

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO A BASE DE Ni-P-Zn EM AÇO INOXIDÁVEL AISI/SAE 304L PARA APLICAÇÃO BACTERICIDA

Pegoretti, Maciele C.

Torres, Ricardo D.

Soares, Paulo

Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Mecânica, Rua Imaculada Conceição 1155, 80215-901

mac.maci@gmail.com, ricardo.torres@pucpr.br e pa.soares@pucpr.br

Soares, Marcos E.

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Departamento de Engenharia Mecânica - Campus Ponta Grossa, Rua Doutor Washington Subtil Chueire, 330 - CEP 84017-220

marcossoares@utfpr.edu.br

Resumo. O desenvolvimento de materiais com a adição de metais com propriedades bactericidas tem sido bastante estudada e é de grande interesse em áreas comerciais e alimentícias. Infecções bacterianas podem ser adquiridas através de alimentos contaminados, na qual podem ser evitadas através de desenvolvimento de superfícies bactericidas para aplicação em ambiente alimentício, como por exemplo sobre o aço inoxidável. Muitos estudos mostram que os revestimentos a base níquel fósforo (Ni-P) possui excelentes propriedades de resistência a corrosão e ao desgaste. Neste trabalho foi desenvolvido e avaliado um método de incorporação de Ni-P e Ni-P-Zn em aço inoxidável, através do método de níquel químico utilizando banho ácido e banho alcalino respectivamente. Após a deposição dos revestimentos foi realizado um tratamento térmico para obtenção da camada de interdifusão. As amostras foram analisadas com microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por energia dispersiva, sendo observado a incorporação do zinco na qual se obteve 3,2% em peso no revestimento Ni-P-Zn quando observado em imagem do corte da sessão transversal, a difusão do revestimento no substrato de aço inoxidável e o tamanho de camada obtida com espessura média de 3,22 μm .

Palavras-chave: níquel químico, zinco, aço inoxidável, superfície bactericida.

1. INTRODUÇÃO

Diversos tipos de superfícies podem ser utilizados na indústria de alimentos, sendo o aço inoxidável AISI 304, o material normalmente utilizado por ser de fácil higienização, possuir boas propriedades mecânicas e por ser resistente à corrosão. A interface entre bactéria e superfície é de grande importância quando se refere a microrganismos e podem ser observadas a presença de bactérias mesmo após processos rigorosos de higienização, como citado por Faille, *et al.* (2018).

Melhores características de corrosão e desgaste a um substrato metálico podem ser obtidas através do desenvolvimento de revestimentos contendo níquel e fósforo. Neste processo a deposição ocorre sem adição de fonte de energia externa pois, com os elementos reagentes contidos na solução, ocorre um processo auto catalítico na qual foi discutido por Sudagar, *et al.* (2013) e verificado um revestimento uniforme e espesso devido a alta taxa de deposição inclusive em diferentes geometrias de uma mesma peça.

Veeraraghaven, *et al.* (2004) aprimoraram um processo de deposição de Ni, P e Zn sem eletrodos e observaram que o níquel e o zinco possuem deposição de forma anômala e que o zinco inibe a taxa de deposição do revestimento, mas com o aumento do pH, ou seja, mais alcalino, a cobertura de zinco diminui enquanto a taxa de deposição aumenta.

Recentemente, Sopchenski, *et al.* (2018), demonstraram que o zinco, na forma de óxido de zinco, atua como agente bactericida podendo ser utilizado em implantes ósseos. Em outro trabalho, Fadl-Allah, *et al.* (2016), foram avaliados o efeito a adição do zinco no revestimento de NiP, na qual comprova o desempenho bactericida do revestimento contra a bactéria *Pseudomonas aeruginosa*, presente na água do mar.

O objetivo desse trabalho foi desenvolver um método de obtenção de uma camada de revestimento pelo método de deposição autocatalítica contendo os elementos Ni e P e Ni, P e Zn em aço inoxidável e após processo de deposição a realização de um tratamento térmico de interdifusão.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as metodologias utilizadas para o desenvolvimento de um revestimento primeiramente de níquel e fósforo (Ni-P) e depois de níquel, fósforo e zinco (Ni-P-Zn) em amostras de aço inoxidável.

Vários métodos e condições do processo foram variados para a obtenção dos revestimentos citados. Para o processo de deposição química foram variadas e analisadas a utilização de diferentes equipamentos de aquecimento e agitação da solução, agente regulador do pH da solução (hidróxido de sódio 50% e hidróxido de amônio 37%), tratamento das amostras de aço inoxidável em ácidos, tempo de deposição, pH da solução. Após o processo de deposição as amostras foram levadas para tratamento térmico para que ocorresse a interdifusão dos elementos, nessa etapa foram variados e analisados o tempo e temperatura de tratamento térmico.

2.1. Preparação das amostras

O substrato utilizado foi uma barra de aço inoxidável AISI/SAE 304L cuja composição está descrita na Tab. 1. Foram confeccionadas amostras em formato de discos de 25,4 mm de diâmetro por 2,5 mm de espessura, quatro amostras para cada condição. Em seguida foram lixadas até 1.200 mesh de granulometria e polidas em pasta de diamante. Antes da deposição do revestimento, as amostras foram limpas e desengorduradas em banho ultrassônico em acetona, álcool etílico e água deionizada.

Tabela 1. Composição do substrato de aço inoxidável analisada por Espectroscopia por energia dispersiva (EDS).
(Fonte: Os autores, 2021).

Elemento químico	Fe	Cr	Ni	C	Mn	Si	S
Wt% (porcentagem em peso dos elementos)	68,7	18,5	8,0	2,3	2,0	0,4	0,1

2.2. Deposição sobre o aço inoxidável do revestimento de Ni-P

O procedimento de deposição do revestimento de níquel e fósforo nas amostras de aço inoxidável, foi realizado com base no trabalho de Soares, *et al.* (2016), na qual a composição do banho está descrita na Tabela 2. Para obter a camada de Ni P em aço inoxidável foram testadas várias condições como; tempo de deposição de 1 e 2 horas e formas de agitação do banho. O equipamento utilizado foi o Banho Maria Tecnal TE-054 mag. A temperatura foi mantida em $90\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o pH na faixa de 4,5 a 5,5.

Tabela 2. Composição do banho autocatalítico de Ni-P (Soares, *et al.* 2016)

Composto químico	Concentração (g/l)
Sulfato de níquel	34
Hipofosfito de sódio	35
Ácido málico	35
Ácido succínico	10
Hidróxido de Amônio	5% vol.
Tioréia	1 ppm

2.3. Deposição sobre aço inoxidável do revestimento de Ni-P-Zn

Para o desenvolvimento de um procedimento de deposição de Ni-P-Zn de forma auto catalítica algumas condições foram variadas para a obtenção do revestimento em aço inoxidável como, agente regulador de pH, tempo de deposição, tratamento das amostras antes do processo de deposição, equipamento e método de agitação do banho de deposição.

Para a condição estabelecida, o pH foi ajustado em 7,5 no início do processo, utilizando hidróxido de amônio como agente regulador de pH e tempo de uma hora de deposição.

A receita foi baseada no trabalho de Fadl-Allah, *et al.* (2016) de acordo com a Tab. 3, na qual utiliza pH alcalino pois conforme estudo Veeraraghavan, *et al.* (2004), a adição de zinco a liga ternária de Ni-P-Zn, inibe o processo de deposição em relação ao níquel fazendo com que os níquel e zinco precipitem na solução. Com o pH mais alcalino complexos de níquel e zinco são formados fazendo com que a concentração de zinco diminua no depósito aumentando assim a taxa de deposição do revestimento.

Tabela 3. Composição do banho autocatalítico de Ni-P-Zn (Fadl-Allah, *et al.* 2016)

Composto químico	Concentração (g/l)
Sulfato de níquel	28

Hipofosfito de sódio	20
Citrato de sódio	35
Ácido láctico	5
Sulfato de zinco	3
Hidróxido de Amônio	5% vol.

2.4. Tratamento Térmico de Interdifusão

Após processo de deposição química as amostras foram encaminhadas para tratamento térmico num forno em atmosfera de gás inerte para que ocorra a difusão entre os elementos do revestimento e o substrato para obter uma camada aderente. O depósito do revestimento de Ni P sem tratamento térmico, apresenta uma estrutura amorfa e, segundo Sudagar, *et al.* (2013), a uma temperatura acima de 260 °C ocorre o início da cristalização ocorrendo a formação de Fosfito de níquel (Ni 3P). Soares, *et al.* (2016) observou a formação de uma camada de óxido (Ni O) que ocorre a uma temperatura de 610 °C sobre a superfície do revestimento proporcionando melhor resistência à corrosão.

Nessa etapa foram variados tempo e temperatura de deposição e avaliada as condições do depósito. Para os resultados a seguir as amostras depositadas foram expostas a 700° C por quatro horas.

2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Para a análise da superfície e tamanho da camada depositada, as amostras foram caracterizadas por meio do MEV utilizando o equipamento Tescan VEGA III no Laboratório de Caracterização e Ensaaios de Materiais (LaCEM) na PUC-PR, antes e após as peças passarem por tratamento térmico. Elas foram cortadas no sentido transversal e embutidas em baquelite para a medição do tamanho da camada. A identificação dos elementos químicos presentes no revestimento antes e após tratamento térmico de interdifusão foi analisada por meio de EDS.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do revestimento de Ni-P

A imagem de EDS na Fig 1., mostra o corte transversal da amostra após tratamento térmico, onde pode-se observar a camada de deposição e observado também a distribuição dos elementos químicos. A composição química do corte transversal pode ser vista na Tab. 4. O Ni e P são resultados do processo de deposição, porém Ni também está contido no substrato a uma porcentagem em peso de 8%. O oxigênio pode ser resultante da oxidação após tratamento térmico e da formação de P₂O₅ devido a maior concentração de fósforo na superfície.

Tabela 4. Composição química de Ni-P do corte transversal da amostra após tratamento térmico de interdifusão.
(Fonte: Os autores, 2021)

Elemento químico	Fe	C	Ni	Cr	O	P	Mn	Si
Wt% (porcentagem em peso dos elementos)	34,6	31,0	16,9	9,7	4,9	1,4	1,1	0,3

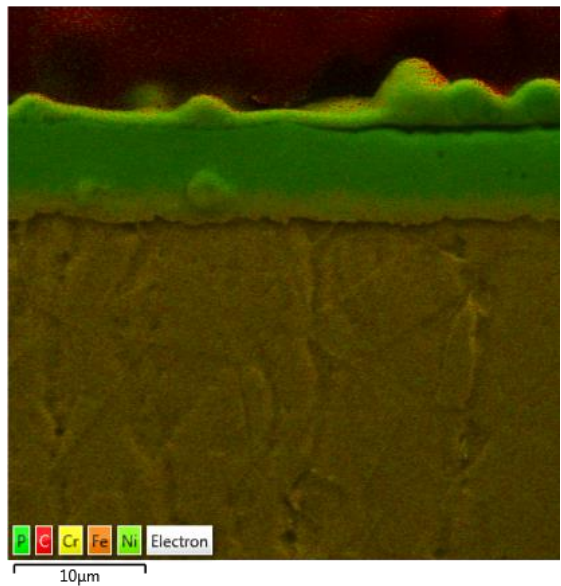


Figura 1: Análise por EDS da sessão transversal do revestimento após tratamento térmico de Ni-P. (Fonte: Os autores, 2021)

A medida da camada de deposição e a camada de interdifusão pode ser observada nas imagens de MEV da Fig. 2(a) com ataque ácido para melhor revelação da camada de deposição e substrato, na qual foi obtida uma média de 7,92 μm . Na Figura 2(b) a média da medida é de 5,79 μm que representa a camada de Ni P até a camada de interdifusão. A presença dessa camada demonstra que houve a difusão dos elementos do revestimento para o substrato e vice-versa. Essa afirmação fica mais clara na Fig. 3, a imagem de EDS apresenta maior concentração dos elementos níquel e fósforo na camada de revestimento e principalmente a difusão dos elementos níquel, ferro e cromo na camada de interdifusão.

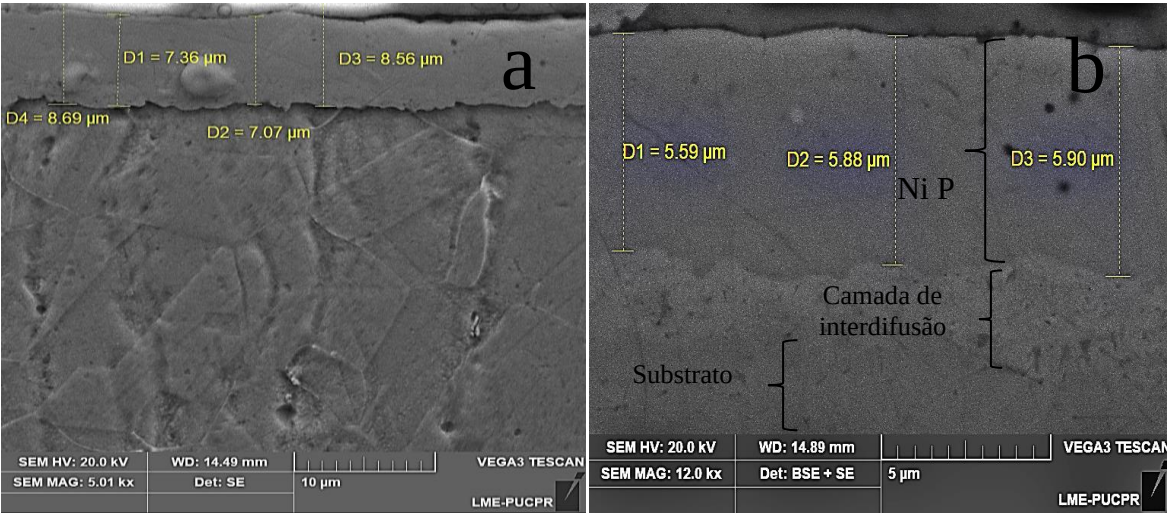


Figura 2: MEV da sessão transversal da amostra após tratamento térmico com medida de tamanho de camada de deposição com ataque ácido Figura. 2(a) e sem ataque ácido Figura. 2(b). (Fonte: Os autores, 2021)

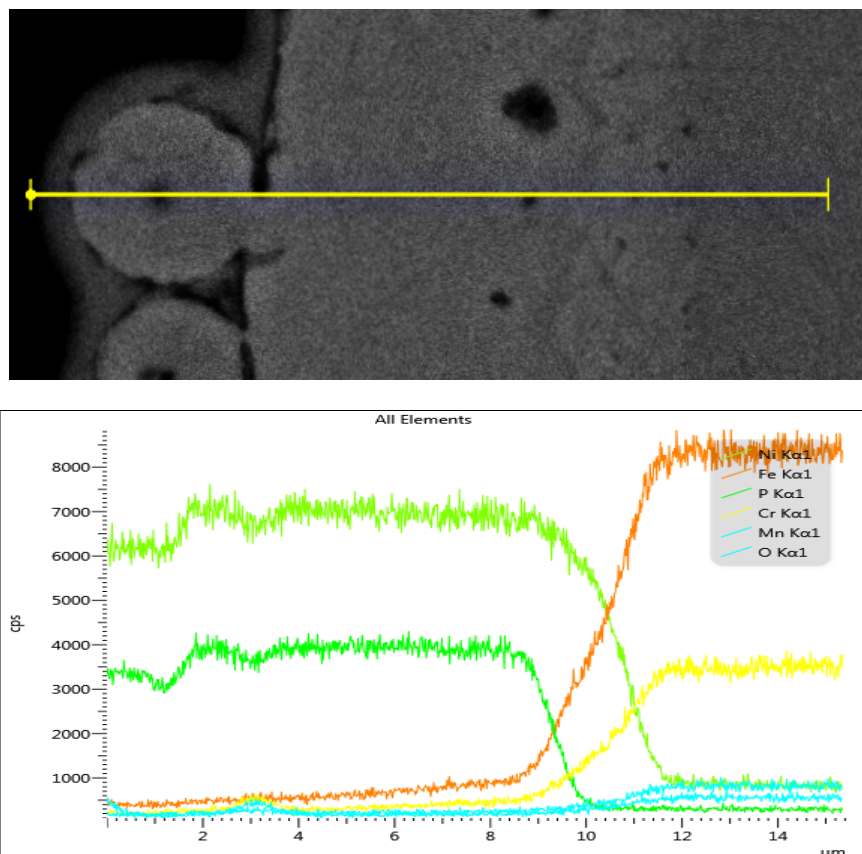


Figura 3: Análise de EDS do revestimento de Ni-P em aço inoxidável AISE/SAE 304 L. (Fonte: Os autores, 2021)

3.2. Caracterização do revestimento de Ni-P-Zn

A imagem de EDS mostra o corte transversal da amostra após tratamento térmico de interdifusão na Figura 4. A camada de deposição obtida é menor que a de Ni-P, mas pode ser observado a distribuição dos elementos químicos.

A composição química do corte transversal pode ser vista na Tabela 5. O Ni além de estar presente no substrato também é encontrado no revestimento, além do P e Zn. O oxigênio, assim como na deposição de Ni-P, pode ser resultante da oxidação após tratamento térmico e da formação de P_2O_5 devido a maior concentração de fósforo na superfície e a oxidação do zinco.

Tabela 5. Composição química de Ni-P do corte transversal da amostra após tratamento térmico de interdifusão. (Fonte: Os autores, 2021)

Elemento químico	Fe	O	Cr	Ni	Zn	C	Mn	P	Mo	W	Si
Wt% (porcentagem em peso dos elementos)	43,1	28,8	10,5	9,8	3,2	2,6	1,1	0,3	0,3	0,2	0,2

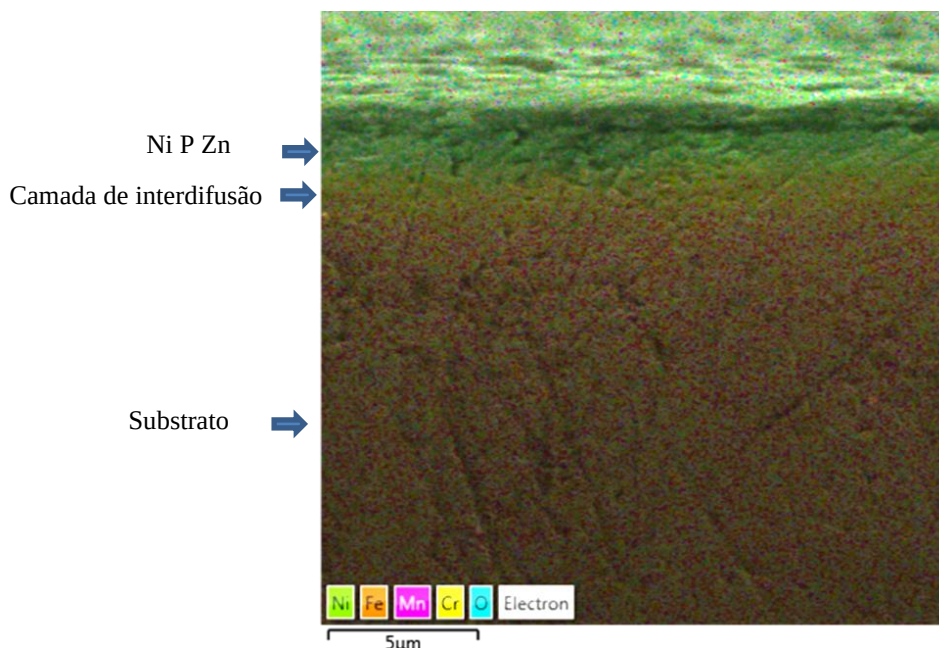


Figura 4: Análise de EDS do revestimento de Ni-P-Zn em aço inoxidável AISI/SAE 304 L. (Fonte: Os autores, 2021)

A deposição de Ni-P-Zn pode ser observada na imagem de MEV da Figura 5. Foi obtida uma camada com média de espessura de 3,22 μm . Assim como na deposição de Ni-P, a presença da camada de interdifusão demonstra que houve a difusão dos elementos do revestimento para o substrato e vice-versa.

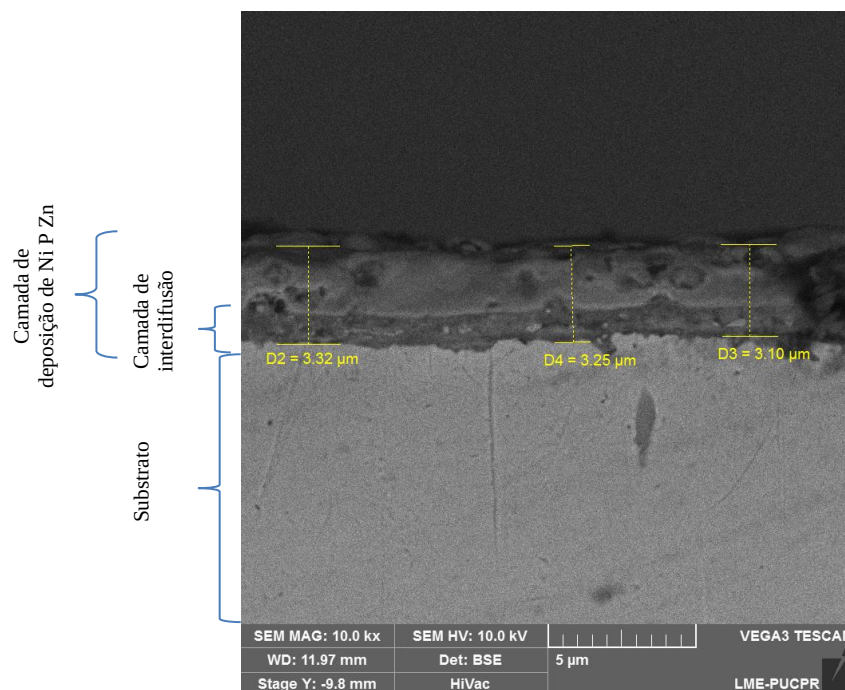


Figura 5: MEV da sessão transversal da amostra após tratamento térmico com medida de tamanho de camada de deposição de Ni-P-Zn. (Fonte: Os autores, 2021)

A imagem de EDS da Figura 6 mostra que houve aumento da quantidade de níquel e diminuição de ferro, o que sugere a difusão do níquel ao substrato. Também houve um aumento na quantidade de oxigênio no revestimento que pode resultar da formação de P_2O_5 e de óxido de zinco.

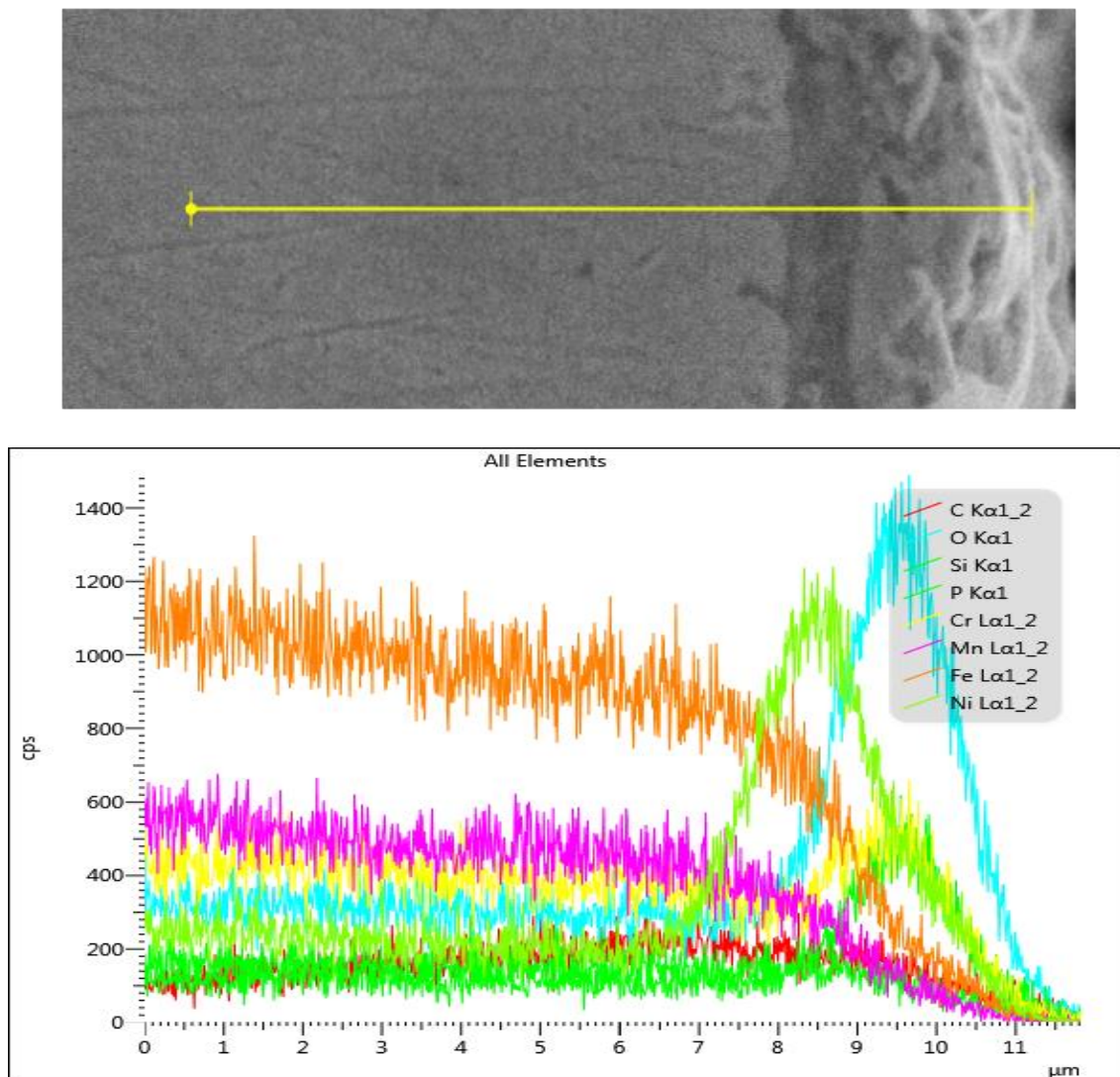


Figura 6: Análise de EDS da sessão transversal da deposição de Ni-P-Zn em aço inoxidável AISE/SAE 304 L. (Fonte: Os autores, 2021)

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliado a possibilidade de desenvolver um revestimento contendo Ni-P-Zn pelo método auto catalítico, ou seja, sem a necessidade de fonte de energia externa, em aço inoxidável. Os resultados preliminares demonstraram ser possível o desenvolvimento de um método de deposição autocatalítica tanto para depósitos de Ni-P em meio ácido como para Ni-P-Zn em meio alcalino, de acordo com os resultados obtidos nas análises de EDS.

A espessura do revestimento de Ni-P-Zn obtido foi menor se comparado com o revestimento de Ni P, confirmando que a presença de Zn inibe a taxa de deposição. A camada de interdifusão também foi menor para os revestimentos de Ni-P-Zn, possivelmente em função da característica porosa do revestimento e preferência na formação de óxidos nestes poros durante o tratamento térmico.

5. AGRADECIMENTOS

Este estudo foi financiado pela CAPES (Código Financeiro 001) e agência FINEP sob o contrato 01.10.0634.

6. REFERÊNCIAS

- FADL-ALLAH, S. A.; MONTASER, A. A.; GAD EL-RAB, S. M. F. "Biocorrosion control of electroless Ni-Zn-P coating based on carbon steel by the Pseudomonas aeruginosa Biofilm". *International Journal of Electrochemical Science*, v. 11, n. 7, p. 5490–5506, 2016.
- FAILLE, C.; CUNAUULT, C.; DUBOIS, T.; BÉNÉZECH, T. "Hygienic design of food processing lines to mitigate the

- risk of bacterial food contamination with respect to environmental concerns". *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 46, n. October 2017, p. 65–73, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.10.002>>.
- SOARES, M.; TORRES, R.; SOARES, P. "Avaliação do comportamento mecânico, tribológico e tribocorrosivo do aço AISI/SAE 4340 com revestimento a base de Ni-P e AlCrN". p. 232, 2016.
- SOPCHENSKI, L.; POPAT, K.; SOARES, P. "Bactericidal activity and cytotoxicity of a zinc doped PEO titanium coating". *Thin Solid Films*, v. 660, n. March, p. 477–483, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.05.055>>.
- SUDAGAR, J.; LIAN, J.; SHA, W. "Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings - A critical review". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 571, p. 183–204, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.107>>.
- VEERARAGHAVAN, B.; KIM, H.; POPOV, B. "Optimization of electroless Ni-Zn-P deposition process: Experimental study and mathematical modeling". *Electrochimica Acta*, v. 49, n. 19, p. 3143–3154, 2004.

5. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.