



INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DO POTENCIAL DE TRATAMENTO A PLASMA NA SÍNTESE DE FILMES FINOS DE TI-CR-SI-N SOBRE AÇO AISI 4340: AUMENTO DE DUREZA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Neves, I. B. A. (igor.bruno.113@ufrn.edu.br)^{1*}; Libório, A. M. F. (ana.liborio.116@ufrn.edu.br)¹; Costa, B. T. (bruna.teixeira.076@ufrn.edu.br)¹; Oliveira, E. S. (edivan.oliveira.016@ufrn.edu.br)¹; Feitor, M. C. (michelle.feitor@ufrn.br)¹; Costa, T. H. C. (thercio.costa@ufrn.br)¹.

1 – Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma – LabPlasma, Departamento de Engenharia Mecânica, PPGEM/UFRN, Av. Sem. Salgado Filho, 3000 – Candelária, Natal, RN, Brasil.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar filmes finos de Ti-Cr-Si-N usando o método de cilindros catódicos, visando melhorar as propriedades superficiais de substratos de aço AISI 4340, como resistência ao desgaste e à corrosão. Os filmes foram depositados a diferentes temperaturas (300, 350 e 400 °C) sob potenciais catódico e flutuante. A caracterização dos filmes por difração de raios X (DRX) revelou aumento da cristalinidade e síntese de nitretos, que resultaram em um aumento significativo na dureza, em até 70%. Ensaio de desgaste mostraram que as amostras tratadas apresentaram maior resistência ao desgaste e maior rugosidade em comparação com o substrato não tratado, destacando a amostra tratada a 400°C, que exibiu a maior dureza (2349HV) e menor profundidade da trilha de desgaste (2,5µm).

Palavras-chave: Tratamento a plasma, Filmes finos, Cilindros catódicos, Nitretos quaternários.

INTRODUÇÃO

A técnica de deposição assistida por plasma é utilizada como uma alternativa para a criação de revestimentos. Algumas metodologias inovam na forma como o material fonte (cátodo) é utilizado para a formação do filme, com o objetivo de otimizar e reduzir os custos do processo [1-4].

A técnica de gaiola catódica (CCPD) utiliza um cilindro perfurado feito do material que formará o filme como cátodo. Durante a operação com plasma, o gás ionizado remove o material da gaiola e o deposita na superfície da amostra [1-3]. A técnica de deposição por CCPD modificado (CCPDy) emprega cilindros obtidos por compactação de pós para formar o revestimento, que são inseridos nos furos da gaiola, agora feita de aço inox [4].

A produção de revestimentos com carbetos e nitretos de Ti-Cr-Si pode ser vantajosa em aplicações que requerem resistência ao desgaste [5-8] e resistência à corrosão [8, 9]. Os filmes de TiCrSiN apresentaram a melhor combinação de dureza, tenacidade e coeficiente de atrito entre os revestimentos analisados [10].

Em relação às técnicas discutidas para a deposição do filme Ti-Cr-Si-N, um método híbrido foi utilizado, combinando magnetron sputtering e pistola de arco de cátodo para Ti-Cr, além de uma pistola de pulverização de corrente direta para o silício, resultando na deposição de um filme de TiCrSiN [11]. Outra abordagem empregou magnetron sputtering desbalanceado de campo fechado com média frequência, utilizando três alvos de Ti-Cr-Si [12]. Um sistema que combinava magnetron de rádio frequência com um sistema de alto impulso foi usado, utilizando dois alvos (TiCr e Si) [13]. Também foi utilizada a máquina Blazer's Oerlikon para deposição física de vapor em multicamadas de AlCrN/TiCrSiN [14]. Além disso, uma combinação de alvos de Cr e Ti no magnetron de corrente direta e silício em rádio frequência foi aplicada [15].

No entanto, os revestimentos quaternários alternativos compostos por TiCrSiN ainda não foram sintetizados pelo método de cilindros catódicos (CCPDy), que utiliza baixas temperaturas, baixas pressões de vácuo e um alvo catódico combinado para deposição simplificada [4, 16].

Esse trabalho buscou produzir os filmes de Ti-Cr-Si-N por meio da técnica de gaiola catódica modificada (CCPDy) e foi caracterizado por ensaios químicos e tribomecânicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os substratos utilizados no trabalho são de aço AISI 4340, com a seguinte composição química (% em peso): 0,37-0,43% de C; 0,70-0,90% de Cr; 0,60-0,80% de Mn; 0,20-0,30% de Mo; 1,65-2,00% de Ni; 0,15-0,30% de Si; no máximo 0,035% de P; no máximo 0,040% de S; e o restante de Fe.

As amostras cilíndricas, com 25,4 mm de diâmetro e 5 mm de espessura, foram submetidas ao processo de metalografia conforme a norma ASTM E3-11(2017) e limpas com álcool em banho ultrassônico. Os cilindros utilizados como alvos catódicos foram fabricados a partir da mistura de pós de 74% Ti, 16% Cr e 10% Si, adquiridos comercialmente com 99,9% de pureza, moídos em moinho de alta energia a 400 rpm por 17 horas, e prensados em matriz a 3,5 toneladas durante 2 minutos.[4, 16]

Os tratamentos de deposição foram realizados em um reator de nitretação, conforme descrito em estudos anteriores [1-3], utilizando o método de gaiola catódica modificada, CCPDy, descrito em estudos anteriores [4, 16]. Seguindo os parâmetros de investigação definidos na Tab. (1), adotados a partir do estudo de [4].

Tabela 1. Parâmetros utilizados para deposição nas amostras.

Amostras	Potencial	Temperatura (°C)	Fluxo de gás	
C300	Catódico	300	Pré tratamento	Tratamento
C350		350	50%H ₂ +50%Ar	80%H ₂ +20N ₂
C400		400		
F300	Flutuante	300		
F350		350		
F400		400		

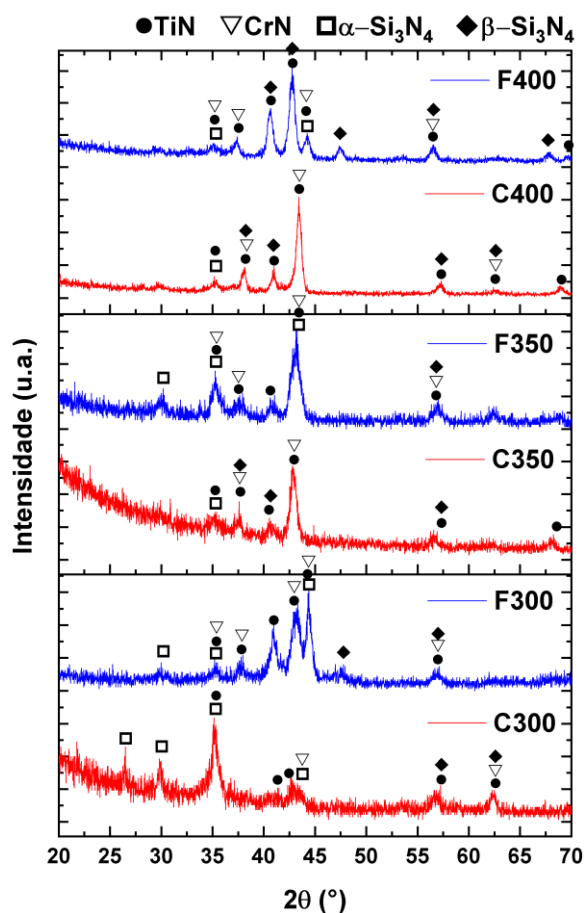
Após a aplicação dos filmes sobre as amostras tratadas, foi realizada a caracterização por difração de raios X, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,55418 \text{ \AA}$). O equipamento utilizado foi um tubo de cobre operando a uma tensão de 40,0 kV e uma corrente de 30,0 mA, com amplitude 2 θ variando de 20° a 80°, seguindo o protocolo GIXRD. Essa técnica permitiu uma análise detalhada da estrutura cristalina dos filmes depositados.

O ensaio de dureza foi realizado com uma média de três medições, utilizando uma carga de indentação de 25 kgf. Esse ensaio permitiu a avaliação da resistência mecânica das amostras tratadas e dos filmes depositados sobre elas.

Para avaliar o desempenho tribológico dos revestimentos, foi realizado um ensaio de desgaste do tipo pino-sobre-disco, utilizando um pino de AISI M2 com 3 mm de diâmetro, operado a seco com uma carga de 20 N a 60 rpm por um período de 20 minutos, gerando uma trilha de desgaste com raio de 10 mm, com uma amostra por tratamento. Essa análise permitiu avaliar a capacidade dos revestimentos em resistir ao desgaste em condições de atrito simuladas. Tanto a rugosidade quanto o perfil da trilha de desgaste foram avaliados utilizando um rugosímetro, com comprimento de amostragem de 4 mm. Essa análise forneceu o perfil da trilha e as características topográficas das superfícies das amostras após o ensaio de desgaste, permitindo uma avaliação detalhada dos efeitos do atrito e do desgaste sobre os revestimentos aplicados.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figura 1. Difratoograma comparativa para potenciais e temperaturas de tratamento.

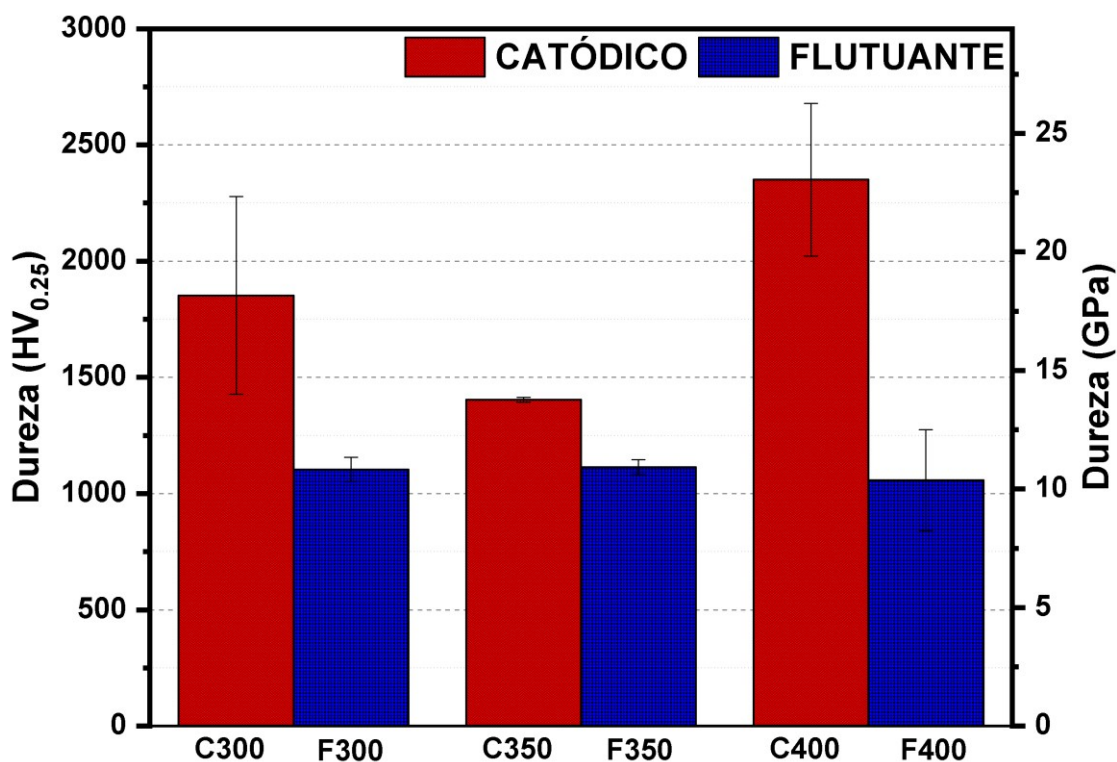


A Figura 1 apresenta os resultados da análise de difração de raios X realizada nas amostras catódicas e flutuantes. A interpretação dos difratogramas revela padrões distintos que indicam uma tendência na formação de certas fases, dependendo do tipo de tratamento e do potencial aplicado durante o processo. Essa diferenciação evidencia a sensibilidade do potencial de tratamento utilizado e permite conclusões sobre a influência dos diferentes tratamentos na estrutura cristalina das amostras.

Além disso, observa-se que o aumento da temperatura teve uma influência significativa na cristalinidade dos filmes, evidenciando a formação das fases dos nitretos depositados nas amostras analisadas. Esse aumento na cristalinidade pode ser atribuído às mudanças estruturais e aos rearranjos atômicos que ocorrem com o aumento da temperatura, resultando em uma organização mais ordenada dos átomos dentro da estrutura cristalina. A formação de nitretos na superfície das amostras também contribui para o aumento da dureza.

Por fim, a análise por difração de raios X (DRX) identificou a presença de nitretos na superfície do substrato. Essa evidência confirma o objetivo do processo de síntese utilizado e fornece informações detalhadas sobre a composição e a estrutura cristalina do material.

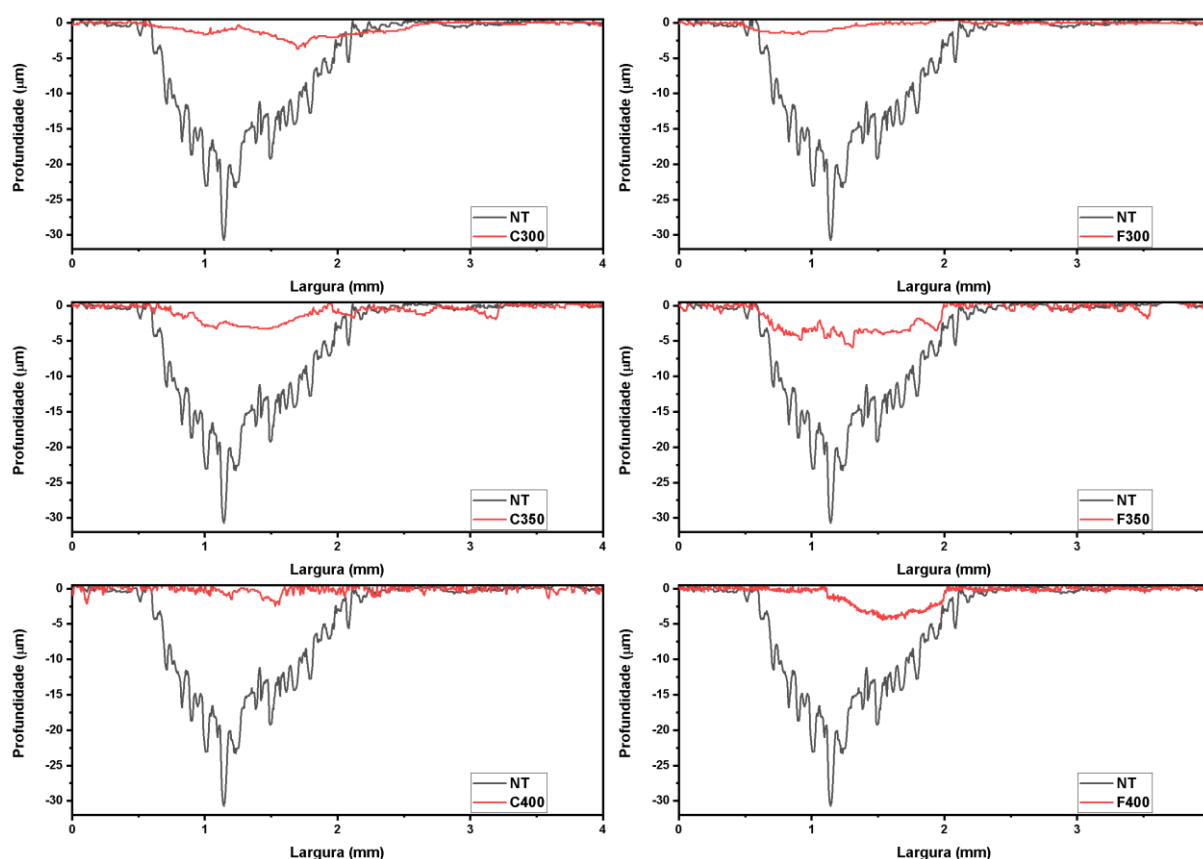
Figura 2. Resultado do ensaio de dureza dos revestimentos catódicos e flutuantes.



Todas as amostras revestidas apresentaram um aumento de pelo menos 70% na dureza superficial em comparação com o substrato base, Fig. (2), demonstrando um incremento consistente nessa propriedade mecânica, mesmo sob as condições mais adversas. As amostras com potencial flutuante exibiram pouca variação de dureza entre as diferentes temperaturas, mas apresentaram os menores valores gerais. Por outro lado, as amostras tratadas sob potencial catódico registraram os maiores valores de dureza observados.

O aumento da dureza é diretamente atribuído à formação de nitretos na superfície das amostras durante o processo de revestimento. Esses nitretos, conhecidos por sua elevada dureza, resultam em um endurecimento significativo da superfície, proporcionando uma resistência substancialmente maior à deformação e ao desgaste. Essa melhoria notável nas propriedades mecânicas das amostras sublinha a eficácia do método de revestimento empregado e destaca o potencial desses materiais para aplicações em ambientes onde resistência e durabilidade são requisitos essenciais.

Figura 3. Comparação do perfil da trilha de desgaste das amostras tratadas e AISI 4340 (NT).



A Figura 3 ilustra em detalhe os resultados da análise de perfil feita na superfície das amostras, na área correspondente à trilha de desgaste gerada pelo ensaio tribológico de pino-disco. Todas as amostras que passaram por tratamento apresentaram níveis de rugosidade mais altos em comparação ao substrato não tratado, devido à porosidade e à morfologia do próprio filme. Além disso, é importante destacar que, apesar da maior rugosidade, as amostras tratadas demonstraram um aumento na resistência ao desgaste provocado pelo pino, como evidenciado pela menor profundidade máxima observada no sulco.

Os filmes sintetizados em ambos os potenciais mostraram comportamentos semelhantes no ensaio de pino-disco. No entanto, as amostras depositadas em potencial catódico se destacam por apresentarem um vale com profundidade máxima de aproximadamente 2,5 μm , resultado de sua alta dureza. As amostras C400 e F300 apresentaram menor profundidade de desgaste, embora tenham mostrado uma maior largura da trilha.

CONCLUSÃO

Neste estudo, foram examinadas as propriedades de camadas de revestimento de nitretos de titânio, cromo e silício aplicadas sobre o aço AISI 4340, utilizando diferentes condições de tratamento. A difração de raios-X (DRX) mostrou que as amostras tratadas a 400°C apresentaram um nível de cristalinidade mais elevado em comparação com aquelas submetidas a outras temperaturas. Esse aumento de cristalinidade indica uma maior organização estrutural nas amostras tratadas a 400°C, o que pode ter impacto direto em suas propriedades mecânicas e tribológicas.

Além disso, a avaliação da dureza das amostras utilizando o método de dureza Vickers revelou diferenças significativas entre as amostras submetidas a diferentes potenciais. Em particular, as amostras tratadas sob potencial catódico apresentaram maior dureza em comparação com aquelas tratadas sob potencial flutuante. Entre todas as condições de tratamento, a amostra C400, tratada a 400°C e sob potencial catódico, destacou-se como a mais dura, evidenciando não apenas sua elevada dureza, mas também sua resistência ao desgaste, com uma profundidade máxima de vale de 2,5 μm .

Esses resultados confirmam a relevância das condições de tratamento para alcançar as propriedades desejadas nos revestimentos de nitretos, destacando a influência considerável da temperatura e do potencial de tratamento na estrutura e nas características mecânicas das amostras.

AGRADECIMENTO

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001;

Agradecimentos ao laboratório de processamento de materiais a plasma (LabPlasma);

Ao laboratório de materiais cerâmicos e metais especiais (LMCME);

Ao laboratório de Metrologia e Microscopia (LIME);

Ao laboratório do grupo de estudos de tribologia (GET).

REFERÊNCIAS

- [1] ABREU, L. H. P. et al. Synthesis of TiN and TiO₂ thin films by cathodic cage plasma deposition: a brief review. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, v. 42, n. 9, p. 1–13, 1 set. 2020. <https://doi.org/10.1007/s40430-020-02584-z>
- [2] BARBOSA, M. G. C. et al. Surface modification of tool steel by cathodic cage TiN deposition. *Surface Engineering*, v. 37, n. 3, p. 334–342, 2021. [doi:10.1080/02670844.2019.1663011](https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1663011)
- [3] COSTA, E. DA S. et al. Nitretação e deposição por plasma em ferramentas de aços AISI M2 e D2 utilizadas na conformação e estampagem de pregos: um estudo de viabilidade. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 26, n. 1, p. e12922, 12 mar. 2021. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620210001.1222>
- [4] NETO, J. F. M. et al. Synthesis of Ti–Nb–C–N based composite coating on AISI-4340 steel by modified cathodic cage plasma deposition. *Journal of Materials Science*, v. 58, n. 16, p. 7182– 7194, 1 abr. 2023. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08494-4>
- [5] DIYATMIKA, W.; CHENG, C. Y.; LEE, J. W. Fabrication of Cr-Si-N coatings using a hybrid high-power impulse and radio-frequency magnetron co-sputtering: The role of

- Si incorporation and duty cycle. *Surface and Coatings Technology*, v. 403, 15 dez. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126378>
- [6] HATEM, A. et al. Tribocorrosion behavior of low friction TiSiCN nanocomposite coatings deposited on titanium alloy for biomedical applications. *Surface and Coatings Technology*, v. 347, p. 1–12, 15 ago. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.049>
- [7] XU, X. et al. Microstructure, electrochemical and tribocorrosion behaviors of CrCN nanocomposite coating with various carbon content. *Surface and Coatings Technology*, v. 411, 15 abr. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126997>
- [8] ZHANG, Peng et al. Microstructure and tribological performance of CrTiSiCN coatings on 316L and TC4 in seawater. *Tribology International*, v. 156, p. 106832, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106832>
- [9] MIRZAYEV, M. N. et al. TiSiCN as Coatings Resistant to Corrosion and Neutron Activation. *Materials*, v. 16, n. 5, 1 mar. 2023. <https://doi.org/10.3390/ma16051835>
- [10] YUAN, Yaohui et al. Relationship of microstructure, mechanical properties and hardened steel cutting performance of TiSiN-based nanocomposite coated tool. *Journal of Manufacturing Processes*, v. 28, p. 399-409, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmapro.2017.07.007>
- [11] LEE, Dong Keun et al. Synthesis and mechanical evaluation of quaternary Ti–Cr–Si–N coatings deposited by a hybrid method of arc ion plating and sputtering techniques. *Surface and Coatings Technology*, v. 200, n. 5-6, p. 1489-1494, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.023>
- [12] ZOU, C. W. et al. Synthesis and mechanical properties of quaternary Ti–Cr–Si–N nanocomposite coatings deposited by closed field unbalanced middle frequency magnetron sputtering. *Journal of alloys and compounds*, v. 529, p. 52-57, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.03.074>
- [13] LOU, Bih-Show et al. Hybrid high power impulse and radio frequency magnetron sputtering system for TiCrSiN thin film depositions: Plasma characteristics and film properties. *Surface and Coatings Technology*, v. 350, p. 762-772, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.072>
- [14] ALMERAYA-CALDERÓN, F. et al. Corrosion behavior of multilayer coatings deposited by PVD on Inconel 718 in Chloride and Sulphuric Acid solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 14, n. 10, p. 9596-9609, 2019. <https://doi.org/10.20964/2019.10.45>

- [15] WU, Zhiwei; WANG, Ning; LI, Shulong. Microstructure, Mechanical, and Tribological Properties of Cr-Ti-Si-N Coatings. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 31, n. 12, p. 10108-10117, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11665-022-07056-0>
- [16] LIMA, L. L. F. et al. Plasma Deposition of Solid Lubricant Coating Using AISI1020 Steel Cathode Cylinders Technique. *Materials Research*, v. 26, p. e20220623, 25 ago. 2023. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0623>

**INFLUENCE OF TEMPERATURE AND PLASMA TREATMENT POTENTIAL ON
THE SYNTHESIS OF TI-CR-SI-N THIN FILMS ON AISI 4340 STEEL:
ENHANCEMENT OF HARDNESS AND CORROSION RESISTANCE**

ABSTRACT

This study aimed to synthesize and characterize Ti-Cr-Si-N thin films using the cathodic arc method to improve the surface properties of AISI 4340 steel substrates, such as wear and corrosion resistance. The films were deposited at different temperatures (300, 350, and 400 °C) under cathodic and floating potentials. X-ray diffraction (XRD) characterization revealed increased crystallinity and the synthesis of nitrides, which resulted in a significant hardness increase of up to 70%. Wear tests showed that the treated samples exhibited higher wear resistance and greater roughness compared to the untreated substrate, with the sample treated at 400 °C showing the highest hardness (2349 HV) and the lowest wear track depth (2.5 µm).

KEYWORDS: Plasma treatment, Thin films, Cathodic cylinder, Quaternary nitrides.