

## Obtenção e análise de camadas nitretadas em aços baixo carbono utilizando banhos de sais atóxicos

Vinícius Timm Bonow<sup>1</sup>, Débora Stefani Maciel<sup>2</sup>, André Zimmer<sup>2</sup>,  
Cynthia Gabriely Zimmer<sup>2\*</sup>  
\*Orientadora

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS)  
*Campus Caxias do Sul. Caxias do Sul, RS, Brasil.*

<sup>2</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS)  
*Campus Feliz. Feliz, RS, Brasil.*

**Resumo.** Aços de baixo carbono são largamente utilizados na produção de componentes mecânicos, tendo como limitante a sua baixa dureza e resistência à corrosão. Embora apresentem vantagens, principalmente no que tange o custo, algumas propriedades precisam ser otimizadas para melhorar o desempenho do componente a ser produzido. Tratamentos superficiais, geralmente, são utilizados como alternativas para melhorar as propriedades desses materiais. A nitretação é uma boa escolha, consistindo na introdução de átomos de nitrogênio na rede atômica de materiais metálicos, fundamentada pelo fenômeno da difusão. Esse tratamento tem mostrado melhoras na dureza superficial, propriedades mecânicas, resistência ao desgaste e à corrosão. Contudo, processos comerciais envolvem a utilização de substâncias tóxicas e agressivas ao meio ambiente. Nesse sentido, este trabalho tem por objetivo estudar a obtenção de uma camada superficial nitretada em banho de sais atóxicos, que não gerem impactos ambientais. Para tanto, foram utilizados sais de Nitrato de Potássio ( $KNO_3$ ) e Nitrito de Sódio ( $NaNO_2$ ), os quais não apresentam riscos de toxicidade, quando comparados aos sais usuais a base de cianetos. Amostras com área superficial aproximada de  $1\text{ cm}^2$  foram polidas, limpas e desengraxadas com auxílio de um banho ultrassônico e acetona. Após, as amostras passaram por medições dimensionais com auxílio de paquímetro, avaliação de rugosidade e verificação de massa em uma balança analítica. Depois disso, as amostras foram colocadas em um cadinho de porcelana e imersas aos sais  $KNO_3$  e  $NaNO_2$ , individualmente, e então encaminhadas ao forno previamente aquecido à temperatura de  $650^\circ\text{C}$ , pelo período de três horas. Posteriormente as amostras passaram novamente por medições dimensionais, avaliação de rugosidade e verificação de massa final. As amostras foram então embutidas, lixadas e polidas para observação microestrutural e análise de microdureza. Na microestrutura observada em microscópio ótico, ficou evidenciada a formação de camadas e o aumento de dureza foi confirmado em testes de microdureza Vickers. Um aspecto negativo do tratamento proposto foi decorrente ao acabamento superficial, que apresentou formação de óxidos e

alta rugosidade. Como perspectivas futuras pretende-se estudar diferentes parâmetros de tempo e temperatura, como também a influência da adição de ativadores na composição do banho do sal, para melhorar o aspecto visual da camada a ser obtida.

**Palavras-chave:** Nitretação. Nitrato de Potássio. Nitrito de Sódio. Dureza. Impactos Ambientais.

**Abstract.** Low carbon steels are widely used in the production of mechanical components, having as limitation their low hardness and resistance to corrosion. Although they have advantages, especially with regard to cost, some properties need to be optimized to improve the performance of the component being produced. Surface treatments are generally used as alternatives to improve the properties of these materials. Nitriding is a good choice, consisting of the introduction of nitrogen atoms in the atomic network of metallic materials, based on the phenomenon of diffusion. This treatment has shown improvements in surface hardness, mechanical properties, wear resistance and corrosion. However, commercial processes involve the use of toxic and aggressive substances to the environment. In this sense, this work has the objective to study the obtaining of a nitrite surface layer in bath of nontoxic salts, that do not generate environmental impacts. Potassium Nitrate ( $\text{KNO}_3$ ) and Sodium Nitrite ( $\text{NaNO}_2$ ) salts were used, which present no risk of toxicity when compared to the usual cyanide-based salts. Samples with an approximate surface area of  $1 \text{ cm}^2$  were polished, cleaned and degreased with the aid of an ultrasonic bath and acetone. Afterwards, the samples were submitted to dimensional measurements with the aid of a caliper, roughness evaluation and mass verification in an analytical balance. Thereafter, the samples were placed in a porcelain crucible and immersed in the  $\text{KNO}_3$  and  $\text{NaNO}_2$  salts individually, and then routed to the preheated oven at  $650^\circ \text{C}$  for a period of three hours. Subsequently, the samples were again subjected to dimensional measurements, roughness evaluation and final mass verification. The samples were then embedded, sanded and polished for microstructural observation and microhardness analysis. In the microstructure observed under an optical microscope, the formation of layers was evidenced and the increase of hardness was confirmed in Vickers microhardness tests. A negative aspect of the proposed treatment was due to surface finishing, which presented oxides formation and high roughness. As future perspectives we intend to study different parameters of time and temperature, as well as the influence of the addition of activators on the salt bath composition, to improve the visual aspect of the layer to be obtained.

**Keywords:** Nitriding. Potassium nitrate. Sodium nitrite. Hardness. Environmental Impacts.

## Introdução

A tarefa de melhorar as propriedades operacionais dos materiais metálicos, na engenharia mecânica moderna, está intimamente relacionada com o desenvolvimento de novos processos de endurecimento de superfície das peças produzidas (TSIKH et al., 2010).

Aços de baixo carbono são muito vantajosos. Embora sejam caracterizados por baixo custo, boas propriedades mecânicas e boa conformabilidade, são suscetíveis à corrosão. Para proteção contra este fenômeno, vários métodos estão disponíveis (VOURLIAS; PISTOFIDIS; STERGIODIS, 2008). Os revestimentos de superfície são considerados o melhor método de proteção contra corrosão, fricção e desgaste (CAI et al., 2012; PENG, 1989; PODGORNIK et al., 2001). Como requisitos básicos para revestimentos, estão boa aderência, estabilidade química e alta estabilidade estrutural e de fase (SLOVACA et al., 2016; THIELE; LEHNERT, 2017).

A nitretação é uma técnica de tratamento superficial usada para introduzir nitrogênio em materiais metálicos, através de processos difusivos, para melhorar sua dureza superficial, propriedades mecânicas, resistência ao desgaste e corrosão. Os métodos de nitretação estabelecidos incluem nitretação a gás, nitretação a plasma, nitretação a laser, pulverização reativa via magnetron com implantação de nitrogênio e implante de íons por imersão em plasma (SHEN; OH; LEE, 2005).

Embora os métodos acima estejam bem estabelecidos, alguns deles têm desvantagens do ponto de vista da engenharia, por exemplo, podem requerer o uso de aparelhos bastante complicados e/ou de alto valor. Um dos métodos de nitretação aplicados para peças de aço é a nitretação por banho de sal por meio de sais líquidos contendo cianeto e cianato. De fato, este processo é na verdade um processo de nitrocarbonetação, já que o ambiente do sal fundido contém carbono e nitrogênio e os dois elementos geralmente se difundem na superfície das peças de aço, simultaneamente. Isso acaba por dificultar o processo de nitretação, pois o carbono se difunde em direção ao núcleo do aço e uma camada rica em carbono se acumula antes da frente de reação do nitreto. Até onde sabemos, até hoje nenhum processo de nitretação para o aço sem carbonetação simultânea foi realizado com banhos de sal (SHEN; OH; LEE, 2005; SLOVACA et al., 2016).

Nitretação em banhos de sais fundidos requerem menor tempo de processamento e são fáceis de implementar, encontrando-se ampla aplicação, em comparação aos demais processos de nitretação. Esse processo consiste basicamente na utilização de cianetos (cianeto de sódio ou cianeto de potássio) e cianatos (cianato de sódio ou cianato de potássio). No entanto, banhos de sais isentos de cianeto são preferidos devido ao seu menor dano ambiental (BALIKCI; YAMAN, 2011).

A proposta em desenvolver a nitretação com nitrato é considerada um método promissor para a introdução de nitrogênio no ferro e no aço, embora a oxidação da superfície não possa ser evitada. A oxidação da superfície pode causar não apenas uma ligeira perda de aço, mas também uma redução na taxa de nitretação, devido à

camada superficial de óxido que dificulta as fontes de nitrogênio que chegam ao aço (LEE et al., 2010).

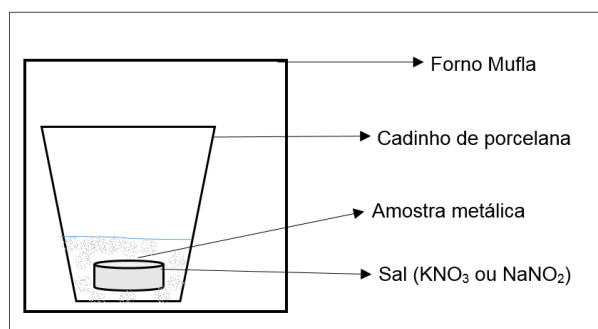
A utilização de nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ) foi introduzida pela primeira vez em 2005 (LEE et al., 2010; SHEN; OH; LEE, 2005). Desde então, a nitretação no banho de nitrato não foi mais estudada. A fonte de nitrogênio na nitretação foi atribuída ao óxido nitroso (NO) e dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) gerado a partir da decomposição de  $\text{KNO}_3$  em temperaturas acima de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Foi sugerido que NO e  $\text{NO}_2$ , assim como o nitrogênio gerado a partir da decomposição de  $\text{KNO}_3$ , pudessem participar de reações de nitretação e oxidação. O comportamento de decomposição térmica do nitrito de sódio ( $\text{NaNO}_2$ ) e nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) é semelhante ao nitrato de potássio  $\text{KNO}_3$  (LEE et al., 2010; SHEN; OH; LEE, 2005).

Propriedades de resistência a corrosão aliadas a resistência ao desgaste são comumente avaliadas no processo de nitretação (DURST; ELLERMEIER; BERGER, 2008; ESFANDIARI; DONG, 2007; KLIAUGA; POHL, 1998; LIANG et al., 2000; MENTHE; RIE, 1999; XI; LIU; HAN, 2008). Garantindo-se o aumento da dureza superficial, é provável que se consiga aumento em desgaste. Sendo assim, o objetivo deste artigo é avaliar as propriedades de modificação na dureza superficial, em corpos de prova de aço de baixo carbono (SAE 1020) após a realização de nitretação por banho de sais de nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ) e nitrito de sódio ( $\text{NaNO}_2$ ) como uma alternativa que gere menos impacto ambiental, garantindo-se as propriedades requeridas em projeto.

## Materiais e Métodos

Foi utilizada, como base, a metodologia descrita por (SHEN; OH; LEE, 2005) e por (LEE et al., 2010), precursores do tratamento em sais atóxicos. Resumidamente tivemos a parametrização apresentada na

Figura 1:



**Figura 1:** Setup do processo de nitretação em banhos de sais das amostras previamente preparadas. Fonte: autor.

Amostras metálicas cilíndricas, com área superficial de análise de aproximadamente  $1\text{ cm}^2$ , foram previamente polidas e limpas. Em um copo de béquer adicionou-se uma solução de água e detergente onde as amostras foram submetidas

ao banho ultrassônico durante vinte minutos. Após repetiu-se o procedimento, mas em lugar à solução de água e detergente, colocou-se acetona.

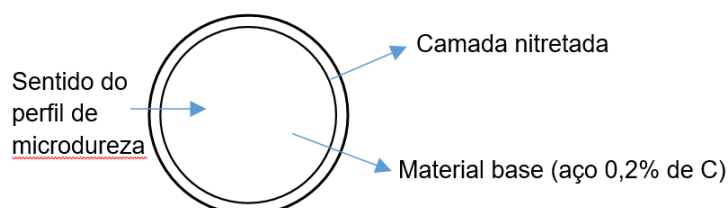
Antes e após o processo de nitretação as amostras passaram por medições dimensionais com auxílio de paquímetro, onde mediu-se a espessura e o diâmetro da peça. A rugosidade foi avaliada com um rugosímetro e a massa foi verificada em uma balança analítica.

Em um cadinho de porcelana foram colocadas as amostras metálicas e quantidades de sais suficientes para cobrir as peças por completo. Esses sais fundem nas temperaturas entre 300°C e 340°C, logo ao se chegar na temperatura de 650°C eles já estarão líquidos. Decorrido o tempo de três horas as amostras foram retiradas do cadinho e resfriadas em água destilada à temperatura ambiente.

Os aspectos visuais da camada obtida foram avaliados e então procedeu-se o preparo metalográfico de embutimento da amostra em resina acrílica, lixamento, polimento e ataque químico em Nital 10%.

Para os testes de dureza foi utilizada carga de 0,245 N, partindo com endentações da extremidade externa (camada nitretada) em direção ao centro da amostra, com espaçamento de 0,04 mm entre cada endentação. Cessou-se a análise quando as durezas assumiram valores constantes. O sentido de análise é apresentado na

Figura 2.



**Figura 2:** Esquema da vista superior da camada nitretada, indicando sentido do perfil de microdureza Vickers.

Fonte: autor.

## Resultados

Após a etapa do banho de sal em Nitrato de Potássio e Nitrito de Sódio, os aspectos visuais das superfícies nitretadas exibiram camada espessa de óxido e alta rugosidade.



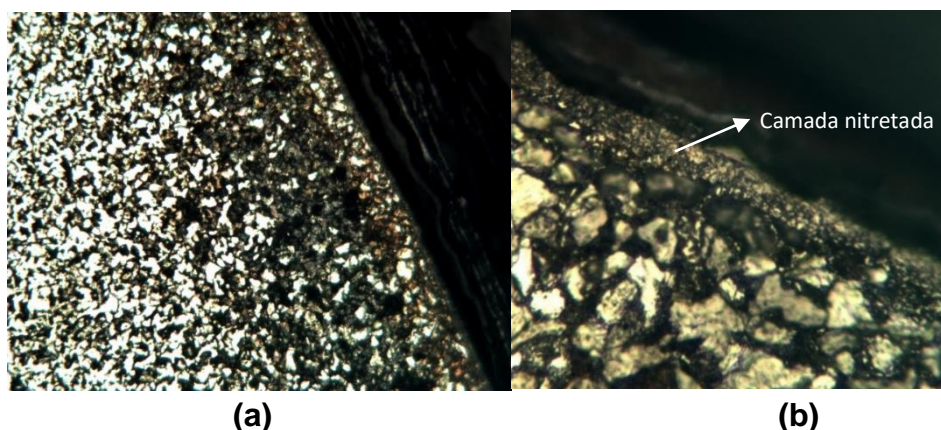
(a)

(b)

**Figura 3:** Imagem da superfície nitretada. (a)  $\text{NaNO}_2$ . (b)  $\text{KNO}_3$ .

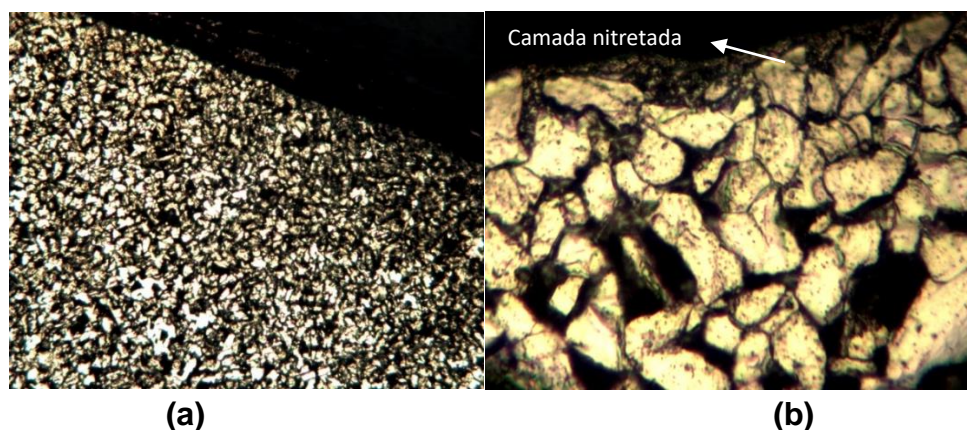
Fonte: autor.

A análise metalográfica contida na Figura 4 mostra a matriz metálica formada por ferrita (fase clara) e perlita (fase escura) e a camada nitretada com  $\text{KNO}_3$  fica evidenciada na superfície externa. Enquanto na Figura 5 é apresentada a camada obtida pela nitretação com  $\text{NaNO}_2$  que também apresenta matriz composta por ferrita e perlita, e a camada nitretada não se mostra tão evidente.



**Figura 4:** (a) Camada obtida pelo banho em sal de Nitrato de Potássio ( $\text{KNO}_3$ ) ampliada em 100 vezes. (b) Mesma região ampliada em 400 vezes.

Fonte: autor.



**Figura 5:** (a) Imagem da camada obtida pelo banho em sal de Nitrito de Sódio ( $\text{NaNO}_2$ ) ampliada em 100 vezes. (b) Mesma região ampliada em 400 vezes.

Fonte: autor.

As durezas obtidas pelo perfil ao longo da camada nitretada estão apresentadas na Tabela 1, enquanto na Tabela 2 os resultados das análises de rugosidade, variação de massa e variação de espessura são comparados.

Análise de Dureza: (carga=0,245N) Espaçamento: 0,04mm	KNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>2</sub>
Distância a partir da superfície (mm)	Dureza (HV)	Dureza (HV)
0	392,0	264,1
0,04	234,4	249,7
0,08	211,3	232,4
0,12	182,5	245,2
0,16	245,2	254,4
0,2	224,3	259,1
0,24	282,4	191,4
0,28	222,4	226,3
0,32	220,5	213,1
0,36	226,3	238,7
0,4	211,3	224,3

Tabela 1: Dureza Vickers da superfície do aço nitretado em banho de KNO<sub>3</sub> e NaNO<sub>2</sub> a 650°C por 3 h.

	Nitrato de Potássio	Nitrito de Sódio
Rugosidade inicial	0,567 µm	0,453 µm
Rugosidade final	2,995 µm	2,616 µm
Massa inicial	11,9578 g	11,5492 g
Massa final	11,8911 g	11,4605 g
Espessura inicial	5,48 mm	5,17 mm
Espessura final	5,62 mm	5,32 mm
Diâmetro inicial	19 mm	19,2 mm
Diâmetro final	19 mm	19,2 mm

Tabela 2: Rugosidade, massa e espessura dos corpos de prova

## Discussão

Os aspectos visuais da superfície nitretada apresentaram presença de óxido. Esse fato pode estar atribuído a presença de oxigênio na fórmula molecular dos sais KNO<sub>3</sub> e NaNO<sub>2</sub>, como também da atmosfera oxidante do forno.

A análise microestrutural mostrou que a camada nitretada ficou mais evidente no banho de sal por KNO<sub>3</sub>.

O aumento da dureza ficou evidenciado em ambas as camadas nitretadas, contudo o KNO<sub>3</sub> também se mostrou mais evidente, onde houve um ganho de 181 HV de dureza.

A variação de rugosidade, dimensões e massa antes de após o processo de nitretação apresentaram resultados semelhantes para os dois sais, onde houve aumento na rugosidade, e diminuição das dimensões e perda de massa. Estes dados podem ser melhorados por meio da otimização dos parâmetros de tempo e temperatura. Aditivos também podem ser adicionados aos sais para diminuir o processo de oxidação da superfície.

### Considerações finais

Os resultados mostraram que os sais são efetivos na formação de uma camada nitretada, evidenciado pela mudança microestrutural e pela variação da dureza da camada em relação ao material base. Podemos concluir que a utilização de sais atóxicos melhoram as propriedades de dureza, além de contribuir para o meio ambiente, evitando a geração de resíduos a base de cianeto e cianato, que apresentam alta toxicidade.

Parâmetros como rugosidade, massa e espessura ainda precisam ser melhorados afim de ocasionar menores variações em relação a amostra inicial, por isto, novos parâmetros devem ser estudados afim de se otimizar o processo de nitretação através de banhos de sais.

Como perspectivas futuras pretende-se estudar a resistência ao desgaste e resistência a corrosão da camada obtida na nitretação em banhos de sais atóxicos.

### Referências

BALIKCI, E.; YAMAN, O. Investigation on liquid bath nitriding of selected steels. **Surface Engineering**, v. 27, n. 8, p. 609–615, 2011.

CAI, W. et al. Effect of QPQ nitriding time on wear and corrosion behavior of 45 carbon steel. **Applied Surface Science**, v. 261, p. 411–414, 2012.

DURST, O.; ELLERMEIER, J.; BERGER, C. Influence of plasma-nitriding and surface roughness on the wear and corrosion resistance of thin films (PVD/PECVD). **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 5–7, p. 848–854, 2008.

ESFANDIARI, M.; DONG, H. The corrosion and corrosion-wear behaviour of plasma nitrided 17-4PH precipitation hardening stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 3, p. 466–478, 2007.

KLIAUGA, A. M.; POHL, M. Effect of plasma nitriding on wear and pitting corrosion resistance of X2 CrNiMoN 22 5 3 duplex stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 98, n. 1–3, p. 1205–1210, 1998.

LEE, M. KU et al. Effect of NaCl and CaCl<sub>2</sub> additives on NaNO<sub>3</sub> bath nitriding of steel. **Materials Science and Engineering. A, Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing Engineering.**, v. 527, n. 4–5, p. 1048–1051, 2010.



LIANG, W. et al. The wear and corrosion properties of stainless steel nitrided by low-pressure plasma-arc source ion nitriding at low temperatures. **Surface and Coatings Technology**, v. 130, n. 2–3, p. 304–308, 2000.

MENTHE, E.; RIE, K. T. Plasma nitriding and plasma nitrocarburizing of electroplated hard chromium to increase the wear and the corrosion properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 112, n. 1–3, p. 217–220, 1999.

PENG, Q. F. Improving abrasion wear by surface treatment. **Wear**, v. 129, n. 2, p. 195–203, 1989.

PODGORNIK, B. et al. Tribology properties of plasma nitrided and hard coated AISI 4140 steel. **Wear**, v. 249, n. 3–4, p. 254–259, 2001.

SHEN, Y. Z.; OH, K. H.; LEE, D. N. Nitriding of steel in potassium nitrate salt bath. **Scripta Materialia**, v. 53, n. 12, p. 1345–1349, 2005.

SLOVACA, A. M. et al. The influence of salt bath nitriding variables on hardness layer of AISI 1045 steel. **Acta Metallurgica Slovaca**, v. 22, n. September, p. 188–194, 2016.

THIELE, W.; LEHNERT, G. Development of Protective Coatings Against Primary Coolant Corrosion, Friction, and Wear. **Nuclear Technology**, v. 5450, n. May, 2017.

TSIKH, S. G. et al. Advancement of the process of carbonitriding. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 52, p. 408–412, 2010.

VOURLIAS, G.; PISTOFIDIS, N.; STERGIOUDIS, G. Ability of metallic coatings to protect low carbon steels from aqueous corrosion. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 43, n. 2, p. 163–172, 2008.

XI, Y. TAO; LIU, D. XIN; HAN, D. Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 12, p. 2577–2583, 2008.