MICROESTRUTURA, COMPORTAMENTO MECÂNICO E TRIBOLÓGICO DE FILMES MULTICAMADAS DE TiSiN/TiSiC DEPOSITADOS POR PLASMA EM CILINDROS CATÓDICOS

Linhares, A. A. S.[1]*; Costa, T. H.[1]; Silva, K. K. O. S.[1]; Neves, I. B. A.[1]; Araújo, A. I.[1]; Oliveira, E. S. [1]; Lima, L. L. F.[1]; Feitor, M. C.[1]

[1]Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPgEM) - Centro de Tecnologia. Av. Senador Salgado Filho, 3000 - Lagoa Nova, CEP: 59.078-900, Natal, RN, Brazil. (thercio.costa@ufrn.br, kesiasouto@hotmail.com, igorbrunoa@gmail.com, anthunesikaro@gmail.com, edivan.oliveira.016@ufrn.edu.br, luciano.fernandes.089@ufrn.edu.br, michelle.feitor@ufrn.br)

*Autor correspondente: Álvaro Albueno da Silva Linhares (alvaro.linhares.104@ufrn.edu.br)

RESUMO

A modificação de superfície com plasma e a técnica de cilindros catódicos é uma abordagem inovadora na formação de filmes finos, melhorando a dureza, resistência ao desgaste e corrosão dos materiais. Este estudo visa depositar filmes multicamadas TiSiN/TiSiC sobre aço AISI 4340 e analisar seu comportamento mecânico e tribológico. Foram utilizados cilindros de titânio e silício, e o tratamento a plasma ocorreu a temperaturas de 350ºC e 400°C, sob atmosfera de hidrogênio, nitrogênio, argônio e acetileno. As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG). Os resultados mostraram modificações significativas, com a espessura do revestimento atingindo 7,162 micrômetros. A dureza aumentou de 368,6HV para 1106,8HV, e o coeficiente de atrito reduziu de 0,39654 para 0,19143. Assim, a técnica demonstrou eficácia na melhoria das propriedades mecânicas e tribológicas, contribuindo para a engenharia de superfícies.

Palavras-Chave: Filme fino, Multicamada, Plasma, Cilindros catódicos.

INTRODUÇÃO

Filmes finos são camadas aplicadas a superfícies para melhorar propriedades. Dentre eles, os filmes de nitretos e carboneto com metais de transição, como titânio (Ti), cromo (Cr), molibdênio (Mo) e o semimetal silício (Si), são amplamente estudados

como revestimentos protetores contra desgaste mecânico, tribológico e corrosão (1–3). Esses revestimentos destacam-se pela alta dureza, alta resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito, sendo utilizados em diversas áreas da engenharia, como nas indústrias de peças automotivas, de máquinas e ferramentas (4–6).

A deposição de filmes finos é um processo que combina os compostos da camada depositada com o método de deposição escolhido. Esses compostos podem ser aplicados em monocamadas ou multicamadas, sendo as multicamadas vantajosas por unirem as boas propriedades das camadas únicas (7–9).

Hassani et al. (2023) (10), usou multicamadas de TiSiC:H/a-SiC:C aplicando a tecnica de deposição química de vapor (CVD) em Liga de titânio Ti6Al4V e o aço inoxidável 410 e os resultados foram propriedade mecânica de dureza elevada da ordem de 24-30 GPa e um coeficiente de atrito de 0,25-0,15, este baixo quando comparado ao substrato sem revestimento. Já Wang *et al.* (2020) (11) usando magnetron Sputtering de impulso de alta potência com multicamadas de Ti/TiSiC/TiSiCN sobre o substrato de AISI 316L e Si (100) obteve dureza de 43 GPa e coeficiente de atrito de 0,25.

Assim, no processo de deposição, parâmetros como tempo, temperatura e pressão são considerados (12,13). A sinterização de filmes à base de nitreto e carbeto pode ser realizada por diversas técnicas, incluindo deposição física de vapor (PVD), deposição química a vapor (CVD) e eletrodisposição (14–16).

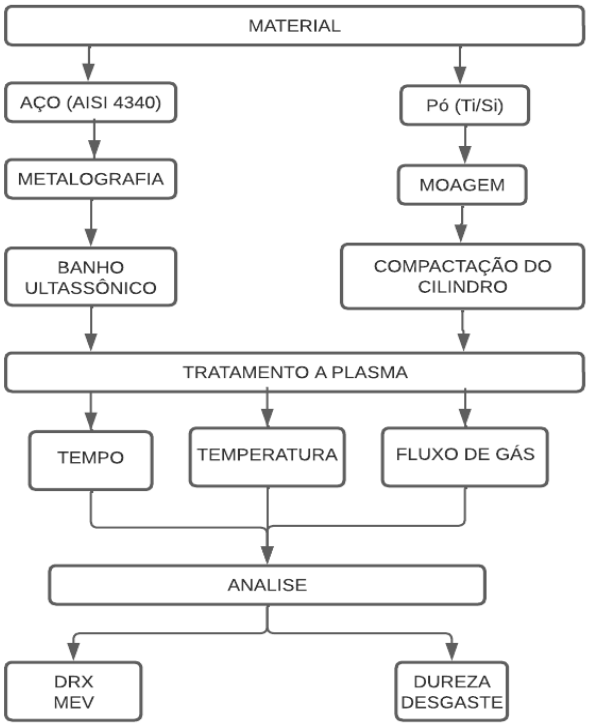
Outra técnica de deposição que tem sido empregada é a deposição em gaiola catódica, onde a gaiola utilizada é fabricada a partir do material a ser depositado, Asghar et al. (2023)(17) aplicou multicamadas de TiO/TiN em uma liga metálica de Ni-Cr, resultando em uma estrutura policristalina à base de titânio com alta resistência à corrosão. Além dessas técnicas, uma nova abordagem de deposição de filme fino foi feita por Neto et al. (2023) (18), estes usaram revestimento composto Ti-Nb-C-N pela técnica de cilindros catódicos e obtiveram como resultado valor de dureza 1430HV, este alto quando comparado ao aço sem revestimento. Em outro estudo Neto et al. (2024)(19) desenvolveram um revestimento composto com propriedades híbridas de dureza Ti-Nb-C-N, combinadas com a capacidade de auto lubrificação do dissulfeto de molibdênio (MoS2) e os resultados foram além de nanodureza da ordem de 12,3 GPa e um bom desempenho tribológico do revestimento, indicando a eficácia do processo e a viabilidade dessa técnica, com potencial para a engenharia de superfície.

Portanto, o objetivo deste estudo é preparar filmes multicamadas de TiSiN/TiSiC utilizando a técnica de deposição por plasma em cilindros catódicos sobre o substrato de aço AISI 4340. Essa abordagem ainda não foi amplamente explorada para a produção dessas multicamadas, tornando-se o foco principal da pesquisa. Além disso, a análise das propriedades e desempenho dos filmes resultantes será essencial para avaliar sua viabilidade em aplicações específicas na indústria e ciência, com ênfase no comportamento mecânico e tribológico dos filmes depositados.

MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi realizado na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), especificamente no Laboratório de Plasma (LabPlasma). Na Figura 1, é demonstrado o fluxograma do processo metodológico empregado no trabalho.

Figura 1. Fluxograma da metodologia utilizada.



O substrato base utilizado foi o aço AISI 4340, que possui em sua composição química: 0.38-0.43%p C, 0.60-0.80%p Mn, 0.035%p P, 0.040%p S, 0.15-0.35%p Si, 1.65-2.00%p Ni, 0.70-0.90%p Cr, 0.20-0.30%p, todos adicionados ao ferro. Assim a partir do tarugo do aço foram preparadas amostras cilíndricas de 20mm de diâmetro

e 5mm de espessura que passaram por etapas de metalografia ASTM E3-11 (2017) e limpeza em banho ultrassônico com álcool 99,5% por 10 minutos.

Para produzir os cilindros catódicos, foram adquiridos os pós comercialmente de Ti e Si com 99,9% de pureza. Ambos os pós passaram pelo processo de moagem, com proporção de 20g de massa para 5 bolas, durante 12h para o Ti e 2h para o Si. Em seguida, esses foram colocados na matriz de compactação e submetido ao carregamento de 1,8 toneladas em prensa hidráulica por 3 minutos. O resultado foi a obtenção de dois cilindros de Ti e dois de Si, com diâmetro externo de 12 mm, diâmetro interno de 6 mm. A Figura 2 apresenta o pó, a matriz e os cilindros resultantes.

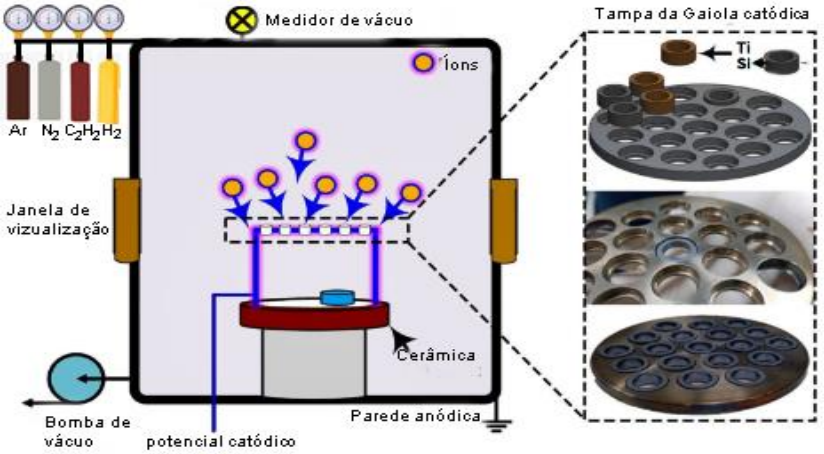
Figura 2. Esquema: pó, matriz e cilindro resultantes.

Para o tratamento a plasma um dos principais parâmetros para produzir a multicamada de filmes finos, considera-se a temperatura, tempo (10,20). Assim a deposição de TiSiN/TiSiC ocorreu em potencial flutuante com duração total de 120 minutos e 240 minutos. No início do tratamento, foi realizada uma limpeza da amostra por 30 minutos em atmosfera de Ar (50%) e H2 (50%) na temperatura de 300ºC, momento em que também ocorreu o processo de sinterização dos cilindros catódico. A Tabela 1, apresenta a identificação das amostras e os parâmetros que serão utilizados. Na Figura 3 possível ver o sistema e as partes constituintes bem como os cilindros.

Tabela 1. Amostras e parâmetros experimentais de tratamento.

Amostra	Potencial	Temperatura (°C)	Tempo (min.) / Camada	Camada	Fluxo de gás (%)
350A120Min	Flutuante	350	30	1ª	H_2 (80%) N_2 (20%)
				2ª	Ar (50%) C_2H_2 (50%)
				3ª	H_2 (80%) N_2 (20%)
				4ª	Ar (50%) C_2H_2 (50%)
400A240Min		400	60	1ª	H_2 (80%) N_2 (20%)
				2ª	Ar (50%) C_2H_2 (50%)
				3ª	H_2 (80%) N_2 (20%)
				4ª	Ar (50%) C_2H_2 (50%)

Figura 3. Esquema representativo da gaiola catódica, configuração de deposição de plasma com cilindros Ti e Si inseridos na tampa da gaiola catódica.



Fonte: Adaptado de Neto *et al.* (2023)(18).

Posteriormente a execução da deposição dos filmes em multicamadas, as amostras foram submetidas a uma série de técnicas de caracterização. A constituição das fases será determinada por meio da Difração de Raios X (DRX) de incidência rasante. As espessuras das multicamadas dos filmes finos foram examinadas no Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão por emissão de campo (MEV-FEG). Adicionalmente, as amostras foram submetidas a análises de microdureza e

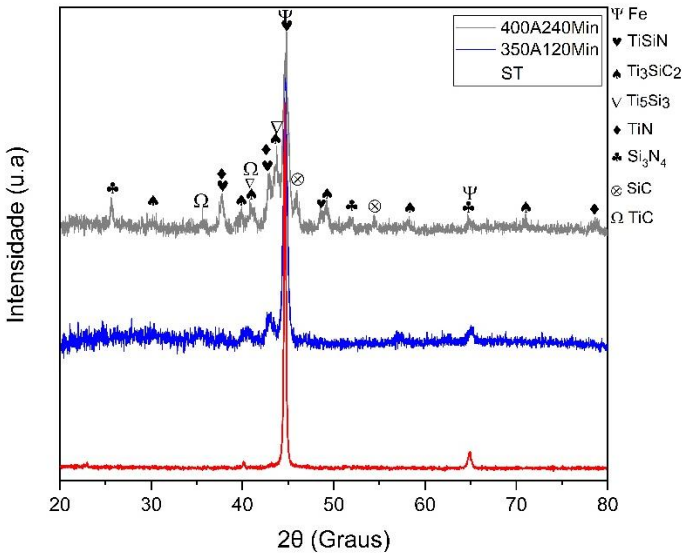
coeficiente de atrito, com detalhes experimentais apresentados em estudos anteriores (18,21,22).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raio-X (DRX)

As análises das amostras com filmes multicamadas de TiSiN/TiSiC, depositados por 120 e 240 minutos a 350°C e 400°C, mostram na Figura 4 um aumento da intensidade e quantidade dos picos com o aumento da temperatura e do tempo. Esses resultados indicam uma resposta dos corpos de prova ao tratamento, destacando a influência da temperatura e do tempo na estrutura dos filmes. A técnica de cilindros catódicos é eficaz na formação de multicamadas na superfície do aço, em contraste com a amostra sem tratamento (ST), que apresenta redução nas fases relacionadas ao ferro durante a deposição a plasma por cilindros catódicos e nesse momento o aparecimento de novas fases relacionadas ao TiSiN e TiSiC.

Figura 4. Padrão de DRX de amostras de aço AISI 4340 com revestimento multicamada de TiSiN/TiSiC.



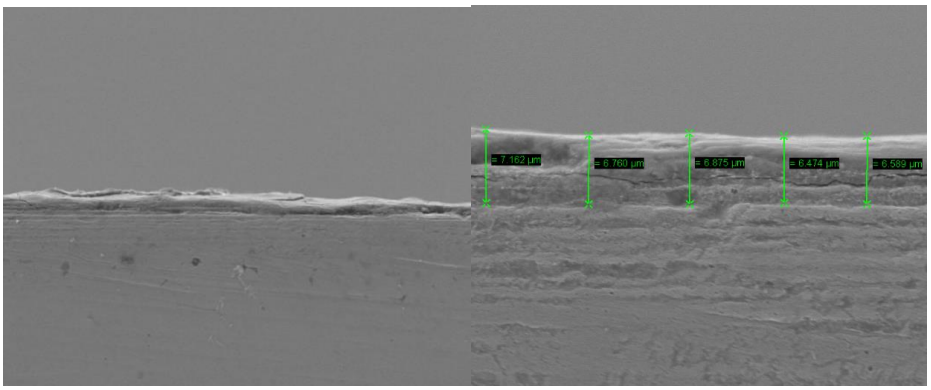
A análise de Difração de Raios X (DRX) foi fundamental para a identificação das fases presentes nos filmes multicamadas estudadas. A detecção dos nitretos TiSiN, TiN e Si_3N_4 não apenas confirma a eficácia do processo de deposição, mas também alinha os resultados com a literatura existente, como demonstrado pela literatura (10,16,23). Além disso, a presença dos carbonetos TiSiC, TiC e SiC,

identificada neste estudo, reforça a relevância dos achados de Braic *et al.* (2015) (24), Singh *et al.* (2021)(25) e Gao *et al.* (2017) (26). Os silicetos de titânio, os quais também aparecem no difrato grama e corrobora com o estudo de Amiri et al. (2021) (27) podem contribuir para a estabilidade térmica e a resistência à oxidação dos filmes, fatores cruciais para aplicações em altas temperaturas. Enquanto isso, os nitretos e carbonetos são reconhecidos por sua dureza e resistência ao desgaste, características essenciais para revestimentos que visam aumentar a durabilidade de superfícies metálicas, propriedades essas mostradas em tópicos posteriores.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

Complementando a análise da DRX, a análise transversal realizada por MEV revelou informações significativas sobre a microestrutura dos revestimentos TiSiN/TiSiC aplicados sobre o aço AISI 4340 nas amostras 350A120Min e 400A240Min. Na Figura 5, é possível observar uma espessura média de 7,16 µm. Valor esse que impactar diretamente as propriedades mecânicas dos revestimentos, como dureza, resistência ao desgaste do substrato.

Figura 5. Imagem transversal de MEV-FEG.



Estudos anteriores corroboram essas observações, indicando que os filmes de TiSiN tendem a apresentar grãos finos e uma superfície lisa, resultando em uma boa densidade (28–30). Essas características são desejáveis, pois contribuem para uma melhor resistência ao desgaste e uma redução na fricção.

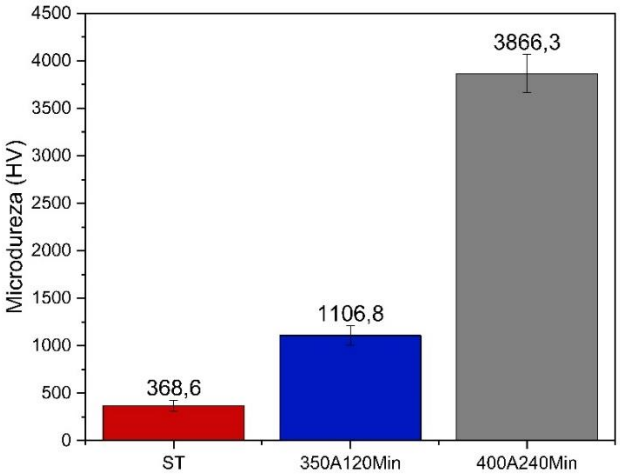
Por outro lado, os filmes de carbonetos, como TiSiC e TiC, são conhecidos por sua estrutura laminar suave e microestrutura densa (24,26). Essa configuração

laminar pode oferecer vantagens em termos de resistência ao impacto, tornando-os ideais para aplicações que exigem alta performance sob condições de carga.

Comportamento mecânico

Os ensaios de microdureza, mostram um aumento significativo na dureza do substrato, que passou de 368,8 HV para 3866,3 HV após 240 minutos de tratamento (Figura 6). Esse aumento expressivo pode ser diretamente relacionado as camadas de filme duros de TiSiN e TiSiC, favorecida por altas temperaturas e tempos prolongados de deposição, conforme sugerido pelos dados da DRX. A presença de silício nas multicamadas também é um fator determinante, pois sua inclusão está associada a um aumento da dureza.

Figura 6. Microdureza das multicamadas TiSiN/TiSiC.



Na literatura, diversos estudos corroboram a eficácia das camadas de TiSiN e TiSiC em aumentar significativamente a dureza do substrato. Por exemplo, foi observado que a dureza em carbeto de tungstênio e aço inoxidável 304 aumentou para cerca de 2882 - 3771 HV em um estudo de multicamadas de TiSi/C, TiSiN/C, TiSIO/C desenvolvido por Xie *et al.* (2018) (29) para isso ele utilizou a técnica Magnetron Sputtering pulsado.

Já Movassagh-Alanagh & Mahdavi (2020) (31), aplicou multicamadas de Ti/TiN/TiSiN em substrato de Aço AISI403 e as durezas chegaram a ordem de 3700HV, evidenciando a importância da microestrutura e da composição química na obtenção das propriedades mecânicas. A concentração de silício, juntamente com a presença de átomos de nitrogênio, contribui significativamente para essa melhoria, uma vez que

a interação entre esses elementos junto com titânio pode resultar em boas características estruturais e melhoria significativa de resistência mecânica.

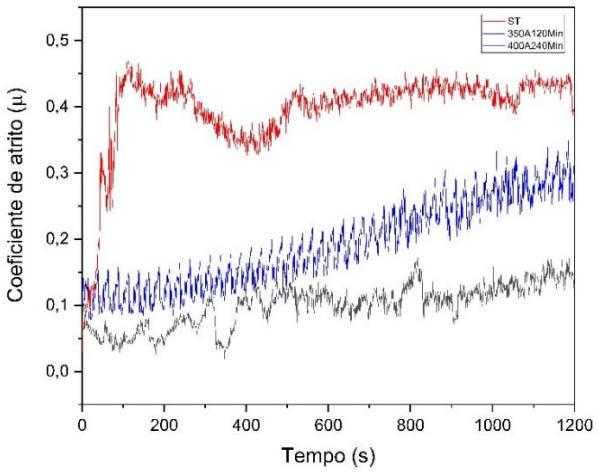
Esses resultados de TiSiN/TiSiC não apenas validam a eficácia dos tratamentos de deposição, mas também destacam a importância de otimizar a composição e os parâmetros de deposição para maximizar as propriedades mecânicas dos revestimentos. Assim, a combinação de altas temperaturas, tempos de tratamento adequados e a inclusão de elementos como silício pode ser uma estratégia eficaz para o desenvolvimento de revestimentos com desempenho superior em aplicações industriais e cientifica.

Comportamento tribológico

A análise abrangente dos resultados obtidos nos ensaios de microdureza, DRX, MEV e ensaio de pino sobre o disco fornece uma visão detalhada sobre o desempenho tribológico das amostras revestidas com filmes multicamadas TiSiN/TiSiC.

No ensaio de pino sobre o disco, os resultados indicam que a amostra ST, sem tratamento, apresentou um coeficiente de atrito (COF) significativamente maior, atingindo 0,45 após um curto intervalo de tempo (Figura 7). Em contrapartida, as amostras revestidas mantiveram coeficientes de atrito muito mais baixos, com valores médios de 0,0996 para a amostra tratada a 400°C e 0,1914 para a amostra a 350°C. Essa diferença sugere que a amostra ST experimentou um desgaste abrasivo, enquanto as amostras revestidas sofreram desgaste menos severo, caracterizado por baixos coeficiente de atrito.

Figura 7. COF com tempo de deslizamento do material base das amostras.



Assim a alta dureza das amostras revestidas, resultante dos tratamentos e da composição química, aumenta a resistência ao desgaste, conforme discutido por Onoprienko et al. (2011) (32). Além disso, a presença de carbono na camada de TiSiC, conforme sugerido por Gao et al. (2017) (26), pode proporcionar um efeito de auto lubrificação, contribuindo para a redução do coeficiente de atrito e melhorando a resistência ao desgaste.

Esses resultados são consistentes com a literatura, que aponta que a microestrutura e a composição química dos revestimentos têm um impacto direto nas propriedades tribológicas. A combinação da microestrutura, alta dureza e a presença de elementos como silício e carbono nas multicamadas resulta em um desempenho superior em condições de atrito e desgaste.

CONCLUSÃO

Este estudo demonstrou a eficácia do processo de revestimento a plasma com cilindros catódicos na obtenção de filmes finos multicamadas TiSiN/TiSiC sobre substrato de aço AISI 4340. Os resultados evidenciam um aumento significativo na dureza e uma redução do coeficiente de atrito, melhorando substancialmente as propriedades mecânicas e tribológicas das amostras. A análise por DRX e MEV confirmou a presença das fases desejadas, indicando uma modificação benéfica na microestrutura dos revestimentos.

Os revestimentos TiSiN/TiSiC apresentam um potencial notável para aplicações industriais, contribuindo para o avanço da engenharia de superfícies e o desenvolvimento de materiais de alto desempenho. Assim, a pesquisa não apenas valida a efetividade do método de deposição por cilindros catódicos, mas também sugere direções futuras para otimização e aplicação desses revestimentos em diversas áreas tecnológicas.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi desenvolvido com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) através da concessão de bolsa de estudo de Mestrado.

REFERÊNCIAS

1. WANG, L. et al. Microstructure, mechanical and high-temperature tribological properties of amorphous SiC films by pulsed magnetron sputtering. **Journal of Non-Crystalline Solids, v**. 599, p. 121949, 1 jan. 2023.
2. CHENG, W. et al. A review on microstructures and mechanical properties of protective nano-multilayered films or coatings. **Journal of Materials Research and Technology,** v. 27, p. 2413–2442, nov. 2023.
3. CICEK, H. et al. Structural and tribological properties of TiSiN films with different Si content. **Thin Solid Films,** v. 783, p. 140059, out. 2023.
4. TILLMANN, W. et al. Effect of the TiSiN interlayer properties on the adhesion and mechanical properties of multilayered TiSiCN thin films. **Surface and Coatings Technology,** v. 478, p. 130467, fev. 2024.
5. LIU, W. et al. High hardness and toughness potential TiN/TiSiN gradient nano-multilayer coating structure by finite element study. **Ceramics International,** v. 50, n. 6, p. 9034–9046, mar. 2024.
6. ALIPOVNA, M. A. et al. The study of the tribological properties under high contact pressure conditions of TiN, TiC and TiCN coatings deposited by the magnetron sputtering method on the AISI 304 stainless steel substrate. **Materials Science-Poland,** v. 41, n. 1, 1 mar. 2023.
7. DERAKHSHANDEH, M. R. et al. Comparative studies on corrosion and tribological performance of multilayer hard coatings grown on WC-Co hardmetals. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials,** v. 92, 1 nov. 2020.
8. LIU, H. et al. Effect of modulation structure on the microstructural and mechanical properties of TiAlSiN/CrN thin films prepared by high power impulse magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 358, p. 577–585, jan. 2019.
9. PENG, S. et al. A reactive-sputter-deposited TiSiN nanocomposite coating for the protection of metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells. **Ceramics International,** v. 46, n. 3, p. 2743–2757, fev. 2020.
10. HASSANI, S. et al. Highly elastic hard PECVD TiSiC:H/a-SiC:H coatings with enhanced erosion and corrosion resistance: The trampoline effect. **Journal of Vacuum Science & Technology A,** v. 41, n. 4, 1 jul. 2023.
11. WANG, H. et al. Tribocorrosion behaviors of TiSiCN nanocomposite coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering. **Materials Research Express**, v. 7, n. 7, p. 076407, 1 jul. 2020.
12. GHADAI, R. K. et al. Influence of Deposition Time on Titanium Nitride (TiN) Thin Film Coating Synthesis Using Chemical Vapour Deposition**. Materials,** v. 16, n. 13, p. 4611, 26 jun. 2023.
13. LEE, B. J. et al. The Effect of Deposition Temperature of TiN Thin Film Deposition Using Thermal Atomic Layer Deposition. **Coatings,** v. 13, n. 1, 1 jan. 2023.
14. PEREIRA, C. B. G. et al. Tribological characterization of PVD TiSiN/AlCrN coating: A comprehensive study on thermal effect. **Materials Characterization,** v. 203, p. 113135, set. 2023.
15. XIE, Q. et al. Improvement of microstructure and tribological properties of titanium nitride films by optimization of substrate bias current. **Thin Solid Films**, v. 749, p. 139181, maio 2022.

16. ZORN, G. et al. Characterizing the composition, structure, and mechanical properties of magnetron sputtering physical vapor deposition TiN and TiSiN coatings. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 41, n. 5, 1 set. 2023.
17. ASGHAR, M. et al. Synthesis of biocompatible coating on Ni-Cr alloy by cathodic cage plasma processing technique as anti-pathogenic bacteria for medicinal applications. **Physica Scripta,** v. 98, n. 5, p. 055920, 1 maio 2023.
18. 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.
19. NETO, J. F. M. et al. Improved wear resistance of AISI-4340 steel by Ti–Nb–C–N and MoS2 composite coating by cathodic cage plasma deposition. **Physica B: Condensed Matter**, v. 676, p. 415652, 1 mar. 2024.
20. BADIGER, P. V. et al. Tribological behaviour of monolayer and multilayer Ti-based thin solid films deposited on alloy steel. **Materials Research Express,** v. 6, n. 2, 1 fev. 2019.
21. LIMA, L. L. F. et al. Plasma Deposition of Solid Lubricant Coating Using AISI1020 Steel Cathode Cylinders Technique. **Materials Research,** v. 26, 2023.
22. MIRZAYEV, M. N. et al. TiSiCN as Coatings Resistant to Corrosion and Neutron Activation. **Materials,** v. 16, n. 5, 1 mar. 2023.
23. AKHTER, R. et al. TiN versus TiSiN coatings in indentation, scratch and wear setting. **Applied Surface Science,** v. 563, p. 150356, out. 2021.
24. BRAIC, M. et al. Investigation of multilayered TiSiC/NiC protective coatings. **Vacuum,** v. 120, p. 60–66, out. 2015.
25. SINGH, J.; WANI, M. F. Fretting wear of spark plasma sintered Ti3SiC2/GNP ceramic composite against Si3N4. **Ceramics International**, v. 47, n. 4, p. 5648–5655, fev. 2021.
26. GAO, Q. et al. Tribological behaviors of TiSiC coating in seawater environment. **Materials Research Express,** v. 4, n. 2, p. 026401, 7 fev. 2017.
27. HAJI AMIRI, S.; POURMOHAMMADIE VAFA, N. Microstructure and mechanical properties of Ti3SiC2 MAX phases sintered by hot pressing. **Synthesis and Sintering,** v. 1, n. 4, p. 216–222, 27 dez. 2021.
28. QIANG, W. et al. Influence of Si Content on Properties of Ti(1-x)SixN Coatings. **J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci.**, v. 34, n. 4, p. 774–780, 2019.
29. XIE, X. et al. Structure and properties of TiSiCN coatings with different bias voltages by arc ion plating. **Surface Topography: Metrology and Properties**, v. 6, n. 1, p. 014003, 5 mar. 2018.
30. TEREK, V. et al. High-temperature tribological behavior of nanolayered TiAlN/TiSiN coating deposited on WC-Co cemented carbide. **Surface and Coatings Technology**, v. 477, p. 130316, fev. 2024.
31. MOVASSAGH-ALANAGH, F.; MAHDAVI, M. Improving wear and corrosion resistance of AISI 304 stainless steel by a multilayered nanocomposite Ti/TiN/TiSiN coating. **Surfaces and Interfaces,** v. 18, p. 100428, mar. 2020.
32. ONOPRIENKO, A. A. et al. Microstructure and mechanical properties of hard Ti–Si–C–N films deposited by dc magnetron sputtering of multicomponent Ti/C/Si target. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 21–22, p. 5068–5072, ago. 2011.