

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO
GRANDE DO SUL

VINÍCIUS TIMM BONOW

**PROCESSO DE NITRETAÇÃO EM BANHO DE SAIS ATÓXICOS: OBTENÇÃO
E ANÁLISE DE CAMADAS DESENVOLVIDAS EM AÇO BAIXO CARBONO**

Feliz
2020

VINÍCIUS TIMM BONOW

**PROCESSO DE NITRETAÇÃO EM BANHO DE SAIS ATÓXICOS: OBTENÇÃO
E ANÁLISE DE CAMADAS DESENVOLVIDAS EM AÇO BAIXO CARBONO**

Trabalho de conclusão apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais para obtenção do grau de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Tecnologia e Engenharia de Materiais

Linha de Pesquisa: Tecnologia da Transformação de Materiais

Orientador: Cinthia Gabriely Zimmer

Co-orientador: André Zimmer

FELIZ

2020



**INSTITUTO
FEDERAL**
Rio Grande
do Sul



**PPG
TEM**

Trabalho de conclusão intitulado PROCESSO DE NITRETAÇÃO EM BANHO DE SAIS ATÓXICOS: OBTENÇÃO E ANÁLISE DE CAMADAS DESENVOLVIDAS EM AÇO BAIXO CARBONO, de autoria de Vinícius Timm Bonow, aprovada pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Alexandre Luis Gasparin
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul

Prof.ª Dr.ª Daiane Romanzini
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini
Universidade Federal de Sergipe

Prof.ª Dr.ª Cinthia Gabriely Zimmer
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. André Zimmer
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul

Prof. Douglas Alexandre Simon
Coordenador(a) do PPG-TEM

Data de aprovação: 05, de junho de 2020.

Rua Avelino Antônio de Souza, 1730 | Bairro Nossa Senhora de Fátima | CEP:
95043-700 | Caxias do Sul/RS OU
Avenida São Vicente, 785 | Bairro Cinquentenário | CEP: 95180-000 |
Farroupilha/RS OU
Rua Princesa Isabel, 60 | Bairro Vila Rica | CEP: 95770-000 | Feliz/RS

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, **Léa** e **Gilson**, por sempre acreditarem em mim e por terem abdicado de suas vidas em prol das realizações e da felicidade de seus filhos.

À minha amada esposa **Jamile**, por todo amor, incentivo, apoio e compreensão. Nada disso teria sentido se vocês não existissem na minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Prof^a. Cinthia e ao Prof. André, pela orientação, profissionalismo e dedicação tão importantes ao longo de todo este trabalho.

Às bolsistas Débora Stefani Maciel e Natalia Ledur Fenner que foram extremamente dedicadas e comprometidas, e que sem a ajuda com todas tarefas e experimentos executados, nada disso seria possível.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul.

A FAPERGRS – Fundação de Amparo à pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul pela bolsa destinada através do EDITAL IFRS No 31/2018 - PROBIC/PROBITI/IFRS/Fapergs.

Por fim, a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho de conclusão, o meu sincero agradecimento.

RESUMO

Este trabalho vislumbra uma alternativa que origine menor impacto ambiental, em relação ao processo convencional de nitretação líquida, que utiliza sais contendo cianetos e cianatos. Para tanto, foram analisadas as camadas obtidas em amostras de aço 0,2% de carbono, nitretadas em meio aos sais atóxicos de nitrato de potássio (KNO_3) e nitrito de sódio (NaNO_2), como também adições de sais redutores de óxidos testados com cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl). Caracterizações microestruturais foram realizadas com o auxílio de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. A composição da camada foi determinada via espectroscopia dispersiva de energia e a dureza foi verificada por meio de um microdurômetro Vickers. O KNO_3 se mostrou mais eficaz na formação da camada branca, enquanto a adição do KCl exibiu melhor ação desoxidante, favorecendo a formação de uma camada mais espessa. Para a melhor condição estudada, a mistura de 75% KNO_3 e 25% KCl , observou-se a formação de uma camada branca uniforme com 8 μm de espessura, verificando um aumento de dureza, partindo de 198 HV no substrato para 702 HV na superfície. A composição química confirmou a presença de nitrogênio na camada, o que comprova a difusão desse elemento na matriz metálica e a formação de nitretos. Conclui-se que a substituição dos sais convencionais por sais atóxicos se mostrou uma alternativa eficiente, apresentando a vantagem de ser um processo que utiliza matérias-primas ambientalmente amigáveis.

Palavras-chave: Nitretação, sais atóxicos, nitrato de potássio, nitrito de sódio, dureza.

ABSTRACT

This work presents a less environmental impact alternative, due to the conventional liquid nitriding process, which uses salts containing cyanides and cyanates. For this purpose, the layers obtained in 0.2% carbon steel nitrided samples were analyzed in the midst of the non-toxic salts of potassium nitrate (KNO_3) and sodium nitrite (NaNO_2), as well as additions of oxide reducing salts tested with chloride sodium (NaCl) and potassium chloride (KCl). Microstructural characterizations were performed with the assist of optical microscopy and scanning electron microscopy. The layer composition was determined via energy dispersive spectroscopy and the hardness was verified using a Vickers microdurometer. KNO_3 was more effective in the formation of the white layer, while the addition of KCl exhibited a better deoxidizing action, favoring the formation of a thicker layer. For the best studied condition, the mixture of 75% KNO_3 and 25% KCl , it was observed the formation of a uniform white layer with 8 μm of thickness, verifying an increase of hardness, starting from 198 HV in the substrate to 702 HV in the surface. The chemical composition confirmed the presence of nitrogen in the layer, which proves the diffusion of this element in the metallic matrix and the formation of nitrides. It is concluded that the replacement of conventional salts with non-toxic salts can be an efficient alternative, with the advantage of being a process that uses environmentally friendly raw materials.

Keywords: Nitriding, non-toxic salts, potassium nitrate, sodium nitrite, hardness

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO GERAL DO TRABALHO	1
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL	3
1.1 JUSTIFICATIVA E PROBLEMA	8
1.2 OBJETIVOS	8
1.2.1 Objetivo geral	8
1.2.2 Objetivos específicos.....	9
CAPÍTULO 2 - ARTIGO: OBTENÇÃO E ANÁLISE DE CAMADAS NITRETADAS EM AÇOS BAIXO CARBONO UTILIZANDO BANHOS DE SAIS ATÓXICOS	10
CAPÍTULO 3 - ARTIGO: NITRIDING IN LOW CARBON STEELS USING NON-TOXIC SALT BATHS	20
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS COMPLEMENTARES E DISCUSSÕES	31
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO GERAL	34
REFERÊNCIAS.....	35

APRESENTAÇÃO GERAL DO TRABALHO

Este trabalho investigou o processo de nitretação em banho de sais atóxicos, como uma possibilidade de melhorar as propriedades superficiais do aço carbono SAE 1020.

O trabalho foi estruturado no formato de artigos, com os seguintes capítulos: Introdução Geral, Artigos publicados e relacionados ao tema de investigação e por fim as Conclusões.

O Capítulo 1 apresenta a Introdução Geral, a qual aborda o tema sobre nitretação em banho de sais atóxicos a partir de referências de trabalhos já publicados, assim como a importância da utilização deste processo, contextualizando a temática e os objetivos da pesquisa realizada.

O Capítulo 2 apresenta um artigo que foi submetido no 3º Seminário de Pós-graduação do Instituto Federal do Rio Grande do Sul - IFRS, Bento Gonçalves/RS (An. Sem. Pós-Grad., Bento Gonçalves, RS, v.3, p. 01-09, nov. 2018. ISSN 2594-7893). Nesse trabalho foi abordado o desenvolvimento inicial da pesquisa, mostrando resultados preliminares sobre os aspectos visuais das superfícies nitretadas com os sais atóxicos KNO_3 e NaNO_2 isoladamente, onde se observou elevado grau de oxidação superficial, bem como a constatação do potencial aumento da dureza.

O capítulo 3 apresenta um artigo que foi publicado na revista Liberato, com classificação B5 no ato da submissão (DOI: 10.31514/rliberato.2019v20n34.p177). Nesse trabalho foram testadas diversas combinações de composições de sais atóxicos, como também adições de sais redutores de óxidos, para obter uma superfície com melhor acabamento. Observou-se melhora no acabamento superficial, onde os sais redutores atuaram na diminuição da formação de óxidos superficiais (carepas).

O capítulo 4 apresenta um manuscrito que está em processo de avaliação para publicação. Neste trabalho é feita a caracterização da amostra que apresentou melhor aspecto visual, avaliada qualitativamente no artigo apresentado no Capítulo 3. A caracterização é feita através da análise de microdureza da camada superficial, bem como avaliação microestrutural por Microscopia Óptica e MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura). Também foi verificada a composição da camada obtida por EDS (Energia Dispersiva de Raio-X). Constatou-se o aumento da dureza, partindo de

198 HV no substrato para 702 HV na superfície, a formação de uma camada branca uniforme com 8 μm de espessura e a presença de nitrogênio na camada superficial da amostra.

Na Conclusão Geral do trabalho são feitas as considerações finais de todo o estudo desenvolvido.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL

O segmento de indústria médico-hospitalar vem crescendo cada vez mais, e um dos motivos para isso é o aumento da expectativa de vida média nos últimos anos. Com este crescimento, também surgem novos desafios e a necessidade de desenvolvimento de tecnologia (BONOW *et al.*, 2015, p. 2). Materiais metálicos utilizados nessa área devem apresentar alta resistência à corrosão, devido a sua exposição em meios agressivos, tais como: fluidos corpóreos, soros, produtos de limpeza e de desinfecção à base de cloro (cloretos, cloridratos entre outros). Esse fato tem levado a pesquisas e constantes buscas de formas de inibição do processo corrosivo em metais utilizados nesses ambientes.

Difícilmente características específicas são encontradas nas substâncias isoladamente, sendo necessária uma combinação adequada de elementos que forneçam propriedades complementares. Como exemplo o aumento da resistência à corrosão do aço, podendo ocorrer pela adição de cromo à composição química do aço ou simplesmente pela inserção de um revestimento superficial no aço comum. A escolha de uma ou outra técnica é atribuída em relação às propriedades requeridas ou pelo custo final.

O caso de estudo desse trabalho trata-se de guias lineares utilizadas no sistema de movimentação de mesas cirúrgicas, como mostrado na Figura 1(a), as quais podem sofrer deterioração por corrosão-desgaste, conforme mostrado na Figura 1(b). Esse fato pode levar ao travamento do sistema de movimentação, ocasionando paradas não previstas em blocos cirúrgicos. Cabe ressaltar que em muitos casos, o processo de degradação do sistema é ocasionado por falta de manutenção preventiva adequada no período informado pelo fabricante, ou até mesmo, ineficiência no sistema de limpeza e desinfecção, deixando depósitos de fluidos acelerando o processo de deterioração.

Diversas estatísticas retratam essa realidade, entre as quais, segundo Lamberti *et al.* (1997), indicam que o índice de equipamentos médicos fora de uso, tendo como justificativa manutenção não programada, gira em torno de 50%, chegando, em alguns casos, a 75%. Esse panorama, infelizmente, ainda é encontrado na maior parte dos hospitais, principalmente nos países em desenvolvimento, e o Brasil não é exceção à regra. Nesse sentido, o Ministério da Saúde brasileiro reconhece que, na maioria dos

hospitais brasileiros, os serviços de manutenção não são reconhecidos como sendo de vital importância (LAMBERTI *et al.*, 1997; MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2002).

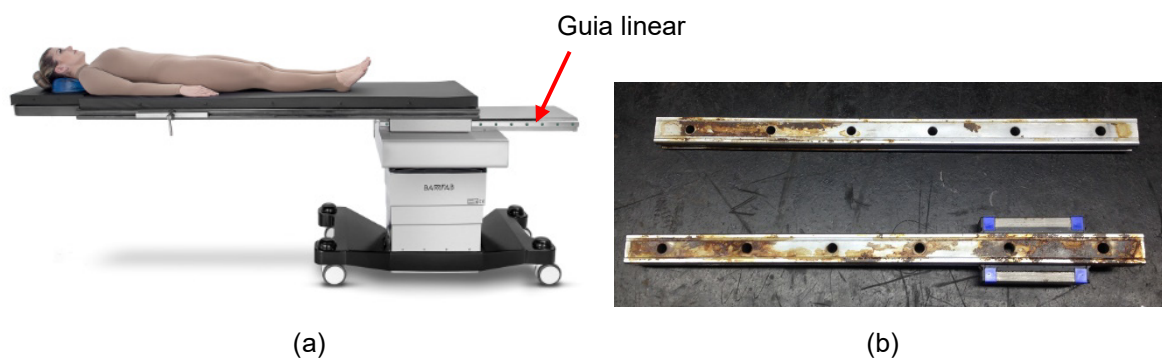


Figura 1. (a) Mesa cirúrgica, fonte: Barrfab (2019). (b) Guias lineares utilizadas em mecanismo de movimentação de mesas cirúrgicas.

A produção da guia linear em aço inoxidável, como uma solução do problema, torna o produto não competitivo em questão ao preço de mercado praticado, utilizando-se, portanto, aço carbono. Ligas de aço carbono apresentam baixa resistência à corrosão, sendo necessária a utilização de revestimentos superficiais. Desta forma, esse trabalho investigou o processo de nitretação em banho de sais atóxicos, como uma possibilidade de melhorar as propriedades do aço superficiais do aço.

Notadamente, o aço é a liga metálica mais utilizada mundialmente. Atualmente, aços de baixo carbono são amplamente utilizados devido às suas excelentes propriedades mecânicas. É um material com boa trabalhabilidade e passou a ser capaz de fornecer aos engenheiros uma solução boa e confiável quando submetidos às diferentes tensões de trabalho (GHELLOUDJ *et al.*, 2016, p. 188). Contudo apresentam baixa dureza e baixa resistência à corrosão.

Para melhorar e elevar as propriedades tribológicas dessa liga, pode-se realizar tratamentos superficiais utilizando técnicas termoquímicas, como nitretação, cementação e nitrocarbonetação (FOERSTER *et al.*, 2010, p. 3004; SHEN; OH; LEE, 2006, p. 635).

A nitretação é um tratamento termoquímico, usado em alguns metais, para melhorar a dureza superficial, a resistência à corrosão e ao desgaste, mantendo a ductilidade do substrato (BENLAHRECHE; NOUICER, 2017, p. 23; EKINCI;

AKDEMIR; KAHRAMANLI, 2013, p. 5; FOERSTER *et al.*, 2010, p. 3004; SHEN; OH; LEE, 2006, p. 635). Os métodos tipicamente utilizados incluem nitretação em banho de sal, nitretação a plasma, nitretação a gás, entre outros (CAI *et al.*, 2012, p. 412; FU *et al.*, 2016, p. 7; SHEN; OH; LEE, 2005, p. 636).

A nitretação em banho de sal produz uma camada que pode melhorar significativamente o desempenho dos metais (LI *et al.*, 2008, p. 1362; WU *et al.*, 2015, p. 400; YE *et al.*, 2014, p. 76). Essa camada responde bem pelas propriedades de resistência à corrosão em determinados meios, como atmosferas úmidas e névoas salinas neutras (PYE, 2003, p. 256).

Além disso, apresenta a vantagem de ser um processo simples e de baixo custo, pois não requer equipamentos complexos, quando comparado a outros métodos de nitretação (CAI *et al.*, 2012, p. 412; LIU *et al.*, 2015, p. 265). Sendo assim, comparado aos demais processos de nitretação, é possível se obter uma camada branca espessa onde terá um desempenho melhor quando aplicado em ambientes que exijam resistência a corrosão. (GHELLOUDJ *et al.*, 2016, p. 188).

Uma desvantagem da nitretação em banho de sal é devido a utilização de sais altamente tóxicos, como fonte de nitrogênio para difundir na matriz ferrosa. Esses sais pertencem ao grupo funcional dos cianetos (CN^-). Essas substâncias podem liberar gás cianeto quando submetidas a determinadas condições de calor (HUZAR; GEORGE; CROSS, 2013, p. 161), o qual é um veneno de ação rápida quando aspirado, porque impede que os tecidos humanos absorvam oxigênio do sangue (READE *et al.*, 2012, p. 160). Na ausência de primeiros socorros, a inalação, ingestão ou absorção do gás cianeto através da pele, pode matar em poucos minutos por envenenamento (GOSHMAN, 1985, p. 231).

Para evitar esses compostos tóxicos, o uso de nitrato de potássio (KNO_3) foi proposto na nitretação líquida (LEE *et al.*, 2010, p. 1050; SHEN; OH; LEE, 2005, p. 636). Por outro lado, nesse sal existe a presença de oxigênio, causando oxidação da superfície durante o processo (LEE *et al.*, 2010, p. 1050; SHEN; OH; LEE, 2005, p. 636). Assim, recomenda-se a adição de cloreto de sódio ($NaCl$) e cloreto de potássio (KCl) em conjunto ao banho de sal não tóxico. O uso de cloretos evita a oxidação superficial devido as reações preferenciais entre oxigênio e cloro, facilitando dessa forma o processo de difusão do nitrogênio na matriz metálica (LEE *et al.*, 2010, p. 1050).

Estudos sobre nitretação em banho de sal utilizando substâncias não tóxicas indicaram resultados satisfatórios quando comparados com banhos de sal convencionais contendo cianetos (KULIKOV, 2001, p. 21; LEE *et al.*, 2010, p. 1050; SHEN; OH; LEE, 2005, p. 636). Vale ressaltar que sais contendo cianeto e cianato contêm carbono em sua constituição químicas e de fato, esse processo é denominado nitrocarbonetação, uma vez que o ambiente do sal fundido contém carbono e nitrogênio e os dois elementos geralmente se difundem na superfície do peças de aço, simultaneamente.

O uso de banhos de sal com foco na nitretação sem carbono foi proposto por Shen, Oh e Lee (2005, p. 636), que também é chamado de nitretação direta (HAMDY; MARX; BUTT, 2011a, p. 514, 2011b, p. 23). Dentre as propriedades analisadas nesse processo, a maioria dos estudos compara a dureza superficial e a resistência mecânica (BALIKCI; YAMAN, 2011, p. 612; LEE *et al.*, 2010, p. 1050; SHEN; OH; LEE, 2005, p. 636). No entanto, existem questões que não foram detalhadas ou pormenorizadamente estudadas, como parâmetros de nitretação, composição do banho, aspectos do acabamento superficial, caracterização da microestrutura e composição química da camada.

Portanto, o objetivo desse trabalho foi investigar as características do processo de nitretação usando sais não tóxicos, sobre as propriedades da camada obtida em um aço baixo carbono, onde a composição química se encontra na Tabela 1.

Tabela 1- Composição química (porcentagem em massa) do aço 0,2% C.
Fonte: Laudo técnico do fornecedor Favorit Aços Especiais.

C	Si	Mn	P	S
0,220	0,170	0,540	0,022	0,013

A Figura 2 mostra a microestrutura do aço baixo carbono utilizado no processo de nitretação. São observadas as fases ferrita (fase clara) e perlita (fase escura) com proporções típicas de um aço com 0,2% de carbono, que é classificado de acordo com as normas SAE/AISI 1020.

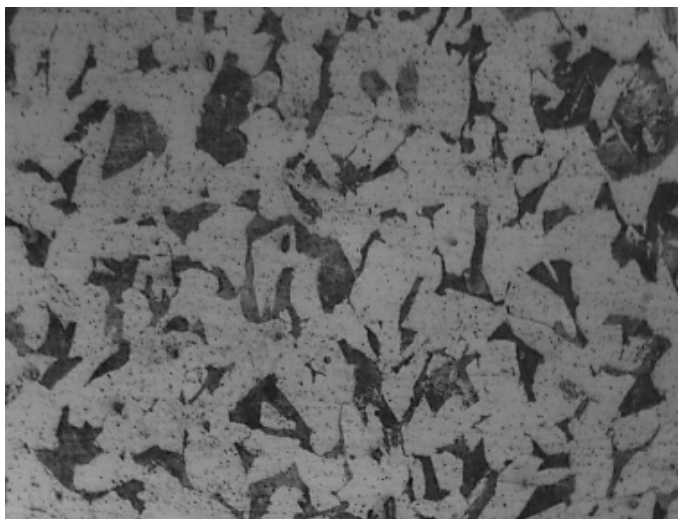


Figura 2. Micrografia do aço 0,2% C (SAE/AISI 1020) utilizado na nitretação líquida com sais atóxicos. Aumento 400x.

Nos estudos realizados em artigos publicados sobre o tema, há poucas pesquisas relacionadas sobre o processo de nitretação líquida (CHAITANYA KUMAR *et al.*, 2020, p. 1; LUO *et al.*, 2020, p.3), pois devido ao processo convencional estar ligado a uma fonte de poluição ambiental através dos resultados do processo, cada vez mais é deixado de lado em relação ao processo de nitretação a gás (DEEPAK *et al.*, 2020, p. 10; MORTON *et al.*, 2020, p. 98; SUBBIAH *et al.*, 2020, p. 1; TOBOŁA; MORGIEL; MAJ, 2020, p. 3; ZHANG *et al.*, 2020, p. 2) ou a plasma (ABREU *et al.*, 2020, p. 508; BORGIOLO; GALVANETTO; BACCI, 2020, p. 3; GODEC *et al.*, 2020, p. 2; HOU *et al.*, 2020, p. 140; MAO *et al.*, 2020, p. 2; TAO; MATTHEWS; LEYLAND, 2020, 436), por exemplo em um mesmo período de publicações (1º semestre de 2020).

Este trabalho busca demonstrar que o processo de nitretação líquida em banho de sal atóxico pode ser uma alternativa viável em substituição ao processo convencional, viabilizando a sua utilização por não possuir elementos que gerem danos ambientais.

1.1 Justificativa e problema

Equipamentos hospitalares possuem aplicações em ambientes extremamente agressivos no que diz respeito a corrosão e que a aplicação direta de componentes a base de Aço Inoxidável muitas vezes acaba inviabilizando a sua fabricação.

Devido ao aço ser uma liga metálica, nitidamente, muito utilizada mundialmente em diversos segmentos, optou-se em estudar o melhoramento de suas propriedades, onde diversas vezes ocorrem limitações de projetos para a sua utilização. Dentre as limitações, podemos citar baixa dureza e baixa resistência a corrosão.

O processo de nitretação é uma saída para melhorar as propriedades tribológicas dessa liga, onde o processo de nitretação em banho de sal pode se sobressair em relação aos demais processos, os quais podem requerer o uso de aparelhos bastante complicados e/ou de alto valor. Como limitação, os processos atuais de nitretação em banho de sal são altamente tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente, tendo como produto do seu processo a geração de cianeto e cianato.

Os processos estudados até aqui apresentam alternativas com o uso de banho de sal atóxico, sendo uma alternativa viável ao processo convencional, porém, em todos estes estudos há carência de detalhes sobre a metodologia do processo, composição do banho, análise qualitativa das amostras e alternativas para um resultado ideal, mesclando uma boa qualidade superficial e um aumento de dureza superficial, podendo ser comparado com o processo em banho de sal já utilizado na indústria.

1.2 Objetivos

Ao longo de todo o trabalho desenvolvido, abaixo são apresentados os objetivos geral e específicos que nortearam a sequência de estudo para a conclusão deste mestrado.

1.2.1 Objetivo geral

Aprimorar o processo de nitretação líquida com a utilização de sais atóxicos, a fim de se obter uma camada de alta dureza, sendo uma opção ao processo de banho de sal empregado atualmente na indústria.

1.2.2 Objetivos específicos

Com base na justificativa apresentada, procurou-se determinar uma composição de banho de sal atóxico, a fim de se obter uma camada de alta dureza, sendo uma opção ao processo de banho de sal empregado atualmente na indústria, sem a geração de poluentes altamente tóxicos e com resultados satisfatórios, para:

- a) Desenvolver uma metodologia simples e segura de ser executada em nível laboratorial para o processo de nitretação líquida em banho de sais atóxicos, detalhando o procedimento empregado, bem como resultados com imagens dos resultados obtidos;
- b) Investigar a atuação dos sais atóxicos nitrato de potássio e nitrito de sódio na formação de uma camada de nitretos;
- c) Estudar os efeitos de aditivos atuadores na redução da formação de óxidos durante o processo de nitretação;
- d) Caracterizar as camadas obtidas na nitretação com sais atóxicos por meio de dureza, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura;
- e) Comparar os resultados obtidos na nitretação com banho de sais atóxicos com dados obtidos na literatura para nitretação convencional.

CAPÍTULO 2 - ARTIGO: Obtenção e análise de camadas nitretadas em aços baixo carbono utilizando banhos de sais atóxicos

Trabalho apresentado no 3º Seminário de Pós-graduação do Instituto Federal do Rio Grande do Sul - IFRS, realizado no dia 24 de novembro de 2018, em Bento Gonçalves/RS.

An. Sem. Pós-Grad., Bento Gonçalves, RS, v.3, p. 01-09, nov. 2018. ISSN 2594-7893.

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

Vinícius Timm Bonow¹, Débora Stefani Maciel², André Zimmer²,
Cinthia Gabriely Zimmer^{2*}
*Orientadora

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

²Instituto 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 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°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 (KNO_3) and Sodium Nitrite (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 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 KNO_3 and NaNO_2 salts individually, and then routed to the preheated oven at 650°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; STERGILOUDIS, 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 (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 (NO_2) gerado a partir da decomposição de KNO_3 em temperaturas acima de $500\text{ }^\circ\text{C}$. Foi sugerido que NO e NO_2 , assim como o nitrogênio gerado a partir da decomposição de KNO_3 , pudessem participar de reações de nitretação e oxidação. O comportamento de decomposição térmica do nitrito de sódio (NaNO_2) e nitrato de sódio (NaNO_3) é semelhante ao nitrato de potássio 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 (KNO_3) e nitrito de sódio (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:

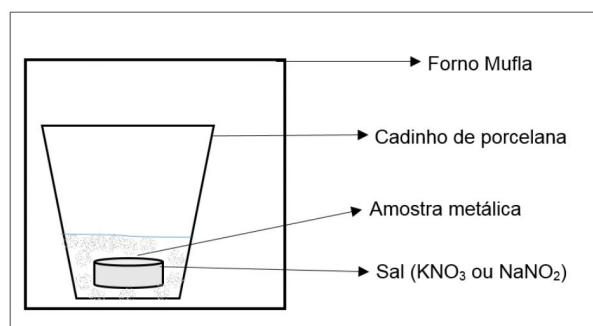


Figura 1: Setup do processo de nitretação em banhos de sais das amostras previamente preparadas.
Fonte: autor.

Amostras metálicas cilíndricas, com área superficial de análise de aproximadamente 1 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.

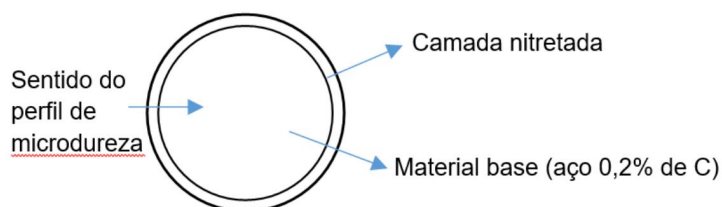


Figura 2: Esquema da vista superior da camada nitretada, indicando sentido do perfil de microdureza Vickers.

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.



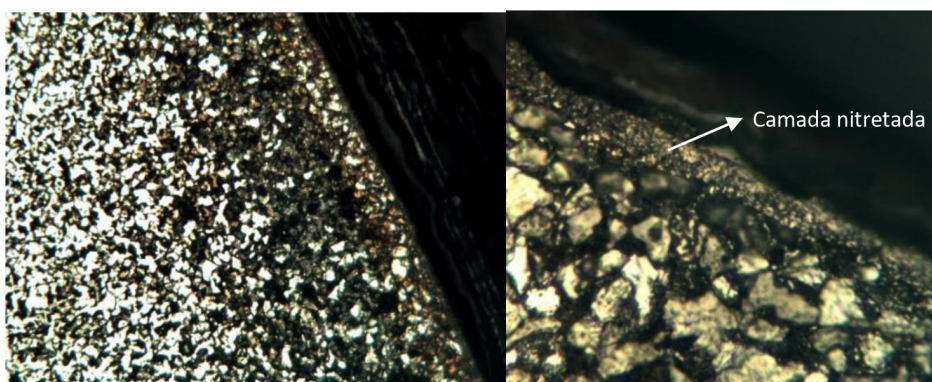
(a)

(b)

Figura 3: Imagem da superfície nitretada. (a) NaNO_2 . (b) 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 KNO_3 fica evidenciada na superfície externa. Enquanto na Figura 5 é apresentada a camada obtida pela nitretação com NaNO_2 que também apresenta matriz composta por ferrita e perlita, e a camada nitretada não se mostra tão evidente.

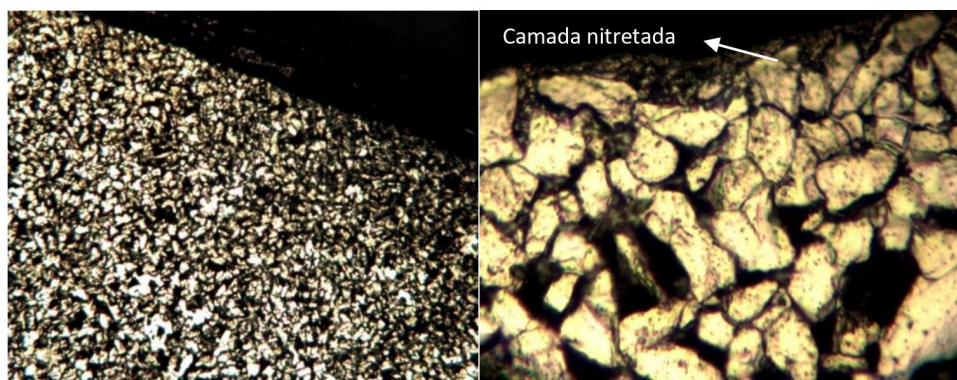


(a)

(b)

Figura 4: (a) Camada obtida pelo banho em sal de Nitrato de Potássio (KNO_3) ampliada em 100 vezes. (b) Mesma região ampliada em 400 vezes.

Fonte: autor.



(a)

(b)

Figura 5: (a) Imagem da camada obtida pelo banho em sal de Nitrito de Sódio (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 ₃	NaNO ₂
	Distância a partir da superfície (mm)	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 KNO₃ e NaNO₂ 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 KNO₃ e NaNO₂, como também da atmosfera oxidante do forno.

A análise microestrutural mostrou que a camada nitretada ficou mais evidente no banho de sal por KNO₃.

O aumento da dureza ficou evidenciado em ambas as camadas nitretadas, contudo o KNO₃ 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 CaCl₂ additives on NaNO₃ 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.; STERGIODIS, 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.

CAPÍTULO 3 - ARTIGO: Nitriding in low carbon steels using non-toxic salt baths

Artigo publicado na revista Liberato, com classificação B5. O artigo foi recebido em 24.04.2019 e aceito em 04.07.2019. DOI: 10.31514/rliberato.2019v20n34.p177.

Nitretação em aços de baixo carbono utilizando banhos de sais atóxicos

Nitriding in low carbon steels using non-toxic salt baths¹

Vinicius Timm Bonow¹
Débora Stefani Maciel²
André Zimmer³
Cinthia Gabriely Zimmer⁴

Resumo

O objetivo deste artigo é desenvolver um método de nitretação em banhos de sais atóxicos, utilizando nitrato de potássio (KNO_3) e nitrito de sódio ($NaNO_2$), bem como, avaliar a dureza e o aspecto visual da camada superficial de um aço com 0,2% de carbono, vislumbrando uma alternativa que busca redução no impacto ambiental, gerado pelo processo convencional de nitretação em banho de sal, contendo cianeto e cianato. Também, estudou-se meios que reduzam os óxidos não aderentes, gerados durante o processo de nitretação. Os resultados indicam que os sais KNO_3 e $NaNO_2$ atuam na formação de uma camada nitrada, evidenciada pela mudança microestrutural e pelo aumento da dureza da camada, em relação ao material sem tratamento. Porém, dependendo das proporções entre sal atóxico e sal redutor de óxido, tem-se melhor acabamento superficial, o que contribui para o meio ambiente, pois evita a geração de resíduos na base de cianeto e cianato.

Palavras-chave: Aço baixo carbono. Nitretação. Banho de sal atóxico.

Abstract

The objective of this article is to develop a method of nitriding in non-toxic salt baths, using potassium nitrate (KNO_3) and sodium nitrite ($NaNO_2$), as well as to evaluate the hardness and the visual aspect of the surface layer of a steel with 0.2% carbon, seeking for an alternative to reduce the environmental impact caused by the conventional process of nitriding in salt bath containing cyanide and cyanate. It was also studied some means that can reduce the non-adherent oxides generated during the nitriding process. The results indicate that the salts KNO_3 and $NaNO_2$ act in the formation of a nitrated layer, evidenced by a microstructural change and the increase of the layer hardness, in relation to the material without any treatment. However, depending on the proportions between non-toxic salt and oxide-reducing salt, there is a better surface finishing, which contributes to the environment, as it avoids the generation of cyanide and cyanate-based residues.

Keywords: Low carbon steel. Nitriding. Non-toxic salt bath.

1 Resumo de trabalho de conclusão do curso de Mestrado Profissional do Instituto Federal de Educação Tecnológica do Rio Grande do Sul (IFRS), Feliz, RS, Brasil, sob orientação da Prof^a. Dr^a. Cinthia Gabriely Zimmer.

2 Graduado em Engenharia Mecânica Empresarial pela Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande, RS, especialista em Engenharia Clínica pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS. E-mail: viniciustim9@gmail.com

3 Aluna do Curso de Graduação em Engenharia Química no IFRS. E-mail: deborastefanim@gmail.com

4 Doutor em Ciência e Tecnologia dos Materiais pela UFRGS. Professor no IFRS. E-mail: andre.zimmer@feliz.ifrs.edu.br

5 Doutora em Ciência e Tecnologia dos Materiais pela UFRGS. Professora no IFRS. E-mail: cinthia.zimmer@feliz.ifrs.edu.br

Artigo recebido em 24.04.2019 e aceito em 04.07.2019.



1 Introduction

The task of improving the properties of metallic materials in modern mechanical engineering is closely related to the development of new processes of surface hardening of the produced parts (TSIKH *et al.*, 2011).

Low carbon steels have economic advantages when compared to other materials. Although they are notable for their low cost, good mechanical properties and good conformability, they are susceptible to corrosion. Several methods are available to prevent this phenomenon, (VOURLIAS; PISTOFIDIS; STERGIOUDIS, 2008). Some of these methods are superficial treatments, which are considered the best methods to prevent corrosion, friction and wear (CAI *et al.*, 2012; PENG, 1989; PODGORNIK *et al.*, 2001). For these superficial treatments, there are three basic requirements for coatings: good adhesion, chemical stability as well as high structural and phase stability (GHELLOUDJ *et al.*, 2016; THIELE; LEHNERT, 2017).

Nitriding is a technique of superficial treatment, which proposes the input of nitrogen in the crystalline net of metallic materials, through diffusive processes that depend on time and temperature. Its function is to increase surface hardness, mechanical properties, wear and corrosion resistance. The nitriding methods established include gas nitriding, plasma nitriding, liquid nitriding, and laser nitriding (SHEN; OH; LEE, 2005).

The characteristics of the deposited layers depend on the process parameters, as well as the composition of the process and the alloy to be treated. Nitriding can be performed in liquid, gaseous and plasma states. The liquid process, usually performed in bath of molten salts, requires shorter processing time, is easy to implement, and has wide usage. For salt bath nitriding, mainly cyanides (sodium cyanide or potassium cyanide) and cyanates (sodium cyanate or potassium cyanate) are used. However, it is preferred to have cyanide and/or cyanate free-salt baths due to their lower risk to environmental impact (BALIKCI; YAMAN, 2011).

Studies on the use of non-toxic salts in the nitriding process indicate satisfactory results, when compared to salt baths containing cyanides. Among the properties analyzed, most of them compare the superficial hardness in relation to the conventional process and also mechanical properties (BALIKCI; YAMAN, 2011; FUNATANI, 2004; LEE *et al.*, 2010; SHEN; OH; LEE, 2005). The salt used, the parameters of time and temperature are described, but there is a lack of information about

the visual aspect of the layer and the composition of the baths.

Thus, the aim of this article is both to develop a method of nitriding in non-toxic salt baths using potassium nitrate (KNO_3) and sodium nitrite ($NaNO_2$) to evaluate the visual aspect of the layer and the surface hardness of a low carbon steel designated by the standard NBR 87 NM (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2000) as 1020 and to seek for an alternative to reduce the environmental impact caused by the conventional process of salt bath nitriding containing cyanide and cyanate. Some means that can reduce non-adherent oxides generated during the nitriding process (Scale) were also studied.

The steps needed for the development of this study went through the preparation of samples, the nitriding of them in non-toxic salt baths, the evaluation of the layer generated by optical microscopy and superficial hardness, and, finally, the addition of additives to reduce the surface oxides that were generated.

2 Development

2.1 Theoretical framework

In 1913, the world patent of steel nitriding and cast iron was used for the first time and in 1924, gas nitriding technology was introduced in industries. Some years later, liquid nitriding (also known as salt bath nitriding technology) was developed and applied in the industry. From that moment on, both nitriding techniques were developed quickly and played a dominant function in the nitriding of metal parts. Nonetheless, in the 1960s, the application of gas and liquid nitriding was considerably reduced. The biggest disadvantage for gas nitriding is that it requires high temperatures around 650-1000 °C, as well as a long nitriding process time compared to other nitriding processes as reported in the literature. For liquid nitriding, however, the main disadvantage is the use of toxic cyanide salts (LIU *et al.*, 2018).

Although the methods above are well established, some of them have disadvantages from the engineering point of view, for example, they may require the use of very complex and/or high cost appliances. On the other hand, nitriding by means of liquid salts containing cyanide and cyanate is one of the nitriding methods most widely applied to steel parts. In fact, this process is known as nitrocarbocation, since the environment of molten salt contains carbon and nitrogen, and the two elements generally

diffuse on the surface of the steel parts simultaneously. This aspect complicates the nitriding process, because the carbon spreads toward the steel core and a carbon-rich layer accumulates before the nitride reaction front. As far as we know, until this present day, any nitriding process for steel without simultaneous carbonation was performed with salt baths (GHELLOUDJ *et al.*, 2016; SHEN; OH; LEE, 2005).

Nitriding in molten salts baths require shorter processing time and are easy to implement, with wide application in comparison to other nitriding processes. This process basically consists of using cyanide (sodium cyanide or potassium cyanide) and cyanates (sodium cyanate or potassium cyanate). However, cyanide-free salt baths are preferred due to their lower environmental impact (BALIKCI; YAMAN, 2011).

Cyanide is a fast-acting poison because it associates with enzymes containing iron, necessary for cells to use oxygen and, as a result, tissues are unable to absorb oxygen from the blood (READE *et al.*, 2012). In the absence of first aid, the inhalation, ingestion or absorption through the skin of the gas, can be fatal in a few minutes by poisoning (GOSHMAN, 1985). Part of the cyanide can be altered to thiocyanate, which is less harmful and is excreted from the body by the urine. It can also associate with hydroxocobalamin to form vitamin B12. A small amount of cyanide in the body can be converted into carbon dioxide, which is expelled from the body by breathing. Most of the cyanide and its products are eliminated from the body in the first 24 hours after the exposure (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1998).

Cyanide is one of the fastest-acting poisons known and is responsible for many suicidal and homicidal deaths. Cyanide can come in many ways. The most common ones are hydrogen cyanide (HCN) and cyanide salts (potassium cyanide, sodium cyanide, calcium cyanide), which can combine with acid to release the HCN. Water sources can be contaminated with cyanide by industrial effluents, by the migration of cyanide from landfills and, to a lesser extent, by the draining of salts containing cyanide directly to the surface. The largest sources of cyanide in the water are discharges from organic chemical industries, iron and steel mills and wastewater treatment worksites. A survey conducted by the United States Environmental Protection Agency (EPA) in 1978 showed that about 7% of the samples collected had cyanide concentrations greater than 10 parts per billion (ppb). (The expected standard of drinking water to be proposed by the EPA in 1990 is

200 ppb.) (HUZAR; GEORGE; CROSS, 2013).

Virtually, any substance containing carbon and nitrogen can release cyanide when burnt under certain conditions. HCN is released during pyrolysis of synthetic polymers containing nitrocellulose, acrylonitrile or urea-formaldehyde. Many common textiles, foam and plastic materials at home can be sources of HCN in a fire event. Some natural products, such as silk and wool, can also release cyanide when burnt (HUZAR; GEORGE; CROSS, 2013).

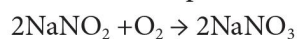
The proposal to develop nitriding with nitrate is considered a promising method for the input of nitrogen in iron and steel, although the surface oxidation cannot be avoided. The oxidation of the surface can cause not only a slight loss of steel, but also a reduction in the rate of nitriding, because of the surface layer of oxide that hinders the nitrogen sources that reach the steel (LEE *et al.*, 2010).

The use of potassium nitrate (KNO_3) was introduced for the first time in 2005 (LEE *et al.*, 2010; SHEN; OH; LEE, 2005). The nitrogen source in nitriding was attributed to nitrous oxide (NO) and nitrogen dioxide (NO_2) generated from the decomposition of KNO_3 at temperatures above 500 °C. It was suggested that NO and NO_2 , as well as the nitrogen generated from the decomposition of KNO_3 , could participate in nitriding and oxidation reactions. The thermal decomposition behavior of sodium nitrite (NaNO_2) and sodium nitrate (NaNO_3) is similar to potassium nitrate KNO_3 (LEE *et al.*, 2010; SHEN; OH; LEE, 2005).

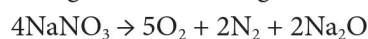
According to Lee *et al.* (2010) and Shen, Oh and Lee (2005), the perceptible thermal decomposition of sodium nitrite occurs like this:



If oxygen is present, nitrite may oxidize to nitrate at similar temperatures:



Oxygen can be present in the air inlet or in the decomposition of nitrates at high temperatures. Sodium nitrate begins to decompose above 500 °C, according to the following reactions:



For potassium nitrate:



In both salts there is the presence of nitrogen (N), oxygen (O) but the presence of cyanates (carbon + nitrogen or carbon + nitrogen + oxygen, respectively) is not found. However, as a negative point, there is the presence of free oxygen, causing oxidation on

the surface of the sample that will be in this salt bath (LEE *et al.*, 2010; SHEN; OH; LEE, 2005).

To avoid the superficial oxidation of the sample Lee *et al* added sodium chloride (NaCl) and potassium chloride (KCl) to the non-toxic salts bath. In addition to avoiding the oxidation of the work piece surface, the use of sodium chloride accelerates the diffusion process, because the surface oxidation hinders the nitrogen diffusion process (LEE *et al.*, 2010).

Although there are some data published on the use of non-toxic salts and additives for nitriding, information on proportions and visual aspect of the obtained layer are not clearly exposed, and the proposal of this article complements these other studies.

2.2 Materials and methods

The material used for conducting the experiments is the compound of the low carbon alloy

1020, according to the designation NBR NM 87 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2000), with approximate dimensions of Ø19x10 mm, and with certificate of composition Chemistry presented in table 1 below:

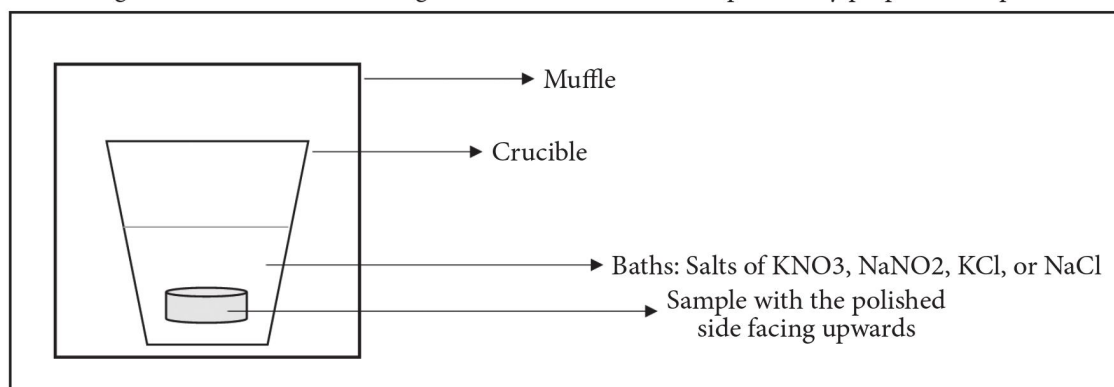
Table 1- Chemical composition of the sample used

C	Si	Mn	P	S
0.220	0.170	0.540	0.022	0.013

Source: The authors (2018).

The methodology used was described by Lee *et al.* (2010) and Shen, Oh and Lee (2005) who were the precursors of the treatment in non-toxic salts. The parameterization is presented in figure 1. An uncontrolled atmosphere muffle furnace with temperature of 650 °C was used for 3 hours.

Figure 1 – Process of nitriding in non-toxic salts baths of previously prepared samples



Source: The authors (2018).

Cylindrical metallic samples of the 1020 steel, with surface area for analysis of approximately 3 cm², were previously sanded with sandpaper, starting with the sandpaper of grain size from 120 up to 1200; after that, the samples were polished and cleaned up. In a beaker was added a solution consisting of water and detergent, in which the samples were immersed. The beaker was placed in the ultrasound equipment for 20 minutes without any temperature increase. After these 20 minutes, the samples were taken out from the beaker (with water and detergent solution) and, then, transferred to a beaker with acetone, in which, again, it was subjected to ultrasonic bath for 20 minutes.

In a porcelain crucible, the clean samples were placed together with sufficient amounts of salts to completely cover the samples. After 3 hours, the samples were taken from the crucible and cooled in distilled water at room temperature.

The visual aspects of the layers obtained with non-toxic salts (used as nitrogen source in the pure condition) were analyzed in a stereoscopic microscope.

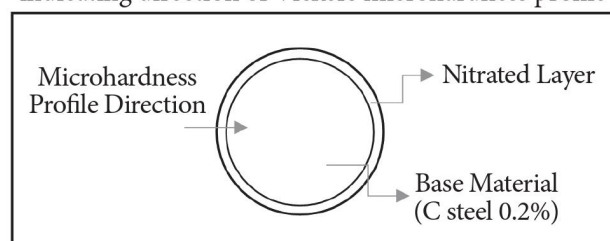
As for the scheme on figure 2, the samples were transversely cut and also sanded, starting with sandpaper of grain size from 120 up to 1200. After that, they were polished and embedded in acrylic resin.

To reveal the microstructure, a 10% Nital chemical attack was used. The microstructural analysis was performed in an optical microscope, where mainly the layer obtained by nitrogen diffusion on the sample surface was observed.

The microhardness analysis was performed based on ASTM E92 and ASTM E384 with the use of a microdurometer, Vickers indenter and load 0,245N. The indentations departed from the end (nitrided layer) towards the center, with spacing of

0.04 mm between each indentation. The analysis was ceased when the hardness reached constant values.

Figure 2 – Top view schematic figure of nitrated layers indicating direction of Vickers microhardness profile



Source: The authors (2018).

The sense of analysis is presented in figure 2.

In addition to the salts that act as a source of nitrogen to obtain the iron nitride, the mixture of chloride salts (sodium chloride and potassium chloride) was tested to decrease the oxidation of the layer obtained according to the following proportions

Table 2 - Proportion of salts used as additives to decrease the formation of non-adherent superficial O-S in Kulikov (2001)

Experimental condition	Non-toxic Salt	Oxide reducer Salt
1	75% NaNO ₂	25% NaCl
2	75% NaNO ₂	25% KCl
3	75% KNO ₃	25% NaCl
4	75% KNO ₃	25% KCl

Source: The authors (2018).

presented on table 2 below (KULIKOV, 2001):

Also, as a form of study and verification of the results, some parameters were altered, maintaining only the non-toxic salt consisting of NaNO₂ and varying the proportion of the oxidation reducer salt,

Table 3- proposed variation in the proportion of salts used as additives to decrease the formation of non-adherent superficial oxides

Experimental condition	Non-toxic Salt	Oxide reducer Salt
5	50% NaNO ₂	50% NaCl
6	50% NaNO ₂	50% KCl
7	60% NaNO ₂	40% KCl
8	70% NaNO ₂	30% KCl
9	50% NaNO ₂	30% KCl + 20% NaCl

Source: The authors (2018).

shown on table 3 below:

According to Chiaverini (2005), a typical commercial bath for liquid nitriding consists of a mixture of 60% to 70% of sodium salts and 30% to 40% of potassium salts. This experimental condition was also tested with the addition of the oxide reducer

Table 4 -Parameters for the use of O-oxide reducing salts

Experimental condition	Non-toxic Salt	Oxide reducer Salt
10	70% NaNO ₂ + 30% KNO ₃	-
11	50% NaNO ₂ + 30% KNO ₃	20% NaCl

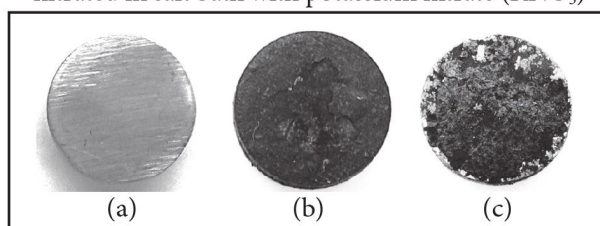
Source: The authors (2018).

salt, as shown on table 4:

2.3 Results

The images presented in figure 3 show the samples after the non-toxic salt bath. As we can observe, there is a large presence of oxides (scale) generated on the surface of the parts, where we can, qualitatively, verify the smallest formation in the sample

Figure 3 – (a) non-nitrated sample; (b) sample nitrated in salt bath with sodium nitrite (NaNO₂); (c) sample nitrated in salt bath with potassium nitrate (KNO₃)

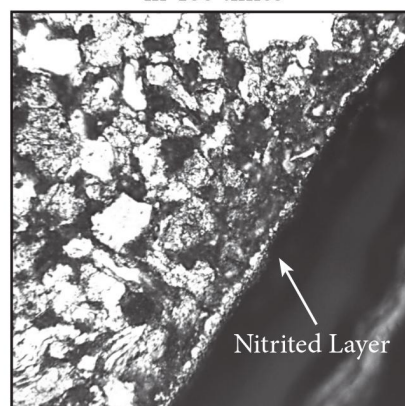


Source: The authors (2018).

nitrated in salt bath of KNO₃ when compared to the NaNO₂ salt bath.

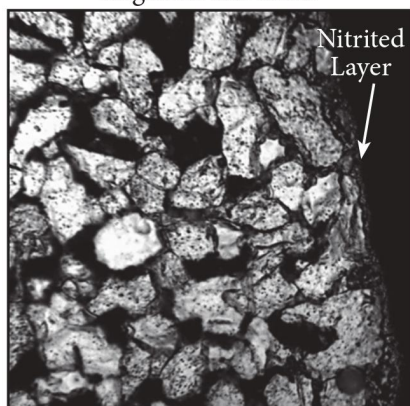
The metallographic analysis contained in figure 4 shows the metal matrix formed by ferrite (light phase) and perlite (dark phase), and the nitrated layer with KNO₃ is evidenced on the external surface as a linear light phase color. In figure 5, the layer obtained by nitriding with NaNO₂ is presented, which

Figure 4 - Photomicrography of the layer obtained by the bath in salt of potassium nitrate (KNO₃) enlarged in 400 times



Source: The authors (2018).

Figure 5 – Photomicrography of the layer obtained by the bath in salt of sodium nitrite (NaNO_2) enlarged in 400 times



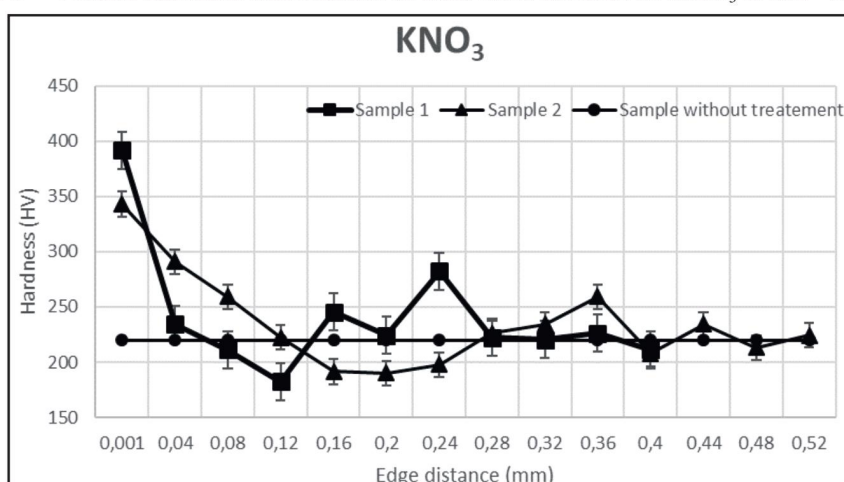
Source: The authors (2018).

also presents matrix composed of ferrite and perlite, and the nitrided layer is not so evident.

The hardness obtained by the profile along the nitrided layer is presented in figure 6 and figure 7. The microstructural analysis showed that the nitrided layer was more evident in the salt bath of KNO_3 . The increase in hardness in the regions near the external surface of the samples occurred in both nitrided layers, however, the KNO_3 also showed to be more significant, where there was a gain of 181 HV of hardness, a fact also presented in the works of Lee *et al.* (2010) and Shen, Oh and Lee (2005), proving the efficiency of the process in non-toxic salt bath.

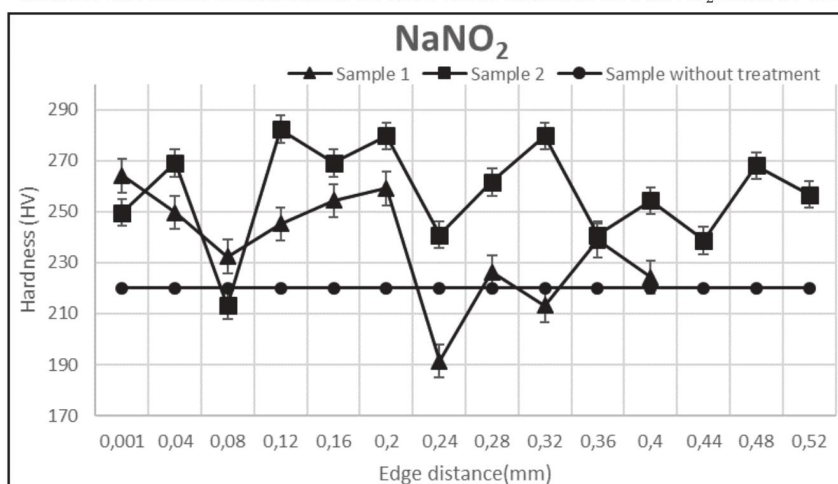
The values presented in figure 6 and figure 7 were statistically validated by the analysis of

Figure 6 – Vickers hardness distribution of steel 1020 nitrided in KNO_3 at 650 °C for 3 h



Source: The authors (2018).

Figure 7 – Vickers hardness distribution of steel 1020 nitrided in NaNO_2 bath to 650 °C for 3 h



Source: The authors (2018).

Table 5 - Analysis of variance for samples in KNO₃ at 650 °C for 3h

Group	Count	Sum	Average	Variance		
Column 1	11	2652.6	241.1	3102.4		
Column 2	14	3293.5	235.2	1757.7		
ANOVA						
Variation Source	Sq	Gl	Mq	F	P-Value	Critical F
Between groups	214.1	1	214.1	0.1	0.8	4.3
Within the groups	53873.8	23	2342.3			
Total	54087.9	24				

Source: The authors (2018).

Table 6 - Analysis of variance for samples in NaNO₂ bath at 650 °C per 3h

Group	Count	Sum	Average	Variance		
Column 1	11	2652.6	241.1	3102.4		
Column 2	14	3293.5	235.2	1757.7		
ANOVA						
Variation Source	Sq	Gl	Mq	F	P-Value	Critical F
Between groups	214.1	1	214.1	0.1	0.8	4.3
Within the groups	53873.8	23	2342.3			
Total	54087.9	24				

Source: The authors (2018).

variance with 95% reliability performed in Excel software. This analysis is presented on table 5 and table 6.

This analysis proves that the values found for both samples tested in potassium nitrate bath are statistically equal, in which the calculated F is less than the F tabulated. Nonetheless, the values found for the samples tested in sodium nitrite bath are different when compared to each other, because the calculated F is greater than the F-table. These data attest more efficiency in the process of nitriding in non-toxic salt baths using potassium nitrate.

After the nitrating process with the salts of potassium nitrate and sodium nitrite, as well as the mixtures with sodium chloride and potassium chloride, the visual aspects of nitrated surfaces presented dark colored layers, as observed in the images in figure 8.

The presence of "scales" in the images in figure 8 shows the exposure of samples to oxygen. This fact may be attributed to the presence of oxygen in the molecular formula of salts KNO₃ and NaNO₂, as well as the oxidation atmosphere of the furnace.

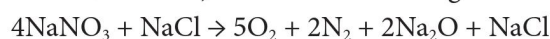
The addition of KCl salt in both mixtures

produced an improvement in the surface finish of the samples, reducing the formation of superficial oxides (scales), when compared to KNO₃ and NaNO₂ salt baths isolated (in pure condition).

An improvement can also be observed in the superficial layer for the addition of NaCl salt, where there is the presence of oxides in smaller quantities, when compared to the use of salts KNO₃ and NaNO₂, (in pure condition).

This is because:

- The addition of NaCl to sodium nitrate (oxidized sodium nitrite) leads to the following reaction:



With the temperature of 650 °C, the reaction evolves to:



The oxygen will bind with the sodium chloride, reducing the oxidation of the part, and keeping the nitrogen free for the diffusion process.

- With this, the addition of NaCl to potassium nitrate may result in:

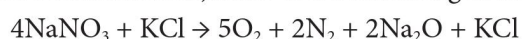


And the temperature increase to 650 °C comes to:



In this case, oxygen will also bind with sodium chloride, reducing the oxidation of the part, and keeping the nitrogen free for the diffusion process. In both cases there is the formation of sodium chlorite.

- The addition of KCl to sodium nitrate (oxidized sodium nitrite) leads to the following reaction:



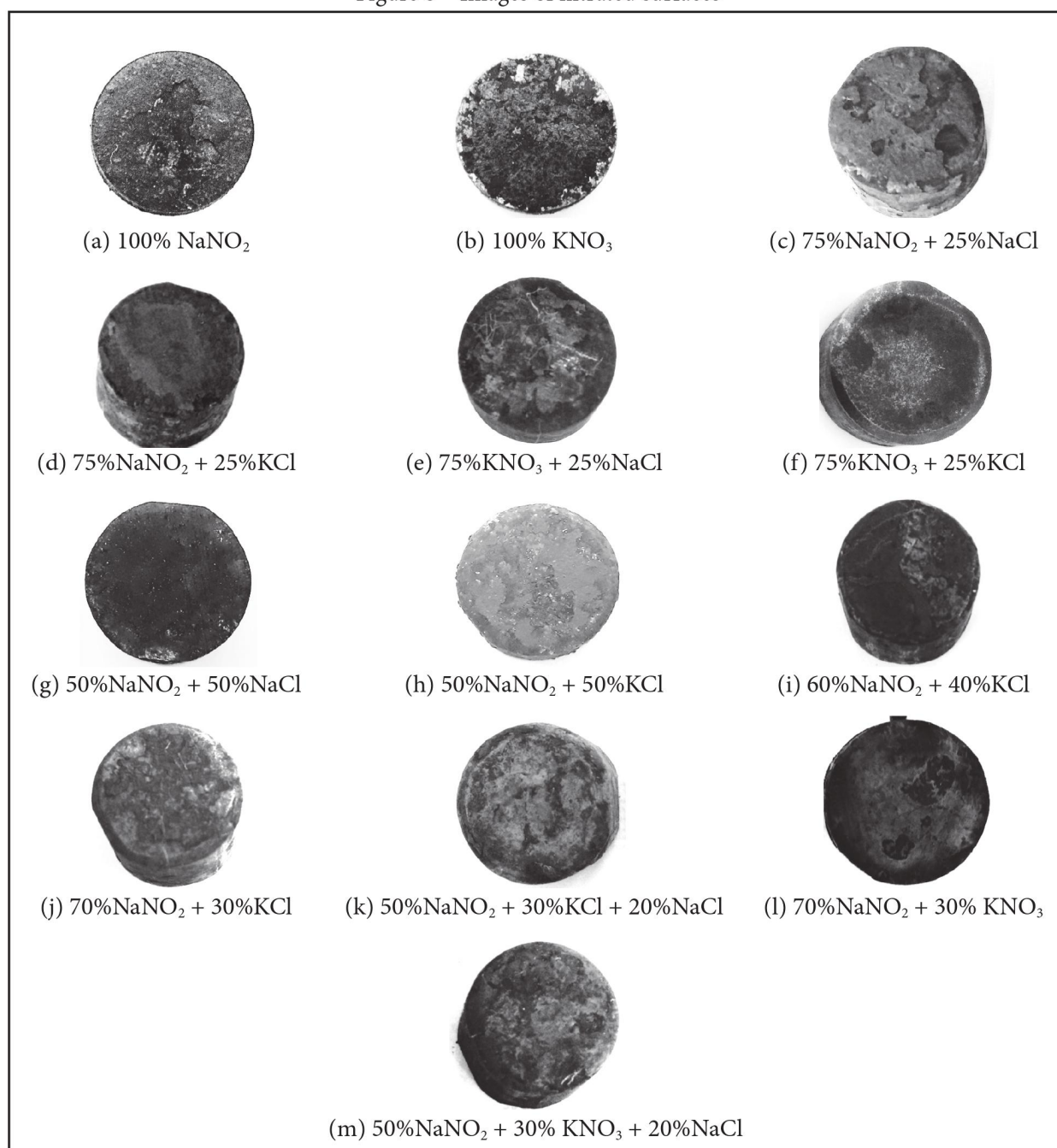
With the temperature of 650 °C, the reaction evolves to:



The oxygen will bind with potassium chloride, reducing the oxidation of the part, and keeping the nitrogen free for the diffusion process.

- With this, the KCl addition in potassium nitrate may result in:

Figure 8 – Images of nitrated surfaces



Source: The authors (2018).



With the temperature of 650 °C it will reach:



In this case, oxygen will also bind with potassium chloride, reducing the oxidation of the part, and keeping the nitrogen free for the diffusion process. In both cases there is the formation of potassium chlorate.

It is worth noting that in the process of nitriding in salts baths, used at industrial level, also occurs the formation of oxides on the surface of the nitrated work piece, with the need to undergo subsequent processes of superficial finishing (sanding or blasting, for instance).

3 Conclusion

The results indicate that the salts KNO_3 and NaNO_2 act in the formation of a nitrated layer, evidenced by the microstructural change and increase of the hardness of the superficial layer in relation to the untreated material, but surface oxide formation was obtained after treatment.

Using the non-toxic salt with the reduction of oxide, an improvement in the surface finish was observed, reducing the formation of superficial oxides (scales), by increasing the proportion of the reducing salt.

Thus, it is possible to conclude that the use of non-toxic salts allows us to produce layers of greater hardness when compared to the sample without treatment, being up to 40% for the salt KNO_3 and up to 18% for NaNO_2 salt. Associated with oxide reducer salts it is possible to improve the visual aspects of the samples, reducing the scales generated by the treatment.

Besides improving the surface properties (reduction in oxide formation) of the low carbon steel, the use of the salts KNO_3 and NaNO_2 also contributes to the environment, as it avoids the formation of cyanide and cyanate based residues, which have high toxicity levels.

References

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 87**: Aço carbono e ligados para construção mecânica: designação e composição química, Rio de Janeiro, 2000.

BALIKCI, E.; YAMAN, O. Investigation on liquid bath nitriding of selected steels. **Surface Engineering**, v. 27, n. 8, p. 609–615, 2011. DOI 10.1179/1743294411Y.0000000034.

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. DOI 10.1016/j.apsusc.2012.08.024.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 7. ed. São Paulo: ABM, 2005.

FUNATANI, K. Low-temperature salt bath nitriding of steels. **Metal science and heat treatment**, v. 46, n. 7–8, p. 277–281, 2004. DOI 10.1023/B:MSAT.0000048834.48163.2e.

GHELLOUDJ, E. *et al.* The influence of salt bath nitriding variables on hardness layer of AISI 1045 steel. **Acta Metallurgica Slovaca**, v. 22, n. 3, p. 188–194, 2016. DOI 10.12776/ams.v22i3.756.

GOSHMAN, L. M. **Clinical toxicology of commercial products**. 5th ed. Baltimore: [s.n.], 1985. v. 74.

HUZAR, T. F.; GEORGE, T.; CROSS, J. M. Carbon monoxide and cyanide toxicity: etiology, pathophysiology and treatment in inhalation injury. **Expert Review of Respiratory Medicine**, v. 7, n. 2, p. 159–170, 2013. DOI 10.1586/ers.13.9.

KULIKOV, A. I. A new nontoxic bath for low-temperature nitrocarburizing of metals and alloys. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 43, n. 1–2, p. 21–22, 2001. DOI 10.1023/A:1010409920343.

LEE, M. K. *et al.* Effect of NaCl and CaCl₂ additives on NaNO₃ bath nitriding of steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 4–5, p. 1048–1051, 2010. DOI 10.1016/j.msea.2009.09.021.

LIU, K. *et al.* Nitride layers on uranium surfaces. **Progress in Surface Science**, v. 93, n. 3, p. 47–84, 2018. DOI 10.1016/j.progsurf.2018.08.002.

PENG, Q. F. Improving abrasion wear by surface treatment. **Wear**, v. 129, n. 2, p. 195–203, 1989. DOI 10.1016/0043-1648(89)90257-3.

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. DOI 10.1016/S0043-1648(01)00564-6.

READE, M. C. *et al.* Review article: management of cyanide poisoning. **EMA - Emergency Medicine Australasia**, v. 24, n. 3, p. 225–238, 2012. DOI 10.1111/j.1742-6723.2012.01538.x.

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. DOI 10.1016/j.scriptamat.2005.08.032.

THIELE, W.; LEHNERT, G. Development of Protective Coatings Against Primary Coolant Corrosion, Friction, and Wear. **Nuclear Technology**, v. 66, n. 3, p. 503–511, 2017. DOI 10.13182/NT84-A33472.

TSIKH, S. G. *et al*. Advancement of the process of carbonitriding. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 52, n. 9–10, p. 408–412, 2011. DOI 10.1007/s11041-010-9292-8.

VOURLIAS, G.; PISTOFIDIS, N.; STERGILOUDIS, 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. DOI 10.1179/174327807X214644.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality**: health criteria and other supporting information: addendum to volume 2. Geneva, 1998. p. 127.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS COMPLEMENTARES E DISCUSSÕES

No primeiro estudo realizado, descrito no ARTIGO 1, testaram-se os sais de nitrato de potássio e nitrito de sódio, cada um de forma isolada. Verificou-se aumento de dureza superficial, contudo com uma grande formação de óxidos gerados na superfície após o processo de nitretação.

No ARTIGO 2, buscou-se uma alternativa para este problema, onde testaram-se diversas composições de banho com adições de sais que atuaram como redutores de óxidos. Para tanto utilizou-se cloreto de potássio e cloreto de sódio.

Um terceiro artigo, que se encontra em processo de avaliação, se fez a caracterização da camada obtida sob a melhor condição observada no estudo do ARTIGO 2. Na composição do banho com 75% de KNO_3 e 25% de KCl , os resultados indicaram que essa composição favorece a formação de uma camada branca uniforme com 8 μm de espessura, conforme pode ser visto na Figura 3. Verificou-se o aumento da dureza, partindo de 198 HV no substrato para 702 HV na superfície, como mostra a Figura 4.

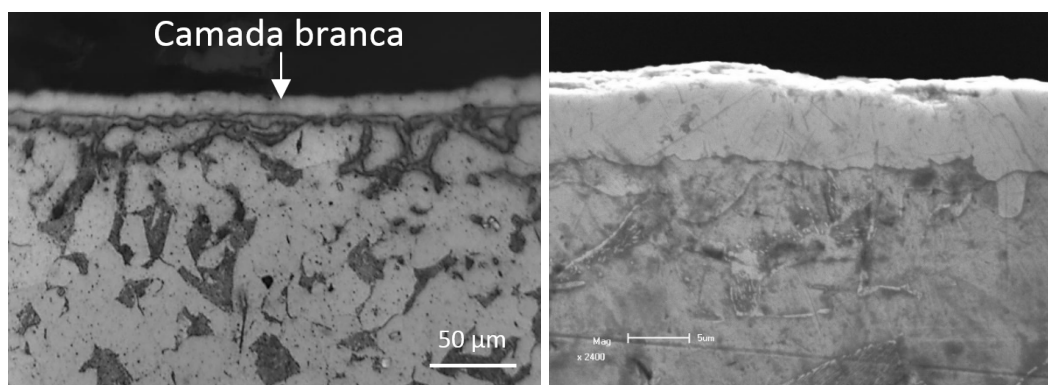


Figura 3. Micrografia da camada obtida pela nitretação em banho de sais composto por 75% KNO_3 e 25% KCl . (a) Microscopia óptica: Aumento 400x. (b) Microscopia eletrônica de varredura 2400x.

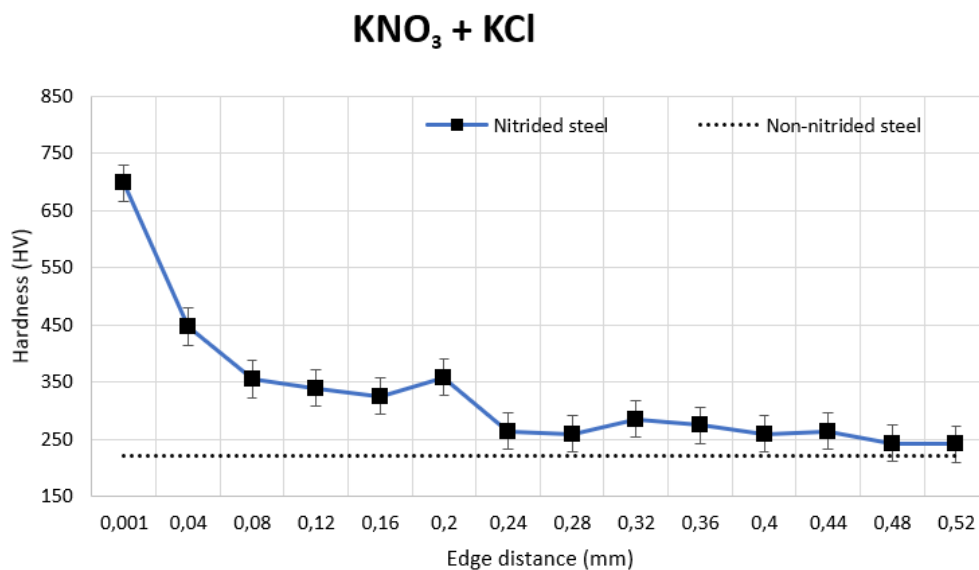


Figura 4. Perfil de microdureza do aço 0,2% de carbono nitretado em banho de sais atóxicos composto por 75% KNO₃ e 25% KCl em comparação ao aço não nitretado.

A composição química realizada por EDS na camada obtida, descrita na Figura 5, exibe a presença de nitrogênio, sugerindo que houve difusão desse elemento na matriz metálica pela formação de nitretos.

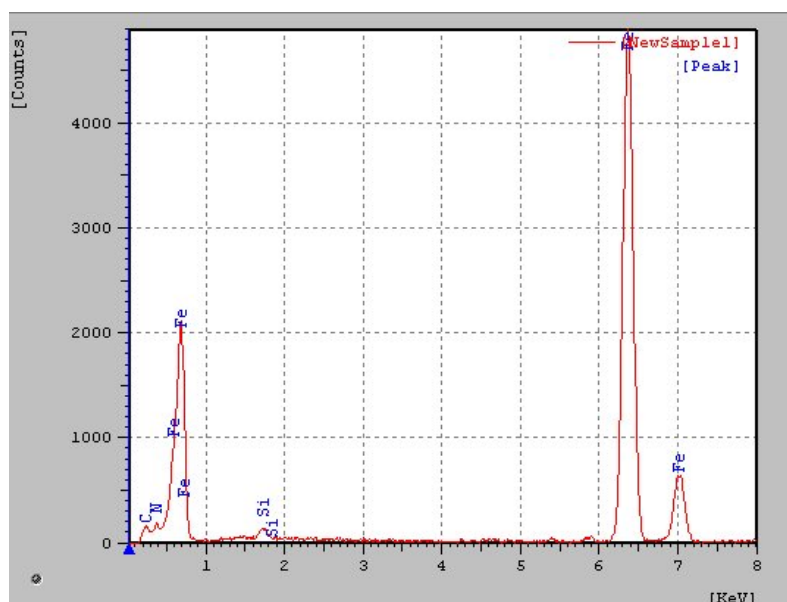


Figura 5. Análise química via EDS da camada mostrando picos evidentes no espectro do ferro e nitrogênio.

Com base nos resultados obtidos nos ensaios de microdureza, microscopia e dos elementos químicos identificados na análise por EDS, é possível afirmar que houve a formação de nitretos, indicando que o processo de nitretação em banho de sal atóxico, em conjunto com os sais redutores de óxido é eficiente quando comparado ao processo convencional de nitretação líquida. Dessa forma conclui-se que a utilização de sais atóxicos é uma alternativa eficiente com a vantagem de ser um processo ambientalmente amigável.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO GERAL

Diante das atividades desenvolvidos durante o mestrado, foi possível determinar parâmetros, até então não explícitos na literatura, para a obtenção de uma camada branca com espessura e dureza que apresentam valores equivalentes ao método convencional, entre 700 HV (FENILI *et al.*, 2017, p. 156) e 500 HV (DE SOUSA *et al.*, 2014).

A proposta de aprimorar a nitretação com sais atóxicos, utilizando nitrato de potássio, pode ser considerado um método promissor para a introdução de nitrogênio no aço. No entanto, o uso desse sal por si só gera a oxidação acentuada da superfície metálica devido à presença de oxigênio em sua fórmula. A utilização de sais redutores de óxido, como o cloreto de potássio, aumenta a eficiência do processo, obtendo ganhos na espessura da camada, na dureza e aspectos visuais da peça.

Quando comparamos os resultados do artigo apresentado no Capítulo 2 em relação aos resultados dos artigos apresentados nos Capítulos 3 e 4, podemos concluir que uso da mistura composta na proporção de 75% KNO_3 como fonte de nitrogênio e 25% KCl como agente redutor, atua de forma eficiente na formação de uma camada com boas características de espessura e dureza. Conseqüentemente, pode-se concluir que o composto antioxidante é a chave para produzir um filme de nitreto eficiente, permitindo um processo de nitretação sem compostos tóxicos e apresentando menor impacto ambiental, o que garante maior segurança aos envolvidos na execução do processo de nitretação.

REFERÊNCIAS

- ABREU, L. H. P. *et al.* Plasma nitriding of AISI M2 steel: performance evaluation in forming tools. **Surface Engineering**, [S. l.], v. 36, n. 5, p. 508–515, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/02670844.2020.1727685>
- BALIKCI, E.; YAMAN, O. Investigation on liquid bath nitriding of selected steels. **Surface Engineering**, [S. l.], v. 27, n. 8, p. 609–615, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/1743294411Y.0000000034>
- BENLAHRECHE, F. Z.; NOUICER, E. Improvement of surface properties of low carbon steel by nitriding treatment. **Acta Physica Polonica A**, [S. l.], v. 131, n. 1, p. 20–23, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.20>
- BONOW, Vinícius Timm *et al.* Análise da influência de parâmetros construtivos no funcionamento de um equipamento de infusão mecanizada. **Scientia Plena**, [S. l.], v. 11, n. 8, p. 1–10, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.14808/sci.plena.2015.081307>
- BORGIOLI, Francesca; GALVANETTO, Emanuele; BACCI, Tiberio. Effects of surface modification by means of low-temperature plasma nitriding on wetting and corrosion behavior of austenitic stainless steel. **Coatings**, [S. l.], v. 10, n. 2, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/coatings10020098>
- CAI, Wei *et al.* Effect of QPQ nitriding time on wear and corrosion behavior of 45 carbon steel. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 261, p. 411–414, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.08.024>
- CHAITANYA KUMAR, B. *et al.* Assessment of wear properties on low temperature molten salt bath nitriding on austenitic stainless steel. **Materials Today: Proceedings**, [S. l.], n. xxxx, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.195>
- DE SOUSA, Rômulo Ribeiro Magalhães *et al.* Nitriding of AISI 1020 Steel: Comparison between conventional nitriding and nitriding with cathodic cage. **Materials Research**, [S. l.], v. 17, n. 3, p. 708–713, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392014005000027>
- DEEPAK, T. Lakshmi *et al.* Stability of expanded austenite by gas nitriding process on austenitic stainless steel material under low temperature conditions. **Materials Today: Proceedings**, [S. l.], n. xxxx, p. 10–13, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.571>
- EKINCI, Şerafettin; AKDEMIR, Ahmet; KAHRAMANLI, Humar. Modeling and investigation of the wear resistance of salt bath nitrided aisi 4140 via ann. **Surface Review and Letters**, [S. l.], v. 20, n. 3–4, p. 1–10, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1142/S0218625X13500339>
- FENILI, Cleber Pereira *et al.* Corrosion resistance of low-carbon steel modified by plasma nitriding and diamond-like carbon. **Diamond and Related Materials**, [S. l.], v. 80, n. November, p. 153–161, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.11.001>

FOERSTER, C. E. *et al.* Surface & Coatings Technology AISI 304 nitrocarburized at low temperature: Mechanical and tribological properties. **Surface & Coatings Technology**, [S. l.], v. 204, n. 18–19, p. 3004–3008, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.12.030>

FU, Hangtao *et al.* **Effect of Temperature on Microstructure, Corrosion Resistance, and Toughness of Salt Bath Nitrided Tool Steel**. [S. l.]: Springer US, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11665-015-1762-0>

GHELLOUDJ, Elhadj *et al.* THE INFLUENCE OF SALT BATH NITRIDING VARIABLES ON HARDNESS LAYER OF AISI 1045 STEEL. **Acta Metallurgica Slovaca**, [S. l.], v. 22, n. 3, p. 188, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.12776/ams.v22i3.756>

GODEC, M. *et al.* Effect of post-treated low-temperature plasma nitriding on the wear and corrosion resistance of 316L stainless steel manufactured by laser powder-bed fusion. **Additive Manufacturing**, [S. l.], v. 32, n. December, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.101000>

GOSHMAN, Lorna M. **Clinical Toxicology of Commercial Products**. 5^o ed. [S. l.]: Baltimore, 1985. v. 74E-book. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jps.2600741037>

HAMDY, Abdel Salam; MARX, Brian; BUTT, Darryl. Electrochemical studies on the film formed by direct nitridation of AA2024 in a KNO₃ salt bath at low temperature. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 127, n. 1–2, p. 253–258, 2011 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.01.068>

HAMDY, Abdel Salam; MARX, Brian; BUTT, Darryl. Corrosion behavior of nitride layer obtained on AISI 316L stainless steel via simple direct nitridation route at low temperature. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 126, n. 3, p. 507–514, 2011 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.01.037>

HOU, Jinxiong *et al.* Surface modification of plasma nitriding on Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys. **Journal of Materials Science and Technology**, [S. l.], v. 48, p. 140–145, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.057>

HUZAR, Todd F.; GEORGE, Tonya; CROSS, James M. Carbon monoxide and cyanide toxicity: Etiology, pathophysiology and treatment in inhalation injury. **Expert Review of Respiratory Medicine**, [S. l.], v. 7, n. 2, p. 159–170, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1586/ers.13.9>

KULIKOV, A. I. A new nontoxic bath for low-temperature nitrocarburizing of metals and alloys. **Metal Science and Heat Treatment**, [S. l.], v. 43, n. 1–2, p. 21–22, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/A:1010409920343>

LAMBERTI, C. *et al.* A new model to estimate the appropriate staff for a clinical engineering department. **Journal of clinical engineering**, [S. l.], v. 22, n. 5, p. 335–341, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1097/00004669-199709000-00020>

LEE, Min ku *et al.* Effect of NaCl and CaCl₂ additives on NaNO₃ bath nitriding of steel. **Materials Science and Engineering A**, [S. l.], v. 527, n. 4–5, p. 1048–1051,

2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.09.021>

LI, Gui jiang *et al.* Microstructure analysis of 304L austenitic stainless steel by QPQ complex salt bath treatment. **Materials Characterization**, [S. l.], v. 59, n. 9, p. 1359–1363, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.09.011>

LIU, Han *et al.* A novel plasma oxynitriding by using plain air for AISI 1045 steel. **Vaccum**, [S. l.], v. 121, p. 18–21, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.07.012>

LUO, Guandong *et al.* Failure analysis of AISI 316L ball valves by salt bath nitriding. **Engineering Failure Analysis**, [S. l.], v. 111, p. 104455, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104455>

MAO, Changjun *et al.* A novel titanium enhanced plasma nitriding for 42CrMo steel. **Materials Letters**, [S. l.], v. 262, n. xxxx, p. 127052, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127052>

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Equipamentos Médico-Hospitalares e o Gerenciamento da Manutenção: capacitação à distância**. [S. l.: s. n.]. E-book. Disponível em: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:EQUIPAMENTOS+M?DICO-HOSPITALARES+E+O+GERENCIAMENTO+DA+MANUTEN??O#8>

MORTON, P. A. *et al.* In situ selective laser gas nitriding for composite TiN/Ti-6Al-4V fabrication via laser powder bed fusion. **Journal of Materials Science and Technology**, [S. l.], v. 45, p. 98–107, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.11.009>

PYE, David. **Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing**. [S. l.: s. n.]. E-book. Disponível em: https://doi.org/10.1361/pnafn2003_FM

READE, Michael C. *et al.* Review article: Management of cyanide poisoning. **EMA - Emergency Medicine Australasia**, [S. l.], v. 24, n. 3, p. 225–238, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1742-6723.2012.01538.x>

SHEN, Y. Z.; OH, K. H.; LEE, D. N. Nitriding of steel in potassium nitrate salt bath. **Scripta Materialia**, [S. l.], v. 53, n. 12, p. 1345–1349, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.08.032>

SHEN, Y. Z.; OH, K. H.; LEE, D. N. Nitrogen strengthening of interstitial-free steel by nitriding in potassium nitrate salt bath. **Materials Science and Engineering: A**, [S. l.], v. 434, n. 1–2, p. 314–318, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.06.127>

SUBBIAH, Ram *et al.* Influence of dry sliding wear behavior and assessment of properties on treated AISI310 SS material by gas nitriding process. **Materials Today: Proceedings**, [S. l.], n. xxxx, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.613>

TAO, Xiao; MATTHEWS, Allan; LEYLAND, Adrian. On the Nitrogen-Induced Lattice Expansion of a Non-stainless Austenitic Steel, Invar 36®, Under Triode Plasma

Nitriding. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, [S. l.], v. 51, n. 1, p. 436–447, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05526-0>

TOBOŁA, Daniel; MORGIEL, Jerzy; MAJ, Łukasz. TEM analysis of surface layer of Ti-6Al-4V ELI alloy after slide burnishing and low-temperature gas nitriding. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 515, p. 145942, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145942>

WU, Jiqiang *et al.* Enhancement of corrosion resistance for plasma nitrided AISI 4140 steel by plain air plasma post-oxidizing. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 632, p. 397–401, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.221>

YE, Xuemei *et al.* A study of the effect of propane addition on plasma nitrocarburizing for AISI 1045 steel. **Vaccum**, [S. l.], v. 110, p. 74–77, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.08.015>

ZHANG, Chengsong *et al.* Catalytic behavior of LaFeO₃ perovskite oxide during low-pressure gas nitriding. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 506, n. September 2019, p. 145045, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145045>