas das juntas soldadas.

As microestruturas da zona fundida obtidas com os eletrodos com e sem adição de óxido de grafeno apresentaram características similares exibindo ferrita de contorno de grão, ferrita com segunda fase não alinhada e ferrita com segunda fase alinhada. Já nas zonas termicamente afetadas, foi verificada que a microestrutura da solda com adição de óxido de grafeno apresentou desenvolvimento de grãos de austenita prévia mais grosseiros em relação ao eletrodo E6013 convencional. As microdurezas das zonas fundidas apresentaram valores não exibiram diferença estatística, com diferença de média de apenas 1 HV, enquanto a microdureza da zona termicamente afetada da solda com adição de óxido de grafeno se inferior à da solda com eletrodo convencional em 10 HV, resultado associado à microestrutura mais grosseira desta condição em relação à microestrutura da zona termicamente afetada desenvolvida com eletrodo convencional.

Os resultados das propriedades mecânicas obtidos com ensaios de tração uniaxial (tensão limite de escoamento, tensão limite de resistência à tração e ductilidade) das juntas soldadas com ambos eletrodos não apresentaram diferença significativa, indicando que a adição de óxido de grafeno não comprometeu a qualificação do eletrodo revestido conforme os requisitos de propriedades mecânicas definidos para os eletrodos da classe E6013.

O metal de solda dos eletrodos com adição de óxido de grafeno apresentou redução da taxa de corrosão em cerca de 30 vezes em relação à junta soldada com eletrodo E6013 convencional e cerca de 10 vezes em relação ao metal de base, conforme resultados de ensaios polarização potenciodinâmica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação da estabilidade de materiais de grafeno após exposição em condições análogas às de arcos elétricos aplicados em soldagem;
- Avaliação do efeito do teor de óxido de grafeno na microestrutura e propriedades de soldas por eletrodo revestido;
- Comparação entre efeito do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido na microestrutura e propriedades da junta soldada por adição em eletrodo revestido ou outro arame consumível.
- Avaliação do efeito da incorporação de óxido de grafeno em eletrodos revestidos com fluxo básico;
- Avaliação do efeito da incorporação do grafeno produzido por esfoliação em meio líquido em eletrodos revestidos.

REFERÊNCIAS

- ABDOLHOSSEINZADEH, S.; ASGHARZADEH, H.; SEOP KIM, H. Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, set. 2015.
- AGARWAL, V.; ZETTERLUND, P. B. Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review. **Chemical Engineering Journal**, v. 405, p. 127018, fev. 2021.
- ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 1, p. 132–145, 13 jan. 2010.
- ARAÚJO, I. DOS S.; VIEIRA, M. R. S.; PEREIRA, R. F. DA C.; SILVA, J. J. DA; SILVA, P. P. B. DA; URTIGA FILHO, S. L. Desenvolvimento e caracterização de revestimentos Ni e Ni-Grafeno obtidos por eletrodeposição em aço API 5L X80. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 2, p. e-12649, 2020.
- ASTM INTERNATIONAL. **Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements**, 1 nov. 2014.
- ASTM INTERNATIONAL. **Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements**, 2015.
- ASTM INTERNATIONAL. **Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials**, 1 ago. 2016.
- ASTM INTERNATIONAL. **Test Method for Microindentation Hardness of Materials**, 2017. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?E384-17>>. Acesso em: 16 jan. 2021
- BAI, H.; LI, C.; SHI, G. Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene. **Advanced Materials**, v. 23, n. 9, p. 1089–1115, 4 mar. 2011.
- BALANDIN, A. A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. **Nature Materials**, v. 10, n. 8, p. 569–581, ago. 2011.
- BIANCO, A.; CHENG, H.-M.; ENOKI, T.; GOGOTSI, Y.; HURT, R. H.; KORATKAR, N.; KYOTANI, T.; MONTHIOUX, M.; PARK, C. R.; TASCION, J. M. D.; ZHANG, J. All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. **Carbon**, v. 65, p. 1–6, dez. 2013.
- BØGGILD, P. The war on fake graphene. **Nature**, v. 562, n. 7728, p. 502–503, out. 2018.
- BÖHM, S. Graphene against corrosion. **Nature Nanotechnology**, v. 9, n. 10, p. 741–742, out. 2014.
- BRANDI, S. D. **ANÁLISE DA TRANSFERENCIA METÁLICA NA SOLDAGEM A ARCO ELÉTRICO COM ELETRODO REVESTIDO**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1988.

CAO, C.; DALY, M.; SINGH, C. V.; SUN, Y.; FILLETER, T. High strength measurement of monolayer graphene oxide. **Carbon**, v. 81, p. 497–504, jan. 2015.

CHEN, H.; MÜLLER, M. B.; GILMORE, K. J.; WALLACE, G. G.; LI, D. Mechanically Strong, Electrically Conductive, and Biocompatible Graphene Paper. **Advanced Materials**, v. 20, n. 18, p. 3557–3561, 23 jul. 2008.

COFFIN, C. L. **Process of welding metals electrically**, 20 maio 1890. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US428459A/en>>. Acesso em: 21 dez. 2020

COLEMAN, J. N. Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 1, p. 14–22, 15 jan. 2013.

CUI, G.; BI, Z.; ZHANG, R.; LIU, J.; YU, X.; LI, Z. A comprehensive review on graphene-based anti-corrosive coatings. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, p. 104–121, out. 2019.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. 3. ed. Harlow: Pearson, 2014.

DALLAM, C. B.; DAMKROGER, B. K. Characterization of Welds. *In*: OLSON, D. L.; SIEWERT, T. A.; LIU, S.; EDWARDS, G. R. (Eds.). . **Welding, Brazing and Soldering**. [s.l.] ASM International, 1993. p. 97–106.

DAVIS, J. R. **Corrosion of weldments**. Materials Park, OH: ASM International, 2006.

DING, R.; LI, W.; WANG, XIAO; GUI, T.; LI, B.; HAN, P.; TIAN, H.; LIU, A.; WANG, XIN; LIU, X.; GAO, X.; WANG, W.; SONG, L. A brief review of corrosion protective films and coatings based on graphene and graphene oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 764, p. 1039–1055, out. 2018.

DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. **Chem. Soc. Rev.**, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010.

ESMAEILI, A.; ENTEZARI, M. H. Facile and fast synthesis of graphene oxide nanosheets via bath ultrasonic irradiation. **Journal of colloid and interface science**, v. 432, p. 19–25, 2014.

FATTAHI, M.; GHOLAMI, A. R.; EYNALVANDPOUR, A.; AHMADI, E.; FATTAHI, Y.; AKHAVAN, S. Improved microstructure and mechanical properties in gas tungsten arc welded aluminum joints by using graphene nanosheets/aluminum composite filler wires. **Micron**, v. 64, p. 20–27, set. 2014.

FERNÁNDEZ-MERINO, M. J.; GUARDIA, L.; PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; SOLÍS-FERNÁNDEZ, P.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 14, p. 6426–6432, 2010.

FISCHER, P.; LOCHER, M.; ROMANO, V.; WEBER, H.-P.; KOLOSSOV, S.; GLARDON, R. Temperature measurements during selective laser sintering of titanium powder. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, v. 44, n. 12–13, p. 1293–1296, 2004.

FORTES, C.; VAZ, C. T. **Apostila de eletrodos revestidos** ESAB Brasil, , 3 fev. 2005.

GANZ, E.; GANZ, A. B.; YANG, L.-M.; DORNFELD, M. The initial stages of melting of graphene between 4000 K and 6000 K. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 5, p. 3756–3762, 2017.

GAO, W.; ALEMANY, L. B.; CI, L.; AJAYAN, P. M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. **Nature chemistry**, v. 1, n. 5, p. 403–408, 2009.

GAO, Y.; SHI, W.; WANG, W.; WANG, Y.; ZHAO, Y.; LEI, Z.; MIAO, R. Ultrasonic-Assisted Production of Graphene with High Yield in Supercritical CO₂ and Its High Electrical Conductivity Film. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 7, p. 2839–2845, 19 fev. 2014.

GEETHA BAI, R.; MUTHOOSAMY, K.; MANICKAM, S.; HILAL-ALNAQBI, A. Graphene-based 3D scaffolds in tissue engineering: fabrication, applications, and future scope in liver tissue engineering. **International Journal of Nanomedicine**, v. Volume 14, p. 5753–5783, jul. 2019.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

GEORGAKILAS, V.; TIWARI, J. N.; KEMP, K. C.; PERMAN, J. A.; BOURLINOS, A. B.; KIM, K. S.; ZBORIL, R. Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 9, p. 5464–5519, 11 maio 2016.

GOEL, V.; WARREN LIAO, T.; LEE, K. S. A shielded metal arc welding expert system. **Computers in Industry**, v. 21, n. 2, p. 121–129, fev. 1993.

GÓMEZ-NAVARRO, C.; BURGHARD, M.; KERN, K. Elastic Properties of Chemically Derived Single Graphene Sheets. **Nano Letters**, v. 8, n. 7, p. 2045–2049, jul. 2008.

GÓMEZ-NAVARRO, C.; MEYER, J. C.; SUNDARAM, R. S.; CHUVILIN, A.; KURASCH, S.; BURGHARD, M.; KERN, K.; KAISER, U. Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide. **Nano Letters**, v. 10, n. 4, p. 1144–1148, 14 abr. 2010.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, mar. 1958.

HUXLEY, A. **The doors of perception and Heaven and Hell**. London: Penguin Books, 2004.

IMANI YENGEJEH, S.; KAZEMI, S. A.; ÖCHSNER, A. Carbon nanotubes as reinforcement in composites: A review of the analytical, numerical and experimental approaches. **Computational Materials Science**, v. 136, p. 85–101, ago. 2017.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Nanotechnologies - Vocabulary - Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials (ISO/TS 80004-13:2017)** International Organization for Standardization, , 2017.

JAFARLOU, H.; HASSANNEZHAD, K.; ASGHARZADEH, H.; MARAMI, G. R. Enhancement of mechanical properties of low carbon steel joints via graphene addition. **Materials Science and Technology**, v. 34, n. 4, p. 455–467, 4 mar. 2018.

JEON, C.-H.; JEONG, Y.-H.; SEO, J.-J.; TIEN, H. N.; HONG, S.-T.; YUM, Y.-J.; HUR, S.-H.; LEE, K.-J. Material properties of graphene/aluminum metal matrix composites fabricated by friction stir processing. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing**, v. 15, n. 6, p. 1235–1239, jun. 2014.

JUERS, R. H.; KNOSTMAN, S. Shielded Metal Arc Welding. *In*: LIENERT, T.; SIEWERT, T.; BABU, S.; ACOFF, V. (Eds.). **Welding Fundamentals and Processes**. [s.l.] ASM International, 2011. p. 302–308.

JÜTTNER, B. Cathode spots of electric arcs. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 34, n. 17, p. R103–R123, 7 set. 2001.

KAULING, A. P.; SEEFELDT, A. T.; PISONI, D. P.; PRADEEP, R. C.; BENTINI, R.; OLIVEIRA, R. V. B.; NOVOSELOV, K. S.; NETO, A. H. C. The Worldwide Graphene Flake Production. **Advanced Materials**, v. 30, n. 44, p. 1803784, 2018.

KELLY, R. G. (ED.). **Electrochemical techniques in corrosion science and engineering**. New York, NY: Dekker, 2003.

KHAN, U.; PORWAL, H.; O'NEILL, A.; NAWAZ, K.; MAY, P.; COLEMAN, J. N. Solvent-exfoliated graphene at extremely high concentration. **Langmuir**, v. 27, n. 15, p. 9077–9082, 2011.

KHOSRAVI, M.; MANSOURI, M.; GHOLAMI, A.; YAGHOUBINEZHAD, Y. Effect of graphene oxide and reduced graphene oxide nanosheets on the microstructure and mechanical properties of mild steel jointing by flux-cored arc welding. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 27, n. 4, p. 505–514, abr. 2020.

KIM, F.; LUO, J.; CRUZ-SILVA, R.; COTE, L. J.; SOHN, K.; HUANG, J. Self-Propagating Domino-like Reactions in Oxidized Graphite. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 17, p. 2867–2873, 9 set. 2010.

KJELLBERG, O. **Electric welding, brazing, or soldering**, 13 ago. 1907. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US948764A/en?inventor=Oscar+Kjellberg>>. Acesso em: 6 out. 2019

KUMAR, C. M. P.; VENKATESHA, T. V.; SHABADI, R. Preparation and corrosion behavior of Ni and Ni–graphene composite coatings. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 4, p. 1477–1483, abr. 2013.

KUMAR, P.; SHAHZAD, F.; YU, S.; HONG, S. M.; KIM, Y.-H.; KOO, C. M. Large-area reduced graphene oxide thin film with excellent thermal conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness. **Carbon**, v. 94, p. 494–500, nov. 2015.

LANCASTER, J. F. The physics of fusion welding. Part 1: The electric arc in welding. **IEE Proceedings B Electric Power Applications**, v. 134, n. 5, p. 233, 1987.

LEE, C.; WEI, X.; KYSTAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. **Science**, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 18 jul. 2008.

LERF, A.; HE, H.; FORSTER, M.; KLINOWSKI, J. Structure of Graphite Oxide Revisited. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 23, p. 4477–4482, jun. 1998.

LIENERT, T.; SIEWERT, T.; BABU, S.; ACOFF, V. (EDS.). Introduction to Arc Welding. *In: **Welding Fundamentals and Processes***. [s.l.] ASM International, 2011. p. 241–248.

LIMA II, E.; BRACARENSE, A. Q. Robotic Shielded Metal Arc Welding. **Welding Journal**, v. 89, p. 166–171, 2010.

LIMA II, E. J.; BRACARENSE, A. Q. Trajectory generation in robotic shielded metal arc welding during execution time. **Industrial Robot: An International Journal**, v. 36, n. 1, p. 19–26, 9 jan. 2009.

LIN, D.; RICHARD LIU, C.; CHENG, G. J. Single-layer graphene oxide reinforced metal matrix composites by laser sintering: Microstructure and mechanical property enhancement. **Acta Materialia**, v. 80, p. 183–193, nov. 2014.

LOHSE, M.; TRAUTMANN, M.; SIEWERT, E.; HERTEL, M.; FÜSSEL, U. Predicting arc pressure in GTAW for a variety of process parameters using a coupled sheath and LTE arc model. **Welding in the World**, v. 62, n. 3, p. 629–635, maio 2018.

LOTYA, M.; HERNANDEZ, Y.; KING, P. J.; SMITH, R. J.; NICOLosi, V.; KARLSSON, L. S.; BLIGHE, F. M.; DE, S.; WANG, Z.; MCGOVERN, I. T.; DUESBERG, G. S.; COLEMAN, J. N. Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions. **Journal of American Chemical Society**, v. 131, p. 3611–3620, 19 fev. 2009.

MAO, S.; PU, H.; CHEN, J. Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress. **RSC Advances**, v. 2, n. 7, p. 2643, 2012.

MAY, J. W. Platinum surface LEED rings. **Surface Science**, v. 17, p. 267–270, 1 set. 1969.

MAYOROV, A. S.; GORBACHEV, R. V.; MOROZOV, S. V.; BRITNELL, L.; JALIL, R.; PONOMARENKO, L. A.; BLAKE, P.; NOVOSELOV, K. S.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; GEIM, A. K. Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature. **Nano Letters**, v. 11, n. 6, p. 2396–2399, 8 jun. 2011.

MODENESI, P. J. **Introdução à Física do Arco Elétrico**. Belo Horizonte, 2011.

MODENESI, P. J.; MARQUES, P. V.; BRACARENSE, A. Q. **Soldagem: fundamentos e tecnologia**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005.

MOHAN, V. B.; LAU, K.; HUI, D.; BHATTACHARYYA, D. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. **Composites Part B: Engineering**, v. 142, p. 200–220, 1 jun. 2018.

MURPHY, A. B. A self-consistent three-dimensional model of the arc, electrode and weld pool in gas–metal arc welding. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, n. 19, p. 194009, 18 maio 2011.

NOVOSELOV, K. S.; FAL'KO, V. I.; COLOMBO, L.; GELLERT, P. R.; SCHWAB, M. G.; KIM, K. A roadmap for graphene. **Nature**, v. 490, n. 7419, p. 192–200, out. 2012.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 22 out. 2004.

OLSON, D. L.; LIU, S.; FROST, R. H.; EDWARDS, G. R.; FLEMING, D. A. Nature and Behavior of Fluxes Used for Welding. *In*: OLSON, D. L.; SIEWERT, T. A.; LIU, S.; EDWARDS, GLEN R. (Eds.). . **Welding, Brazing and Soldering**. [s.l.] ASM International, 1993. p. 55–63.

OPENOV, L. A.; PODLIVAEV, A. I. On graphene melting. **Physics of the Solid State**, v. 58, n. 4, p. 847–852, abr. 2016.

PAUL, A. K. Robust Product Design Using SOSM for Control of Shielded Metal Arc-Welding (SMAW) Process. **IEEE Transactions on Industrial Electronics**, v. 63, n. 6, p. 3717–3724, jun. 2016.

PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, ago. 2012.

PISTORIUS, P. G. H.; LIU, S. Changes in metal transfer behavior during shielded metal arc welding. **Welding Journal**, v. 76, n. 8, p. 305–315, 1997.

PORCARO, R. R.; BRAZ, T. Á.; TAVARES, T. B.; CÂNDIDO, L. C.; FARIA, G. L. DE. **DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO PARA SOLDAGEM COM ELETRODOS REVESTIDOS POR GRAVIDADE E APLICAÇÃO EM ESTUDO DE METALURGIA DA SOLDAGEM DE AÇO API X65Q**. *In*: 17º ENEMET. São Paulo: 2017

RAGHUPATHY, Y.; KAMBOJ, A.; REKHA, M. Y.; NARASIMHA RAO, N. P.; SRIVASTAVA, C. Copper-graphene oxide composite coatings for corrosion protection of mild steel in 3.5% NaCl. **Thin Solid Films**, v. 636, p. 107–115, ago. 2017.

REIMER, L. **Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis**. Berlin, Heidelberg: Springer, 1998. v. 45

SAJIBUL, M.; BHUYAN, A.; UDDIN, M. N.; ISLAM, M. M.; BIPASHA, F. A.; HOSSAIN, S. S. Synthesis of graphene. **International Nano Letters**, v. 6, n. 2, p. 65, 2016.

SHAM, K.; LIU, S. Flux coating development for SMAW consumable electrode of high nickel alloys. **Welding Journal**, v. 93, n. August, 2014.

SHAO, G.; LU, Y.; WU, F.; YANG, C.; ZENG, F.; WU, Q. Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 10, p. 4400–4409, maio 2012.

SHERLALA, A. I. A.; RAMAN, A. A. A.; BELLO, M. M.; ASGHAR, A. A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption. **Chemosphere**, v. 193, p. 1004–1017, fev. 2018.

Specification for Carbon Steel Electrodes for Shielded Metal Arc Welding. American Welding Society, , set. 2003.

SUK, J. W.; PINER, R. D.; AN, J.; RUOFF, R. S. Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 11, p. 6557–6564, 23 nov. 2010.

TARCAN, R.; TODOR-BOER, O.; PETROVAI, I.; LEORDEAN, C.; ASTILEAN, S.; BOTIZ, I. Reduced graphene oxide today. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 4, p. 1198–1224, 2020.

TYURNINA, A. V.; TZANAKIS, I.; MORTON, J.; MI, J.; PORFYRAKIS, K.; MACIEJEWSKA, B. M.; GROBERT, N.; ESKIN, D. G. Ultrasonic exfoliation of graphene in water: A key parameter study. **Carbon**, v. 168, p. 737–747, 2020.

ZAKHARCHENKO, K. V.; FASOLINO, A.; LOS, J. H.; KATSNELSON, M. I. Melting of graphene: from two to one dimension. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 23, n. 20, p. 202202, 25 maio 2011.

ZHANG, H.-B.; ZHENG, W.-G.; YAN, Q.; YANG, Y.; WANG, J.-W.; LU, Z.-H.; JI, G.-Y.; YU, Z.-Z. Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding. **Polymer**, v. 51, n. 5, p. 1191–1196, 2010.

ZHANG, Y. M. Arc Physics of Gas Tungsten and Gas Metal Arc Welding. *In*: LIENERT, T.; SIEWERT, T.; BABU, S.; ACOFF, V. (Eds.). . **Welding Fundamentals and Processes**. [s.l.] ASM International, 2011. p. 249–259.

ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. **Advanced Materials**, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 15 set. 2010.