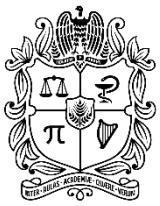


UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Producción, caracterización y resistencia a la corrosión de recubrimientos de TiAlZrTaNbN con potencial aplicación en la industria Biomédica e Industrial

Ingrid Johana González Ávila

Universidad Nacional de Colombia

Facultad Ingeniería, Departamento de mecánica y mecatrónica

Bogotá D.C., Colombia

2024

Producción, caracterización y resistencia a la corrosión de recubrimientos de TiAlZrTaNbN con potencial aplicación en la industria Biomédica e Industrial

Ingrid Johana González Ávila

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magíster en Materiales y procesos

Director:

Ph.D Jhon Jairo Olaya Flórez

Codirector:

Ph.D. Oscar Edwin Piamba Tulcán

Línea de Investigación: Ingeniería de superficie

Grupo de Investigación: Corrosión, tribología y energía

Universidad Nacional de Colombia

Facultad Ingeniería, Departamento de mecánica y mecatrónica

Bogotá D.C., Colombia

2024

Agradecimientos

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mi familia, cuyo amor y apoyo incondicional me han impulsado en cada paso de este camino. Su confianza en mis capacidades y su constante motivación me han dado la fortaleza suficiente para enfrentar los desafíos de mi maestría. Gracias por ser mi inspiración y por brindarme las palabras adecuadas para alcanzar mis metas.

Agradezco sinceramente a mi director, Jhon Jairo Olaya Flórez, por su experta orientación y su dedicación a lo largo de este proceso. Su valioso consejo en cada etapa y apoyo me han permitido desarrollar mis objetivos y finalizar con éxito esta investigación. También quiero agradecer a mi compañero de vida, al ser humano más fuerte, Alejandro Hernández, por su paciencia, amor y comprensión. Su apoyo emocional y su capacidad para hacerme sonreír son elementales para mi bienestar y motivación. A mis compañeros de laboratorio, gracias por ser parte de este logro.

Esta tesis de maestría se desarrolló en el marco del proyecto de investigación “52120 Estudio y desarrollo de recubrimientos de alta entropía –HEFs, (TiAlTaZrNb)Nx, (TiAlTaZrNb)Cx y (TiAlTaZrNb)Agx para aplicaciones antidesgaste, anticorrosivas y antivirales-antibacteriales, respectivamente”, financiado por Minciencias mediante Contrato RC-2021-1092.

Resumen

Producción, caracterización y resistencia a la corrosión de recubrimientos de TiAlZrTaNbN con potencial aplicación en la industria biomédica e industrial

El objeto de estudio de esta investigación son los recubrimientos de nitruro de TiAlZrTaNb sobre la superaleación Haynes 282 y la aleación de Ti6Al4V, los cuales fueron depositados mediante la técnica de pulverización catódica con magnetrón por impulso de alta potencia (HiPIMS) con una variación de la polarización del sustrato de 0 V a −75 V y una presión de trabajo de 0,3 Pa a 0,7 Pa. Se investigó el efecto de la polarización del voltaje de sustrato Bias y la presión de trabajo sobre la resistencia a la corrosión mediante métodos electroquímicos en las películas. La microestructura, morfología y composición química de los recubrimientos se analizaron mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva. La porosidad de la muestra y la resistencia a la corrosión se caracterizaron mediante métodos electroquímicos, en específico, a partir de pruebas de impedancia electroquímica (EIS) y de polarización potenciodinámica empleando una solución de NaCl al 3,5 % en peso y suero fisiológico. Los resultados sugieren que las películas pueden ser consideradas como aleaciones de alta entropía, nanoestructuradas, policristalinas y que su resistencia a la corrosión es afectada principalmente por la presión de trabajo en la cámara. Por último, se describe el mecanismo de corrosión en las películas depositadas sobre cada uno de los sustratos.

Palabras clave: HiPIMS, aleaciones de alta entropías, nitruros de alta entropía, corrosión, superaleación**.**

Abstract

Production, characterization and corrosion resistance of TiAlZrTaNbN coatings with potential application in the biomedical and industrial industries

The object of study of this research is the TiAlZrTaNb nitride coatings on the Haynes 282 superalloy and the Ti6Al4V alloy, which were deposited using the high-power impulse magnetron sputtering technique (HiPIMS), applying a variation of the substrate bias from 0 V to −75 V and a working pressure from 0,3 Pa to 0,7 Pa. The effect of substrate voltage Bias and working pressure on corrosion resistance was investigated by electrochemical methods on the films. The microstructure, morphology and chemical composition of the coatings were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The porosity of the sample and the corrosion resistance were characterized by electrochemical methods, specifically, with electrochemical impedance (EIS) and potentiodynamic polarization tests using a 3.5 wt % NaCl solution and physiological saline. The results suggest that the films can be considered as high entropy, nanostructured, polycrystalline alloys and that their corrosion resistance is mainly affected by the working pressure in the chamber. Finally, the corrosion mechanism in the films deposited on each of the substrates is described.

Keywords: HiPIMS, high entropy alloys, high entropy nitrides, corrosion, superalloy.

Contenido

1. Estado del arte 7

1.1 Antecedentes 7
1.2 Marco Teórico 13
1.2.1 Recubrimientos de alta entropía 17
1.2.2 Propiedades anticorrosivas de películas delgadas de alta entropía 18
1.2.3 Magnetrón *sputtering* 19
1.2.4 Pulverización Catódica con Magnetrón por Impulsos de Alta Potencia - HIPIMS 20

2. Materiales y métodos 24

2.1 Materiales y equipos 24
2.2 Procedimiento de síntesis 24
2.2.1 Pruebas preliminares 24
2.2.2 Preparación de sustratos 25
2.2.3 Deposición de recubrimientos 25
2.3 Procedimiento de caracterización de los recubrimientos 28
2.3.1 Estimación de la tasa de deposición 29
2.3.2 Caracterización química 29
2.3.3 Caracterización estructural 29
2.3.4 Caracterización morfológica 31
2.3.5 Caracterización microestructural 31
2.3.6 Pruebas de Resistencia a la corrosión 32

3. Resultados y discusión 35

3.1 Análisis Químico y Estructural 35
3.1.1 Análisis químico 35
3.1.1.1 Relación de la presión de trabajo y voltaje de polarizacion Bias con la composición química 38
3.1.2 Verificación del cumplimiento de las reglas para solución sólida de alta entropía 39
3.2 Análisis estructural 40

3.2.1 Difracción de Rayos X 40
3.2.1.1 Relación de la presión de trabajo y voltaje de polarizacion Bias con la microestructura 43
3.2.1.2 Relación entre presión de trabajo y el tamaño de grano 44
3.2.1.3 Relación del voltaje de polarizacion Bias y la presión con el parametro de red 46
3.2.2 Análisis microestructural 47
3.3 Análisis morfológico 48
3.3.1 Morfología superficial mediante SEM 48
3.3.2 Resistencia a la corrosión 50
3.3.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos depositados sobre la super aleación Haynes 282 51
3.3.4 Evaluación de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos depositados sobre la super aleación Ti6Al4V 60
3.3.4.1 Evaluación de las propiedades anticorrosivas de las películas de (TiAlZrTaNb)N en solución salina NaCl 3,5 % en peso a temperatura ambiente 61
3.3.4.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión de películas de (TiAlZrTaNb)N en suero fisiológico (solución salina al 0,9 % en peso) a temperatura corporal 37 ± 2 °C 69
3.3.4.2.1 Relación entre presión de trabajo y densidad de corriente de corrosión 77

4. Conclusiones y recomendaciones 79

4.1 Conclusiones 79
4.2 Recomendaciones 81

Lista de Figuras

Pág.

Figura 1-1 Diagrama de clasificación y síntesis de recubrimientos HEAN 17
Figura 1-2 Principio esquemático de una fuente de alimentación HiPIMS 21
Figura 1-3 Diagrama de zonas de la estructura de los recubrimientos en función de la energética de deposición 23
Figura 2-1Diagrama esquemático de la cámara de vació 26
Figura 2-2 Diagrama de flujo para la caracterización de los recubrimientos 28
Figura 2-3. Tasas de deposición en función del voltaje Bias 29
Figura 2-4 Celda electroquímica 34
Figura 3-1. Grafica de la composición química a presión de 0,3 Pa 37
Figura 3-2. Gráfica de la composición química a presión de 0,5 Pa 37
Figura 3-3. Gráfica de la composición química a presión de 0,7 Pa 38
Figura 3-4: DRX de las películas sintetizadas a presión de 0,3 Pa 42
Figura 3-5. DRX de las películas sintetizadas a presión de 0,5 Pa 42
Figura 3-6. DRX de las películas sintetizadas a presión de 0,7 Pa 43
Figura 3-7.Tamaño de grano en función de la presión y el voltaje Bias 45
Figura 3-8. Parámetro de red para las presiones 0,3, 0,5 y 07 Pa en función del voltaje Bias 46
Figura 3-9. Morfologías morfologías superficiales de 3 de los recubrimientos depositados 49
Figura 3-14: Curvas de polarización potenciodinámica sobres Haynes 282 como sustrato 51
Figura 3-15. Densidad de corriente I_{corr} de los recubrimientos en función del voltaje Bias para las diferentes presiones 52
Figura 3-16. Microfotografía de la superficie del sustrato, después de la prueba de polarización 55
Figura 3-17. Microfotografía de la superficie del recubrimiento VB-50,P7, después de la prueba de polarización 55
Figura 3-18. (a) Diagrama de Nyquist de los recubrimientos y el sustrato Haynes 282 y (b) Circuito eléctrico equivalente 57
Figura 3-19. (a) Modulo de Bode y (b) Diagramas de fase del sustrato y los nueve recubrimientos 59
Figura 3-20: Curvas de polarización potenciodinámica sobres Ti6Al4V como sustratos depositados a tempera ambiente. 63

Figura 3-21. Densidad de corriente en función de los voltajes Bias para las diferentes presiones a temperatura ambiente sobre sustrato Ti6Al4V 64
Figura 3-22. Microfotografías superficiales dentro de la huella de corrosión VB-50,P3 y VB-75,P7 64
Figura 3-23. Curvas de Nyquist recubrimientos sobre Ti6Al4V temperatura ambiente 68
Figura 3-24 Gráfica de bode (a) y fase (b) de los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V a temperatura ambiente 68
Figura 3-25. Curvas de Tafel de los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V a temperatura corporal en suero fisiológico 70
Figura 3-26. Densidades de corriente en función de voltaje Bias para las diferentes presiones de trabajo a temperatura corporal 71
Figura 3-27 Curvas de Nyquist de los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V a temperatura corporal y medidos en suero fisiológico. 74
Figura 3-28 Diagramas de bode y fase de los recubrimientos sobre Ti6Al4V a temperatura Corporal en suero fisiológico 75
Figura 3-29. Diagrama del mecanismo de corrosión de recubrimientos de (TiAlZrTaNb)N sobre (a) Haynes 282 y (b) Ti6Al4V. 77

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1-1. Tipo de estructura cristalina de acuerdo con el valor de VEC 15
Tabla 1-2. Entalpias binarias 16
Tabla 2-1. Distribución factorial 3 x 3 con dos factores 27
Tabla 2-2. Condiciones de deposición 27
Tabla 2-3. Entalpias de formación y parámetros de red de nitruros binarios 31
Tabla 2-4. División por grupos para el análisis de la resistencia a la corrosión 32
Tabla 3-1: Composición química 35
Tabla 3-2: Parámetros de diseño para solución sólida 40
Tabla 3-3: Tamaño de Cristalito 44
Tabla 3-4: Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas Tafel de los recubrimientos y el sustrato de la super aleación Haynes 282 51
Tabla 3-5 Análisis de varianzas para los recubrimientos depositados sobre Haynes 282 y medidos a temperatura ambiente 53
Tabla 3-6: Valores de ajuste del circuito equivalente 59
Tabla 3-7: Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas Tafel a temperatura ambiente. 63
Tabla 3-8 Análisis de varianzas para los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V y medidos a temperatura ambiente 65
Tabla 3-9 Parámetros de ajuste recubrimientos sobre Ti6Al4V a temperatura ambiente 69
Tabla 3-10. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas Tafel a temperatura corporal en suero fisiológico. 71
Tabla 3-11 Análisis de varianzas para los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V y medidos a temperatura corporal 72
Tabla 3-12. Valores de ajuste del circuito equivalente para pruebas sobre Ti6Al4V a temperatura corporal en suero fisiológico. 75
Tabla 4-1: Nanodureza y Modulo 89

Lista de Símbolos y abreviaturas

Superíndices

Superíndice	Término
n	Exponente, potencia

Abreviatura Término

uma	Unidad de masa atómica
FCC	Estructura cubica centrada en las caras
BCC	Estructura cubica centrada en el cuerpo
PVD	Deposición física en fase vapor
DMC	Desviación media cuadrática
SEM	Microscopía electrónica de barrido
XRD	Difracción de rayos X
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X
AFM	Microscopía de fuerza atómica
EIS	Espectroscopía de impedancia Electroquímica
N	Nitrógeno
Ti	Titanio
Ta	Tantalio

Si	Silicio
Nb	Niobio
Zr	Zirconio
W	Tungsteno
HEA	Aleaciones de alta entropía
HEC	Recubrimientos de alta entropía
RHEA	Aleación refractaria de alta entropía
IZI	Módulo de impedancia
MT	Metales de transición

Introducción

Las aleaciones de alta entropía (HEA) son un tipo de aleaciones multicomponente, compuestas por al menos cinco elementos principales, cada elemento con variaciones en la concentración de 5 % at. a 35 % at. [1]. Estas aleaciones han llamado la atención, principalmente, por sus composiciones únicas, además, de microestructura y propiedades ajustables [2], como su alta dureza, su destacada

resistencia a la fatiga y a la fractura, su elevada resistencia a la corrosión y a la oxidación a temperaturas elevadas.

El criterio de aleaciones de alta entropía se extiende a las cerámicas de alta entropía como los nitruros, carburos, boruros y óxidos. Estos materiales cuentan con múltiples aplicaciones, en particular, en la ingeniería nuclear, pues son empleados como películas delgadas resistentes a la corrosión, recubrimientos con elevada resistencia al desgaste y capas de barrera de difusión.

La fabricación de recubrimientos de nitruros de aleaciones de alta entropía (HEAN) se realiza principalmente mediante la pulverización catódica con magnetrón *sputtering*. Este es un método esencial para la síntesis de recubrimientos que permite un mayor control de parámetros como el tamaño de grano y la orientación de los mismo, así como la estructura nanometrica. La síntesis de recubrimientos de HEAN a través de la técnica de *sputtering* con descarga de alta potencia pulsada (HiPIMS) ha sido ampliamente explorada. HiPIMS es una técnica moderna de deposición física de vapor (PVD) que permite una ionización más eficiente del material a depositar, resultando en películas de alta densidad y considerable adherencia sobre el sustrato [3]. Entre las principales ventajas de la técnica HiPIMS en comparación con otros métodos, se destacan su

alta velocidad de deposición a potenciales relativamente bajos, una baja presión de trabajo en la cámara de vacío, la prevención del sobrecalentamiento del sustrato y una mínima contaminación de las películas [4]. Esta técnica es particularmente ventajosa para la deposición de recubrimientos duros como los nitruros, ya que mejora la microestructura de los recubrimientos y, por ende, sus propiedades mecánicas y anticorrosivas [5].

En cuanto a los sustratos, la aleación Ti6Al4V y la superaleación de níquel Haynes 282 son materiales que se utilizan ampliamente en diversas industrias, desde la industria médica hasta la aeroespacial y nuclear. Por un lado, el Ti6Al4V es ampliamente empleado en aplicaciones biomédicas y aeroespaciales debido a su alta resistencia y reducida densidad, haciendo de esta material, el ideal para implantes o prótesis. La aplicación de recubrimientos sobre este sustrato pretende aprovechar su combinación de resistencia mecánica y biocompatibilidad con el fin de incrementar su resistencia a la corrosión [6], [7].

Por otro lado, la superaleación Haynes 282, endurecida por precipitados, se utiliza en aplicaciones estructurales en turbinas de gas industriales, motores aeronáuticos y, actualmente, en la construcción de equipos avanzados para plantas de energía, debido a su excelente resistencia a la fluencia, fatiga y

estabilidad térmica [8]. La aplicación de recubrimientos de nitruros sobre este sustrato busca potenciar su durabilidad en ambientes extremos y mejorar propiedades como la resistencia a la corrosión y el desgaste mecánico [9].

Teniendo en cuenta lo anterior, en las últimas décadas, el desarrollo de materiales avanzados ha sido un campo de investigación clave dadas las aplicaciones que requieren mejores propiedades mecánicas, térmicas y químicas de los componentes estructurales utilizados en diversas industrias. Al respecto, los recubrimientos protectores han probado ser efectivos para mejorar la durabilidad y el desempeño de herramientas y componentes expuestos a condiciones extremas. En este sentido, estudios recientes han reportado mejoras significativas en la dureza y la resistencia a la oxidación de recubrimientos de HEAN depositados bajo diferentes parámetros de deposición, como voltajes de sustrato, presiones de trabajo y relaciones de flujo de nitrógeno [10]. Esto ha generado un interés creciente en el desarrollo de recubrimientos personalizados para aplicaciones puntuales, adaptando las propiedades de los HEAN a los requerimientos del entorno operativo [11].

En este contexto, el objetivo principal es identificar cómo las condiciones de deposición afectan las propiedades microestructurales, morfológicas y de

resistencia a la corrosión en ambientes salinos y suero fisiológico. En particular, se centra en la sintesis, caracterización y evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos de (TiAlZrNbTa)N. Estos recubrimientos, conocidos como aleaciones de nitruros de alta entropía (HEAN), fueron depositados utilizando la técnica de magnetrón *sputtering* de alta potencia (HiPIMS) sobre sustratos de Ti6Al4V y la superaleación Haynes 282. Durante este proceso, se aplicaron variaciones en la presión de trabajo (0,3 Pa, 0,5 Pa y 0,7 Pa) y el voltaje de polarización del sustrato (Bias 0 V, −50 V y −75 V). Los resultados obtenidos proporcionan información valiosa relacionada con el efecto de las variables del proceso de fabricación de los recubrimientos de (TiAlZrTaNb)N sobre las características y las variables de desempeño estudiadas.

En síntesis, el objetivo general de la presente investigación es el de “producir y caracterizar las propiedades anticorrosivas de recubrimientos de TiAlTaZrNbN depositados mediante la técnica de HiPIMS”. Para ello, se proponen los siguientes objetivos específicos:

i. Depositar recubrimientos de TiAlTaZrNbN variando la presión y la polarización del sustrato por medio de un sistema de HiPIMS sobre sustratos de Ti6Al4V y la superaleación Haynes 282.

ii. Caracterizar la estructura y morfología de los recubrimientos producidos en función de la presión de trabajo y la polarización del sustrato.

iii. Evaluar las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos producidos mediante técnicas electroquímicas, en relación con la variación de la presión de trabajo y la polarización del sustrato durante la deposición.

En el Capítulo 1 se ofrece una revisión del estado del arte y el marco teórico relacionado con películas de alta entropía, la técnica HiPIMS y las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos. El Capítulo 2, por su parte, describe los materiales y métodos utilizados, para la síntesis de los recubrimientos, detallando el procedimiento experimental y las técnicas de caracterización empleadas. El Capítulo 3 expone los resultados obtenidos y su discusión, puntualizando las implicaciones de estos hallazgos. Finalmente, el Capítulo 4 concluye con un resumen de los resultados más significativos y propone futuras líneas de investigación y posibles aplicaciones.

1. Estado del arte

1.1 Antecedentes

Aumentar la vida útil y disminuir la necesidad de mantenimiento de herramientas, piezas, equipos industriales y espaciales, al igual que el desarrollo de dispositivos médicos del campo clínico como biocompatibles e implantables, son áreas en auge en la investigación de materiales [12]. Las películas delgadas de aleaciones de alta entropía (HEAF) han demostrado ser un recubrimiento protector de excelentes propiedades [13]. Al respecto, las películas delgadas de nitruros metálicos resaltan particularmente por su alta dureza y mejorada resistencia a la corrosión.

Recientes estudios han explorado los recubrimientos de nitruros de alta entropía (HEAN) cuaternarios y quintenarios, centrándose en la optimización de propiedades como dureza, resistencia a la oxidación y estabilidad térmica [14]. Los HEAN quintenarios como (TiAlCuZrNb)N son de interés debido a su alta dureza (por encima de los 40 GPa) y su estructura cristalina estable bajo diferentes condiciones de deposición. Estas investigaciones también han evaluado su potencial para aplicaciones en condiciones de alta fricción y desgaste, superando a recubrimientos binarios tradicionales [15].

Entre las más recientes e innovadoras investigaciones, Chen Liu et al. [16] informaron sobre la síntesis *in situ* de nitruros de aleación de alta entropía (HEAN) FeCoNiCuMnN con una arquitectura única integrada de nanoalambre/ nanolámina sobre tela de carbono (FeCoNiCuMnN/CC-400) mediante reacción

hidrotermal y posterior calcinación a 400 °C en condiciones de Ar/NH3. Las nanoláminas y nanoalambres se conectaron entre sí y crecieron uniformemente sobre el carbono. En línea con lo anterior, una serie de estudios de caracterización confirmaron la formación de las fases FeCoNiCuMnN con distribuciones uniformes de los elementos, a lo que se le atribuye una notable eficiencia en reacciones de evolución de hidrógeno en medios alcalinos, destacada durabilidad y resistencia a la corrosión.

Yixing Wan et al. [17] estudiaron las microestructuras y propiedades mecánicas de las aleaciones refractarias de alta entropía (RHEA) $NbMoTaW(HfN)_x$ (x = 0, 0,3, 0,7 y 1,0) fabricadas mediante la tecnología HIPIMS. Las aleaciones estuvieron conformadas de múltiples fases cúbicas centradas en el cuerpo (BCC), como el nitruro de hafnio (HfN) y nitruros multicomponente (MN). Los investigadores observaron que, a medida que el contenido *de x* incrementa, el tamaño del grano disminuye y la resistencia aumenta de forma gradual. Además, las resistencias a la fluencia por compresión de las RHEA NbMoTaWHfN a temperatura ambiente, 1000, 1400 y 1800 °C eran de 1682, 1192, 792 y 288 MPa, respectivamente. La resistencia a altas temperaturas de esta aleación fue prometedora, pues superó la alta temperatura y la resistencia de la mayoría de las aleaciones conocidas, incluidas las aleaciones de alta entropía, los metales refractarios y las superaleaciones.

Basados en el principio termodinámico de formación de estructura nanocompuesta, los investigadores YT Li et al. [18] diseñaron películas nanocompuestas de $(CuNiTiNbCr)N_x$ (HEF). En estas los átomos de nitrógeno fueron introducidos a partir de la reacción con el Ti, Nb, Cr para formar la fase (TiNbCr)N acompañada de segregación de Cu y Ni. Identificaron que la estructura de las HEF cambió de amorfa a una estructura nanocompuesta de matriz amorfa rica en CuNi con fase nanocristalina (TiNbCr)N. Así mismo, mejoraron las propiedades de alta dureza, alta tenacidad y excelente desempeño frente al desgaste. Estos resultados les permitieron concluir que las HEF nanocompuestas

tienen aplicaciones potenciales en el campo de la protección frente al desgaste ambiental extremo.

Entre las películas delgadas de nitruro HEA, los recubrimientos AlCrNbSiTiN exhiben muy buena dureza, resistencia a altas temperaturas y estabilidad térmica. En el estudio de Bih-Muestra Lou et al. [19], los investigadores sintetizaron seis recubrimientos HEA AlCrNbSiTiN con diferentes contenidos de Al y Cr utilizando un sistema de co-pulverización catódica con una potencia de pulverización catódica por magnetrón de impulso de alta potencia (HiPIMS) conectada a un objetivo $Al_{70}Cr_{30}$ y una potencia de frecuencia media conectada a un objetivo de aleación de alta entropía $Al_4Cr_2NbSiTi_2$. Como resultado, la dureza de los recubrimientos aumentó con el aumento de los contenidos de Al y Cr debido al efecto de refinamiento del tamaño de grano generado por el aumento de la potencia HiPIMS. La profundidad de desgaste y la tasa de desgaste de los recubrimientos disminuyeron secuencialmente y la adhesión disminuyó lentamente.

Yu. F. Ivanov et al. [20] desarrollaron una investigación sobre los recubrimientos de nitruro basados en la aleación de alta entropía con la composición elemental de TiNbZrTaHf, depositados mediante métodos de ion-plasma. Ellos demostraron que los recubrimientos son un material nanocristalino (2,5–3 nm) monofásico de estructura cristalina FCC; y parámetro de red *a* = 0,4508 nm con una dureza de 26 GPa y un módulo de Young de 359,2 GPa.

Ivanov et al. [21] también analizó la estructura y las propiedades de los recubrimientos de aleación de alta entropía (HEA) de metal, cermet y cerámica NbMoCrTiAl formados sobre sustratos sólidos mediante deposición por arco al vacío asistida por plasma multicomponente de gas-metal a través de evaporación de cátodo de Nb, Mo, Cr y TiAl en argón y en la mezcla de argón y nitrógeno. El análisis revela que todos los recubrimientos presentan una película multicapa nanocristalina (3-5 nm) y que el recubrimiento metálico posee una red de

estructura BCC con un parámetro de red *a* = 0,3146 nm. En contraste, el recubrimiento cerámico cuenta con una estructura FCC, aunque su parámetro de red es impreciso debido a la presencia de picos de difracción altamente difusos. A partir de lo anterior, los investigadores concluyeron que la dureza del recubrimiento aumenta en el orden del metal, el cermet y luego la cerámica, alcanzando valores de 43 GPa y un módulo de Young igual a 326 GPa. Finalmente, se encontró que cuando se calientan en el aire, los recubrimientos de metal y cermet comienzan a oxidarse a 630–640 °C, y el recubrimiento de cerámica a 770–780 °C.

Lin Yuan et al. [22] depositó una nueva película de aleación de alta entropía (HEA) TiAlMoNbW y su correspondiente película de nitruro (HEN) sobre acero para cojinetes CSS-42L mediante la tecnología de pulverización catódica con magnetrón. Ellos investigaron la microestructura, la microdureza, la resistencia al desgaste y la resistencia a la corrosión del acero revestido. Con la introducción del nitrógeno, la estructura cristalina de la película se transformó de BCC a FCC, la microestructura se volvió más densa y estuvo acompañada de una menor rugosidad superficial, y la dureza de la película de nitruro aumentó de 11,43 a 25,7 GPa debido a la formación de fases de nitruro metálico saturado y al fortalecimiento de varios elementos en solución sólida. Los resultados tribológicos mostraron una reducción sustancial en el coeficiente de fricción de aproximadamente el 22 % y la tasa de desgaste de casi el 79 %. Finalmente, las pruebas electroquímicas exhibieron densidades de corriente y tasas de corrosión bajas, e indicaron que la película de nitruro de TiAlMoNbW poseía un efecto de protección contra la corrosión superior para el acero CSS-42L.

En su investigación, Bih-Show Lou et al. fabricaron recubrimientos de nitruro de TiZrNbSiMo y (TiZrNbSiMo)1-xNx HEA con diferentes contenidos de nitrógeno, sobre acero inoxidable 304SS a una temperatura de 200 °C y un voltaje Bias de -50 V utilizando un sistema HiPIMS [23]. Los investigadores identificaron que la tasa de deposición disminuyó al aumentar el contenido de nitrógeno debido al

efecto de envenenamiento objetivo. En cada recubrimiento observaron una microestructura muy fina y densa de dos tipos: (i) una estructura amorfa cuando el contenido de nitrógeno era inferior al 19,1 % at. y (ii) una estructura FCC nanocristalina cuando el contenido de nitrógeno alcanzó el 34,9 % at. Además, se halló que la resistencia de estos recubrimientos es superior a la del acero inoxidable 304SS sin recubrimiento. Finalmente, concluyeron que los recubrimientos nanocristalinos de aleación de alta entropía de TiZrNbSiMoN con un contenido de nitrógeno de 34,9 % at. exhibieron una alta dureza de 15,6 GPa, una resistividad eléctrica de 766,5 μΩ·cm y una excelente resistencia a la corrosión por polarización de 9,71 × 105 Ω·cm2, 610,7 veces mayor que la del sustrato 304SS.

De igual manera, Rui Shu et al. depositaron películas multicomponente (TiNbZrTa)Nx sobre sustratos de Si (100) a temperatura ambiente mediante la técnica de pulverización catódica con magnetrón, con una variación de nitrógeno de 0 a 30,8. %, reflejando en las películas contenidos de nitrógeno de 0 hasta 45,2 % at. La microestructura de la película metálica de TiNbZrTa comprendía una fase dominante de solución sólida BCC, mientras que las películas que contenían nitrógeno (TiNbZrTa)Nx encontraron una única estructura tipo NaCl cúbica centrada en las caras. Los resultados les permitieron concluir que un mayor contenido de nitrógeno en el sistema (TiNbZrTa)Nx mejora las propiedades mecánicas manteniendo una alta resistencia a la corrosión en potenciales de hasta 2,0 V vs Ag/AgCl en 0,1 M H2SO4. Sin embargo, a potenciales aún mayores, la resistencia a la corrosión disminuye al aumentar la concentración de nitrógeno para películas con contenidos de nitrógeno suficientemente altos, es decir, $x \geq 0,68$ [24].

En relación con el efecto del voltaje de sustrato Bias frente a la estructura y las propiedades de recubrimientos de aleaciones de alta entropía, los investigadores Chi Cheng et al. depositaron recubrimientos de (AlTiCrZrNb)N mediante la técnica de revestimiento de iones de arco [25]. Variando el voltaje de sustrato Bias,

hallaron que a medida que el voltaje de polarización aumentó negativamente de 0 V a −100 V, la orientación preferida de los recubrimientos cambió de (111) a (200); cuando el voltaje negativo aumentó a −200 V, la orientación preferida cambió de (200) a (111). La rugosidad de la superficie del recubrimiento medida por AFM disminuye a medida que aumenta negativamente el voltaje de polarización del sustrato Bias de 64,8 nm a 0 V hasta 24,5 nm para un voltaje de −200 V. En cuanto a la dureza, el valor más alto alcanzado por el recubrimiento fue de 34,85 ± 2,05 GPa. Los investigadores concluyeron que los parámetros de polarización del sustrato apropiados pueden mejorar la tensión residual, las propiedades mecánicas y las propiedades tribológicas de los recubrimientos.

En cuanto a las propiedades relacionadas con la resistencia a la corrosión, Chipatecua Godoy investigó esta características utilizando la técnica de polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Para ello, empleó una solución de NaCl al 3,5 % a temperatura ambiente en películas delgadas de TiTaN y TiTaAlN, depositadas mediante un sistema híbrido de HiPIMS para Ta y DCMS para Ti y Al. El proceso se llevó a cabo utilizando polarización de sustrato pulsado sincronizado, sin calentamiento externo sobre acero inoxidable 304SS [26]. Se encontró que, a partir de la técnica EIS, la resistencia a la corrosión de las películas de $Ti_{0,41}Al_{0,51}Ta_{0,08}N$ es ligeramente mejor que la de $Ti_{0,92}Ta_{0,08}N$, hecho atribuido por los investigadores a la formación de una capa de pasivación de óxido de aluminio, la cual mejora significativamente la protección contra la corrosión. Además, calcularon las eficiencias de protección contra la corrosión de las películas; todas se encontraban por encima del 99,8 %.

Otra de las investigaciones que ha trabajado la resistencia a la corrosión es la de Xu Yu, et al. [27], los cuales utilizaron el test de polarización potenciodinámica sobre películas de aleación de alta entropía de CrNbSiTiZr depositadas mediante pulverización catódica con magnetrón de radiofrecuencia y polarización del sustrato, sobre la superficie del material base 304 SS en una solución de NaCl al

3,5 % en peso. Analizaron la resistencia a la polarización Rp (Ecuación 1-1) teniendo en cuenta la publicación de M. Stern y Al Geary, donde se hace un análisis teórico de la forma de las curvas de polarización [28].

Ecuación 1-1. Resistencia a la polarización

$$R_p = \frac{1}{i_{corr}} * \frac{b_a * b_c}{2{,}303*(b_a + b_c)}$$

b_a y b_c son las pendientes de las ramas anódica y catódica de las curvas de polarización potenciodinámica. Adicionalmente, calcularon y analizaron la eficiencia del efecto protector de la película depositada sobre el sustrato bajo los valores de i_{corr}, película e $i_{corr,sustrato}$ aplicando la Ecuación 1-2.

Ecuación 1-2. Eficiencia protectora

$$P_e = \left(1 - \frac{i_{corr,\ pelicula}}{i_{corr,\ sustrato}}\right) * 100$$

Las investigaciones han demostrado que los recubrimientos de nitruros de aleaciones de alta entropía HEAN presentan estructura FCC nanocristalina y una elevada resistencia a la corrosión en solución salina frente a los sustratos.

1.2 Marco Teórico

Este trabajo se centra en la síntesis y caracterización de películas delgadas de nitruros del sistema multicomponente TiAlTaZrNb mediante la técnica de impulsos de alta potencia de magnetrón *sputtering* (HiPIMS). El objetivo de este marco teórico es exponer los principios y variables clave del proceso de síntesis y caracterización de las propiedades resultantes de las películas de TiAlTaZrNbN. Así mismo, se analizarán conceptos fundamentales de la tecnología HiPIMS, además de la influencia de la variación de parámetros como la presión de depósito y el voltaje de sustrato Bias en la deposición. También se revisará la metodología para el diseño de aleaciones de alta entropía y las reglas características para

establecer una solución sólida. Además, se presentarán las características y propiedades de los sustratos seleccionados para el estudio (Ti6Al4V y Haynes 282) y se discutirán las propiedades de las películas delgadas. Con esta revisión, además de establecer un contexto suficiente para la investigación, se pretende identificar las falencias en el conocimiento actual y justificar la metodología empleada en el estudio.

1.2.1 Definición de la aleación de alta entropía

Una aleación de alta entropía (HEA) es un material compuesto por al menos cinco elementos, los cuales se combinan de manera que favorecen la formación de soluciones sólidas y generan una entropía elevada. Estas aleaciones, caracterizadas por tener una proporción equiatómica o cuasi equiatómica de sus componentes, destacan por su alta entropía de mezcla. Este rasgo promueve la formación de fases de solución sólida, lo que incrementa su estabilidad, especialmente a altas temperaturas, en comparación con los compuestos intermetálicos.

El diseño de aleaciones de alta entropía implica el estudio de las reglas de Hume-Rothery, que determinan las condiciones necesarias que una solución sólida debe cumplir para formarse de manera completa. Estas se detallan a continuación:

1. Diferencia entre los diámetros atómicos menor al 15 %, calculado a partir de la Ecuación 1-3 y la Ecuación 1-4.

   Ecuación 1-3. Diferencia de diámetros atómicos

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}$$

   Donde,

Ecuación 1-4. Radio promedio

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^{n} c_i r_i$$

c_i es la concentración en porcentaje atómico, y r_i es el radio atómico en angstrom.

2. Estructuras cristalinas similares o iguales entre los elementos.
3. Evaluación de la Concentración de electrones de valencia (VEC) ya que, la estructura electrónica está ligada a la estructura cristalina por este parámetro. Tal y como se expone en la Tabla 1-1, VEC se calcula por medio de la Ecuación 1-5.

   Ecuación 1-5. Concentración de electrones de valencia.

$$VEC = \sum_{i=1}^{n} c_i (VEC) i$$

   Tabla 1-1. Tipo de estructura cristalina de acuerdo con el valor de VEC

Estructura cristalina	Valor de VEC
BCC	VEC < 6,87
FCC	VEC ⩾ 8
Mixta BCC y FCC	6,87 < VEC < 8

   Nota. La tabla presenta los rangos de la concentración de electrones de valencia que favorecen la formación de las diferentes estructuras cristalinas.

4. Electronegatividad debe ser similar o con una diferencia menor al 15 % entre elementos, calculados a partir de la Ecuación 1-6 y la Ecuación 1-7.

   Ecuación 1-6

$$\Delta X = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i (X_i - \overline{X})^2}$$

Donde,

Ecuación 1-7

$$\overline{X} = \sum_{i=1}^{n} c_i X_i$$

X_i es la electronegatividad de Pauling del elemento i.

En términos de termodinámica, la entalpía ΔHmix y la entropía ΔSmix de la mezcla son los parámetros de formación de fase más importantes para los sistemas multicomponentes como las HEA. Una entropía de mezcla alta conducirá a una energía libre de Gibbs inferior Ecuación 1-8, lo que tiende a estabilizar la formación de fases de solución sólida en lugar de fases intermetálicas, es decir, entropías mayores a 1,5 R [29], con R igual a la constante de gases ideales, 8,3145 J/mol*K.

Ecuación 1-8

$$\Delta G^{mix} = \Delta H^{mix} - T\Delta S^{mix}$$

Ecuación 1-9

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^{n} c_i ln(c_i)$$

El modelo macroscópico de Miedema es útil para estimar entalpías de formación, especialmente cuando no se pueden obtener fácilmente de manera experimental [30]. En la Ecuación 1-10 se calcula la entalpia de los recubrimientos según:

Ecuación 1-10. Entalpias de formación

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, j\neq i}^{n} \Omega_{ij} c_i c_j$$

Donde,

Ecuación 1-11

$$\Omega_{ij} = 4 * \Delta_{mix}(AB),$$

$\Delta_{mix}(AB)$ es la entalpía de mezcla de aleaciones líquidas binarias que se presentan en la Tabla 1-2, en el caso de las entalpias binarias que contengan nitrógeno (N) serán tomadas como 0 KJ/mol = ∆mix(NB) [31][32]. De esta manera, el rango de entalpía que facilitan la formación de soluciones sólidas para aleaciones multicomponentes es -15 a 5 KJ/mol.

Tabla 1-2. Entalpias binarias

Tabla de entalpías AB			
Entalpías Binarias para los elementos			
Elementos	Entalpía	Elementos	Entalpía
Ti Al	-30	Al Nb	-18
Ti Zr	0	Al Ta	-19
Ti Nb	2	Zr Nb	4
Ti Ta	1	Zr Ta	3
Al Zr	-44	Nb Ta	0

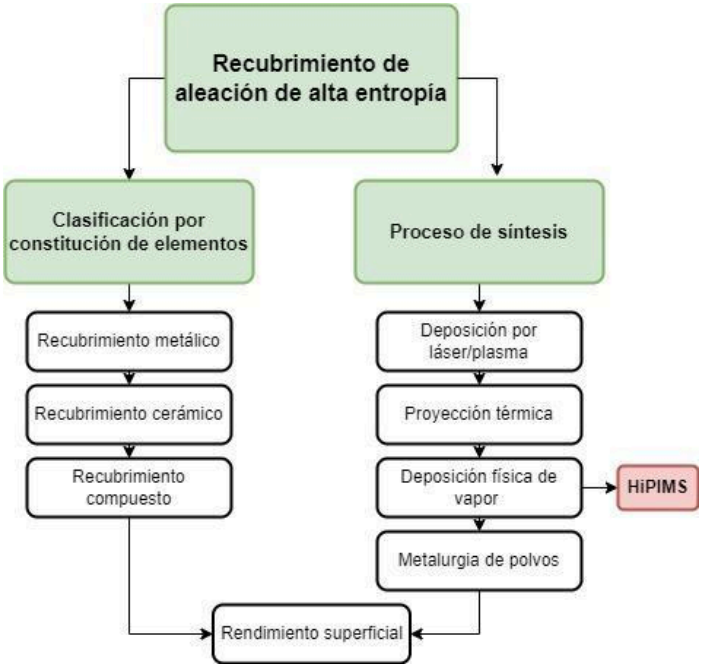
Nota. La tabla presenta las entalpias binaras de los elementos que componen el recubrimiento.

1.2.1 Recubrimientos de alta entropía

Los recubrimientos de alta entropía se pueden dividir en tres familias principales de acuerdo con su composición: recubrimientos metálicos, cerámicos o compuestos. Además, se sintetizan principalmente bajo las técnicas de deposición por láser/plasma, proyección térmica, metalurgia de polvos y deposición física de vapor, tal y como se presenta resumido en la Figura 1-1 [33]. La familia de los recubrimientos metálicos de alta entropía se clasifica en las siguientes categorías: las aleaciones refractarias de alta entropía (RHEA); aleaciones de metales del grupo IV-VI de la tabla periódica, principalmente de elementos refractarios que

forman estructura BCC; aleaciones a las que se les atribuye la capacidad de conservar las propiedades mecánicas y aumentar la resistencia a la oxidación, la corrosión y la abrasión a altas temperaturas de los sustratos.

Figura 1-1 Diagrama de clasificación y síntesis de recubrimientos HEAN



Nota. La figura presenta el diagrama de clasificación y síntesis de recubrimientos HEAN

1.2.2 Propiedades anticorrosivas de películas delgadas de alta entropía

La corrosión de los materiales ha demostrado ser uno de los generadores de graves pérdidas económicas, debido a las consecuencias catastróficas del gasto de recursos y la contaminación ambiental [[34]]. Los recubrimientos protectores contra la corrosión, como los obtenidos mediante recubrimiento por pulverización, oxidación por microarco, oxidación anódica, pulverización catódica con magnetrón, etc., son beneficiosos para mejorar la vida útil, incrementar la longevidad y la estabilidad de los materiales. Por lo tanto, la mejora de la resistencia a la corrosión

es una de las aplicaciones más importantes de las películas delgadas de aleaciones de alta entropía en el campo industrial y biomédico. En la industria, dos de las principales aplicaciones de las películas delgadas protectoras contra la corrosión se presenta en los componentes de rotor de motores de turbinas, fabricados con superaleaciones que a menudo operan en entornos corrosivos y a altas temperaturas, y en electrodos de celdas de combustión que son susceptibles a la corrosión en soluciones acuosas debido al voltaje aplicado, lo que provoca la hidrólisis del titanio [35].

En el campo biomédico, la aleación de titanio Ti6Al4V, por ejemplo, se ha consolidado como uno de los materiales más utilizados en implantes biomédicos, especialmente en reemplazos óseos. Sus excelentes propiedades mecánicas y su destacada biocompatibilidad la convierten en la alternativa más usada para artroplastias de cadera, rodilla y hombro en humanos. Sin embargo, estudios clínicos a largo plazo han revelado que la Ti6Al4V presenta una resistencia a la corrosión relativamente baja en los fluidos corporales, debido a la interacción de iones de cloruro (Cl^-) y proteínas con su superficie. Esto provoca que la capa pasiva de TiO_2 se vuelva susceptible a desprenderse, lo que representa un riesgo latente en el complejo fluido del cuerpo humano. En adición, puede presentarse la liberación de iones tóxicos como Al^{3+} y V^{2+} que puede favorecer cambios patológicos, comprometiendo la integridad del implante. En este contexto, la modificación de la superficie mediante películas delgadas surge como una opción eficaz para mejorar la resistencia a la corrosión y, en consecuencia, el rendimiento de servicio de la aleación Ti6Al4V[36].

1.2.3 Magnetrón *sputtering*

La deposición de recubrimientos HEA sobre sustratos puede realizarse mediante tecnologías como la pulverización catódica con magnetrón, revestimiento láser, fumigación, electrodeposición, revestimiento de arco transferido por plasma entre otras [37]. Particularmente, las películas delgadas de aleaciones de alta entropía

HEA son preferentemente depositados con la tecnología de magnetrón *Sputtering*, técnica que permite la incorporación de gases reactivos durante la deposición. Estos pueden ser los siguientes: N_2, para películas de nitruro, O_2, para óxido, o C_2H_2, para películas de carburo junto con gas Ar en la cámara de vacío. Adicionalmente. parámetros como la composición del objetivo, el voltaje de polarización, la potencia de pulverización y, en particular, la relación de flujo de gas, influyen en la morfología y las propiedades mecánicas de la película delgada.

Por otro lado, es importante resaltar que los HEA depositados mediante la técnica de pulverización catódica con magnetrón *sputtering* pueden tener tres tipos de material objetivo. El primero, el polvo, el cual involucra un método rápido y flexible de elaboración, seleccionando los polvos metálicos necesarios, pesándolos y mezclando para finalmente prensar la mezcla en frío. Una dificultad está en que se debe garantizar que los polvos tienen una adecuada mezcla para asegurar una composición homogénea en todo el objetivo. El segundo tipo implica la utilización de multiples blancos objetivos y el control de la misma cantidad de parámetros por blanco [38]. Finalmente, el tercer tipo de objetivo y el más utilizado, aunque de mayor tiempo de fabricación, objetivo solido directamente de la aleación de alta entropía. Este posee un control preciso de la estequiometría de la película, por lo que es, una de las formas más utilizada para sintetizar películas de HEA, pues posibilita que las películas depositadas tengan la misma estequiometría que la aleación objetivo original, incluso aunque los elementos individuales tengan diferentes tasas de pulverización catódica, porque la composición de la superficie del objetivo se equilibra después de un paso previo a la pulverización catódica.

La técnica de deposición magnetrón *sputtering* está conformada por una cámara de vacío con bombas mecánicas y turbomoleculares que mantienen presiones de trabajo eficientes, al igual que válvulas que permiten la entrada de gas inerte como Argón (Ar), el cual es ionizado mediante un campo eléctrico entre dos polos, dando como resultado iones Ar+ que son atraídos por el cátodo en el que se

sobrepone el material objetivo. Un conjunto de imanes debajo de este blanco objetivo propaga un campo magnético que atrapa los electrones secundarios emitidos por el blanco en la descarga, aumentando la ionización del argón alrededor del blanco objetivo y, en consecuencia, aumentando el bombardeo de los átomos del blanco objetivo al sustrato [39]. Las colisiones de los cationes con el blanco conducen a la expulsión de átomos o moléculas de los elementos constituyentes del blanco direccionándolos desde el área objetivo hacia el sustrato. Este puede estar polarizado por un voltaje de sustrato Bias en el rango de 0 V a -75 V, el cual permite la obtención de películas con mejores propiedades, en particular, una mayor resistencia a la corrosión [40] y así, evitar la delaminación de la película y otros efectos nocivos causados por la fuerte irradiación de iones Ar+ con voltajes negativos más elevados [41].

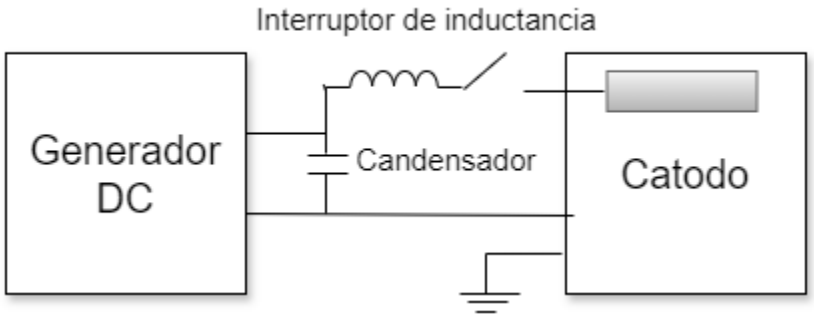
1.2.4 Pulverización Catódica con Magnetrón por Impulsos de Alta Potencia - HIPIMS

Una de las últimas tecnologías más recientemente añadidas al sistema magnetrón *sputtering* es la fuente de impulsos de alta potencia, compuesta por un banco de condensadores que se cargan a una tensión constante mediante una fuente de alimentación de continua (DC). Posteriormente, estos condensadores se descargan posteriormente en el plasma a través de un inductor L, como se expone en la Figura 1-2 [42].

Esta técnica utiliza iones en lugar de partículas neutras para la deposición de películas delgadas, de esta manera las propiedades de la película resultante pueden alterarse significativamente. HiPIMS genera pulsos con duraciones de trabajo variables muy cortas (50 - 200 μs) y con transferencia de voltajes elevados. La potencia se aplica al magnetrón ubicado debajo del blanco objetivo en pulsos unipolares con un factor de trabajo bajo <10 % y una frecuencia baja <10 kHz, lo que lleva a densidades de potencia máximas del orden de los Kw/cm^2 al tiempo que mantiene la densidad de potencia promedio lo suficientemente baja como

para evitar el sobrecalentamiento del magnetrón y la fusión del blanco objetivo [17]. Por otro lado, los pulsos unipolares de gran potencia (entre 1,5 a 10 Kw/cm^2) son capaces de generar plasma de iones de alta densidad 1013 m^{-3}, lo que implica un aumento considerable en la energía y en el grado de ionización de las partículas pulverizadas. Esto da como resultado recubrimientos con excelente densidad y adherencia. Adicionalmente, investigadores han demostrado que esta técnica es útil para mejorar el pretratamiento del sustrato mejorando la adhesión de recubrimientos duros [43].

Figura 1-2 Principio esquemático de una fuente de alimentación HiPIMS



Nota. La figura presenta el diagrama esquemático de una fuente HiPIMS [42].

El diagrama de zonas expuesto por A. Anders [43] es una extensión del tradicional diagrama de zonas de Movchan y Demchishin [44], y Thornton [45], el cual relaciona la estructura de los recubrimientos con los parámetros de deposición. La Figura 1-3 presenta la última modificación del modelo de zonas que incluye la variable de energía de los iones y la relación de temperatura para describir cómo la estructura y morfología de las películas delgadas dependen de las condiciones de deposición. En este sentido, las tecnologías de deposición basadas en plasma, como la pulverización catódica con magnetrón de impulso de alta potencia (HiPIMS), permiten un control más preciso sobre las variables que determinan las características de las películas delgadas. En particular, la técnica de HiPIMS se caracteriza por picos elevados de densidad de corriente y una ionización mayor

del material objetivo, logrando una mayor movilidad de los átomos depositados sobre el sustrato, lo que influye en la densidad y la estructura de la película [46].

En este sentido, A. Anders [43] define cuatro zonas principales de crecimiento para películas delgadas:

Zona 1 donde el crecimiento columnar es una estructura porosa y de baja densidad. Ocurre a bajas energías de deposición, donde la movilidad de los átomos sobre la superficie es limitada y por lo tanto la película se forma por la aglomeración de átomos en una disposición columnar y porosa.

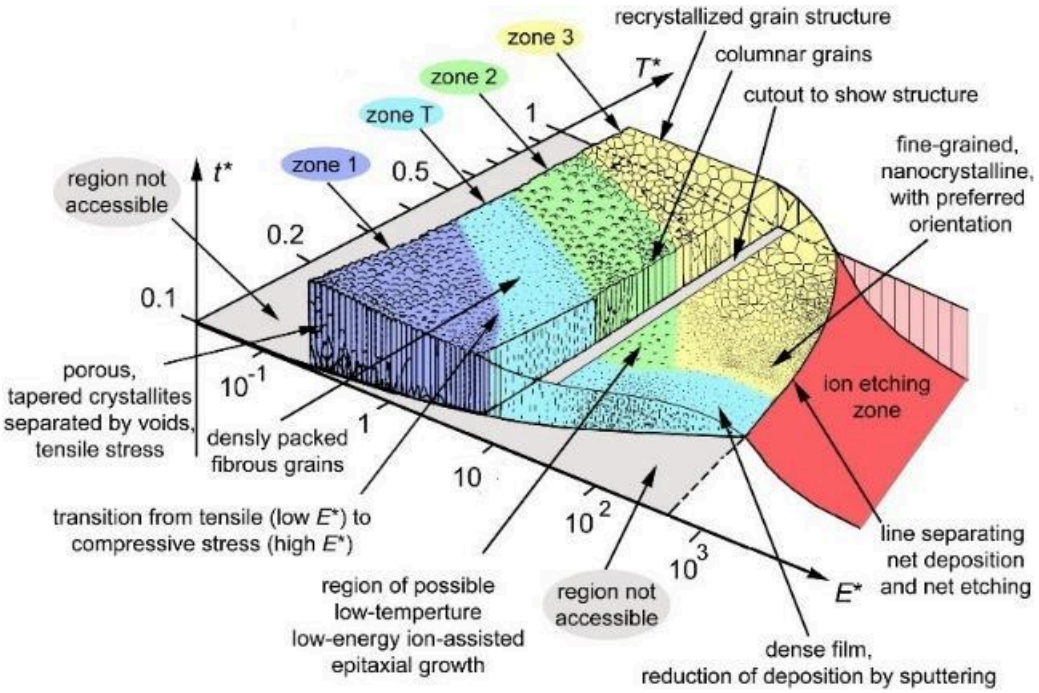
Zona T es considerada la transición entre la zona porosa y la densa, esta conforma por columnas más compactas debido a un aumento en la movilidad superficial de los átomos. En esta estructura la energía de deposición comienza a ser la suficiente para mejorar la densidad y reducir los vacíos entre las columnas.

Zona 2 donde la estructura es más densa de columnas grandes, con superficies lisas. En este caso, la energía de deposición es suficiente para permitir que los átomos se reorganicen, dando lugar a una película más compacta y uniforme.

Finalmente, la zona 3 y una de las incorporaciones del investigador A. Anders [43] sobre el diagrama tradicional, presenta la estructura granular recristalizada con menores tensiones internas debido a una elevada energía de deposición.

En cuanto a la estructura de los recubrimientos duros, J. Musil et al. [47] indica que un voltaje Bias negativo aumenta la energía de los iones que impactan la superficie del sustrato, lo que mejora tanto la densidad como la homogeneidad de la película. Este fenómeno contribuye a que la microestructura se desplace hacia la Zona 2. Además, los autores señalan que las presiones bajas favorecen una mayor energía cinética de los átomos, permitiendo así una estructura más densa. Por el contrario, a presiones elevadas, se reduce la energía de los átomos que alcanzan la superficie, lo que favorece la formación de estructuras más porosas, como las de la Zona 1.

Figura 1-3 Diagrama de zonas de la estructura de los recubrimientos en función de la energética de deposición



Nota. La figura presenta el diagrama de zonas de la estructura de los recubrimientos en función de la energía de deposición según [43].

2. Materiales y métodos

La metodología de esta investigación fue diseñada y desarrollada con el propósito de producir y caracterizar las propiedades anticorrosivas de recubrimientos de recubrimientos de nitruros de alta entropía de TiAlTaZrNb, utilizando la técnica de deposición física de vapor (PVD) *Sputtering* magnetrón de pulso de alta potencia (HiPIMS). Los métodos elegidos garantizan la reproducibilidad de los resultados y permiten un análisis exhaustivo de las variables de estudio.

El diseño experimental se centró en evaluar el efecto del voltaje Bias y la presión de trabajo de la cámara durante la deposición frente a las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos de (TiAlTaZrNb)N. Estas propiedades fueron evaluadas en un medio salino a temperatura ambiente y en suero fisiológico a 37 °C. Así mismo, las variables independientes incluyeron los distintos voltajes Bias y las diferentes presiones de trabajo, mientras que las variables dependientes fueron las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos producidos. El diseño experimental se desarrolló bajo el factorial de 2 factores con tres niveles cada uno 3 x 3, donde los factores son voltaje Bias y la presión de trabajo.

2.1 Materiales y equipos

2.2 Procedimiento de síntesis

El desarrollo de la síntesis de los experimentos se efectuó en 3 etapas: pruebas preliminares, preparación de sustratos y deposición de recubrimientos. La primera es preliminar y las otras dos corresponden a la síntesis.

2.2.1 Pruebas preliminares

Se realizaron pruebas de presión en la cámara de vacío. En estas se registraron el tiempo que tardaba la cámara en llegar a la presión base de $4x10^{-4}$ Pa. También, se comprobó el aislamiento total del módulo Bias, se ejecutaron pruebas en las fuentes HiPIMS con el sincronizador y, finalmente, se garantizó el óptimo desempeño de los magnetrones y se instaló el sensor de temperatura.

2.2.2 Preparación de sustratos

Tanto la varilla de Haynes 282 como la de Ti6Al4V se mecanizaron mediante corte por hilo en monedas de 3 milímetros de grosor, teniendo en cuenta el porta muestras de la cámara de vació y los equipos de caracterización. Adicionalmente, se cortaron cuadrados de silicio de 11 mm x 11 mm.

En el caso de las probetas de la superaleación Haynes 282, estas fueron pulidas con papel abrasivo de carburo de silicio en las numeraciones 180, 200, 400, 600, 800, 1200 y 1500 con agua. A continuación, se pulieron con paño de pelo de 2 µm con suspensión de alúmina de 0,5 µm. Por otro lado, las probetas de Ti6Al4V fueron pulidas con lija seca en las numeraciones 180, 200, 400, 600, 800, 1200 y 1500; se pulieron con paño de pelo de 2 µm con poca suspensión de alúmina de 0,5 µm.

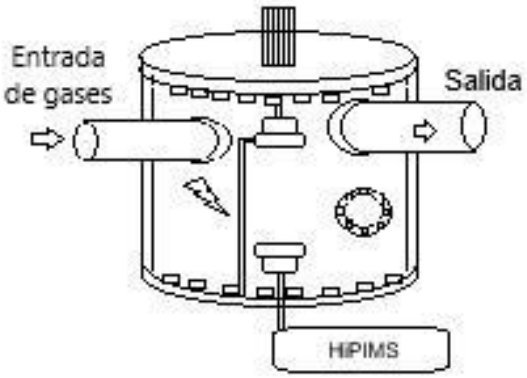
Todas las probetas se llevaron a brillo espejo con el fin de tener una superficie lisa que favorezca la deposición del recubrimiento y que mejore la confiabilidad, la sensibilidad y la reproducibilidad de las mediciones de caracterización [48].

Previo a la descarga se limpiaron las probetas y los cuadros de silicio en acetona y posteriormente en alcohol isopropílico al 90 % durante 5 min. Esto con el objetivo de reducir las impurezas orgánicas y grasas para finalmente secar con aire caliente.

2.2.3 Deposición de recubrimientos

La deposición de los recubrimientos inicia con el encendido previo de las bombas mecánicas y la bomba turbo molecular por mínimo 6 horas hasta tener una presión base de 4x10^-4 Pa en la cámara (Figura 2-1) y 4x10^-2 Pa en la precámara. Luego, se procede al ingreso de las muestras desde la precámara a la cámara, transcurridas 2 horas se enciende la refrigeración e inicia el precalentamiento.

Figura 2-1Diagrama esquemático de la cámara de vació



Nota. La figura presenta un diagrama esquemático de la cámara de vació.

Cuando se alcanzó una temperatura cercana a los 250 °C y se cumplieron las condiciones descritas en la Tabla 2-2, se inició con los cuatro pasos principales de la deposición:

1. Grabado en seco (Dry etching): Este paso genera una limpieza en el sustrato por 10 min en presión baja cercana a los 2x10^-2 Pa, un flujo de gas argón constante de 14,1 y una corriente en el sustrato de 50 mA.
2. Limpieza de blanco: Este segundo paso tuvo una duración de 3 min, la presión en la cámara aumento a 0,5 Pa, se apagó la corriente en el sustrato y se encendido el sistema HiPIMS manteniendo el flujo de gas argón.
3. Síntesis de capa buffer: En este tercer paso, se activó la rotación de las muestras, se mantuvo la presión en la campara en 0,5 Pa, al igual que el flujo de gas argón y el sistema HiPMIS por 1 minuto.

4. Síntesis de los recubrimientos: En la síntesis del recubrimiento se ubicó la presión y voltaje Bias correspondiente al experimento a realizar descritos en la Tabla 2-1 y se acompañó con la apertura del flujo de gas nitrógeno. Los tiempos de deposición estuvieron entre 20 y 35 min, generando recubrimientos con espesores entre 187,67 nm y 709 nm.

Tabla 2-1. Distribución factorial 3 x 3 con dos factores

Sustrato Ti6Al4V	Presión 0,3 Pa	Presión 0,5 Pa	Presión 0,7 Pa
Voltaje Bias -75 V	$V_B - 75, P3$	$V_B - 75, P5$	$V_B - 75, P7$
Voltaje Bias -50 V	$V_B - 50, P3$	$V_B - 50, P5$	$V_B - 50, P7$
Voltaje Bias 0 V	$V_B 0, P3$	$V_B 0, P5$	$V_B 0, P7$

Nota. La tabla presenta la distribución factorial 3 x 3 con dos factores y los nombres de cada experimento.

Tabla 2-2. Condiciones de deposición

Condiciones de deposición		
Blanco		**TiAlZrTaNb**
Temperatura de portamuestras	250	**°C**
Velocidad de rotación del portamuestras	5	**RPM**
Dirección de Rotación	CCW	
Presión de trabajo	0,3 0,5 0,7	**Pa**

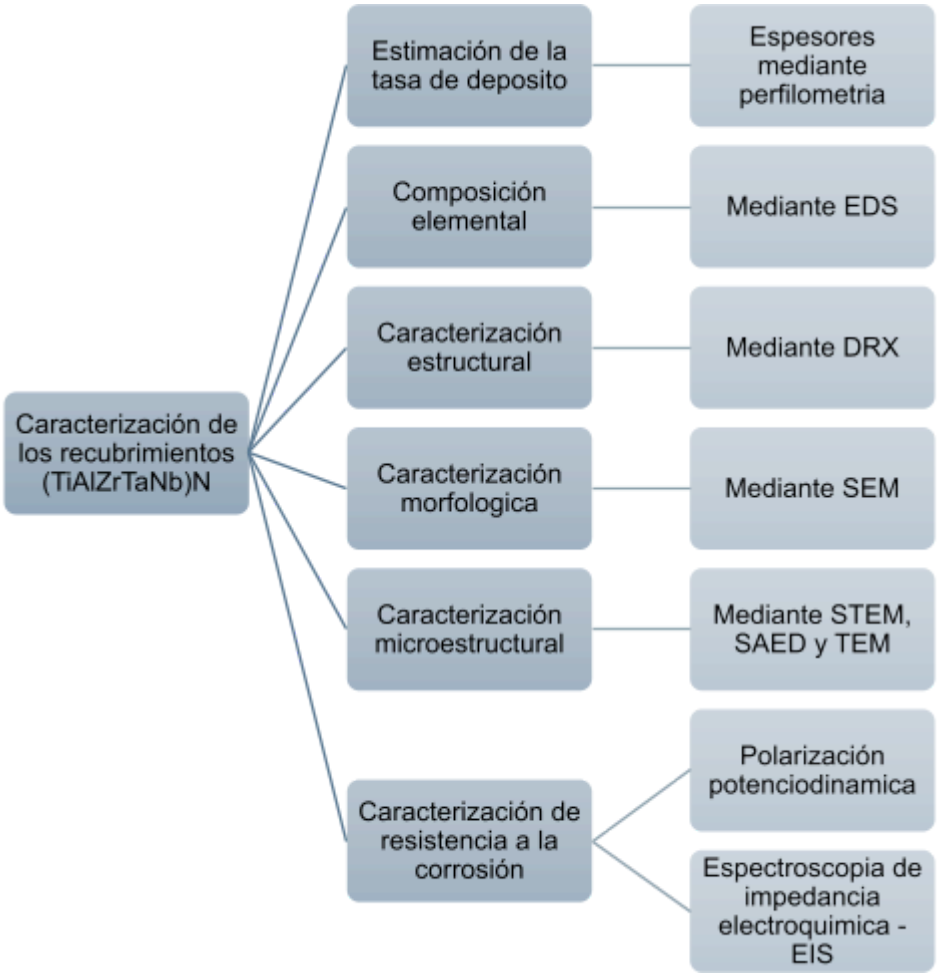
Voltaje Bias	-75 -50 0	**V**
Tasas de flujo de gases		
Nitrógeno	2,6	**sccm**
Argón	14,1	**sccm**
Valores de configuración del sistema HiPIMS		
Frecuencia	600	**Hz**
Ancho de pulso	**60**	**µs**

Nota. La tabla presenta las condiciones de deposición utilizadas en la cámara de vacío para la síntesis de los diferentes recubrimientos.

2.3 Procedimiento de caracterización de los recubrimientos

A continuación, se detallan las caracterizaciones realizadas en los recubrimientos y los sustratos, así como los equipos utilizados en el proceso. Estas caracterizaciones proporcionarán información crucial sobre la composición elemental, la estructura, la morfología y respuesta de los recubrimientos ante la corrosión.

Figura 2-2 Diagrama de flujo para la caracterización de los recubrimientos

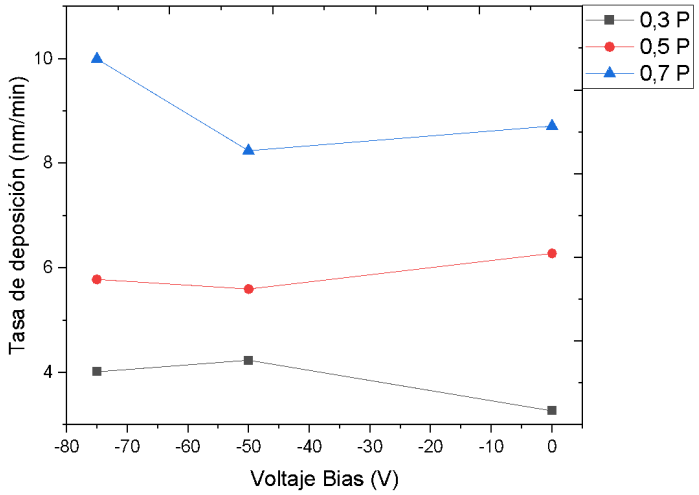


Nota. La figura presenta el diagrama de flujo seguido para la caracterización de los recubrimientos

2.3.1 Estimación de la tasa de deposición

La caracterización de los recubrimientos se inició con la medición de espesores en el perfilómetro XP-2 (AMBios), los cuales estuvieron entre 196 y 709 nm con tasas de deposición comprendidas entre 3,266 y 12,425 nm/min como se observa en la Figura 2-3, de la cual se identifica una tasa de deposición mayor a mayor presión dentro de la cámara.

Figura 2-3. Tasas de deposición en función del voltaje Bias



Nota. La figura presenta las tasas de deposición en función del voltaje Bias.

2.3.2 Caracterización química

A continuación, la evaluación de la composición química elemental se hizo por medio de la espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX) con el equipo Oxford UltimMax 170 Silicon Drift Detector.

2.3.3 Caracterización estructural

Como segundo paso, se realizó el análisis de la estructura considerando las entalpías de formación expuestas en la Tabla 2-3, utilizando la técnica de difracción de rayos X con el difractómetro Bruker D8 Advance. A partir de los

difractogramas obtenidos, se calculó el tamaño de cristalito aplicando la ecuación de Scherrer [49] (Ecuación 2-1) y el parámetro de red mediante las ecuaciones de la ley de Bragg (Ecuación 2-2), así como la distancia interplanar de una estructura FCC (Ecuación 2-3):

Ecuación 2-1. Tamaño de cristalito

$$TC = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot cos(\theta)}$$

Donde:

λ es la longitud de onda (1.5406 ˚A), β es el ensanchamiento en la mitad de la intensidad máxima (FWHM) en radianes, θ es el ángulo de difracción.

Cálculo del parámetro de red a partir de la Ecuación 2-2 y la Ecuación 2-3.

Ecuación 2-2 Ley de Bragg

$$n\lambda = 2dsen(\theta) \rightarrow d = \frac{n\lambda}{2sen(\theta)}$$

Ecuación 2-3 Distancia interplanar para una red FCC

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \rightarrow a = d_{hkl} * \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Al reemplazar la

Cálculo del parámetro de red a partir de la Ecuación 2-2 y la Ecuación 2-3.

Ecuación 2-2 en la Ecuación 2-3, se obtiene la ecuación para el cálculo de parámetro de red de una estructura cristalina FCC.

$$a = \frac{n\lambda}{2sen(\theta)} * \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Tabla 2-3. Entalpias de formación y parámetros de red de nitruros binarios

Compuesto Binario	Entalpía de formación H(Kj/mol)	Parámetro de red (nm)
TiN	-336,6	0,424
AlN	-318,6	0,494
ZrN	-365,5	0,458
TaN	-252,4	0,434
NbN	-234	0,439

Nota. La tabla expone las entalpias de formación [23] y parámetros de red de nitruros binarios[50], [51].

2.3.4 Caracterización morfológica

El análisis morfológico se hizo a través de microscopía electrónica de barrido con el instrumento Nova NanoSEM 450 field emission, tomando micro y nanofotografías superficiales con aumentos de hasta 350 000x a 2,00 Kv para una resolución máxima obtenida de 300 nm. Se tomaron microfotografías superficiales de los nueve recubrimientos depositados sobre Si, además de microfotografías del sustrato Haynes 282 y del recubrimiento VB-75,P7 después de realizadas las pruebas de polarización potenciodinámicas.

2.3.5 Caracterización microestructural

El análisis microestructural se hizo por medio de la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando un equipo FEI Talos F200C G2, operado a 200 kV. La preparación de las muestras se hizo mediante la extracción con haz de iones enfocado (FIB) por medio de uso del equipo Helios G4 PFIB UXE DUAL Beam.

Para el análisis se tomaron nanofotografias de la sección transversal, a las que se les analizo su composición y se les genero mapeo elemental. También se realizó

el análisis difracción de electrones de área seleccionada (SAED) y en análisis estructural de las fotografías de campo oscuro.

2.3.6 Pruebas de Resistencia a la corrosión

Por último, para el análisis de la resistencia a la corrosión de las películas delgadas, se realizaron las pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y las pruebas de polarización potenciodinámica (TAFEL). Ambas técnicas electroquímicas se fundamentan en las leyes de Faraday, estableciendo una relación entre la cantidad de corriente generada en el sistema y el flujo de masa por unidad de área. Para ello, se aplica una excitación eléctrica al sistema, y se analiza su respuesta a través de la medición de cargas eléctricas. De igual manera, estas técnicas se emplean de manera complementaria para proporcionar una evaluación exhaustiva y precisa del comportamiento corrosivo de los recubrimientos.

En el contexto de esta investigación, ambas emplearon el arreglo experimental ilustrado en la Figura 6-4. Por otro lado, en la Tabla 2-4 se presenta la división en grupos utilizada para el desarrollo de las pruebas de corrosión. El Grupo 1 trabajó a temperatura ambiente en Bogotá de 19 ± 2 °C en solución de cloruro de sodio al 3,5 % en peso sobre Haynes 282 como sustrato; el Grupo 2 realizó las pruebas bajo las mismas condiciones y el mismo medio que el grupo anterior, pero sobre la aleación Ti6Al4V; el Grupo 3 por el contrario, realizó las pruebas de corrosión bajo temperatura corporal humana de 37 ± 2 °C en solución salina fisiológica utilizando un baño termostático.

Tabla 2-4. División por grupos para el análisis de la resistencia a la corrosión

Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
Sustrato Haynes 282	Sustrato Ti6Al4V	Sustrato Ti6Al4V
Temperatura ambiente	Temperatura ambiente	Temperatura 37 ± 2 °C

Solución salina (NaCl 3,5 % en peso)		Solución salina (NaCl 3,5 % en peso)		Suero fisiológico	
TAFEL	EIS	TAFEL	EIS	TAFEL	EIS

Nota. La tabla presenta la distribución, el sustrato, la temperatura y el medio en que se desarrollan las pruebas de resistencia a la corrosión.

Polarización potencio dinámica -TAFEL

La técnica de TAFEL se basa en registrar la de corriente que atraviesa un sistema electroquímico al aplicarle un voltaje variable. Los valores de densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) y potencial de corrosión (E_{corr}) se obtuvieron mediante gráficos de Tafel. Las mediciones se realizaron con un barrido de potencial que varió entre -0,3 V hasta 0,4 V; por su parte, las muestras se mantuvieron sumergidas en la solución durante 60 minutos para alcanzar un valor de potencial relativamente estable.

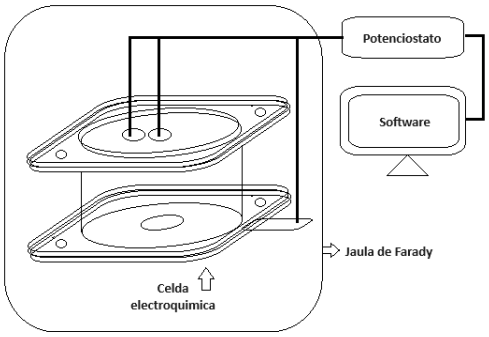
Además, se realizó un análisis estadístico de varianzas ANOVA, que permitió cuantificar la variabilidad de los datos obtenidos, identificar diferencias significativas en I_{corr} entre los grupos VB,P, y evaluar el impacto individual de cada factor y su interacción.

Espectroscopía de impedancia electroquímica - EIS

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica que evalúa la impedancia del sistema en función de la frecuencia de la fuente de alimentación alterna. Este análisis se desarrolla a partir de un circuito eléctrico que representa el comportamiento del sistema. De este modo, la interacción de la interfaz metal-solución proporciona una comprensión integral de los fenómenos corrosivos que ocurren durante la prueba. En esta investigación, se analiza la impedancia de la muestra en la celda electroquímica en función de la frecuencia, abarcando un

rango de 0,01 Hz hasta 100 KHz, así como el desfase. Para las celdas electroquímicas, se utilizaron tres electrodos: un electrodo de referencia de calomel, un contraelectrodo de platino y un electrodo de trabajo correspondiente a las muestras analizadas, tal como se ilustra en la Figura 2-4. El área de material expuesto al ambiente iónico tuvo un área de 0,079 cm^2.

Figura 2-4 Celda electroquímica



Nota. La figura presenta la celda electroquímica y el sistema utilizado para el desarrollo de las pruebas electroquímicas.

3. Resultados y discusión

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de cada uno de los recubrimientos en función del voltaje Bias y la presión de trabajo para las técnicas de caracterización DRX, SEM y TEM. Esto es seguido por la caracterización de la resistencia de corrosión de las películas sobre cada uno de los sustratos mediante las técnicas de polarización potenciodinámica y EIS.

3.1 Análisis Químico y Estructural

3.1.1 Análisis químico

En la Tabla 3-1 se presentan las composiciones químicas en porcentaje atómico (% at.) de los nueve experimentos, identificados según los parámetros de deposición (presión y voltaje del sustrato-Bias). En la composición química resalta una distribución cuasi equiatómica para los elementos metálicos de la película, con una ligera predominancia del Al relacionada con el rendimiento de pulverización de los elementos que la conforman. Este rendimiento vincula la cantidad de átomos expulsados de la superficie del blanco por cada incidencia de un ion [26]. Aunque los flujos de Ar y N_2 se mantuvieron constantes, las concentraciones de nitrógeno en las películas variaron de 38,15 % at. hasta 54,85 % at., con los diferentes voltajes Bias y presiones de trabajo.

Tabla 3-1: Composición química

Muestra	Presión (Pa)	Voltaje de sustrato BIAS (V)	Porcentaje atómico					
			Ti	Al	Nb	Zr	Ta	N
VB -75,P3	0,3	-75	10,64	13,04	9,92	11,16	10,49	44,75

VB -50,P3	0,3	-50	9,89	11,79	9,71	10,29	10,54	47,77
VB 0,P3	0,3	0	9,02	11,34	8,83	9,23	9,65	51,94
VB -75,P5	0,5	-75	9,84	10,6	8,94	9,3	10,59	50,73
VB -50,P5	0,5	-50	11,72	13,05	11,01	11,98	12,54	39,7
VB -0,P5	0,5	0	11,34	12,38	10,73	11,7	12,41	41,45
VB -75,P7	0,7	-75	12,71	11,66	11,38	11,63	12,46	40,17
VB -50,P7	0,7	-50	8,28	10,18	8,34	8,83	9,52	54,85
VB 0,P7	0,7	0	12,34	12,9	11,45	12,34	12,81	38,15

Nota. En la tabla se aprecia los diferentes resultados de la composición química.

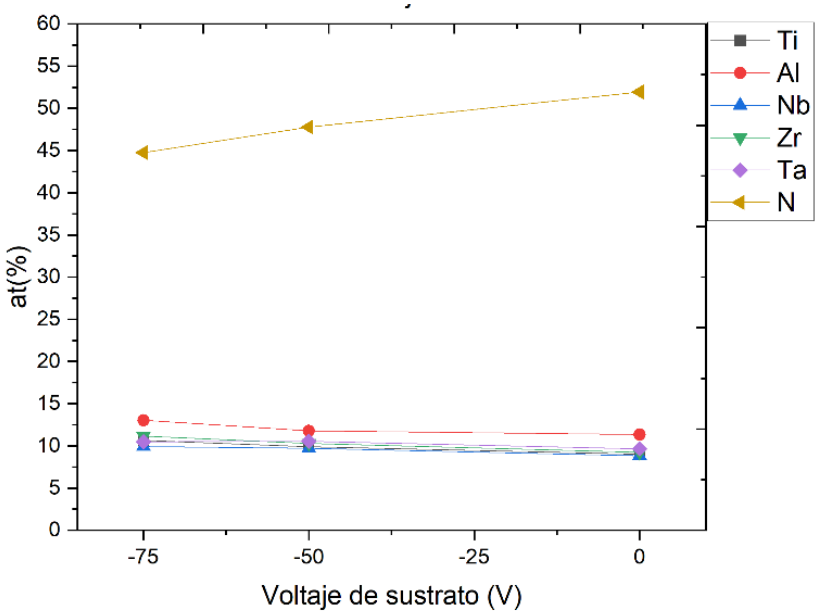
A continuación, se presentan las concentraciones de cada uno de los elementos que conforman las películas en función de los voltajes de sustrato Bias para cada una de las presiones. De manera general, se puede afirmar que la concentración de los metales de transición (MT) es relativamente equiatómica con una ligera variación de alrededor de ± 2 % at. Esta variación se puede atribuir al envenenamiento de la superficie del objetivo que cambia el rendimiento de pulverización catódica de los MT, debido a la diferencia en la entalpía de formación de nitruros entre los metales objetivo [27].

A presión de 0,3 Pa (Figura 3-1), se identifica un aumento en la concentración de los elementos metálicos a medida que se aumenta el voltaje Bias, en particular, del aluminio, favorecido por su menor peso atómico en comparación con los demás elementos metálicos; caso opuesto al comportamiento del nitrógeno, el cual, disminuye.

En cuanto a la presión de 0,5 Pa (Figura 3-2), se evidencia una ligera disminución de la concentración de nitrógeno con el aumento del voltaje Bias a -50 V y un incremento considerable cuando el voltaje Bias llega a -75 V. Finalmente, cuando la presión aumenta a 0,7 Pa (Figura 3-3), las concentraciones de los elementos

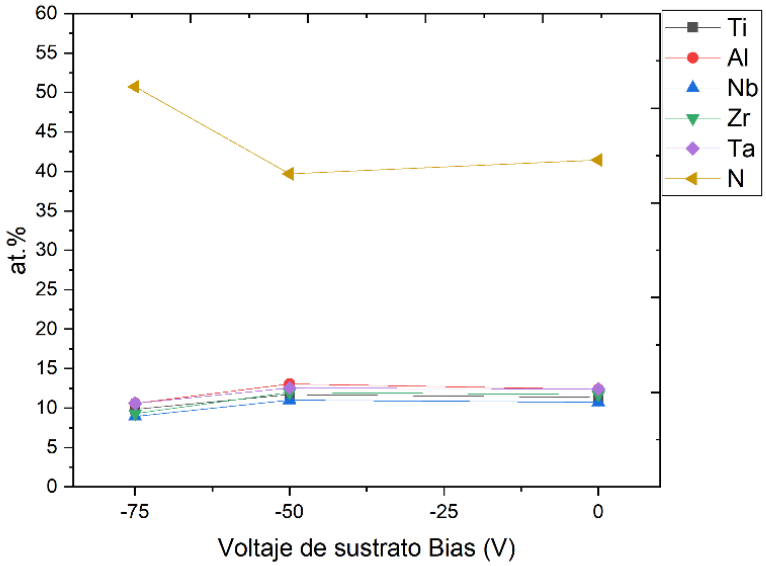
se comportan de manera opuesta a la presión de 0,5 Pa, es decir, a voltaje Bias -50 V el nitrógeno adquiere la mayor concentración en la película, disminuyendo la concentración de los elementos metálicos, y cae cuando el Bias aumenta a -75 V.

Figura 3-1. Grafica de la composición química a presión de 0,3 Pa



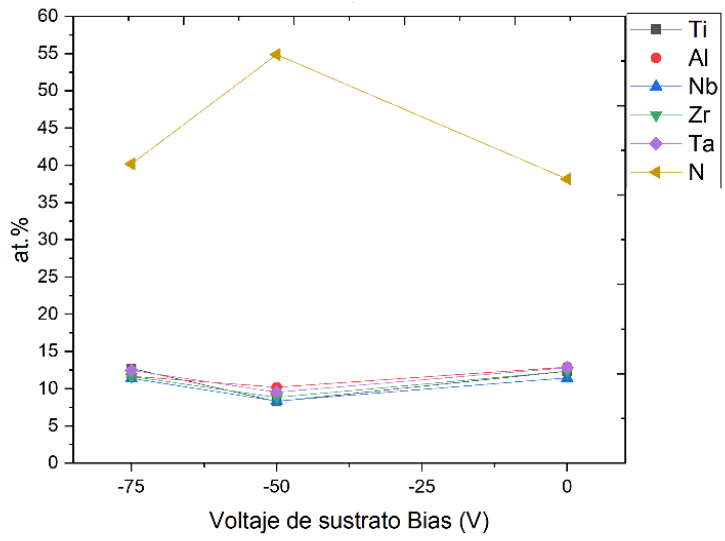
Nota. La figura presenta las composiciones químicas de las películas depositadas a la presión de 0,3 Pa y los voltajes Bias -75 V, -50 V y 0 V.

Figura 3-2. Gráfica de la composición química a presión de 0,5 Pa



Nota. La figura presenta las composiciones químicas de las películas depositadas a la presión de 0,5 Pa y los voltajes Bias -75 V, -50 V y 0 V.

Figura 3-3. Gráfica de la composición química a presión de 0,7 Pa



Nota. La figura presenta las composiciones químicas de las películas depositadas a la presión de 0,7 Pa y los voltajes Bias -75 V, -50 V y 0 V.

3.1.1.1 Relación de la presión de trabajo y voltaje de polarizacion Bias con la composición química

La presión de trabajo durante la deposición por HiPIMS afecta la energía de los átomos y iones que alcanzan el sustrato. Una presión de trabajo baja favorece la llegada de especies más energéticas al sustrato, lo que puede influir en la concentración de elementos que se incorporan en el recubrimiento. A presiones más altas, se presentan más colisiones entre los átomos del blanco y las moléculas del gas [52], lo que puede llevar a una composición más homogénea de la aleación depositada y una menor *re-sputtering* de elementos ligeros.

En cuanto al voltaje de polarización de sustrato Yi Xu et al. [53] en su investigación relaciona que, en general, el aumento del voltaje de polarización provoca una disminución en la concentración atómica de N, y un ligero aumento de las concentraciones atómicas de los elementos del objetivo HEA. Los investigadores explican que este fenómeno ocurre, debido a que el N es el elemento más ligero en las películas, y por lo tanto es mucho más fácil de volver a pulverizar catódicamente (*re-sputtering*) desde las películas a un voltaje de polarización más alto.

3.1.2 Verificación del cumplimiento de las reglas para solución sólida de alta entropía

A continuación, en la Tabla 3-2 se presentan los resultados termodinámicos calculados de δ, △X, VEC, △Smix y △Hmix. Se evidencia que, para todos los experimentos, el porcentaje de diferencia de tamaño atómico es 9,9 %, lo que permite, en primera instancia, reconocer que al no ser la diferencia de tamaño atómico δ < 6,5 % los recubrimientos posiblemente tengan una gran distorsión reticular y, por lo tanto, la formación de HEA sea menos probable.

Teniendo en cuenta lo anterior, es importante tener en cuenta los siguientes parámetros. Por un lado, en el caso del cálculo de las entropías, los experimentos 3, 4 y 8 presentan entropías menores a 1,5R. En cambio, los experimento 5, 6, 7 y

9 presentan los mayores valores de entropía, que son 1,641R, 1,620R 1,636R y 1,660R, respectivamente, lo que permite indicar que estos últimos tres experimentos cumplen con la definición para entropía de los primeros autores Cantor y Ye [54], [1]. Por otro lado, los valores de entalpía para todos los experimentos son negativos, oscilando entre -10,20 KJ/mol y -10,90 KJ/mol, lo que cumple el criterio de solución sólida. En cuanto a los valores de la concentración de electrones de valencia VEC, se visualizan valores entre 4,63 y 4,50.

Finalmente, los cálculos de electronegatividad muestran resultados en el rango del 2,13 % al 2,35 %, lo que refleja que los recubrimientos cumplen con el rango recomendado para formación de solución sólida. La evidencia indica que, cuando la diferencia de electronegatividad de Pauling para aleaciones de alta entropía está en el rango del 2 % al 30 %, favorece las soluciones sólidas; mientras que en el rango del 3 % al 20 % se forman compuestos intermetálicos [28].

Tabla 3-2: Parámetros de diseño para solución sólida

Experimento	δ %	Entropía	Entalpía	VEC	Electronegatividad %
V_B-75,P3	9,90	1,574R	-10,90	4,52	2,20
V_B-50,P3	9,90	1,531R	-10,64	4,56	2,25
V_B0,P3	9,90	1,464R	-10,55	4,59	2,31
V_B-75,P5	9,90	1,485R	-10,35	4,60	2,29
V_B-50,P5	9,90	1,641R	-10,63	4,50	2,12
V_B0,P5	9,90	1,620R	-10,57	4,52	2,15
V_B-75,P7	9,90	1,636R	-10,30	4,52	2,13
V_B-50,P7	9,90	1,414R	-10,20	4,63	2,35
V_B0,P7	9,90	1,660R	-10,49	4,50	2,10

Nota. Tabla con los resultados de los cálculos termodinámicos para solución sólida.

3.2 Análisis estructural

El análisis estructural de los recubrimientos es esencial para comprender su comportamiento y propiedades en aplicaciones específicas. A través de técnicas como la difracción de Los rayos X (DRX), es posible caracterizar la estructura cristalina de los recubrimientos. Esta sección se enfoca en la evaluación detallada de la microestructura, la identificación de fases presentes, el cálculo de tamaño de grano y la relación de los resultados con las variables el voltaje de polarización Bias y presión de trabajo.

3.2.1 Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos depositados a diferentes presiones de trabajo y voltajes Bias se presentan en la Figura 3-4, Figura 3-5 y Figura 3-6. Estos patrones se organizan en función de la variación de voltaje Bias, manteniendo constante la presión de trabajo. Los recubrimientos exhiben reflexiones correspondientes a una fase cúbica FCC de tipo NaCl-B1, con orientación preferencial en el plano (200). Esto es consistente con los resultados obtenidos en investigaciones previas sobre recubrimientos de aleaciones de alta entropía (HEAN) [55], [56], [52].

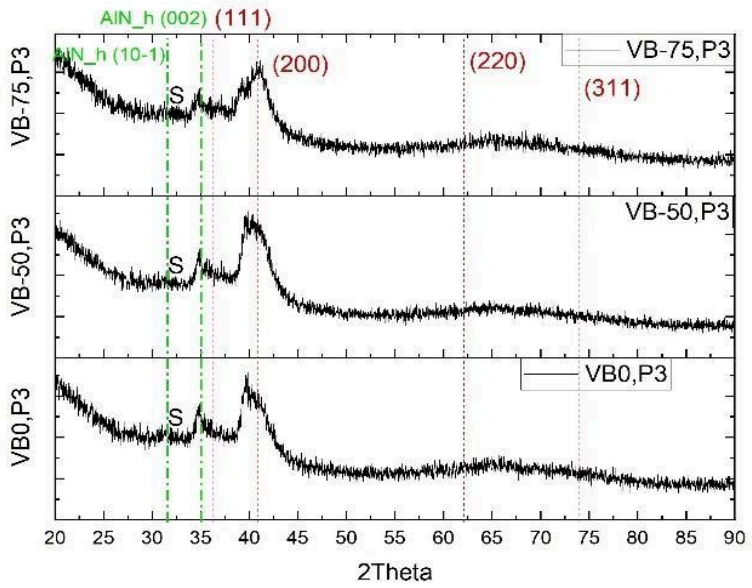
Además, se observa en los recubrimientos la incorporación de AlN de fase hexagonal con orientaciones preferenciales en los planos (10-1) y (002); a este nitruro se le atribuye la dureza de todos los recubrimientos [57], [58], [59]. Se identifica también que los picos de difracción de la fase wurtzita están desplazados a la izquierda hacia ángulos de difracción más bajos con respecto a los patrones de polvo de AlN de referencia (Base de datos ICCD), lo que indica la incorporación de átomos de elementos metálicos más grandes en los sitios metálicos de la red

hexagonal, expandiéndola [60] y aumentando probablemente la tensión residual [61], [62].

A presión de 0,7 Pa sin polarización de sustrato, se identifican los picos (10−1) y (002) (Figura 3-6) de la estructura hexagonal del AlN con prevalencia del pico (002). A medida que aumenta la polarización de sustrato, la estructura FCC toma mayor intensidad y se disminuye la presencia de la estructura AlN_h. En la Figura 3-5 se observa la orientación (002) de la estructura W−AlN, además de la estructura FCC característica con preferencia en la intensidad del pico (200) cuando la presión es de $0,5$ Pa.

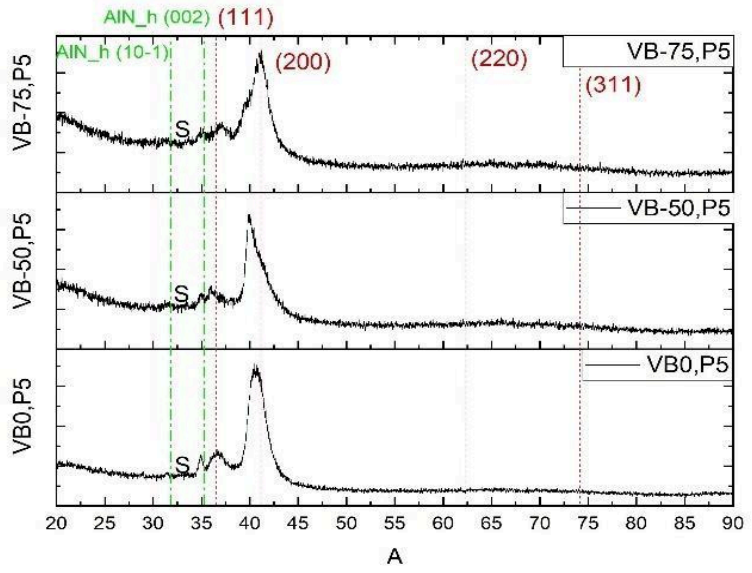
Los recubrimientos a presión de 0,3 Pa (Figura 3-4) muestran un mayor ensanchamiento en los picos, principalmente en la orientación (200), lo que sugiere una estructura nanocristalina con un tamaño de grano más pequeño. Este ensanchamiento está relacionado con un aumento en la cantidad de N_2, lo que provoca cambios en el grado de orientación preferencial y una reducción en el tamaño de grano, como se ha documentado en otros estudios sobre recubrimientos de nitruro [63], [64].

Figura 3-4: DRX de las películas sintetizadas a presión de 0,3 Pa



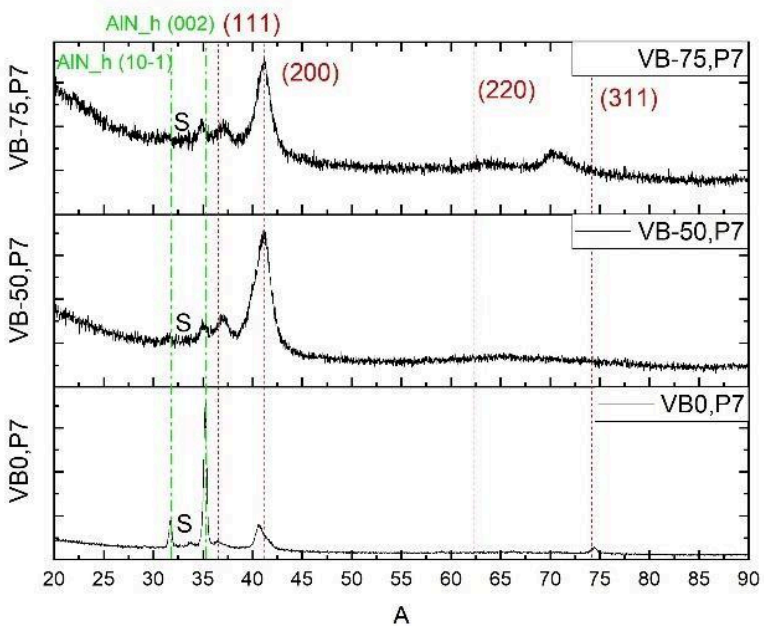
Nota. La figura presenta los difractogramas de los recubrimientos depositados a presión de 0,3 Pa y los diferentes voltajes de sustrato Bias.

Figura 3-5. DRX de las películas sintetizadas a presión de 0,5 Pa



Nota. La figura presenta los difractogramas de los recubrimientos depositados a presión de 0,5 Pa y los diferentes voltajes de sustrato Bias.

Figura 3-6. DRX de las películas sintetizadas a presión de 0,7 Pa



Nota. La Figura presenta los difractogramas de los recubrimientos depositados a presión de 0,7 Pa y los diferentes voltajes de sustrato Bias.

3.2.1.1 Relación de la presión de trabajo y voltaje de polarizacion Bias con la microestructura

En cuanto al efecto del voltaje Bias, a medida que aumenta la polarización del sustrato Bias, los iones adquieren mayor energía cinética y chocan con mayor intensidad contra los recubrimientos. Como resultado, los planos correspondientes a direcciones de canalización abierta tienen más probabilidades de ser ocupados. Este fenómeno provoca que la reflexión principal varíe entre los planos (111) a (200) con el aumento del voltaje de polarización. La orientación preferencial en los planos (111) y (200) está asociada con la competencia entre la energía de

deformación y la energía superficial. Según el modelo OEM, el plano (200) tiene la energía superficial más baja, y el plano (111) tiene la energía de deformación más baja [65], [66]. Durante la síntesis de las películas delgadas, la estructura cristalina se adapta para minimizar la energía superficial, favoreciendo la orientación en el plano (200) para la estructura FCC.

Du-Cheng Tsa et al. [67] en su investigación explicó que con el aumento del voltaje Bias, el pico (111) se redujo significativamente y se prefirió la orientación (200) para el crecimiento. El cambio en la dirección de crecimiento del grano se explica por el daño por radiación inducido por el bombardeo de iones, que produce granos orientados en la dirección del haz de iones. Por otro lado, el plano (111) de la estructura de NaCl está más densamente empaquetado que el plano (200). En consecuencia, los planos (200) tienen mayores probabilidades de supervivencia que los planos (111) bajo bombardeo de iones debido a la anisotropía en las cascadas de colisión.

3.2.1.2 Relación entre presión de trabajo y el tamaño de grano

En los recubrimientos nanoestructurados, el tamaño de grano es extremadamente pequeño, generalmente entre 10 a 100 nm, y puede que no presenten una subestructura. Debido a lo anterior, el término '*tamaño de cristalito*' y '*tamaño de grano*' se suelen usar de manera equivalente [49].

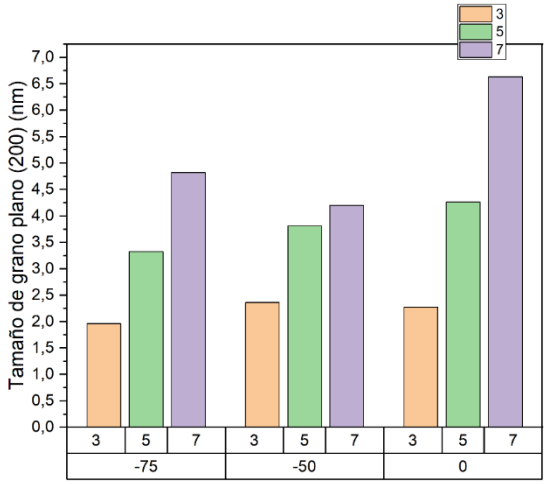
Ahora bien, a partir de los patrones de difracción de rayos X, se calculó el tamaño de cristalito usando la ecuación de Scherrer. Estos resultados se encuentran en la Tabla 3-3, con los cuales se confirma en la Figura 3-7 que el tamaño de grano aumenta a medida que aumenta la presión de trabajo para todos los voltajes Bias.El tamaño de cristalito más alto calculado fue de 6,63 nm y el mínimo 1,96 nm correspondientes a los recubrimientos VB0, P7 y VB−75, P3, respectivamente.

Tabla 3-3: Tamaño de Cristalito

Muestra	Tamaño de cristalito plano (200) (nm)
VB -75,P3	1,96
VB -50,P3	2,36
VB 0,P3	2,27
VB -75,P5	3,32
VB -50,P5	3,81
VB -0,P5	4,26
VB -75,P7	4,82
VB -50,P7	4,20
VB 0,P7	6,63

Nota. Gráfico de tamaño de cristalito en función de presión y voltaje Bias.

Figura 3-7.Tamaño de grano en función de la presión y el voltaje Bias



Nota. Gráfico de tamaño de cristalito en función de presión y voltaje Bias.

Tomando en cuenta los resultados, es posible identificar que el tamaño de grano aumenta a medida que se incrementa la presión de trabajo. Por lo tanto, a presiones de trabajo más altas, hay una mayor cantidad de átomos y moléculas de gas presentes en la cámara, lo que provoca mayores colisiones entre los átomos de metal y el gas, haciendo que se reduzca la energía de los átomos que alcanzan

el sustrato. Con menos energía, los átomos tienden a moverse menos, una vez que llegan a la superficie del sustrato; como consecuencia de una reducción en la movilidad de las especies depositadas, se favorece un crecimiento columnar y la unió o coalescencia de los granos, haciendo que el tamaño promedio sea mayor [68].

3.2.1.3 Relación del voltaje de polarizacion Bias y la presión con el parametro de red

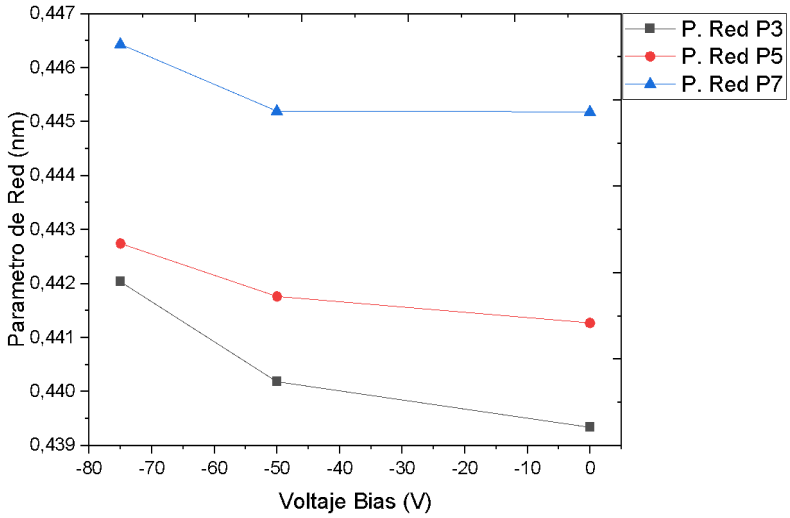
Como se presenta en la Figura 3-8, los parámetros de red de los recubrimientos calculados a partir de las Ecuación 2-2

Cálculo del parámetro de red a partir de la Ecuación 2-2 y la Ecuación 2-3.

Ecuación 2-2 y Ecuación 2-3 varían entre 0,446 nm y 0,439 nm, resaltando una cercanía con el parámetro de red de la estructura FCC del NbN [50].

Es evidente, que el parámetro de red aumentó a medida que incrementa la presión y el voltaje Bias, como consecuencia del bombardeo energético, el cual provoca la incorporación de Ar, y el efecto de granallado atómico, que hace que los átomos se absorban profundamente en el interior de la película en crecimiento. Esto ha sido reportado anteriormente por los investigadores Du-Cheng Tsai, et al. [67] y Yao, Hsiao Chiang et al. [69]. Como resultado, el espaciamiento interplanar se expande con defectos puntuales, acompañado de un aumento correspondiente en la constante de red.

Figura 3-8. Parámetro de red para las presiones 0,3, 0,5 y 07 Pa en función del voltaje Bias



Nota. La figura presenta los parámetros de red para las presiones de trabajo 0,3, 0,5 y 07 Pa en función del voltaje Bias.

3.2.2 Análisis microestructural

La microestructura se estudió más a fondo mediante TEM para la película VB-50,P3. Inicialmente, se realizó el análisis de composición de la sección transversal de la muestra mecanizada con FIB. Se observa el perfil de mapeo, apreciando claramente que el recubrimiento corresponde a los elementos depositados (TiAlZrTaNb)N y que los elementos están distribuidos uniformemente a través de las películas [77]. Se observa una capa adicional de W la cual se depositó para aumentar la dureza y favorecer el mecanizado [78].

A partir de la técnica TEM se obtuvieron microfotografías de campo oscuro de la sección transversal del recubrimiento, a 100 nm y 50 nm, respectivamente. En esta última microfotografía se destaca un espesor de 236,58 nm, medido con el programa ImageJ [79]. Además, se observa un crecimiento denso y columnar con presencia de conos, que se extienden a lo largo del espesor de la película con

efecto de sombreado. Este crecimiento es conocido como *morfología de transición*, caracterizada por granos fibrosos y densos, con una rugosidad superficial muy baja, correspondiente a la zona T del modelo de zonas de estructura (SZM) planteado por Thornton (29). Este modelo relaciona la presión de trabajo con el cociente entre la temperatura del sustrato y la temperatura de fusión del recubrimiento. Las películas con patrón cónico, como las de la zona T, se han destacado por presentar una estructura policristalina o amorfa, dependiendo del material pulverizado que las conforma [80].

Autores como Anders indican que la morfología de la zona de transición se presenta igualmente en películas amorfas o nanocristalinas, donde las difusiones en los límites de grano están muy limitadas, lo que conduce a un crecimiento de grano competitivo relacionado con granos en forma de V y con una estructura de grano heterogénea [81]. El efecto de autosombreado se atribuye a la deposición de metales bajo la técnica *sputtering*. Paralelamente, se ha visto relacionado con estructuras columnares, planteándose contrarrestar este efecto y densificar las películas con el aumento del bombardeo de iones más energéticos, por efecto al incremento del voltaje Bias [73].

El análisis nanoestructural por medio del patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) en dos diferentes puntos de la muestra revelan una estructura FCC con anillos brillantes de difracción (111), (200), (220) y (311); el arco con la mayor intensidad lo que indica la existencia de una orientación preferencial (200) [38].

3.3 Análisis morfológico

La caracterización morfológica se inició con la toma de fotomicrografías y fotonanografías mediante el microscopio electrónico de barrido con electrones secundarios (SE), responsables de obtener imágenes en alta resolución de la

topografía de los recubrimientos depositados. Las imágenes proporcionan evidencia visual de la estructura de los recubrimientos, permitiendo observar la morfología superficial y los tamaños de grano presentes.

3.3.1 Morfología superficial mediante SEM

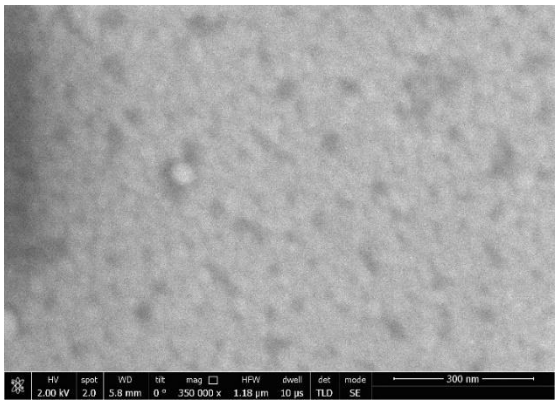
Figura 3-9 presenta las micrografías SEM de la morfología de la superficie de película. Cada fila corresponde a la misma presión de trabajo y cada columna a los diferentes voltajes de polarización de sustrato Bias, iniciando desde el más negativo hasta el voltaje nulo 0 V. Las micrografías exhiben superficies granulares finas con estructura en forma de domo, como se ha encontrado previamente para nitruros binarios con variaciones de voltaje de polarización del sustrato Bias [70], [71], [72].

Superficies con la estructura tipo domo, junto con una estructura columnar fina y de baja rugosidad, han sido identificadas para concentraciones de N superiores a 30 % at. y alrededor de 50 % at. en nitruros de aleaciones de alta entropía en los que se varía el flujo de nitrógeno [73]. Motivo por el cual se atribuye la estructura superficial en forma de domo a una alta concentración de nitrógeno en el recubrimiento, lo que propicia la formación de nitruros limitando la difusión de átomos a través de la superficie del sustrato y facilitando que los granos se agrupen y creen una mayor rugosidad superficial [74].

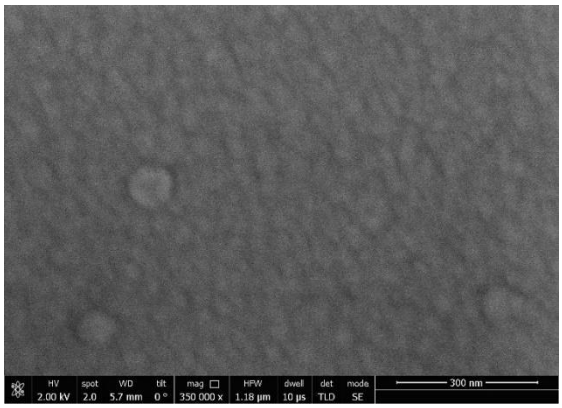
Las micrografías exhiben también defectos, principalmente notorios a presión de 0,5 Pa. Estos defectos provienen del blanco objetivo y son promovidos por la formación de arcos eléctricos en la superficie, están compuestos por material fundido del blanco que es proyectado hacia el sustrato en forma de gotas [75]. Los arcos eléctricos por su parte tienden a formarse en puntos donde hay acumulación de carga, especialmente si la superficie del blanco contiene impurezas o defectos

previos. Además, el uso de materiales con puntos de fusión bajos puede incrementar la frecuencia de estas microdescargas [76].

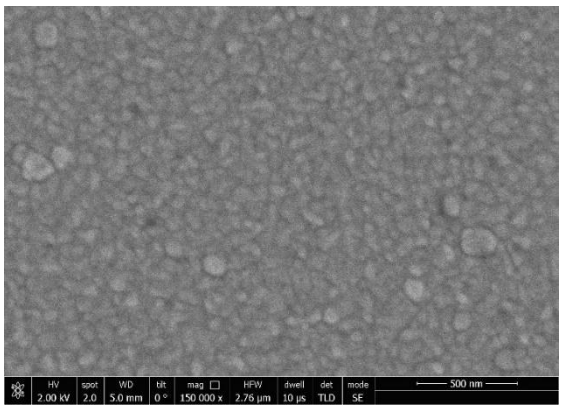
Figura 3-9. Morfologías morfologías superficiales de 3 de los recubrimientos depositados



(a) Microfotografía superficial VB-50,P3



(b) Microfotografía superficial VB-50,P5



(b) Microfotografía superficial VB-0,P7

Nota. La figura presenta las morfologías superficiales de 3 de los recubrimientos depositados.

Adicionalmente, se realizó un análisis de las microfotografías TEM de alta resolución, en el que los puntos brillantes en la imagen FFT se alinean con las direcciones de los planos cristalinos; la distancia entre dichos puntos está inversamente relacionada con el espaciado interplanar, obteniendo valores de 0,2126 nm y 0,2254 nm que es cercano a la distancia interplanar de FCC (200) [73].

3.3.2 Resistencia a la corrosión

Para evaluar la resistencia a la corrosión se realizaron estudios de corrosión electroquímica, en particular, se realizaron mediciones de polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica. Los recubrimientos depositados sobre la superaleación de níquel (Haynes 282), se estudiaron en una solución de NaCl al 3,5 % en peso a temperatura ambiente para replicar condiciones atmosféricas; mientras que los recubrimientos depositados sobre la aleación de titanio (Ti6Al4V) se estudiaron en la solución de NaCl al 3,5 % en peso a temperatura ambiente y suero fisiológico a 37 ±2 °C.

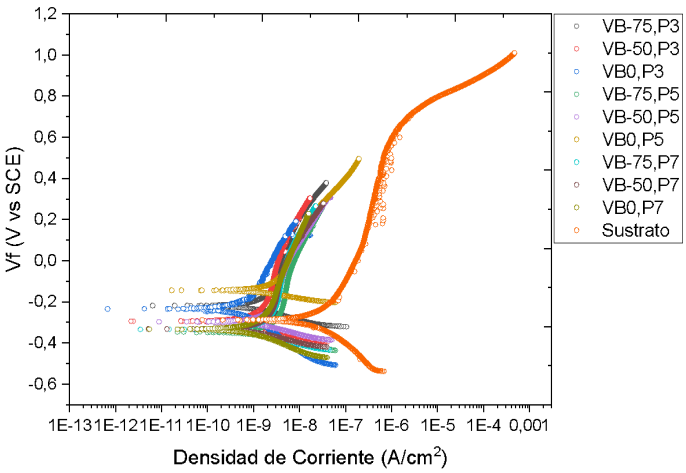
3.3.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos depositados sobre la super aleación Haynes 282

Análisis de las pruebas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos depositados sobre Haynes 282

Las curvas de polarización potenciodinámica se presentan en la

Figura 3-10, se identifica un voltaje de corrosión negativo tanto para el recubrimiento como para el sustrato. Los parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas se encuentran en la Tabla 3-4, en los cuales, se destaca que la densidad de corriente de los recubrimientos está en un orden de magnitud menor que la del sustrato, a lo que se atribuye una mayor resistencia a la corrosión.

Figura 3-10: Curvas de polarización potenciodinámica sobres Haynes 282 como sustrato



Nota. La Figura presentan las curvas potenciodinamicas de los recubrimientos y el sustrato de la super aleación Haynes 282.

Tabla 3-4: Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas Tafel de los recubrimientos y el sustrato de la super aleación Haynes 282

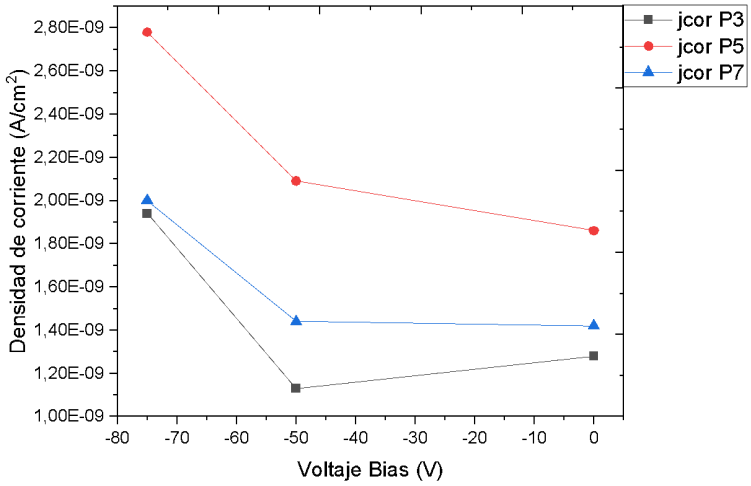
Muestra	Icorr (A/cm²)	Ecorr (V)
V_B-75,P3	1.94E-09	-2.23E-01
V_B-50,P3	1,13E-09	-3.03E-01
V_B0,P3	1,28E-09	-2,34E-01
V_B-75,P5	2.78E-09	-3.50E-01
V_B-50,P5	2.09E-09	-2.99E-01
V_B0,P5	1.86E-09	-2.63E-01
V_B-75,P7	2.00E-09	-3.38E-01
V_B-50,P7	1.44E-09	-3.36E-01
V_B0,P7	1.42E-09	-3.37E-01
HAYNES	5.71E-08	-2.88E-01

Nota. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización potenciodinámicas a temperatura ambiente sobre sustrato Haynes 282.

A partir de la Figura 3-11, se identifican la presión de 0,3 Pa y el voltaje de polarización Bias de -50 V como parámetros idóneos para la fabricación de

recubrimientos (TiAlZrTaNb)N. Estos valores se traducen en una menor densidad de corriente, lo que mejora la resistencia a la corrosión.

Figura 3-11. Densidad de corriente I_{corr} de los recubrimientos en función del voltaje Bias para las diferentes presiones



Nota. La figura presenta las curvas de I_{corr} en función del voltaje para cada una de las presiones.

Interpretación de los resultados del ANOVA de Icorr para los recubrimientos depositados sobre Haynes 282 a temperatura ambiente

Teniendo en cuenta el diseño experimental 3 x 3 de dos factores con tres niveles, se aplica la prueba de varianzas (ANOVA), en la que se tienen las siguientes hipòtesis:

Hipótesis nula H0: No hay diferencias significativas en la densidad de corriente promedio entre los diferentes niveles de presión y el voltaje Bias.

Hipótesis alternativa H1: Existen diferencias significativas en la densidad de corriente promedio entre los niveles de presión y el voltaje Bias.

Tabla 3-5 Análisis de varianzas para los recubrimientos depositados sobre Haynes 282 y medidos a temperatura ambiente

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	*Suma de cuadrados*	*Grados de libertad*	*Promedio de los cuadrados*	*F*	*Probabilidad*	*Valor crítico para F*
Presión	4,1704E-18	2	2,0852E-18	25,781450 7	5,4698E-07	3,35413083
Bias	3,9685E-18	2	1,9843E-18	24,533514 1	8,4578E-07	3,35413083
Interacción	2,17E-19	4	5,4251E-20	0,6707591	0,61794819	2,72776531
Dentro del grupo	2,1837E-18	27	8,088E-20			
Total	1,054E-17	35				

Nota. La tabla presenta el análisis de varianzas para los recubrimientos depositados sobre Haynes 282 y las mediciones de densidad de corriente hechas a temperatura ambiente.

- **Presión de trabajo (P)**:

  F = 25.78 (Valor alto) , p-valor = 5.47e-07 (<0,05)

  Los cálculos presentan un valor de F alto y el p-valor <0,05, lo que indica que se rechaza la hipótesis nula (H0) y se concluye que hay diferencias significativas entre los niveles de la presión.

- **Voltaje Bias (VB)**:

  F = 24.53 (Valor alto), p-valor = 8.46e-07 (<0,05)

  En cuanto a voltaje Bias, los cálculos presentan un valor de F alto y el p-valor <0,05, lo que implica que se rechace la hipótesis nula (H0) y se

concluya que, efectivamente, se presentan diferencias significativas entre los niveles de voltaje Bias.

- **Interacción entre presión y voltaje Bias**:

  F = 0,67, p-valor = 0,618 (>0,05)

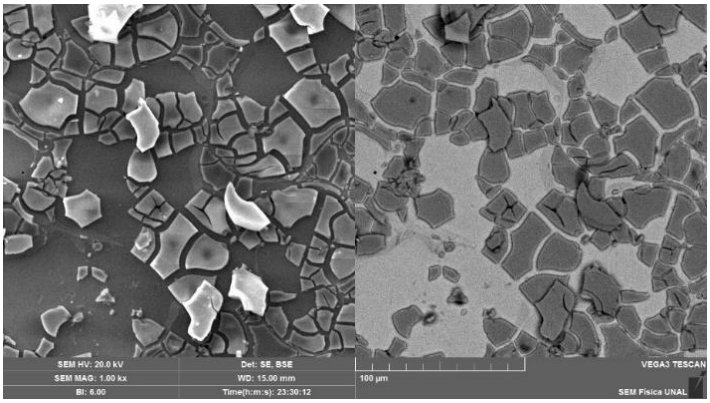
  La interacción entre presión y voltaje Bias tiene un F bajo y el p-valor > 0,05, lo que sugiere que no hay una interacción significativa entre los factores.

En términos generales, los valores de F para presion y voltaje Bias son altos (25,78 y 24,53 respectivamente), lo que indica que ambos factores afectan significativamente la densidad de corriente. Sin embargo, la interacción entre los factores no resultó significativa.

Microfotografías SEM del sustrato y la muestra VB-50,P7 post polarización potenciodinamica

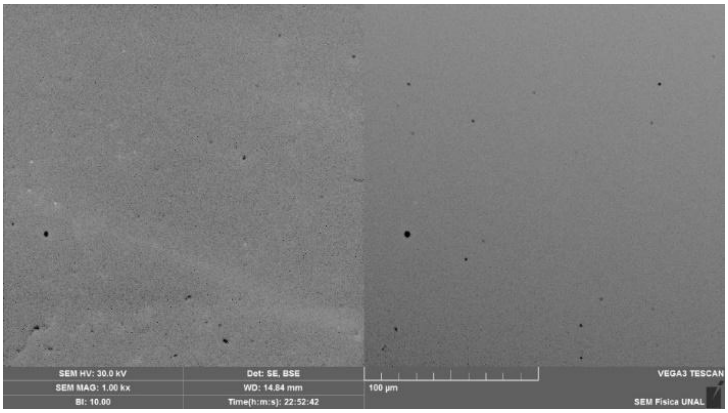
Las imágenes SEM de las superficies del sustrato y de la muestra VB-50, P7 se presentan en la Figura 3-12 y la Figura 3-13, ambas tomadas a una escala de 100μm en la huella de corrosión después de la prueba de polarización potenciodinámica. De la primera fotografía, se observa una corrosión significativa por picadura, esta correspondiente al sustrato, mientras que, en el recubrimiento se observan algunos pocos poros, pero, la estructura se mantiene densa y lisa, lo que confirma la superioridad en términos de resistencia a la corrosión.

Figura 3-12. Microfotografía de la superficie del sustrato, después de la prueba de polarización



Nota. La figura presenta la morfología superficial de la super aleación de Níquel Haynes 282, después de la prueba de polarización potenciodinámica.

Figura 3-13. Microfotografía de la superficie del recubrimiento VB-50,P7, después de la prueba de polarización



Nota. La figura presenta la morfología superficial del recubrimiento VB-50, P7, después de la prueba de polarización potenciodinámica.

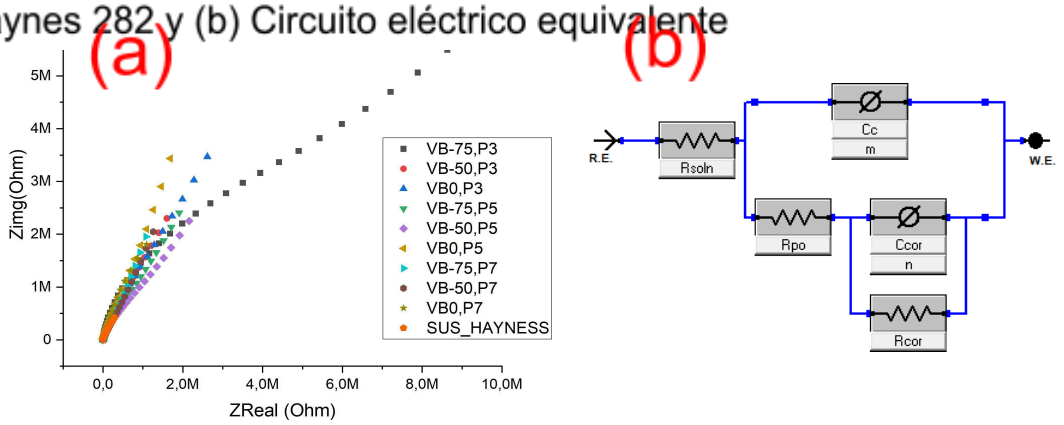
Análisis de la prueba de espectroscopía de impedancia electroquímica para los recubrimientos depositados sobre Haynes 282

En segundo lugar, se realizaron estudios de EIS sobre los recubrimientos y el sustrato. Los diagramas de Nyquist junto con los espectros EIS de magnitud y fase se muestran en la Figura 3-18 y la Figura 3-15, respectivamente. El circuito

eléctrico equivalente utilizado para ajustar los datos experimentales de los recubrimientos se presenta en la Figura 3-18 (b), mientras que los parámetros de ajuste se informan en la Tabla 3-6.

El circuito equivalente utilizado para evaluar los espectros de impedancia conformado por tres resistencias (R) y dos elementos de fase constante (CPE), en lugar de dos condensadores, lo que refleja un comportamiento no ideal del sistema (35). Este circuito se usa comúnmente para describir la capa pasiva sobre titanio y sus aleaciones, al igual que para superficies de nitruros de titanio [82]. En el circuito, la resistencia del electrolito (R_{sol}) está influenciada por la separación entre los electrodos de trabajo y de referencia. Mientras tanto, R_{po} representa la resistencia de los poros en la película pasiva y está vinculada a la conducción de iones dentro de la estructura de la capa pasiva, revelando el grado de protección contra la corrosión proporcionada por la película pasiva a la aleación base y, R_{cor} indica la resistencia a la polarización en la interfaz entre la aleación y la película pasiva, considerando la capacidad del electrolito para ingresar a los poros [83]. En el caso del sustrato, esta capa constituye la parte externa del óxido y para las muestras recubiertas está formada por oxinitruro. El comportamiento de los CPE se identifica mediante el valor del factor *n* y *m*. Cuando el factor es igual a 1 el CPE se comporta como un capacitor ideal, cuando es -1, como un inductivo ideal y cuando es 0 como un resistor ideal. En este orden de ideas, para valores de *n* entre 0 y 1, el elemento CPE expresa un comportamiento de resistencia-condensador, mientras que para valores de *n* entre 0 y -1, el CPE tiene comportamiento de resistencia-inductor (37) [56].

Figura . (a) Diagrama de Nyquist de los recubrimientos y el sustrato Haynes 282 y (b) Circuito eléctrico equivalente



Nota. La figura presenta el diagrama de Nyquist de los nueve recubrimientos y el sustrato Haynes 282 y el circuito eléctrico equivalente.

El comportamiento de los elementos de fase constante, para ambas capas es resistivo-capacitivo de acuerdo con los parámetros de ajuste (Tabla 3-6) y los diagramas de Nyquist. En estos las curvas revelan que tanto las películas como el sustrato presentan un arco capacitivo similar a bajas frecuencias y características lineales a altas frecuencias. En general, las películas HEAN exhiben un radio de arco capacitivo significativamente mayor que el sustrato, lo que indica una resistencia a la corrosión mejorada (37).

La evaluación de magnitud a frecuencia de 0,01 Hz (|Z| 0,01 Hz) es una de las medidas de la resistencia a la corrosión por reacción, cuanto más alto sea este valor, mayor es considerada la resistencia. Para esta investigación, todos los recubrimientos exhibieron valores de magnitud por encima de 1 Mohm, incluso se obtuvo un valor máximo de 10 Mohm para el recubrimiento rotulado VB-75,P3, caso opuesto al sustrato que registró un magnitud baja igual a 700 Kohm como se ve en la Figura 3-15.

Por otro lado, se analiza la relación lineal entre el Log IZI y el Log (frecuencia) (Figura 3-15). A partir de esto se evidencia una linealidad para valores medios de la frecuencia, la cual se atribuye a la formación de una capa pasiva estable sobre la superficie de los recubrimientos. Cuando se alcanzan altas frecuencias, el log

IZI disminuye significativamente, indicando la formación de algunos poros o picaduras resultando en la disminución de la impedancia total [84]. Una explicación a la disminución de la impedancia es dada por la integración de los cl− con la película pasiva (Figura 3-25), provocando una disminución en el espesor y la aparición de corrosión por picadura local, motivo por el cual el valor de impedancia se reduce [85].

Análisis de los parámetros del ajuste con el circuito eléctrico equivalente de los recubrimientos depositados sobre Haynes 282

El ajuste de los datos (Tabla 3-6) obtenidos de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) utilizando el circuito eléctrico equivalente (EEC) R(Q[R(QR)]) (reap2cpe de software Gamry analyst) [86] revelan la capacidad protectora de los recubrimientos bajo diferentes condiciones de voltaje Bias y presión de trabajo. Los valores altos de resistencia de la capa de corrosión (Rcor) reflejan la barrera superior que ofrece el recubrimiento ante la penetración de la solución corrosiva. En general, se relacionan los recubrimientos depositados con voltaje Bias de -50 V y -75 V con mayores valores de *Rcor* en comparación con los recubrimientos sin Bias (0 V), lo que sugiere una microestructura más compacta y una alta adherencia al sustrato. Por otro lado, la muestra VB-50,P3 muestra una resistencia a la corrosión significativamente alta ($2{,}66 \times 10^{7}$ Ω), lo que indica una protección superior. En contraste, el valor más bajos de *Rcor* ($5{,}03 \times 10^{6}$ Ω) en los recubrimientos se encuentra para la muestra con condiciones de deposición de voltaje Bias de 0 V, y la presión de trabajo de 0,7 Pa (VB0,P7), lo cual puede estar relacionado con defectos en la estructura o menor densificación.

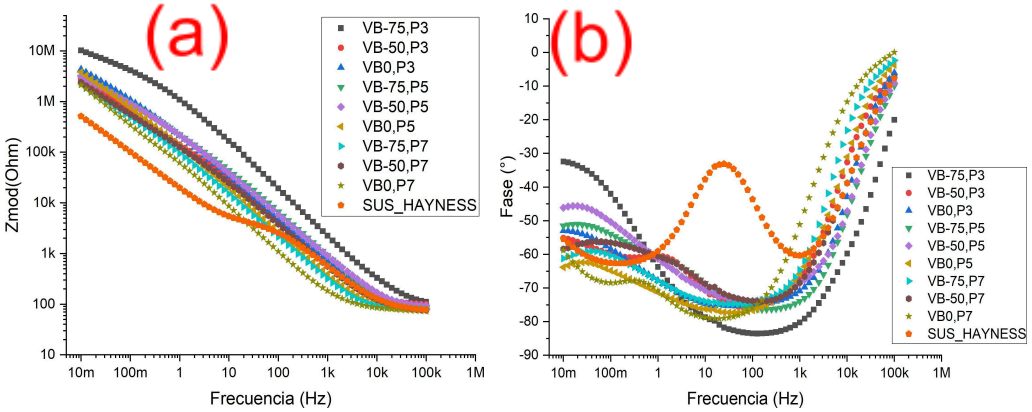
En cuanto a la capacitancia, los parámetros *Ccor* y *Cc* brindan información sobre la naturaleza de las interfaces y la homogeneidad del recubrimiento [87]. La mayor capacitancia observada en *Ccor* fue para las muestras identificadas como VB-75,P5 ($2{,}10 \times 10^{-6}$ F) y VB-50,P5 ($2{,}19 \times 10^{-6}$ F), lo que sugiere una mayor

acumulación de carga en la interfase recubrimiento-sustrato, posiblemente debido a una mayor porosidad o una mayor cantidad de defectos en los recubrimientos. Sin embargo, los valores de n cercanos a 1, indican una respuesta capacitiva más homogénea, lo que refleja una mejor calidad estructural. En el caso del sustrato Haynes 282 desnudo, se registraron valores bajos de *Rcor* (1,23 × 10^{6} Ω) y capacitancia *Ccor* (1,21 × 10^{-7} F), evidenciando una protección menor comparada con los recubrimientos, lo que resalta la importancia de estos recubrimientos para aplicaciones en ambientes corrosivos.

Mecanismo de corrosión de la superaleación de Ni Haynes 282

En el caso del sustrato Haynes 282, la fluctuación en la IZI ocurre debido a la corrosión por picadura que se presenta en la película de pasivación, principalmente por la acumulación de iones corrosivos que generan óxidos. Estos, a su vez, se expanden en la picadura, obstaculizando el contacto entre la solución y la composición interna de la picadura. Los óxidos impiden la reparación de la capa pasiva y, finalmente, agravan el grado de corrosión por la expansión de la picadura y delaminación.

Figura 3-15. (a) Modulo de Bode y (b) Diagramas de fase del sustrato y los nueve recubrimientos



Nota. La figura muestra el módulo de Bode y el diagrama de fase del sustrato Haynes 282 y los nueve recubrimientos.

Tabla 3-6: Valores de ajuste del circuito equivalente

Muestra	Rsol	Rcor	Rpo	Ccor	n	Cc	m
VB-75,P3	105,3	9,75E+06	3,89E+06	6,67E-07	0,86	1,48E-07	0,91
VB-50,P3	79,03	2,66E+07	3,22E+06	8,48E-07	0,70	2,84E-07	0,88
VB0,P3	71,13	6,07E+06	7,99E+04	5,13E-10	0,90	1,16E-06	0,81
VB-75,P5	71,64	1,46E+07	1,20E+06	2,10E-06	0,78	8,22E-07	0,83
VB-50,P5	82,92	4,18E+06	1,20E+06	2,19E-06	0,92	9,09E-07	0,82
VB0,P5	72,73	1,49E+07	1,89E+06	1,38E-06	0,90	1,50E-06	0,86
VB-75,P7	76,58	6,90E+06	8,54E+05	2,74E-06	0,91	2,09E-06	0,85
VB-50,P7	71,23	6,17E+06	5,11E+05	2,23E-06	0,86	1,42E-06	0,82
VB0,P7	76,52	5,03E+06	3,14E+04	6,12E-12	0,81	3,92E-06	0,84
Haynes	72,71	1,23E+06	5,032E+03	1,21E-07	0,80	1,65E-06	0,80

Nota. Parámetros de ajuste con el circuito eléctrico equivalente en las pruebas sobre sustrato Haynes 282 a temperatura ambiente.

3.3.4 Evaluación de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos depositados sobre la super aleación Ti6Al4V

La aleación Ti6Al4V es valorada por varias características como, por ejemplo, su alta relación resistencia-peso, óptima formabilidad, biocompatibilidad y su elevada resistencia a la corrosión, entre otras, lo que la hace altamente adaptable y útil para aplicaciones industriales y biomédicas [88], [89].

Mecanismo de corrosión de la aleación Ti6Al4V

La aleación Ti6Al4V cuando es sometida a una solución corrosiva presenta, inicialmente, la disolución activa de la superficie, seguida por la pasivación, la cual es causada por a la formación de una película protectora de óxidos (TiO_2, TiO, Ti_2O_3, Al_2O_3 y VO_X) por la hidrolisis de los iones.

La Ecuación 3-1 presenta la serie de reacciones que se desarrollan en la superficie de la aleación de Ti cuando entra en contacto con una solución corrosiva, descritas anteriormente.

Ecuación 3-1

$$Ti \rightarrow Ti3^{+} + 3e^{-}$$

$$2Ti^{3+} + 2H_2O \rightarrow Ti_2O_3 + 6e^{-}$$

$$Ti_2O_3 + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 2H^{+} + 2e^{-}$$

El mecanismo de protección que desarrolla la capa de pasivación se afecta por un ambiente rico en Cl^{-}. Los iones de cloruro se adsorben en la superficie de la película pasivante, reemplazando en gran medida los puntos de adsorción donde normalmente se unirían los iones de oxígeno (O^{2-}). Esta sustitución interfiere con la integridad de la película pasivante, debilitándola. Además, la formación y

acumulación de complejos $(TiCl_6)^{2-}$ provoca una hidrólisis que resulta en la formación de óxidos de titanio (Ecuación 3.2), pero el proceso de disolución continúa debilitando aún más la protección [90].

Ecuación 3-2.

$$Ti + 6Cl^{-} = (TiCl_6)^{2-} + 4e$$

$$(TiCl_6)^{2-} + 2H_2O = TiO_2 + 2e^{-} + 4H^{+}$$

3.3.4.1 Evaluación de las propiedades anticorrosivas de las películas de (TiAlZrTaNb)N en solución salina NaCl 3,5 % en peso a temperatura ambiente

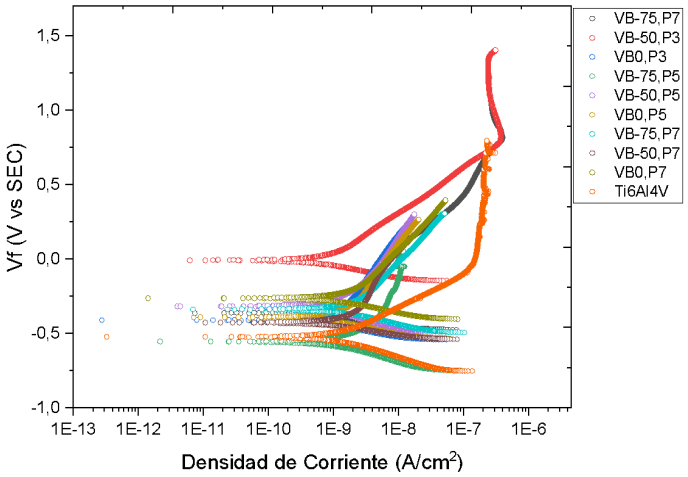
En ese sentido la Figura 3-18 presenta las microfotografías superficiales de dos de los recubrimientos después de la prueba de polarización potenciodinámica Tafel, en la microfotografía (a) se identifica un recubrimiento más denso y en el (b) se observa una película corroída.
Figura 3-16

Análisis de la prueba de polarización potenciodinámica para los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V a temperatura ambiente

La Figura 3-20 presenta las curvas de polarización potenciodinámicas de los recubrimientos y del sustrato Ti6Al4V, evaluados a temperatura ambiente. La Tabla 3-7 presenta los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas anteriores, de los cuales, se destacan tres densidades de corriente de corrosión menores que la del sustrato. Estas son las pertenecientes a los recubrimientos VB-50,P3, VB0,P3 y VB-50,P5; en contraste, se reportó una densidad de corriente de corrosión igual a la del sustrato para el recubrimiento VB-75,P3.

Los resultados de I_{corr} se presentan en la Figura 3-17 en función de la presión y los diferentes voltajes Bias, lo que permite identificar el voltaje Bias -50 V como parámetro favorable para mejorar la resistencia a la corrosión al igual que la presión de 0,3 Pa. Investigadores han evaluado recubrimientos de nitruros de aleaciones de alta entropía con diferentes concentraciones de nitrógeno en una solución de NaCl al 3,5% como entorno marino simulado [50]. Estos recubrimientos han mostrado variaciones en función de la evolución microestructural de las películas. Las películas con baja densidad presentan un mayor espacio entre las partículas, lo que genera canales de transporte más rápidos para los medios corrosivos, explicando así su menor resistencia a la corrosión. En contraste, las películas de mayor densidad y con un contenido más bajo de vacantes de nitrógeno resultan en una reducción significativa de los canales de transporte para los medios corrosivos, lo que se traduce en una mejor resistencia a la corrosión [91], [92]. En ese sentido la Figura 3-18 presenta las microfotografías superficiales de dos de los recubrimientos después de la prueba de polarización potenciodinámica Tafel, en la microfotografía (a) se identifica un recubrimiento más denso y en el (b) se observa una película corroída.

Figura 3-16: Curvas de polarización potenciodinámica sobres Ti6Al4V como sustratos depositados a tempera ambiente.



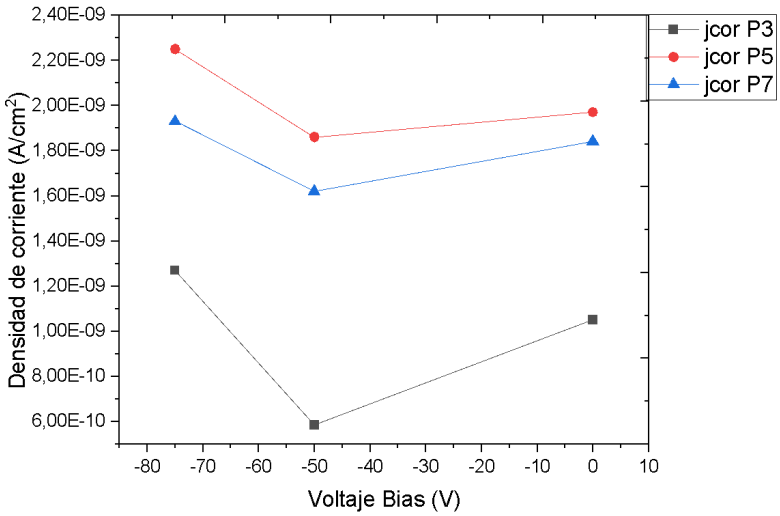
Nota. La Figura presentan las curvas potenciodinamicas de los recubrimientos y el sustrato Ti6Al4V a temperatura ambiente.

Tabla 3-7: Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas Tafel a temperatura ambiente.

Muestra	**Icorr (A/cm²)**	**Ecorr (V)**
V_B-75,P3	1,27E-09	-3,74E-01
V_B-50,P3	5,85E-10	-1,18E-02
V_B0,P3	1,05E-09	-4,20E-01
V_B-75,P5	2,25E-09	-5,61E-01
V_B-50,P5	1,86E-09	-3,20E-01
V_B0,P5	1,97E-09	-4,00E-01
V_B-75,P7	1,93E-09	-3,44E-01
V_B-50,P7	1,62E-09	-4,35E-01
V_B0,P7	1,84E-09	-2,66E-01
TI6AL4V	1,27E-09	-5,26E-01

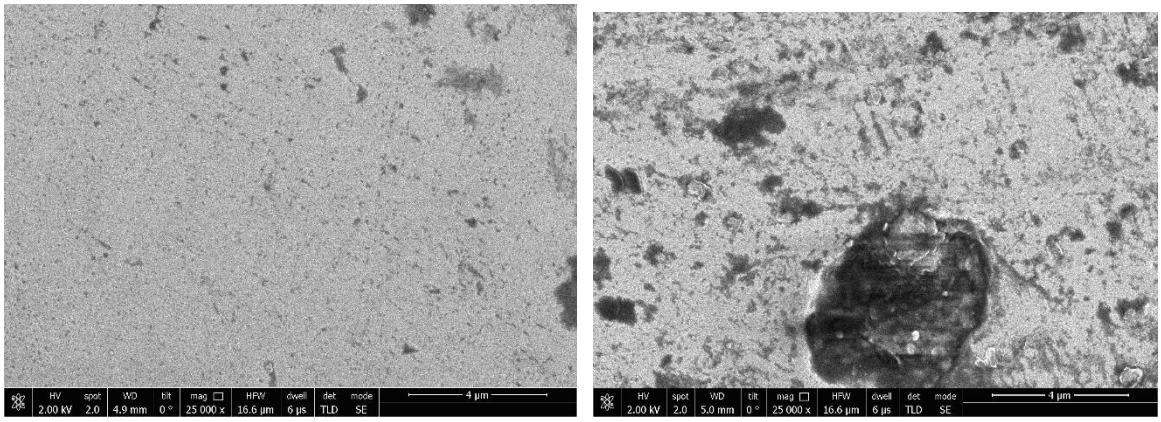
Nota. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización potenciodinámicas a temperatura ambiente sobre sustrato Ti6Al4V.

Figura 3-17. Densidad de corriente en función de los voltajes Bias para las diferentes presiones a temperatura ambiente sobre sustrato Ti6Al4V



Nota. La figura presenta las densidades de corriente en función de los voltajes Bias para las presiones 0,3 Pa, 0,5 Pa y 0,7 Pa a temperatura ambiente sobre sustrato Ti6Al4V.

Figura 3-18. Microfotografías superficiales dentro de la huella de corrosión VB-50,P3 y VB-75,P7



(a) VB-50,P3 dentro de la huella de corrosión (b) VB-75,P7 dentro de la huella de corrosión

Nota. La figura presenta las microfotografías superficiales dentro de la huella de corrosión VB-50,P3 y VB-75,P7.

Interpretación de los resultados del ANOVA de Icorr para los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V a temperatura ambiente

Teniendo en cuenta el diseño experimental 3 x 3 de dos factores con tres niveles se aplica la prueba de varianzas (ANOVA), donde:

Hipótesis nula H0: No hay diferencias significativas en la densidad de corriente promedio entre los diferentes niveles de presión y voltaje Bias.

Hipotesis alternativa H1: Existen diferencias significativas en la densidad de corriente promedio entre los niveles de presión y Bias.

Tabla 3-8 Análisis de varianzas para los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V y medidos a temperatura ambiente

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	*Suma de cuadrados*	*Grados de libertad*	*Promedio de los cuadrados*	*F*	*Probabilidad*	*Valor crítico para F*
Presión	5,5529E-18	2	2,7764E-18	100,554897	1,70411E-10	3,55455715
Bias	9,7586E-19	2	4,8793E-19	17,6714666	5,67232E-05	3,55455715
Interacción	1,6386E-19	4	4,0965E-20	1,4836412	0,248675543	2,92774417
Dentro del grupo	4,97E-19	18	2,7611E-20			
Total	7,1896E-18	26				

Nota. La tabla presenta el análisis de varianzas para los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V y medidos a temperatura corporal

- **Presión de trabajo (P)**:

  F = 100.55 (Valor alto) , p-valor = 1.70e-10 (<0,05)

  Los cálculos presentan un valor de F alto y el p-valor <0,05, lo que indica que se rechaza la hipótesis nula (H0) y se concluye que hay diferencias significativas entre los niveles de la presión.

- **Voltaje Bias (VB)**:

  F = 17.67 (Valor alto), p-valor = 5.67e-05 (<0,05)

  En cuanto a voltaje Bias, los cálculos presentan un valor de F alto y el p-valor <0,05, lo que indica que se rechaza la hipótesis nula (H0) y se concluye que hay diferencias significativas entre los niveles de voltaje Bias.

- **Interacción entre presión y voltaje Bias**:

  F = 1,48, p-valor = 0,249 (>0,05)

  La interacción entre presión y voltaje Bias tiene un F bajo y el p-valor > 0,05, lo que sugiere que no hay una interacción significativa entre los factores.

En términos generales, los valores de F para presión y voltaje Bias son altos (100,55 y 17,67, respectivamente), lo que indica que ambos factores afectan significativamente la densidad de corriente. Sin embargo, la interacción entre los factores no resultó significativa.

Análisis de la prueba de espectroscopía de impedancia electroquímica para los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V a temperatura ambiente

En cuanto al análisis de EIS, la Figura 3-19 presenta los diagramas de Nyquist de los recubrimientos y el sustrato Ti6Al4V. Los recubrimientos revelan arcos capacitivos similares a bajas frecuencias y características lineales a altas frecuencias, mientras que el sustrato revela un arco capacitivo. En general, las películas HEAN exhiben un radio de arco capacitivo significativamente mayor que el sustrato, lo que indica una resistencia a la corrosión mejorada.

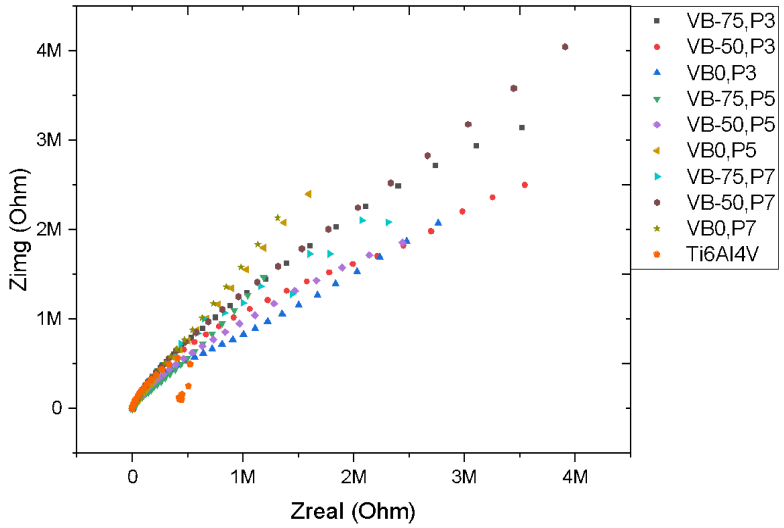
Los diagramas de bode y fase se presentan en la Figura 3-20 (a) y (b) respectivamente. Del diagrama se bode, se identifica que la magnitud de la impedancia (|z|) a bajas frecuencias 0,01 Hz los recubrimientos presentan una alta impedancia de hasta una década mayor que la del sustrato, y que, a valores medios de la frecuencia, prevalece una linealidad, lo que establece la formación de una capa pasiva estable sobre la superficie de los recubrimientos y el sustrato. Cuando se alcanzan altas frecuencias, el log IZI disminuye significativamente, indicando la formación de algunos poros o picaduras, dando como resultado la disminución de la impedancia total como se identifica anteriormente para los recubrimientos depositados sobre la super aleación de niquel (Haynes 282).

Análisis de los parámetros de ajuste del circuito eléctrico equivalente de los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V y medidos a temperatura ambiente

Los resultados de impedancia electroquímica (EIS) muestran que los recubrimientos sintetizados bajo voltaje Bias y presiones de trabajo variadas sobre

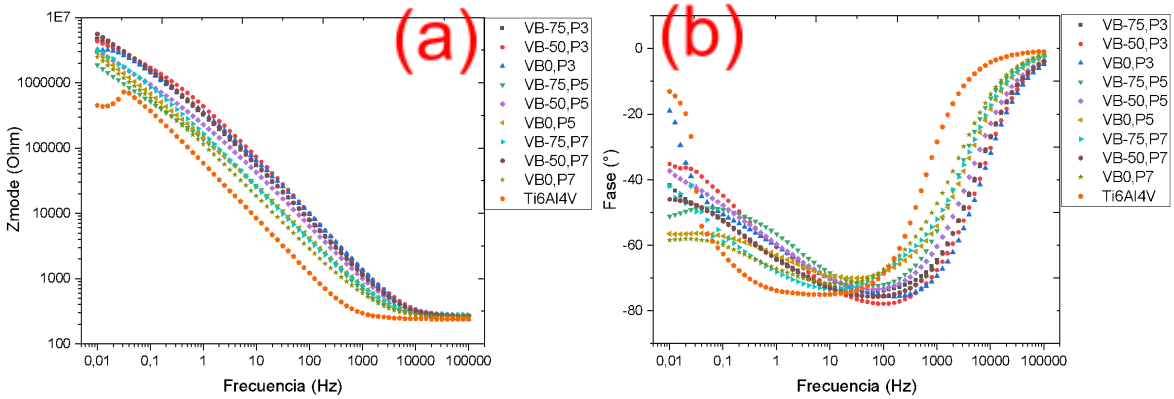
la aleación Ti6Al4V ofrecen diferentes niveles de protección. En cuanto a la resistencia a la corrosión (Rcor) los recubrimientos depositados a presión de trabajo de 0,3 Pa presentaron superioridad. Puntualmente el recubrimiento VB-75,P3 obtuvo la resistencia más destacada, con un valor de 2,50 × 10^7 Ω, una década mayor que la del sustrato desnudo. Este alto valor sugiere que la microestructura generada bajo estas condiciones es densa y menos porosa que las demás, lo que limita la penetración de la solución corrosiva. En comparación, las muestras con voltaje Bias menor y presión diferente a 0,3 Pa presentan una disminución en Rcor, lo que indica una menor capacidad protectora. Por ejemplo, el recubrimiento con 0 V y P5 presenta Rcor de 7,69 × 10^6 Ω. En cuanto al sustrato Ti6Al4V desnudo la resistencia fue 2,81 × 10^6 Ω, lo que de nuevo confirma la superioridad de los recubrimientos para mitigar la corrosión.

Figura 3-19. Curvas de Nyquist recubrimientos sobre Ti6Al4V temperatura ambiente



Nota. La figura presenta las curvas de Nyquist de los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V a temperatura ambiente.

Figura 3-20 Gráfica de bode (a) y fase (b) de los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V a temperatura ambiente



Nota. La figura presenta las curvas de bode y fase de los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V a temperatura ambiente.

Tabla 3-9 Parámetros de ajuste recubrimientos sobre Ti6Al4V a temperatura ambiente

Muestra	Rsol	Rcor	Rpo	Ccor	n	Cc	m
VB-75, P3	104, 1	2,50E+ 07	8,70E+ 06	1,19E-0 6	0,9 0	2,63E-0 6	0,8 8
VB-50, P3	80,1	1,20E+ 07	2,66E+ 06	6,91E-0 7	0,8 0	2,71E-0 7	0,8 8
VB0,P3	113, 1	1,76E+ 07	1,76E+ 06	9,89E-0 7	0,8 3	1,67E-0 6	0,8 3
VB-75, P5	122, 9	8,63E+ 06	1,18E+ 06	1,25E-0 6	0,7 9	3,05E-0 7	0,8 6
VB-50, P5	71,6 7	5,19E+ 06	6,05E+ 05	1,99E-0 6	0,8 0	4,77E-0 7	0,8 6
VB0,P5	92,8 5	7,69E+ 06	2,07E+ 06	9,04E-0 7	0,8 0	1,40E-0 7	0,8 9

VB-75, P7	105,6	9,40E+06	1,08E+06	8,10E-07	0,80	3,54E-07	0,86
VB-50, P7	96,55	6,47E+06	1,86E+06	1,32E-06	0,81	5,28E-07	0,84
VB0,P7	106,9	7,04E+06	9,42E+05	2,11E-06	0,81	1,75E-06	0,85
Ti6Al4V	114	2,81E+06	241,9	3,08E-06	0,63	1,99E-06	1

Nota. La tabla presenta los parámetros de ajuste recubrimientos sobre Ti6Al4V a temperatura ambiente.

3.3.4.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión de películas de (TiAlZrTaNb)N en suero fisiológico (solución salina al 0,9 % en peso) a temperatura corporal 37 ± 2 °C

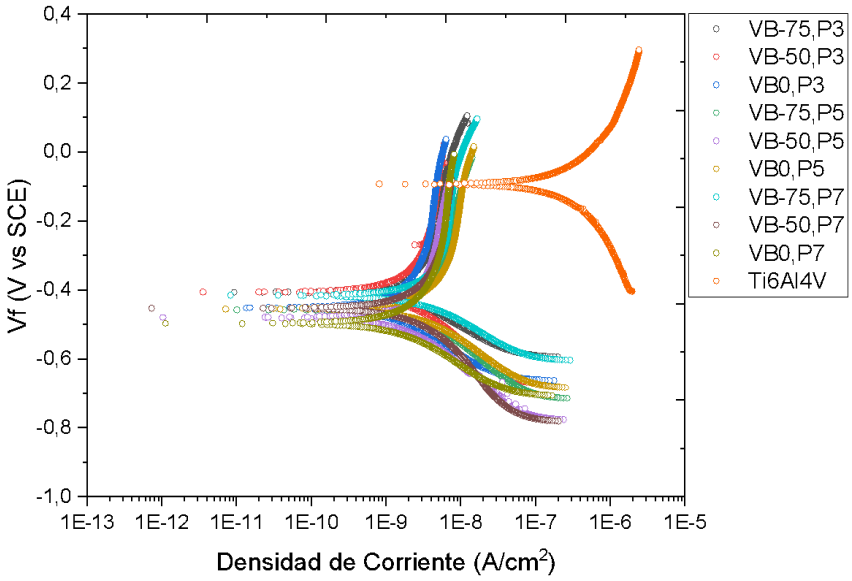
Análisis de la prueba de polarización potenciodinamica para los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V a temperatura Corporal

En cuanto a temperatura corporal, la Figura 3-21 presenta las curvas de polarización potenciodinamicas de los recubrimientos y del sustrato Ti6Al4V a temperatura de 37 ±2 °C en suero fisiológico, la Tabla 3-10 presenta los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas anteriores, donde las corrientes de corrosión de los recubrimientos son menores en dos décadas de magnitud que la del sustrato.

La aleación ha presentado una disminución de la resistencia a la corrosión a temperatura corporal tal y como lo encontraron anteriormente los investigadores Marino et al. y lo atribuyen a una anticipa corrosión localizada de la película de pasivación formada sobre la aleación, principalmente por la disolución del Aluminio y el Vanadio [93] [94] [95].

Como se mencionó anteriormente, los recubrimientos presentan una impedancia superior en comparación con el sustrato. En particular, la resistencia a la corrosión de la aleación Ti6Al4V disminuye a temperatura corporal. Esto se debe a que el incremento de temperatura favorece la descomposición de la capa pasiva de óxido de titanio (TiO_2) que protege la superficie del material. A temperaturas más altas, la movilidad de los iones corrosivos aumenta, acelerando los procesos de oxidación-reducción en la superficie del metal. Como resultado, el TiO_2, que normalmente actúa como una barrera protectora, se degrada más rápidamente, lo que expone la aleación a la acción corrosiva de los iones cloruro. Esta desestabilización de la capa pasiva incrementa la densidad de corriente de corrosión y facilita el deterioro del material base [84], [85].

Figura 3-21. Curvas de Tafel de los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V a temperatura corporal en suero fisiológico



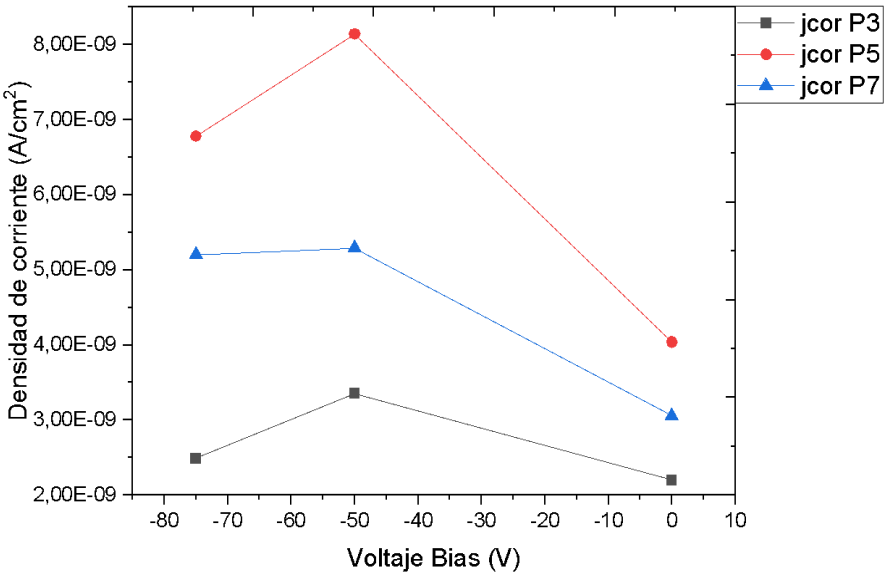
Nota. La Figura presentan las curvas potenciodinamicas de los recubrimientos y el sustrato Ti6Al4V a temperatura corporal en suero fisiológico.

Tabla 3-10. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas Tafel a temperatura corporal en suero fisiológico.

Muestra	Icorr (A/cm²)	Ecorr (V)
VB-75,P3	2,49E-09	-4,09E-01
VB-50,P3	3,35E-09	-4,07E-01
VB0,P3	2,20E-09	-4,57E-01
VB-75,P5	6,78E-09	-4,59E-01
VB-50,P5	8,14E-09	-4,54E-01
VB0,P5	4,04E-09	-4,56E-01
VB-75,P7	5,20E-09	-4,18E-01
VB-50,P7	5,29E-09	-4,52E-01
VB0,P7	3,06E-09	-4,97E-01
SUSTRATO_TI6AL4V	9,12E-07	-9,31E-02

Nota. La tabla presenta los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas Tafel a temperatura corporal en suero fisiológico.

Figura 3-22. Densidades de corriente en función de voltaje Bias para las diferentes presiones de trabajo a temperatura corporal



Nota. La figura presenta la densidad de corriente medida a temperatura corporal de cada uno de los recubrimientos depositados sobre la aleación Ti6Al4V en función de voltaje Bias para las presiones de trabajo 0,3 Pa, 0,5 Pa y 0,7 Pa en suero fisiológico.

Interpretación de los Resultados del ANOVA de Icorr para los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V y medidos a temperatura corporal

Teniendo en cuenta el diseño experimental 3x3 de dos factores con tres niveles se aplica la prueba de varianzas (ANOVA), donde:

Hipótesis nula H0: No hay diferencias significativas en la densidad de corriente promedio entre los diferentes niveles de presión y voltaje Bias.

Hipotesis alternativa H1: Existen diferencias significativas en la densidad de corriente promedio entre los niveles de presión y Bias.

Tabla 3-11 Análisis de varianzas para los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V y medidos a temperatura corporal

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	*Suma de cuadrados*	*Grados de libertad*	*Promedio de los cuadrados*	*F*	*Probabilidad*	*Valor crítico para F*
Presión	5,9588E-17	2	2,9794E-17	2690,43512	5,0901E-23	3,55455715
Voltaje	2,9354E-17	2	1,4677E-17	1325,34281	2,8892E-20	3,55455715
Interacción	8,5825E-18	4	2,1456E-18	193,751839	1,5667E-14	2,92774417
Dentro del grupo	1,9933E-19	18	1,1074E-20			
Total	9,7724E-17	26				

Nota. La tabla presenta el análisis de varianzas para los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V y medidos a temperatura Corporal.

- **Presion de trabajo (P)**:

  F = 2690.43 (Valor alto) , p-valor = 2.89×10^{-20} (<0,05)

  Los calculos presentan un valor de F alto y el p-valor <0,05, lo que indica que se rechaza la hipotesis nula (H0) y se concluye que hay diferencias significativas entre los niveles de la presión.

- **Voltaje Bias (VB)**:

  F = 1325.34 (Valor alto), p-valor = 5.09×10^{-23} (<0,05)

  En cuanto a Voltaje Bias, los calculos presentan un valor de F alto y el p-valor <0,05, lo que indica que se rechaza la hipotesis nula (H0) y se concluye que hay diferencias significativas entre los niveles de voltaje Bias.

- **Interacción entre presión y voltaje Bias**:

  F = 193.75, p-valor = $1.57\times10^{-14,}$ (<0,05)

  La interacción entre presión y voltaje Bias tiene un F alto y el p-valor > 0,05, lo que sugiere que hay una interacción significativa entre los factores.

En terminos generales, los valores de F para presion y voltaje Bias son altos (2690.43 y 1325.34 respectivamente), lo que indica que ambos factores afectan significativamente la densidad de corriente y la interaccion entre los factores resulto adicionalmente significativa.

En este caso, se realiza la prueba Tukey la cual identifica la combinacion de presion P y voltaje Bias VB que presenta las mejores caracteristicas de baja densidad. Dando como resultado la combinacion VB0,P3.

Análisis de la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica para los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V a temperatura corporal

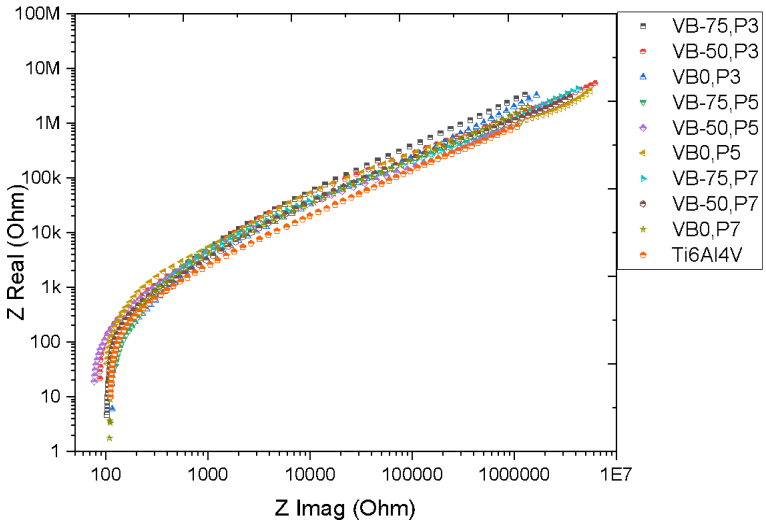
En cuanto al análisis de EIS, la Figura 3-23 presenta los diagramas de Nyquist de los recubrimientos y el sustrato Ti6Al4V. Los recubrimientos revelan arcos capacitivos similares a bajas frecuencias y características lineales a altas frecuencias, mientras que el sustrato revela un arco capacitivo. En general, las películas HEAN exhiben un radio de arco capacitivo significativamente mayor que el sustrato, lo que indica una resistencia a la corrosión mejorada.

Los diagramas de bode y fase se presentan en la Figura 3-24 (a) y (b) respectivamente. Del diagrama se bode, se identifica que la magnitud de la impedancia (|z|) a bajas frecuencias 0,01 Hz los recubrimientos presentan una alta impedancia de hasta una década mayor que la del sustrato, y que, a valores medios de la frecuencia, prevalece una linealidad, lo que establece la formación de una capa pasiva estable sobre la superficie de los recubrimientos y el sustrato. Cuando se alcanzan altas frecuencias, el log IZI disminuye significativamente, indicando la formación de algunos poros o picaduras, dando como resultado la disminución de la impedancia total como se identifica anteriormente para los recubrimientos depositados sobre la Ti6Al4V medidos a temperatura ambiente y despositados sobre la super aleación de niquel (Haynes 282).

Análisis de los parámetros de ajuste del circuito eléctrico equivalente de los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V y medidos a temperatura corporal en suero fisiológico

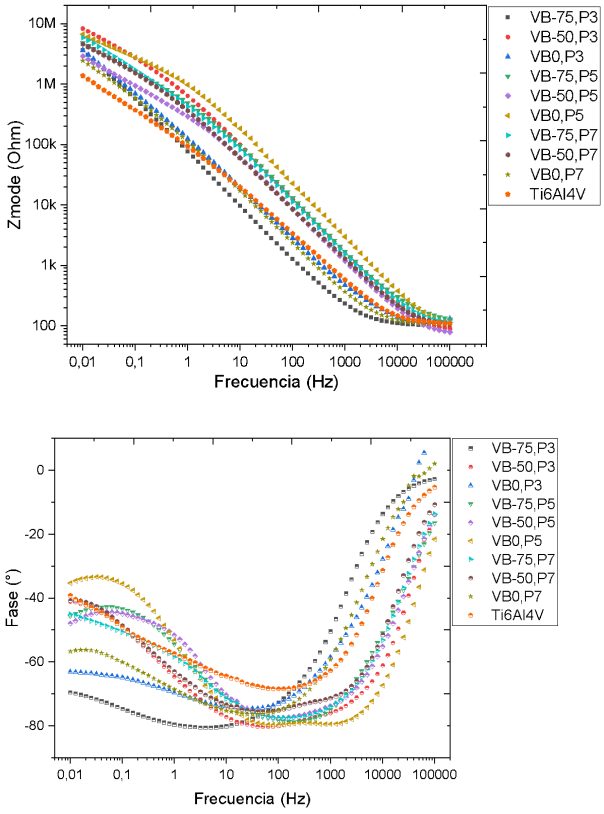
Los valores de ajuste obtenidos con el circuito R(Q(R(QR)) muestran diferencias significativas en la resistencia a la corrosión (*Rcor*) y la capacidad protectora de los recubrimientos en función del voltaje Bias y la presión de trabajo. El recubrimiento VB0,P5 sobresale por su alto valor de *Rcor* igual a 8,81× 10^6 Ω, lo que indica una barrera de protección superior, probablemente debido a la formación de una capa más estable y menos porosa o permeable. Sin embargo, otras muestras, como VB-50,P7, muestran una caída en la resistencia *Rcor* (1,43 × 10^6 Ω), sugiriendo una estructura menos efectiva, posiblemente debido a porosidad y defectos en el recubrimiento a esa presión y voltaje Bias, aun así, los recubrimientos están una década superior a la resistencia del sustrato desnudo.

Figura 3-23 Curvas de Nyquist de los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V a temperatura corporal y medidos en suero fisiológico.



Nota. La figura presenta las curvas de Nyquist de los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V y medidos a temperatura corporal en suero fisiológico.

Figura 3-24 Diagramas de bode y fase de los recubrimientos sobre Ti6Al4V a temperatura Corporal en suero fisiológico



Nota. La figura presenta las curvas de bode y fase de los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V y medidos a temperatura corporal en suero fisiológico.

Tabla 3-12. Valores de ajuste del circuito equivalente para pruebas sobre Ti6Al4V a temperatura corporal en suero fisiológico.

Muestra	Rsol	Rcor	Rpo	Ccor	n	Cc	m
VB-75, P3	259, 5	6,97E+ 06	1,69E+ 06	1,06E-0 6	0,8 2	5,90E-0 7	0,8 4
VB-50, P3	259, 5	5,00E+ 06	1,55E+ 06	1,25E-0 6	0,8 0	3,88E-0 7	0,8 7

VB0,P3	232,5	3,68E+06	6,71E+05	6,67E-07	0,80	4,17E-07	0,86
VB-75,P5	256,9	3,51E+06	2,67E+05	2,46E-06	0,73	1,06E-06	0,85
VB-50,P5	266,6	3,72E+06	8,26E+05	1,52E-06	0,81	7,69E-07	0,83
VB0,P5	254,6	8,81E+06	8,22E+05	1,55E-06	0,81	1,36E-06	0,80
VB-75,P7	266,6	2,82E+06	6,32E+05	9,03E-06	0,80	1,80E-06	0,80
VB-50,P7	248,6	1,43E+06	4,44E+06	3,73E-06	1,00	7,39E-07	0,81
VB0,P7	246,7	5,16E+06	6,86E+05	2,53E-10	0,98	2,36E-06	0,77
Ti6Al4V	235,6	6,40E+05	1,99E+05	1,11E-09	0,81	3,45E-06	0,86

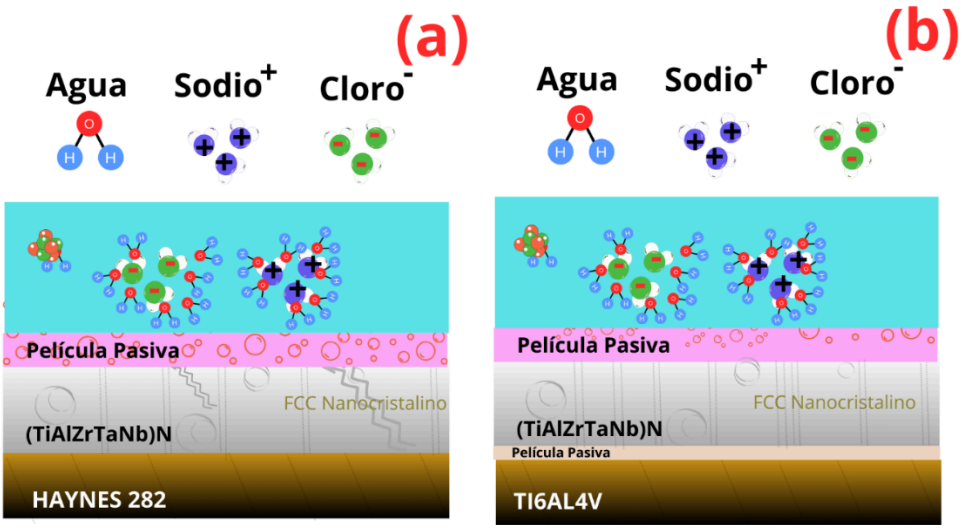
Nota. Valores de ajuste del circuito equivalente para pruebas sobre Ti6Al4V medidos a temperatura corporal en suero fisiológico.

Mecanismo de Corrosión

Los mecanismos de corrosión de los recubrimientos de (TiAlZrTaNb)N sobre los sustratos Haynes 282 y Ti6Al4V se ilustran en la Figura 3-25 (a) y (b) respectivamente. Del mecanismo de corrosion de los recubrimientos depositados sobre la aleacion de Ti6Al4V (Figura 3-25 (b)) se destaca la capa de oxido-pasivaciòn adicional generada por el sustrato y la interacción con la solución corrosiva, completando entoces dos capas de pasivación lo que favorece la resistencia a la corrosiòn del sistema. Mientras que, el mecanismo de corrosion de los recubrimientos depositados sobre la aleación Haynes 282 (Figura 3-25 (a))

presenta solo una capa de pasivacion producida por la interacción del recubrimiento y la solucion.

Figura 3-25. Diagrama del mecanismo de corrosión de recubrimientos de (TiAlZrTaNb)N sobre (a) Haynes 282 y (b) Ti6Al4V.



Nota. La figura presenta el mecanismo de corrosión de recubrimientos de (TiAlZrTaNb)N depositados sobre la superaleación Haynes 282 y la aleación Ti6Al4V.

3.3.4.2.1 Relación entre presión de trabajo y densidad de corriente de corrosión

A partir de los resultados se identificó, de manera general, que a menor presión de trabajo, la densidad de corriente de corrosión de los recubrimientos es menor, lo cual favorece una mayor resistencia a la corrosión. En otra palabras, a menor presión de trabajo, los átomos que alcanzan la superficie del sustrato tienen una mayor energía cinética. Esto permite que se dispersen mejor en la superficie, y favorezcan la formación de una capa más compacta y densa con menor tamaño de grano. Esto concuerda con la investigacion de A. Balakrishnan et al. [96].

Una película con un tamaño de grano más fino tiende a presentar más límites de grano, lo que contribuye a un aumento de la actividad de los electrones cerca de los límites de grano, y provoca que la superficie sea más reactiva y propensa a la

formación de una película pasiva estable. Esta puede actuar como barrera contra la propagación de la corrosión. H Miyamoto et al. [97] identificó que los límites de grano interrumpen los caminos que los iones corrosivos podrían seguir, de esta manera se incrementa la resistencia a la corrosión. Adicionalmente, los investigadores relacionaron que una estructura más densa y uniforme reduce los poros y defectos en el recubrimiento. Y de esta manera, limita los sitios por donde la solución corrosiva podría penetrar, disminuyendo así la densidad de corriente de corrosión [98]. Esto se pude ver en el hecho de que a menor presion la resistencia de los recubrimientos aumenta Figura 3-22.

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

En este trabajo de investigación se depositaron con éxito recubrimientos de nitruros de metales de transición de alta entropía de TiAlZrTaNbN mediante el uso del sistema HiPIMS sobre sustratos de aleación Ti6Al4V y la superaleación de Niquel Haynes 282, variando en el proceso de depósito la presión de trabajo en valores de 0,3 0,5 y 0,7 Pa y el voltaje de sustrato Bias en 0 , -50 y -75 V y con las siguientes condiciones de deposito constantes: una frecuencia de 600 Hz, un ancho de pulso de 60 µs, un voltaje DC de 628 V, una corriente de descarga de 146 mA y un pico de corriente de 4 A.

A partir de las técnicas de caracterización estructural, microestructural y morfológica, se identificó que los recubrimientos depositados presentan una estructura nanocristalina FCC tipo B1-NaCl, con una orientación preferencial en el plano (200). Las entropías de formación se encontraron en el rango de 1,48R a 1,66R, lo que confirma la naturaleza de alta entropía de estos recubrimientos. En cuanto a la morfología, se observó una superficie granular fina con estructuras en forma de domo, características típicas de los nitruros. Un mayor Bias condujo a una disminución del tamaño del cristalito, favoreciendo un crecimiento más denso y homogéneo. Por otro lado, un aumento en la presión incrementó el parámetro de red debido a una mayor incorporación de átomos en la estructura.

En los ensayos de corrosión en un ambiente de NaCl al 3,5 % se observó la mejor resistencia a la corrosión en los recubrimientos depositados con un voltaje *bias* de

-50 V y una presión de 0,3 Pa. Esta configuración minimizó las corrientes de corrosión y mejoró la resistencia a la trasferencia de carga. También se observó una disminución de las densidades de corriente de corrosión con la disminución de la polarización del sustrato.

En los ensayos de corrosión en un ambiente salino de suero fisiológico se identificó la mejor resistencia a la corrosión en los recubrimientos depositados con un voltaje *bias* de 0 V y una presión de trabajo de 0,3 Pa. En general el mecanismo de falla depende del sustrato y la solución corrosiva, por ejemplo, los recubrimientos depositados sobre la superaleación Haynes 282, al tener interacción con soluciones corrosivas, como NaCl al 3,5 %, puede generar procesos de corrosión localizada debido a la formación de celdas galvánicas entre el recubrimiento y el sustrato, especialmente por los defectos y las porosidades, mientras que los recubrimientos depositados en la aleación de Ti6Al4V por su mayor reactividad generan una capa oxido pasiva adicional entre el sustrato y el recubrimiento que mejora la resistencia a la corrosión.

A partir de los resultados obtenidos, se recomienda el posible uso de los recubrimientos de nitruros de metales de transición (TiAlZrTaNbN) sobre implantes odontológicos y ortopédicos principalmente, en pilares y prótesis de cadera.

.

4.2 Recomendaciones

Se recomienda repetir los procesos de síntesis y caracterización de la resistencia a la corrosión haciendo un análisis adicional de los productos de corrosión, a través de técnicas como: DRX y XPS para confirmar los mecanismos de corrosión.

Adicionalmente, se propone realizar estudios de resistencia a la corrosión sobre la condición más favorable, a diferentes espesores, teniendo en cuenta las investigaciones de Dur et al. [99] y Barranco et al. [100] en donde se encuentra relación entre el espesor y la mejor respuesta a la corrosión de recubrimientos de nitruros de metales de transición.

Se recomienda realizar ensayos de citotoxicidad, y proliferación celular para establecer la biocompatibilidad de los recubrimientos y evaluar el efecto de la presión de trabajo y el voltaje de sustrato BIAS. Esto con el fin de identificar en qué tipo de dispositivo medico la implementación de los recubrimientos de nitruro de elementos de transición y alta entropía es favorable.

Anexos

A. Producciones académicas

Olaya J, Gonzalez I, Gonzalez J. (2024, 23 de mayo),“Synthesis and Characterization TiAlZrTaNbN Coatings Obtained by High-Power Impulse Magnetron Sputtering”. [Processes poster]. Plasma and Vapor Deposition. 50th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films Program. San Diego.

Gonzalez, I. (2024, 18 de agosto). “Efecto del Bias del sustrato y la presión de trabajo sobre la resistencia a la corrosión de las películas delgadas de nitruro de alta entropía (TiAlZrTaNb)Nx ”,[Ponencia presencial]. H1. AMPP: Corrosion, Metallurgy and Materials Performance Symposium at the 32nd International Materials Research Congress, Cancun, Mexico.

Gonzalez I, Olaya J, Piamba O. “Síntesis y caracterización de películas delgadas de (TiAlZrTaNb)N depositadas bajo la técnica HIPIMS”, en proceso de corrección.

B. Análisis ANOVA del diseño experimental 3x3 para I_{corr} de los recubrimientos depositados sobre Haynes 282 y medidos a temperatura ambiente

Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo

RESUMEN	VB-75	VB-50	VB0	Total
Cuenta	4	4	4	12
Suma	7,75E-09	4,513E-09	5,1E-09	1,7363E-08
Promedio	1,9375E-09	1,1283E-09	1,275E-09	1,4469E-09
Varianza	9,7892E-20	3,0432E-20	9,6667E-22	1,7045E-19
Cuenta	4	4	4	12
Suma	1,11E-08	8,35E-09	7,43E-09	2,688E-08
Promedio	2,775E-09	2,0875E-09	1,8575E-09	2,24E-09
Varianza	1,8723E-19	5,1025E-20	1,5709E-19	2,7356E-19
Cuenta	4	4	4	12
Suma	8,01E-09	5,77E-09	5,67E-09	1,945E-08
Promedio	2,0025E-09	1,4425E-09	1,4175E-09	1,6208E-09
Varianza	8,3958E-20	9,1825E-20	2,7492E-20	1,3501E-19
Total				
Cuenta	12	12	12	
Suma	2,686E-08	1,8633E-08	1,82E-08	
Promedio	2,2383E-09	1,5528E-09	1,5167E-09	
Varianza	2,5852E-19	2,2119E-19	1,1766E-19	

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	*Suma de cuadrados*	*Grados de libertad*	*Promedio de los cuadrados*	*F*	*Probabilidad*	*Valor crítico para F*
Muestra	4,1704E-18	2	2,0852E-18	25,781450 7	5,4698E-07	3,35413083
Columnas	3,9685E-18	2	1,9843E-18	24,533514 1	8,4578E-07	3,35413083
Interacción	2,17E-19	4	5,4251E-20	0,6707591	0,61794819	2,72776531
Dentro del grupo	2,1837E-18	27	8,088E-20			
Total	1,054E-17	35				

C. Análisis ANOVA del diseño experimental 3x3 para I_{corr} de los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V y medidos a temperatura ambiente

Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo

RESUMEN	VB-75	VB-50	VB0	Total
P3				
Cuenta	3	3	3	9
Suma	3,82E-09	1,754E-09	3,15E-09	8,724E-09
Promedio	1,2733E-09	5,8467E-10	1,05E-09	9,6933E-10
Varianza	6,3333E-22	8,48E-20	1,11E-20	1,1672E-19
P5				
Cuenta	3	3	3	9
Suma	6,74E-09	5,58E-09	5,9E-09	1,822E-08
Promedio	2,2467E-09	1,86E-09	1,9667E-09	2,0244E-09
Varianza	2,2333E-21	9E-22	2,3333E-22	3,0753E-20
P7				
Cuenta	3	3	3	9
Suma	5,8E-09	4,85E-09	5,53E-09	1,618E-08
Promedio	1,9333E-09	1,6167E-09	1,8433E-09	1,7978E-09
Varianza	1,9033E-20	1,1303E-19	1,6533E-20	5,7119E-20
Total				
Cuenta	9	9	9	
Suma	1,636E-08	1,2184E-08	1,458E-08	
Promedio	1,8178E-09	1,3538E-09	1,62E-09	
Varianza	1,9062E-19	3,9352E-19	1,9258E-19	

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	*Suma de cuadrados*	*Grados de libertad*	*Promedio de los cuadrados*	*F*	*Probabilidad*	*Valor crítico para F*
Muestra	5,5529E-18	2	2,7764E-18	100,554897	1,70411E-10	3,55455715
Columnas	9,7586E-19	2	4,8793E-19	17,6714666	5,67232E-05	3,55455715
Interacción	1,6386E-19	4	4,0965E-20	1,4836412	0,248675543	2,92774417
Dentro del grupo	4,97E-19	18	2,7611E-20			
Total	7,1896E-18	26				

D. Análisis ANOVA del diseño experimental 3x3 para I_{corr} de los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V y medidos a temperatura corhporal

Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo

RESUMEN	VB-75	VB-50	VB0	Total
P3				
Cuenta	3	3	3	9
Suma	7,46E-09	1,006E-08	6,61E-09	2,413E-08
Promedio	2,4867E-09	3,3533E-09	2,2033E-09	2,6811E-09
Varianza	1,4333E-21	6,3333E-22	3,0333E-21	2,7051E-19
P5				
Cuenta	3	3	3	9
Suma	2,033E-08	2,443E-08	1,212E-08	5,688E-08
Promedio	6,7767E-09	8,1433E-09	4,04E-09	6,32E-09
Varianza	4,4333E-21	2,6433E-20	4,48E-20	3,2932E-18
P7				
Cuenta	3	3	3	9
Suma	1,561E-08	1,586E-08	9,17E-09	4,064E-08
Promedio	5,2033E-09	5,2867E-09	3,0567E-09	4,5156E-09
Varianza	9,4333E-21	5,8333E-21	3,6333E-21	1,2032E-18
Total				
Cuenta	9	9	9	
Suma	4,34E-08	5,035E-08	2,79E-08	
Promedio	4,8222E-09	5,5944E-09	3,1E-09	
Varianza	3,5363E-18	4,3635E-18	6,4643E-19	

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	*Suma de cuadrados*	*Grados de libertad*	*Promedio de los cuadrados*	*F*	*Probabilidad*	*Valor crítico para F*
Muestra	5,9588E-17	2	2,9794E-17	2690,43512	5,0901E-23	3,55455715
Columnas	2,9354E-17	2	1,4677E-17	1325,34281	2,8892E-20	3,55455715
Interacción	8,5825E-18	4	2,1456E-18	193,751839	1,5667E-14	2,92774417
Dentro del grupo	1,9933E-19	18	1,1074E-20			
Total	9,7724E-17	26				

E. Anexo: Ensayo de Nanodureza

Varios estudios han demostrado durezas de recubrimientos de nitruro HEA, donde, el valor de la dureza cae a medida que los caudales de entrada de N_2 y gas Ar se igualan (10)(8). Dado que los caudales de entrada en este trabajo fueron de 2,6 sccm para N2 y 14,1 sccm para Ar, la dureza del recubrimiento se atribuye a la composición y a la optimización de las relaciones de caudal de entrada de los gases que se mantuvieron fijas. Estudios previos sobre recubrimientos de nitruros de aleaciones de alta entropía atribuyen como una de las razones principales del nivel superduro, el diseño multicomponente que no solo utiliza múltiples formadores de nitruros fuertes, sino que, además, produce un endurecimiento significativo de la solución tipo NaCl, ya que una gran cantidad de átomos con diferentes tamaños atómicos se incorporan en la red. Dos factores explican este hallazgo favorable: el tamaño de grano y la tensión residual. El tamaño de grano muy fino alrededor de 10 nm por efecto de difusión lenta de los multiples elementos principales proporciona un fortalecimiento significativo a través de la relación Hall-Petch en comparación con los tamaños de grano más grandes. La tensión de compresión residual de alrededor de 3,7 - 4,5 GPa también contribuye a un endurecimiento significativo (32)(33).

Tabla 4-1: Nanodureza y Modulo

Experimento	Dureza (GPa)	Desviación	Modulo	Desviación
VB-75,P3	53,30	11,89	373,4	30,3
VB-50,P3	57,08	5,00	402,7	15
VB0,P3	53,00	9,00	417,1	32
VB-75,P5	50,49	7,50	429,5	4,44
VB-50,P5	49,76	12,00	181,2	42,3

VB0,P5	52.08	1,00	200	9
VB-75,P7	52,43	1,10	160,4	3,3
VB-50,P7	39,10	5,80	284,4	18,15
VB0,P7	56,19	11,00	363	32,5

Nota. Resultados de nanodureza y modulo para los nueve recubrimientos.

Bibliografía

[1] J.-W. Yeh *et al.*, “Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes,” *Adv Eng Mater*, vol. 6, no. 5, pp. 299–303, May 2004, doi: https://doi.org/10.1002/adem.200300567.

[2] Y. Zhang *et al.*, “Microstructures and properties of high-entropy alloys,” 2014, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.

[3] K. Sarakinos, J. Alami, and S. Konstantinidis, “High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art,” Feb. 25, 2010. doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.11.013.

[4] A. D. Pogrebnjak, A. A. Bagdasaryan, I. V Yakushchenko, and V. M. Beresnev, “The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them,” *Russian Chemical Reviews*, vol. 83, no. 11, pp. 1027–1061, Nov. 2014, doi: 10.1070/rcr4407.

[5] A. Anders, “Discharge physics of high power impulse magnetron sputtering,” *Surf Coat Technol*, vol. 205, no. SUPPL. 2, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.03.081.

[6] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, “Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review,” May 2009. doi: 10.1016/j.pmatsci.2008.06.004.

[7] C. Pope, N. Mays, and J. Popay, *Pope C, Mays N, Popay J. (2007) Synthesizing qualitative and quantitative health evidence: a guide to methods. Buckingham: Open University Press*. 2007.

[8] A. S. Shaikh, F. Schulz, K. Minet-Lallemand, and E. Hryha, “Microstructure and mechanical properties of Haynes 282 superalloy produced by laser powder bed fusion,” *Mater Today Commun*, vol. 26, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102038.

[9] A. Ramakrishnan and G. P. Dinda, “Microstructure and mechanical properties of direct laser metal deposited Haynes 282 superalloy,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 748, pp. 347–356, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.msea.2019.01.101.

[10] D. Luo *et al.*, “Tribological Behavior of High Entropy Alloy Coatings: A Review,” Oct. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/coatings12101428.

[11] W. H. Kao, Y. L. Su, and Y. J. Lin, “Mechanical, Tribological, and Anti-corrosion Properties of Nitrogen-Doped AlCrNbSiTiMoW High-Entropy Coatings,” *J Mater Eng Perform*, vol. 33, no. 12, pp. 6092–6110, 2024, doi: 10.1007/s11665-023-08394-3.

[12] T. Hori, T. Nagase, M. Todai, A. Matsugaki, and T. Nakano, “Development of non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials,” *Scr Mater*, vol. 172, pp. 83–87, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.scriptamat.2019.07.011.

[13] K. Cui and Y. Zhang, “High-Entropy Alloy Films,” Mar. 01, 2023, *MDPI*. doi: 10.3390/coatings13030635.

[14] G. Walunj, M. Mugale, A. Patil, and T. Borkar, “Spark Plasma Sintering of Mechanically Alloyed High Entropy Nitrides to Investigate the Mechanical, Tribological, and Oxidation Properties,” *JOM*, vol. 76, no. 1, pp. 171–185, 2024, doi: 10.1007/s11837-023-06259-7.

[15] Yu. F. Ivanov, N. A. Prokopenko, E. A. Petrikova, V. V Shugurov, A. D. Teresov, and O. S. Tolkachev, “Structure and Properties of Hard Nitride Coatings from a High-Entropy Alloy,” *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, vol. 16, no. 6, pp. 1061–1068, 2022, doi: 10.1134/S1027451022060118.

[16] C. Liu, H. Zhu, S. Lu, F. Duan, and M. Du, “High entropy alloy nitrides with integrated nanowire/nanosheet architecture for efficient alkaline hydrogen evolution reactions,” *New Journal of Chemistry*, vol. 45, no. 47, pp. 22255–22260, 2021, doi: 10.1039/D1NJ04509A.

[17] Y. Wan *et al.*, “A Nitride-Reinforced NbMoTaWHfN Refractory High-Entropy Alloy with Potential Ultra-High-Temperature Engineering Applications,” *Engineering*, vol. 30, pp. 110–120, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.eng.2023.06.008.

[18] Y. T. Li, X. Jiang, X. T. Wang, and Y. X. Leng, “Integration of hardness and toughness in (CuNiTiNbCr)Nx high entropy films through nitrogen-induced nanocomposite structure,” *Scr Mater*, vol. 238, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.scriptamat.2023.115763.

[19] B. S. Lou, Y. C. Lin, and J. W. Lee, “Mechanical Properties and Corrosion Resistance of AlCrNbSiTiN High Entropy Alloy Nitride Coatings,” *Coatings*, vol. 13, no. 10, Oct. 2023, doi: 10.3390/coatings13101724.

[20] Yu. F. Ivanov *et al.*, “Nitride Coatings Based on a High-Entropy Alloy Formed by the Ion-Plasma Method,” *High Energy Chemistry*, vol. 57, no. 1, pp. S77–S80, 2023, doi: 10.1134/S0018143923070172.

[21] Y. F. Ivanov *et al.*, “Structure and Properties of NbMoCrTiAl High-Entropy Alloy Coatings Formed by Plasma-Assisted Vacuum Arc Deposition,” *Coatings*, vol. 13, no. 7, Jul. 2023, doi: 10.3390/coatings13071191.

[22] L. Yuan, F. Wang, H. Chen, M. Gao, and H. Zhang, “Improvement of the Mechanical Properties and Corrosion Resistance of CSS-42L Steel with a Novel TiAlMoNbW Nitrid Film Deposition,” *Coatings*, vol. 12, no. 8, Aug. 2022, doi: 10.3390/coatings12081048.

[23] B. S. Lou, R. Z. Lin, C. L. Li, and J. W. Lee, “Fabrication of (TiZrNbSiMo)1-xNx high entropy alloy coatings using a high power impulse magnetron sputtering technique: Effects of nitrogen addition,” *Surf Coat Technol*, vol. 483, May 2024, doi: 10.1016/j.surfcoat.2024.130772.

[24] R. Shu *et al.*, “Effect of nitrogen content on microstructure and corrosion resistance of sputter-deposited multicomponent (TiNbZrTa)Nx films,” *Surf Coat Technol*, vol. 404, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126485.

[25] C. Cheng *et al.*, “Effect of substrate bias on structure and properties of (AlTiCrZrNb)N high-entropy alloy nitride coatings through arc ion plating,” *Surf Coat Technol*, vol. 467, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.surfcoat.2023.129692.

[26] Y. C. Godoy *et al.*, “Corrosion resistant TiTaN and TiTaAlN thin films grown by hybrid HiPIMS/DCMS using synchronized pulsed substrate bias with no external substrate heating,” *Coatings*, vol. 9, no. 12, 2019, doi: 10.3390/coatings9120841.

[27] X. Yu, J. Wang, L. Wang, and W. Huang, “Fabrication and characterization of CrNbSiTiZr high-entropy alloy films by radio-frequency magnetron sputtering via tuning substrate bias,” *Surf Coat Technol*, vol. 412, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127074.

[28] J. Srinivasan *et al.*, “Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves You may also like One-Dimensional Pit Experiments and Modeling to Determine Critical Factors for Pit Stability and Repassivation Hydrogen Evolution during the Corrosion of Galvanically Coupled Magnesium Investigation of Corrosion and Cathodic Protection in Reinforced Concrete: II. Properties of Steel Surface Layers.”

[29] Z. Y. Ding, Q. F. He, and Y. Yang, “Exploring the design of eutectic or near-eutectic multicomponent alloys: From binary to high entropy alloys,” Feb. 01, 2018, *Springer Verlag*. doi: 10.1007/s11431-017-9051-6.

[30] Q. W. Xing, S. Q. Xia, X. H. Yan, and Y. Zhang, “Mechanical properties and thermal stability of (NbTiAlSiZr)Nx high-entropy ceramic films at high temperatures,” *J Mater Res*, vol. 33, no. 19, pp. 3347–3354, Oct. 2018, doi: 10.1557/jmr.2018.337.

[31] A. D. Pogrebnjak, A. A. Bagdasaryan, I. V Yakushchenko, and V. M. Beresnev, “The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them,” *Russian Chemical Reviews*, vol. 83, no. 11, pp. 1027–1061, Nov. 2014, doi: 10.1070/rcr4407.

[32] “Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys”.

[33] M. Arshad *et al.*, “High-Entropy Coatings (HEC) for High-Temperature Applications: Materials, Processing, and Properties,” May 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/coatings12050691.

[34] Y. Liu *et al.*, “Corrosion mechanism of a high corrosion-resistance Zn–Al–Mg coating in typical extremely harsh marine and cold environments,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 33, pp. 4290–4302, Nov. 2024, doi: 10.1016/j.jmrt.2024.10.080.

[35] C. Hu, Y. Tian, and W. Zheng, “Send Orders for Reprints to reprints@benthamscience.ae A Review of Corrosion-Protective Transition Metal Nitride Coatings,” 2015.

[36] J. Mu, H. Wang, B. Qin, Y. Zhang, L. Chen, and C. Zeng, “Improved wear and corrosion resistance of biological compatible TiZrNb films on biomedical Ti6Al4V substrates by optimizing sputtering power,” *Surf Coat Technol*, vol. 428, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127866.

[37] W. Li, P. Liu, and P. K. Liaw, “Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: A review,” Apr. 03, 2018, *Taylor and Francis Ltd.* doi: 10.1080/21663831.2018.1434248.

[38] K. H. Cheng, C. H. Lai, S. J. Lin, and J. W. Yeh, “Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr)N x coatings by reactive magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 10, pp. 3185–3190, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2010.11.034.

[39] S. Calderon Velasco, A. Cavaleiro, and S. Carvalho, “Functional properties of ceramic-Ag nanocomposite coatings produced by magnetron sputtering,” Dec. 01, 2016, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.pmatsci.2016.09.005.

[40] J. Nieto, J. Caicedo, C. Amaya, W. Aperador, L. Tirado, and G. Bejarano, “EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL VOLTAJ E BIAS SOBRE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE AlNbN EVALUATION OF THE INFLUENCE OF BIAS VOLTAGE ON THE CORROSION RESISTANCE OF AlNbN THIN FILMS.”

[41] F. Cemin, S. R. S. de Mello, C. A. Figueroa, and F. Alvarez, “Influence of substrate bias and temperature on the crystallization of metallic NbTaTiVZr high-entropy alloy thin films,” *Surf Coat Technol*, vol. 421, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127357.

[42] R. Bandorf, V. Sittinger, and G. Bräuer, “High Power Impulse Magnetron Sputtering – HIPIMS,” in *Comprehensive Materials Processing: Thirteen Volume Set*, vol. 4, Elsevier, 2014, pp. V4-75-V4-99. doi: 10.1016/B978-0-08-096532-1.00404-0.

[43] A. Anders, “A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 15, pp. 4087–4090, May 2010, doi: 10.1016/j.tsf.2009.10.145.

[44] B. A. Movchan, A. V Demchishin, and G. F. Badilenko, “The structure and mechanical properties of thin layers of dispersion-strengthened condensed nickel-zirconium dioxide

material," *Strength of Materials*, vol. 9, no. 6, pp. 699–704, 1977, doi: 10.1007/BF01537769.

[45] J. A. Thornton, "HIGH RATE THICK FILM GROWTH," 1977. [Online]. Available: www.annualreviews.org

[46] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A. P. Ehiasarian, and J. T. Gudmundsson, "Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications," Aug. 14, 2006. doi: 10.1016/j.tsf.2006.03.033.

[47] J. Musil, "Advanced Hard Coatings with Enhanced Toughness and Resistance to Cracking," 2015, pp. 377–464. doi: 10.1201/b18729-8.

[48] D. Craciun *et al.*, "Structural Parameters and Behavior in Simulated Body Fluid of High Entropy Alloy Thin Films," *Materials*, vol. 17, no. 5, Mar. 2024, doi: 10.3390/ma17051162.

[49] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, "Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: A review," Dec. 15, 2023, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.jallcom.2023.171914.

[50] W. Yang, J. Shen, Z. Wang, G. Ma, P. Ke, and A. Wang, "Mechanical and electrochemical properties of (MoNbTaTiZr)1-xNx high-entropy nitride coatings," *J Mater Sci Technol*, vol. 208, pp. 78–91, Feb. 2025, doi: 10.1016/j.jmst.2024.04.062.

[51] H. Schulz and K. H. Thiemann, "Crystal structure refinement of AlN and GaN," *Solid State Commun*, vol. 23, no. 11, pp. 815–819, 1977, doi: https://doi.org/10.1016/0038-1098(77)90959-0.

[52] W. L. Lo, S. Y. Hsu, Y. C. Lin, S. Y. Tsai, Y. T. Lai, and J. G. Duh, "Improvement of high entropy alloy nitride coatings (AlCrNbSiTiMo)N on mechanical and high temperature tribological properties by tuning substrate bias," *Surf Coat Technol*, vol. 401, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126247.

[53] Y. Xu, G. Li, G. Li, F. Gao, and Y. Xia, "Effect of bias voltage on the growth of super-hard (AlCrTiVZr)N high-entropy alloy nitride films synthesized by high power impulse magnetron sputtering," *Appl Surf Sci*, vol. 564, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150417.

[54] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 375–377, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 213–218, Jul. 2004, doi: 10.1016/J.MSEA.2003.10.257.

[55] P.-K. Huang and J.-W. Yeh, "Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrNbSiTiV)N coating," *Surf Coat Technol*, vol. 203, no. 13, pp. 1891–1896, 2009, doi: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.01.016.

[56] S. K. Bachani, C.-J. Wang, B.-S. Lou, L.-C. Chang, and J.-W. Lee, "Fabrication of TiZrNbTaFeN high-entropy alloys coatings by HiPIMS: Effect of nitrogen flow rate on the

microstructural development, mechanical and tribological performance, electrical properties and corrosion characteristics," *J Alloys Compd*, vol. 873, p. 159605, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159605.

[57] A. B. B. Chaar *et al.*, "The Effect of Cathodic Arc Guiding Magnetic Field on the Growth of (Ti0.36Al0.64)N Coatings," *Coatings*, vol. 9, no. 10, 2019, doi: 10.3390/coatings9100660.

[58] M. P. Johansson Jõesaar, N. Norrby, J. Ullbrand, R. M'Saoubi, and M. Odén, "Anisotropy effects on microstructure and properties in decomposed arc evaporated Ti1-xAlxN coatings during metal cutting," *Surf Coat Technol*, vol. 235, pp. 181–185, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.07.031.

[59] L. Aihua, D. Jianxin, C. Haibing, C. Yangyang, and Z. Jun, "Friction and wear properties of TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD nitride coatings," *Int J Refract Metals Hard Mater*, vol. 31, pp. 82–88, 2012, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.09.010.

[60] G. Greczynski *et al.*, "A review of metal-ion-flux-controlled growth of metastable TiAlN by HIPIMS/DCMS co-sputtering," *Surf Coat Technol*, vol. 257, pp. 15–25, 2014, doi: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.055.

[61] C. Sabitzer, J. Paulitsch, S. Kolozsvári, R. Rachbauer, and P. H. Mayrhofer, "Influence of bias potential and layer arrangement on structure and mechanical properties of arc evaporated Al–Cr–N coatings," *Vacuum*, vol. 106, pp. 49–52, 2014, doi: https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.03.006.

[62] A. V. Pshyk *et al.*, "High-entropy transition metal nitride thin films alloyed with Al: Microstructure, phase composition and mechanical properties," *Mater Des*, vol. 219, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.matdes.2022.110798.

[63] I. Petrov, P. Barna, L. Hultman, and J. Greene, "Microstructural evolution during film growth," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 21, no. 5, pp. S117–S128, 2003.

[64] S. Mahieu *et al.*, "Biaxially aligned titanium nitride thin films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering," *Surf Coat Technol*, vol. 200, no. 8, pp. 2764–2768, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.09.012.

[65] K. Johansson, L. Riekehr, S. Fritze, and E. Lewin, "Multicomponent Hf-Nb-Ti-V-Zr nitride coatings by reactive magnetron sputter deposition," *Surf Coat Technol*, vol. 349, pp. 529–539, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.06.030.

[66] S.-Y. Chang, S.-Y. Lin, Y.-C. Huang, and C.-L. Wu, "Mechanical properties, deformation behaviors and interface adhesion of (AlCrTaTiZr)Nx multi-component coatings," *Surf Coat*

Technol, vol. 204, no. 20, pp. 3307–3314, 2010, doi: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.03.041.

[67] D. C. Tsai, S. C. Liang, Z. C. Chang, T. N. Lin, M. H. Shiao, and F. S. Shieu, “Effects of substrate bias on structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)N coatings,” *Surf Coat Technol*, vol. 207, pp. 293–299, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.07.004.

[68] K. D. Ralston and N. Birbilis, “Effect of Grain Size on Corrosion: A Review,” 2010.

[69] H.-C. Yao, M.-C. Chiu, W.-T. Wu, and F.-S. Shieu, “Influence of radio frequency bias on the characteristics of TiO 2 Thin films prepared by DC sputtering,” *J Electrochem Soc*, vol. 153, no. 10, pp. F237–F243, 2006, doi: 10.1149/1.2221866.

[70] T. H. Hsieh, C. H. Hsu, C. Y. Wu, J. Y. Kao, and C. Y. Hsu, “Effects of deposition parameters on the structure and mechanical properties of high-entropy alloy nitride films,” *Current Applied Physics*, vol. 18, no. 5, pp. 512–518, May 2018, doi: 10.1016/j.cap.2018.02.015.

[71] S. K. Kim and B. C. Cha, “Deposition of tantalum nitride thin films by D.C. magnetron sputtering,” in *Thin Solid Films*, Mar. 2005, pp. 202–207. doi: 10.1016/j.tsf.2004.08.059.

[72] S. K. Kim, B. C. Cha, and J. S. Yoo, “Deposition of NbN thin films by DC magnetron sputtering process,” *Surf Coat Technol*, vol. 177–178, pp. 434–440, 2004, doi: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.09.021.

[73] D. C. Tsai, Z. C. Chang, B. H. Kuo, M. H. Shiao, S. Y. Chang, and F. S. Shieu, “Structural morphology and characterization of (AlCrMoTaTi)N coating deposited via magnetron sputtering,” *Appl Surf Sci*, vol. 282, pp. 789–797, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.06.057.

[74] S. Sun *et al.*, “Microstructure evolution and mechanical properties of refractory high-entropy alloy nitride film,” *Surf Coat Technol*, vol. 483, p. 130775, 2024, doi: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130775.

[75] A. Valente-Feliciano, *HIPIMS: A NEW GENERATION OF FILM DEPOSITION TECHNIQUES FOR SRF APPLICATIONS**.

[76] J. Patidar *et al.*, “Improving the crystallinity and texture of oblique-angle-deposited AlN thin films using reactive synchronized HiPIMS,” *Surf Coat Technol*, vol. 468, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.surfcoat.2023.129719.

[77] J. J. Wang, S. Y. Chang, and F. Y. Ouyang, “Effect of substrate bias on the microstructure and properties of (AlCrSiNbZr)Nx high entropy nitride thin film,” *Surf Coat Technol*, vol. 393, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125796.

[78] D. K. Stewart, J. A. Morgan, and B. Ward, “Focused ion beam induced deposition of tungsten on vertical sidewalls,” *ournal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 9, no. 5, pp. 2670–2674, Sep. 1991.

[79] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, “ImageJ: Image Processing and Analysis in Java,” 2012.

[80] J. M. Albella Martín, *Capas delgadas y modificación superficial de materiales*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2018.

[81] B. A. Movchan and A. V Demchishin, “STRUCTURE AND PROPERTIES OF THICK CONDENSATES OF NICKEL, TITANIUM, TUNGSTEN, ALUMINUM OXIDES, AND ZIRCONIUM DIOXIDE IN VACUUM.,” 1969. [Online]. Available: https://api.semanticscholar.org/CorpusID:93074292

[82] P. Vlcak, J. Fojt, Z. Weiss, J. Kopeček, and V. Perina, “The effect of nitrogen saturation on the corrosion behaviour of Ti-35Nb-7Zr-5Ta beta titanium alloy nitrided by ion implantation,” *Surf Coat Technol*, vol. 358, pp. 144–152, 2019, doi: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.11.004.

[83] S. J. Brito-Garcia, J. C. Mirza-Rosca, C. Jimenez-Marcos, and I. Voiculescu, “EIS Study of Doped High-Entropy Alloy,” *Metals (Basel)*, vol. 13, no. 5, May 2023, doi: 10.3390/met13050883.

[84] G. L. Song and Z. Shi, “Corrosion mechanism and evaluation of anodized magnesium alloys,” *Corros Sci*, vol. 85, pp. 126–140, 2014, doi: 10.1016/j.corsci.2014.04.008.

[85] X. Liu, L. Zhong, Y. Chen, L. Chai, S. Guo, and N. Guo, “Corrosion and oxidation behaviors of CoAlTiWTa RHEA coating on Inconel 718 superalloy prepared by laser cladding,” *Corros Sci*, vol. 236, Aug. 2024, doi: 10.1016/j.corsci.2024.112273.

[86] “Equivalent Circuit Modeling in EIS.” [Online]. Available: http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS_Pri

[87] M. Sowa and W. Simka, “Electrochemical impedance and polarization corrosion studies of tantalum surface modified by DC Plasma electrolytic oxidation,” *Materials*, vol. 11, no. 4, Apr. 2018, doi: 10.3390/ma11040545.

[88] Z. Mukhtar, N. Kundan, and A. Dey, “Corrosion and wear characterization of Ti6-Al-4 V alloy: Experimental analysis and performance evaluation,” *Tribol Int*, vol. 197, Sep. 2024, doi: 10.1016/j.triboint.2024.109745.

[89] M. Atapour, A. L. Pilchak, M. Shamanian, and M. H. Fathi, “Corrosion behavior of Ti-8Al-1Mo-1V alloy compared to Ti-6Al-4V,” *Mater Des*, vol. 32, no. 3, pp. 1692–1696, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.matdes.2010.09.009.

[90] X. Gai *et al.*, “In-situ monitoring of the electrochemical behavior of cellular structured biomedical Ti-6Al-4V alloy fabricated by electron beam melting in simulated physiological fluid,” *Acta Biomater*, vol. 106, pp. 387–395, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.actbio.2020.02.008.

[91] H. Te Hsueh, W. J. Shen, M. H. Tsai, and J. W. Yeh, “Effect of nitrogen content and substrate bias on mechanical and corrosion properties of high-entropy films (AlCrSiTiZr) 100-xN x,” *Surf Coat Technol*, vol. 206, no. 19–20, pp. 4106–4112, May 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.03.096.

[92] Y. Jiang, L. Yuan, C. Zhao, Z. Shi, W. Zhao, and F. Wang, “Effects of N element on the micro-structures and properties of (TiAlMoNbW)N high entropy nitride film,” *Intermetallics (Barking)*, vol. 162, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.intermet.2023.108032.

[93] C. E. B. Marino, S. R. Biaggio, R. C. Rocha-Filho, and N. Bocchi, “Voltammetric stability of anodic films on the Ti6Al4V alloy in chloride medium,” *Electrochim Acta*, vol. 51, no. 28, pp. 6580–6583, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2006.04.051.

[94] V. A. Alves *et al.*, “In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 25 °C and 37 °C,” *Corros Sci*, vol. 51, no. 10, pp. 2473–2482, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2009.06.035.

[95] S. Tamilselvi, V. Raman, and N. Rajendran, “Corrosion behaviour of Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy,” *Electrochim Acta*, vol. 52, no. 3, pp. 839–846, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2006.06.018.

[96] A. Balakrishnan, B. C. Lee, T. N. Kim, and B. B. Panigrahi, “Corrosion behavior of ultra fine grained titanium in simulated body fluid for implant application Corrosion Behaviour of Ultra Fine Grained Titanium in Simulated Body Fluid for Implant Application,” 2008. [Online]. Available: http://www.sbaoi.org

[97] H. Miyamoto, “Corrosion of Ultrafine Grained Materials by Severe Plastic Deformation, an Overview,” *Mater Trans*, vol. 57, no. 5, pp. 559–572, 2016, doi: 10.2320/matertrans.M2015452.

[98] M. Hoseini, A. Shahryari, S. Omanovic, and J. Szpunar, “Comparative effect of grain size and texture on the corrosion behaviour of commercially pure titanium processed by equal channel angular pressing,” *Corrosion Science - CORROS SCI*, vol. 51, pp. 3064–3067, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2009.08.017.

[99] E. Dur, Ö. N. Cora, and M. Ko, “Experimental investigations on the corrosion resistance characteristics of coated metallic bipolar plates for PEMFC,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 12, pp. 7162–7173, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.014.

[100] J. Barranco, F. Barreras, A. Lozano, and M. Maza, “Influence of CrN-coating thickness on the corrosion resistance behaviour of aluminium-based bipolar plates,” in *Journal of Power Sources*, May 2011, pp. 4283–4289. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.069.