



**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE
RECUBRIMIENTOS DE ALTA ENTROPÍA DE TiAlTaZrNb DEPOSITADOS POR
PULVERIZACIÓN CATÓDICA**

Angélica Otálvaro Giraldo

Proyecto de investigación para obtención del título Ingeniera de Materiales

Asesor

Gilberto Bejarano Gaitán

PhD.

Coasesora

Daniela María Chimá Arroyo

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Ingeniería de Materiales

Medellín

2024

Cita	Otálvaro Giraldo Angélica
Referencia	Otálvaro Giraldo, A. Evaluación del comportamiento electroquímico de recubrimientos de alta entropía de TiAlTaZrNb depositados por pulverización catódica, Proyecto de investigación, Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, 2024.
Estilo IEEE (2020)	



Centro de investigación, innovación y desarrollo de materiales (CIDEMAT).



Biblioteca Carlos Gaviria Díaz.

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Dedicatoria

A mi madre, quien con amor, dedicación y paciencia me ha guiado en cada etapa de mi formación profesional. Su apoyo incondicional y su confianza en mis capacidades me han inspirado a perseverar y alcanzar mis metas. Este trabajo es un reflejo de su amor y compromiso en mi vida.

Agradecimientos

A mi asesor Gilberto Bejarano Gaitán, a los ingenieros Daniela María Chimá Arroyo y Mario Alejandro Grisales Rodríguez y a mi evaluador Francisco Bolívar Osorio por su dedicación y respaldo a lo largo de todo el proceso de desarrollo de este proyecto de investigación.

Al centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de materiales CIDEMAT.

Al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación MINCIENCIAS por la financiación de este proyecto según el contrato 2021-1092.

Agradezco a la Universidad de Antioquia por ser parte fundamental en mi proceso de formación personal y profesional.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	9
ABSTRACT	10
1. INTRODUCCIÓN	11
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	12
3. OBJETIVOS.....	13
3.1. Objetivo general	13
3.2. Objetivos específicos.....	13
4. ESTADO DEL ARTE.....	14
5. MARCO TEÓRICO	17
5.1 Aleaciones de alta entropía	17
5.2 Recubrimientos de aleaciones de alta entropía	22
5.3 Pulverización catódica de magnetrón.....	22
5.4 Resistencia a la corrosión de recubrimientos de alta entropía fabricados por pulverización catódica de magnetrón.....	24
5.4.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica	25
5.4.2 Polarización Potenciodinámica.....	28
6. METODOLOGÍA	30
6.1 Condiciones de la deposición del recubrimiento.....	30
6.2 Caracterización composicional, morfológica y estructural	31
6.3 Caracterización electroquímica	32
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
7.1 Composición química elemental	33
7.2 Análisis morfológico	33
7.2.1 SEM	33

7.2.2 AFM.....	36
7.3 Análisis estructural.....	38
7.4 Análisis electroquímico.....	40
7.4.1 Evaluación mediante polarización potenciodinámica.....	40
7.4.2 Evaluación mediante espectroscopía de impedancia electroquímica	43
8. CONCLUSIONES	46
9. RECOMENDACIÓN.....	48
REFERENCIAS.....	49

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribución atómica de a) un elemento, b) una aleación de dos elementos y c) una aleación de alta entropía de seis elementos [12].	17
Figura 2. La división de las aleaciones según la entropía de mezcla [16].	20
Figura 3. Distorsión de la red cristalina en las HEAs [18]......	21
Figura 4. Relevancia de las técnicas de deposición para recubrimientos de alta entropía [30].	23
Figura 5. Proceso de pulverización catódica con magnetrón [30].	24
Figura 6. Gráficos de impedancia: a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Bode [36, 37].	27
Figura 7. Circuito equivalente para corrosión uniforme [39]......	27
Figura 8. Circuito equivalente modelo para un recubrimiento [39]......	28
Figura 9. Curva obtenida de un ensayo de polarización potenciodinámica [41].	29
Figura 10. Esquema de la deposición del recubrimiento en la cámara de deposición. Adaptado [35]. Cámara de vacío de sección rectangular de 80 cm de altura y 70x70 cm de base.	30
Figura 11. Esquema de los recubrimientos para su evaluación.....	31
Figura 12. Imágenes SEM superficiales y de sección transversal de los recubrimientos de TiAlTaZrNb correspondientes a C1, C2 y C3.....	35
Figura 13. Imágenes AFM de los recubrimientos de TiAlTaZrNb correspondientes a C1, C2 y C3.	37
Figura 14. Patrones de difracción de Rayos X para los recubrimientos de TiAlTaZrNb.	39
Figura 15. Curvas de polarización potenciodinámica para acero y recubrimiento de TiAlTaZrNb a 96 horas de inmersión.	42
Figura 16. Diagrama de Nyquist para acero y recubrimiento de TiAlTaZrNb a diferentes tiempos de exposición.....	44
Figura 17. Circuito equivalente asociado al diagrama de Nyquist.....	44

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros de deposición de los recubrimientos.	31
Tabla 2. Composición química elemental de los recubrimientos en at%.....	33
Tabla 3. Tamaños de grano para los recubrimientos.....	35
Tabla 4. Valores obtenidos para la rugosidad y espesor del recubrimiento.....	38
Tabla 5. Información cristalográfica de los recubrimientos.....	40
Tabla 6. Valores de los parámetros obtenidos mediante la extrapolación de Tafel a partir de la polarización potenciodinámica.....	42
Tabla 7. Valores de los parámetros obtenidos por el ajuste de las medidas experimentales de EIS después de inmersión de las muestras, utilizando los circuitos equivalentes a) 1h, b) 4h, c) 48h y d) 96h.....	45

SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

HEA	Aleaciones de alta entropía
PVD	Deposición física de vapor
BCC	Cúbica centrada en el cuerpo
HCP	Hexagonal compacta
SEM	Microscopía electrónica de barrido
EDX	Espectroscopía de rayos X de energía dispersa
DRX	Difracción de rayos X
AFM	Microscopía de fuerza atómica
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
PP	Polarización potenciodinámica
Ti	Titanio
Al	Aluminio
Ta	Tantalio
Zr	Zirconio
Nb	Niobio

RESUMEN

Las aleaciones de alta entropía (HEAs) han suscitado un interés creciente en la comunidad científica por sus propiedades únicas derivadas de su compleja composición, alta deformación de la red cristalina, alto factor de empaquetamiento y el efecto coctel suministrado por sus constituyentes, que posibilitan una amplia gama de aplicaciones, especialmente en aquellas que requieren protección contra el desgaste, la oxidación y la corrosión. Este estudio se centra en la evaluación del comportamiento electroquímico de recubrimientos de alta entropía TiAlTaZrNb, depositados por pulverización catódica sobre sustratos metálicos con variaciones en el voltaje bias (-50V, -90V y -130V). La microscopía electrónica de barrido (SEM) reveló un aumento en la densificación del recubrimiento a mayor voltaje bias, junto con un crecimiento columnar característico. Mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), se determinó la rugosidad del recubrimiento, y espesores aproximados de 4 nm usando el ensayo de calo test y SEM, observando que a mayores voltajes bias corresponden menores espesores. La difracción de rayos X (DRX) mostró que los recubrimientos presentan una solución sólida con estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y crecimiento preferencial en el plano cristalográfico (110), además de picos correspondientes a fases hexagonales compactas (HCP) asociadas a intermetálicos. La polarización potenciodinámica (PP) a 96 horas de inmersión reveló menores corrientes de corrosión (I_{corr}) y mayores potenciales de corrosión (E_{corr}) para los recubrimientos, con valores entre $3.6121E-08$ A/cm² y $2.7078E-06$ A/cm², y $-0.5724V$ a $-0.6484V$, frente al sustrato ($1.6068E-05$ A/cm² y $-0.6864V$). Finalmente, la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) mostró una mejora en el comportamiento electroquímico con resistencias de 1 hora entre $7.41E+03 \Omega \cdot cm^2$ y $1.54E+04 \Omega \cdot cm^2$, frente a $3.80E+03 \Omega \cdot cm^2$ del sustrato, lo que resalta el gran potencial de aplicación del recubrimiento TiAlTaZrNb en entornos corrosivos.

Palabras clave — Aleaciones de alta entropía, pulverización catódica, recubrimientos anticorrosivos, comportamiento electroquímico.

ABSTRACT

High-entropy alloys (HEAs) have generated increasing interest in the scientific community due to their unique properties derived from their complex composition, high deformation of the crystal lattice, high packing factor, and the cocktail effect provided by their constituents. These features enable a wide range of applications, especially in areas requiring protection against wear, oxidation, and corrosion. This study focuses on evaluating the electrochemical behavior of high-entropy coatings TiAlTaZrNb, deposited by sputtering on metallic substrates with variations in bias voltage (-50V, -90V, and -130V). Scanning electron microscopy (SEM) revealed an increase in coating densification at higher bias voltages, along with characteristic columnar growth. Atomic force microscopy (AFM) was used to determine the roughness of the coating, with approximate thicknesses of 4 nm measured using the calo test and SEM, noting that higher bias voltages correspond to lower thicknesses. X-ray diffraction (XRD) showed that the coatings exhibit a solid solution with a body-centered cubic (BCC) structure and preferential growth in the (110) crystallographic plane, in addition to peaks corresponding to hexagonal close-packed (HCP) phases associated with intermetallics. Potentiodynamic polarization (PP) after 96 hours of immersion revealed lower corrosion currents (I_{corr}) and higher corrosion potentials (E_{corr}) for the coatings, with values ranging from $3.6121E-08$ A/cm² to $2.7078E-06$ A/cm², and -0.5724V to -0.6484V, compared to the substrate ($1.6068E-05$ A/cm² and -0.6864V). Finally, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) demonstrated an improvement in electrochemical behavior with resistances over 1 hour ranging from $7.41E+03$ Ω*cm² to $1.54E+04$ Ω*cm², compared to $3.80E+03$ Ω*cm² for the substrate, highlighting the great potential for the application of the TiAlTaZrNb coating in corrosive environments.

Keywords — High-entropy alloys, magnetron sputtering, anticorrosive coatings, electrochemical behavior.

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de alta entropía (HEAs) han captado un interés creciente en la comunidad científica debido a sus propiedades únicas, que emergen de su composición compleja y equilibrada. Estas aleaciones, formadas por al menos cinco elementos principales en proporciones casi equiatómicas, presentan una alta entropía de mezcla, lo que resulta en propiedades notables como alta dureza, resistencia al desgaste y estabilidad térmica [1]. Este enfoque composicional las distingue de las aleaciones tradicionales, que suelen basarse en uno o dos componentes predominantes. Adicional a la alta entropía de mezcla, se suman la alta deformación de la red cristalina, el elevado factor de empaquetamiento, la baja difusividad de elementos extraños en la matriz (como, por ejemplo, del oxígeno) y el efecto coctel de los elementos constituyentes de la aleación.

La deposición física de vapor (PVD), y en particular la técnica de pulverización catódica ha demostrado ser eficaz para mejorar las propiedades de las HEAs. Este proceso permite la formación de recubrimientos delgados y uniformes con composiciones y microestructuras ajustadas, optimizando así su resistencia a la corrosión y sus propiedades mecánicas y tribológicas [2]. Dicha técnica permite el control de parámetros del proceso de fabricación como la potencia suministrada a los blancos (targets) el voltaje Bias, la presión y la temperatura, y que son fundamentales para ajustar la calidad del recubrimiento y mejorar su desempeño en entornos corrosivos [3].

Para evaluar la efectividad de estos recubrimientos, se emplean técnicas electroquímicas como la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y los ensayos de polarización potenciodinámica (PP). Estas técnicas proporcionan información valiosa sobre la resistencia a la corrosión y otros parámetros cinéticos, que son esenciales para comprender el comportamiento de los recubrimientos en condiciones adversas [4]. La presente investigación se centra en determinar cómo el voltaje de polarización (Bias) influye en el comportamiento electroquímico de los recubrimientos de aleaciones de alta entropía de TiAlTaZrNb, abordando aspectos como la estructura, morfología y respuesta a diferentes condiciones de depósito.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las aleaciones de alta entropía representan un avance significativo en la investigación y desarrollo de nuevos materiales con propiedades excepcionales en comparación con los materiales tradicionales. Estas aleaciones se caracterizan por su composición equiatómica, que involucra múltiples elementos principales [1]. Su potencial se extiende a una amplia gama de aplicaciones en la industria, particularmente en situaciones de alto estrés y altas temperaturas. Uno de los aspectos más prometedores de las aleaciones de alta entropía es su capacidad para mejorar diversas propiedades clave, esto incluye mejoras en las propiedades químicas, físicas, mecánicas y tribológicas. Además, su estabilidad térmica, que permite que mantengan su rendimiento incluso a temperaturas superiores a los 800°C, superando con creces a las aleaciones binarias, ternarias y cuaternarias convencionales.

En particular, se ha observado un notable aumento en la resistencia a la oxidación y la resistencia a la corrosión en recubrimientos sintetizados con aleaciones de alta entropía. Estos recubrimientos se han aplicado con éxito en diversos sustratos, lo que abre la puerta a numerosas aplicaciones en la manufactura, donde las herramientas, piezas y componentes de maquinaria están expuestos a condiciones extremas de operación. En este contexto, el presente proyecto se enfoca en la caracterización de recubrimientos a base de la aleación de alta entropía TiAlTaZrNb mediante el proceso de pulverización catódica, donde el objetivo principal es evaluar las propiedades electroquímicas de los recubrimientos. La evaluación de estas propiedades apunta a futuras aplicaciones industriales, donde se requiere un alto desempeño y protección de componentes mecánicos en ambientes corrosivos. En síntesis, los avances en las aleaciones de alta entropía representan una revolución en la ciencia de materiales y tienen el potencial de impulsar innovaciones significativas en diversas industrias. Este proyecto en particular busca aprovechar esas ventajas para mejorar la calidad y durabilidad de los componentes y herramientas industriales, lo que puede tener un impacto positivo en una amplia variedad de aplicaciones y en el posible mejoramiento de la productividad y competitividad del sector manufacturero.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Determinar la influencia del voltaje de polarización (Bias) sobre el comportamiento electroquímico de los recubrimientos de aleaciones de alta entropía de TiAlTaZrNb.

3.2. Objetivos específicos

Evaluar la estructura de los recubrimientos de alta entropía mediante difracción de rayos X, para determinar la fase cristalina y la composición química resultantes por el efecto del voltaje bias usando la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX).

Determinar la influencia del voltaje bias en la morfología de los recubrimientos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

Estudiar, mediante ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica y curvas de polarización a diferentes tiempos de exposición, la respuesta electroquímica de los recubrimientos sintetizados a diferentes voltajes bias.

4. ESTADO DEL ARTE

Recientemente, las aleaciones de alta entropía (HEAs) han captado gran interés debido a sus composiciones únicas, microestructuras y propiedades ajustables. Estas aleaciones se definen como soluciones sólidas que contienen más de cinco elementos principales en proporciones atómicas iguales o casi iguales, generalmente entre 5-35% [1]. Están ubicadas en el centro de los diagramas de fases multi-componente y tienen una entropía de mezcla máxima. A diferencia de las aleaciones tradicionales basadas en uno, dos o tres componentes, se requiere un conocimiento más profundo sobre las aleaciones con múltiples componentes en proporciones casi iguales [2].

Desde sus primeras publicaciones en 2004, las aleaciones de alta entropía (HEAs), también conocidas como aleaciones de múltiples componentes principales, han representado un avance significativo en el estudio y desarrollo de nuevos materiales. Este avance se debe a sus composiciones complejas y microestructuras distintivas, que potencian una variedad de propiedades mediante efectos de alta entropía, fenómenos de difusión, distorsión reticular y la formación de fases de solución sólida simple como FCC y BCC [3,1].

La técnica de pulverización catódica puede mejorar significativamente las propiedades de resistencia a la corrosión de las aleaciones de alta entropía (HEAs) depositadas por este medio. Mediante este proceso, es posible depositar películas delgadas de HEAs con estructuras nanoestructuradas de alta densidad y composiciones controladas, lo que facilita la formación de óxidos protectores de los elementos metálicos de la matriz y películas pasivantes más estables en la superficie del material. Estas películas pueden actuar como barreras efectivas contra la difusión de especies corrosivas, reduciendo así la velocidad de corrosión y mejorando la durabilidad del material en entornos adversos. Además, la capacidad de ajustar la composición química durante la deposición permite optimizar aún más las propiedades de resistencia a la corrosión de las HEAs para aplicaciones específicas donde la protección contra la degradación química es crítica [4].

Algunos de los recubrimientos de nitruro de una aleación de alta entropía compuesta por AlCrNbSiTiMo son fabricados mediante pulverización catódica por magnetrón. Esta técnica se considera superior debido a su capacidad para controlar precisamente la composición química del

recubrimiento, garantizando un depósito uniforme y la capacidad de ajustar parámetros como el voltaje de fabricación de la película. Esto mejora propiedades específicas del recubrimiento, como la adherencia al sustrato, la resistencia al desgaste y las propiedades tribológicas a altas temperaturas, entre otras [5, 6]. Además, los recubrimientos metálicos de alta entropía presentan ventajas notables en términos de costo y control de microestructura. Al fabricar aleaciones de alta entropía en forma de recubrimientos, se logra un menor costo de producción y una mayor flexibilidad en la funcionalización de la superficie del sustrato sin alterar sus propiedades intrínsecas. Investigaciones recientes han demostrado que estos recubrimientos pueden ser diseñados para exhibir propiedades mecánicas y químicas superiores, gracias a su capacidad para ajustar la composición durante la deposición. Por ejemplo, el uso de técnicas de deposición por vapor (PVD) permite a los investigadores controlar la microestructura a nivel atómico, logrando recubrimientos que son tanto eficientes como adaptables a diversas aplicaciones industriales.

El crecimiento columnar en los recubrimientos depositados por pulverización catódica es un fenómeno común que afecta la estructura y las propiedades del material resultante. En este proceso, los átomos depositados se acumulan en forma de columnas que se extienden perpendicularmente desde el sustrato hacia la superficie del recubrimiento. Este tipo de crecimiento puede influir significativamente en diversas características del recubrimiento, incluida su morfología superficial, la adhesión al sustrato, la resistencia a la corrosión y la resistencia mecánica. El crecimiento columnar ocurre debido a la energía cinética y la orientación preferencial de los átomos depositados durante el depósito por pulverización catódica. Factores como la energía de los iones bombardeantes, la temperatura del sustrato y la presión de trabajo del proceso de depósito, entre otros, pueden influir en la formación y la estructura de estas columnas [4]. Controlar y optimizar el crecimiento columnar es crucial para mejorar las propiedades funcionales del recubrimiento, asegurando una mejor adherencia al sustrato y una mayor resistencia a la corrosión a largo plazo.

Para una película delgada de Cr depositada por PVD con variación del Bias se observan en los difractogramas los planos (110) y (200) donde, al aumentar el Bias, aumenta la intensidad de los picos de difracción de Cr (110). El efecto de la energía de los átomos e iones formadores del recubrimiento de Cr se incrementó debido a un alto voltaje Bias, lo que facilitó la difusión y

migración de los átomos depositados. Como resultado, la superficie (110), que es de baja energía y tiene un empaquetamiento compacto en las redes cúbicas centradas en el cuerpo (BCC), se convirtió en la superficie de crecimiento preferida. La aplicación de diferentes voltajes Bias durante la deposición de recubrimientos de Cr tiene un impacto significativo en la morfología de la superficie, favoreciendo estructuras más compactas y continuas y potenciando el crecimiento de granos finos a Bias más altos [7].

Se reconoce que los recubrimientos de TiN y CrN, aunque eficaces en muchas aplicaciones, pueden presentar problemas de corrosión debido a defectos como poros y grietas. Para abordar estos desafíos, se ha explorado la adición de Al en los recubrimientos de TiN, mejorando significativamente su resistencia a la corrosión. Por otro lado, los recubrimientos multicapa de nitruros de metales de transición, como TiAlN/CrN, han demostrado ofrecer propiedades mejoradas, incluyendo alta resistencia a la oxidación y dureza, gracias a su estructura nanocapa y la modulación de espesores de capas [8].

En cuanto al comportamiento electroquímico, investigaciones recientes han evaluado cómo los recubrimientos de HEAs se comportan frente a la corrosión, mostrando resultados notables. Se estudiaron un recubrimiento de HEA CoCrFeNi en un ambiente de NaCl al 3.5%, y notaron que presentaba un potencial de corrosión (E_{corr}) más positivo y una densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) más baja que los aceros inoxidable tradicionales [9]. Por otro lado, se evaluó un recubrimiento de HEA AlCoCrFeNi depositado por sputtering y observaron que la película tenía una excelente estabilidad frente a la corrosión en soluciones salinas, lo cual es relevante para aplicaciones en ambientes agresivos [10]. Estos avances demuestran el gran potencial de los recubrimientos de HEAs para resistir la corrosión y mejorar su comportamiento electroquímico, lo cual es clave para aplicaciones industriales en las que la protección superficial es crucial.

5. MARCO TEÓRICO

5.1 Aleaciones de alta entropía

Las aleaciones de alta entropía (HEAs) representan una clase innovadora de materiales que ha ganado considerable atención en la última década. Estas aleaciones se definen como aleaciones de solución sólida, que se distinguen por su diseño composicional único, y que incluyen cinco o más elementos en proporciones casi equiatómicas, generalmente con un porcentaje atómico superior al 5% [2, 11]. Este enfoque contrasta notablemente con las aleaciones tradicionales, que generalmente se basan en uno o dos componentes principales con un ordenamiento diferente de los átomos como se observa en la Figura 1 [12]. La configuración atómica de las HEAs debido a los efectos de la alta entropía de mezcla permite estabilizar soluciones sólidas simples, como estructuras cúbicas centradas en el cuerpo (BCC) o cúbicas centradas en las caras (FCC), en lugar de fases intermetálicas complejas [4, 13]. Por ejemplo, se ha observado que las HEAs poseen alta dureza, resistencia al desgaste y una notable estabilidad térmica, atributos que son resultado de su alta entropía de mezcla y los efectos asociados de difusión [13, 14].

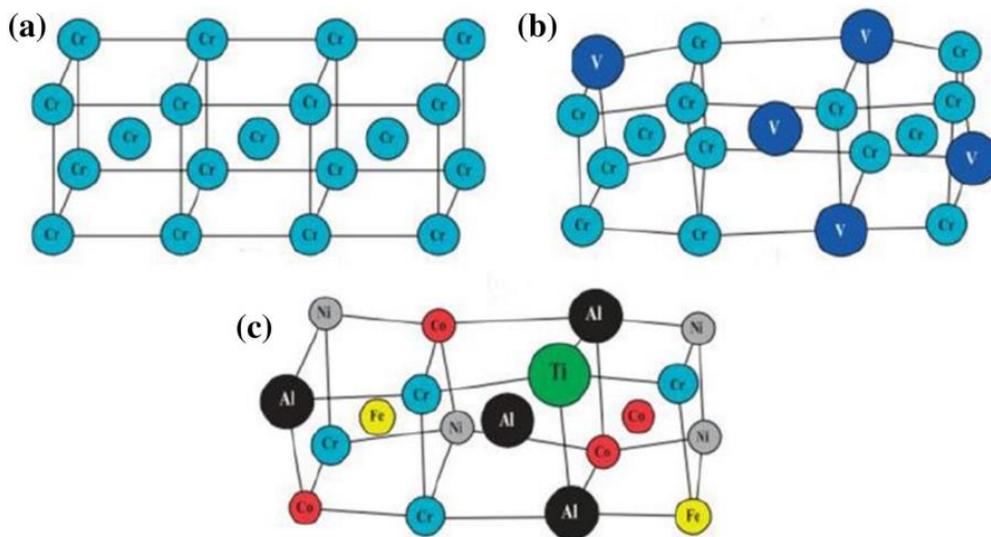


Figura 1. Distribución atómica de a) un elemento, b) una aleación de dos elementos y c) una aleación de alta entropía de seis elementos [12].

Como se mencionó, las HEAs presentan una entropía de mezcla notablemente alta debido a la combinación de múltiples elementos en proporciones equiatómicas. Esta alta entropía provoca una diferencia de energía entre el estado inicial (sin mezclar) y el final (mezclado), lo que afecta la estabilidad de las fases en la aleación. En este contexto, el potencial termodinámico que cuantifica esta diferencia de energía es la energía libre de Gibbs de mezcla, la cual se define en la Ecuación 1 [15, 16].

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1)$$

Donde ΔG_{mix} es el cambio en la energía libre de Gibbs de mezcla, ΔH_{mix} es la entalpía de mezcla, T es la temperatura y ΔS_{mix} es la entropía de mezcla. En este contexto, el estado de equilibrio corresponde al estado de menor energía libre. Siguiendo la relación de Boltzmann entre la entropía y la complejidad del sistema, la entropía de mezcla por mol para la formación de una solución sólida desordenada de n elementos en proporciones equimolares se puede derivar como la Ecuación 2 [16].

$$\Delta S_{mix} = R \ln(n) \quad (2)$$

Donde R es la constante de los gases. Dado que el estado de solución sólida con múltiples elementos principales tiene un gran ΔS_{mix} , mientras que el estado de compuestos intermetálicos tiene un ΔS_{mix} pequeño, el estado de solución sólida tiende a ser más estable que el estado de compuesto, especialmente a temperaturas elevadas, debido a su efecto en la reducción de la energía libre de mezcla. Sin embargo, las soluciones sólidas no tienen una entalpía de mezcla sustancialmente más baja en comparación con la de los compuestos intermetálicos ordenados, ya que ambos presentan abundantes pares de átomos diferentes. Esto hace que la entropía de mezcla sea muy competitiva en la reducción de las energías libres de mezcla de soluciones sólidas aleatorias, excepto en los casos en que predominan enlaces más fuertes (covalentes, iónicos) entre algunos elementos constituyentes (por ejemplo, la reacción de Al con O), lo que induciría fases compuestas fuertes como óxidos, boruros, carburos, nitridos y siliciuros dispersos en la aleación [16].

De entre todos los factores que condicionan el valor de la entropía en una aleación, la contribución de la entropía de configuración predomina en este tipo de aleaciones. La entropía de configuración de un sistema se define en la Ecuación 3 [17].

$$\Delta S_{conf} = K_B \ln \omega_{conf} \quad (3)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann y ω_{conf} es el número de formas posibles en que se pueden distribuir los constituyentes de la aleación. Para el caso que nos concierne, consideramos una aleación formada por N átomos de m especies distintas. Si imponemos que la composición sea equiatómica, el número total de átomos de una determinada especie es N/m . En estas circunstancias, el número de configuraciones posibles se muestra en la Ecuación 4 [17].

$$\omega_{conf} = \frac{N!}{\left(\frac{N}{m}\right)!^m} \quad (4)$$

Donde N es el número de átomos, m el número de especies distintas; si se supone que se tiene una composición equiatómica, N/m será el número total de átomos de una especie determinada. De esta forma, se puede definir la entropía de configuración intensiva en la Ecuación 5.

$$\frac{\Delta S_{conf}}{n} = \Delta s = R \ln m \quad (5)$$

Donde n es el número de moles de átomos en la aleación, R la constante de los gases ideales y Δs la entropía. A partir de esto se pueden clasificar las aleaciones como se observa en la Figura 2 [16, 17].

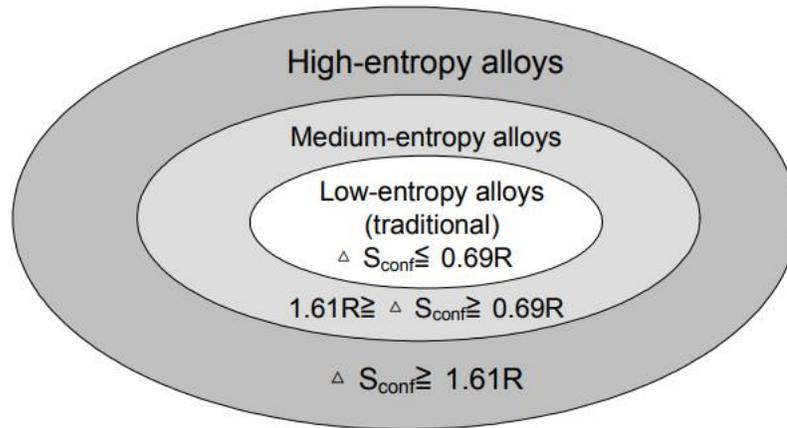


Figura 2. La división de las aleaciones según la entropía de mezcla [16].

Por otro lado, la naturaleza de múltiples elementos principales en las HEAs da lugar a cuatro efectos nucleares: alta entropía, distorsión de la red, difusión lenta y efectos cóctel. Estos efectos diferencian a las HEAs de las aleaciones convencionales. A continuación, se describen estos efectos [18]:

Efecto de alta entropía: La microestructura de las HEAs puede volverse más simple de lo anticipado, y el desarrollo de fases de solución puede verse favorecido, lo que resulta en una mejora en la resistencia y ductilidad debido al endurecimiento por solución sólida. El término "entropía" se refiere principalmente a la entropía configuracional relacionada con la energía libre de Gibbs. El efecto de alta entropía evita la formación de compuestos intermetálicos frágiles con estructuras altamente ordenadas. Según este efecto, una mayor entropía disminuye la energía libre, estabilizando la fase presente. Además, se reduce el número de fases presentes en las HEAs, lo que simplifica la microestructura y mejora las propiedades mecánicas [18, 19]

Efecto de distorsión de la red: Las HEAs presentan distorsiones significativas en su estructura debido a la presencia de elementos en la aleación con radios atómicos diferentes, lo que genera desplazamientos locales en los átomos como se observa en la Figura 3. Esta distorsión de la red contribuye al endurecimiento por solución sólida, particularmente en aleaciones con estructuras BCC, lo que aumenta la resistencia del material. Sin embargo, también se ha asociado

con la fragilidad bajo tensión y cinéticas retardadas. Aunque se atribuye la alta resistencia de las HEAs a este efecto, se ha observado que no todas las fases simples de HEAs, como las de tipo FCC, siguen esta tendencia [20, 21].

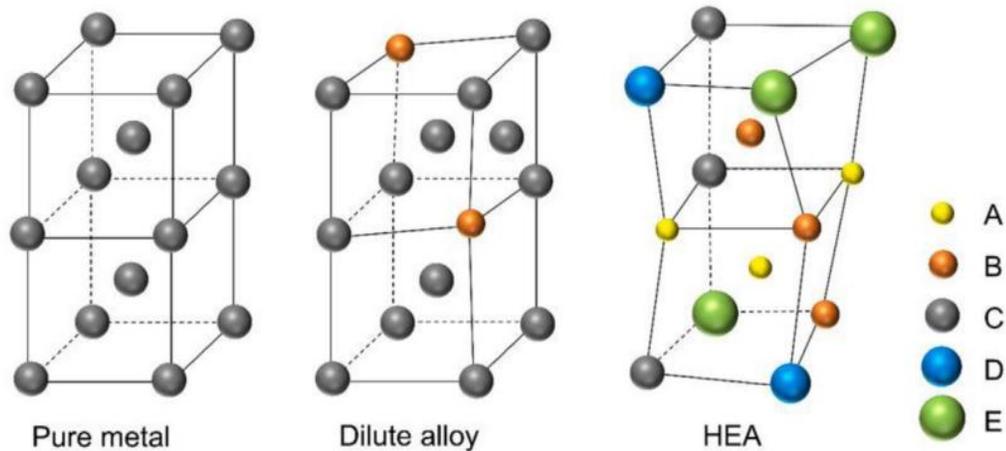


Figura 3. Distorsión de la red cristalina en las HEAs [18].

Efecto de difusión lenta: Se ha observado que la difusión es más lenta en comparación con las aleaciones convencionales. Este fenómeno es clave para la resistencia a altas temperaturas y la estabilidad estructural. La lentitud en la difusión se debe a la disposición variada de los átomos vecinos, lo que crea diferencias locales de energía que dificultan el movimiento atómico. Este efecto tiene un impacto directo en la formación de fases y fenómenos como la oxidación, la fluencia y la transformación de fases [18, 20, 22].

Efecto cóctel: Describe cómo las propiedades de las HEAs no solo dependen de los elementos individuales que las componen, sino también de las interacciones entre ellos. Este efecto es más destacado en las HEAs debido a la presencia de al menos cinco elementos principales. Las propiedades resultantes, como la morfología de los granos y las fronteras de fase, son el resultado de una combinación de efectos a diferentes escalas [3, 20, 23].

5.2 Recubrimientos de aleaciones de alta entropía

Los recubrimientos de aleaciones de alta entropía (HEAs) han demostrado ser efectivos no solo por su dureza y resistencia mecánica, sino también por su sobresaliente resistencia a la corrosión. Gracias a su estructura de solución sólida altamente estable (en fases BCC o FCC), estas aleaciones presentan una barrera efectiva contra los agentes corrosivos, lo que las hace ideales para su uso en aplicaciones donde los materiales están expuestos a ambientes agresivos, como en la industria marítima, química o energética. Además, la naturaleza multi-componente de estas aleaciones contribuye a su excelente estabilidad química y térmica, lo que garantiza su durabilidad a largo plazo. Estas propiedades se ven potenciadas por la baja difusión de átomos en las HEAs, lo que reduce la formación de productos de corrosión y mejora su desempeño superficial [24, 25].

Un aspecto clave a tener en cuenta es el diseño de estos recubrimientos, donde factores como las tensiones residuales y la compatibilidad con el sustrato juegan un rol crucial para garantizar su adherencia y durabilidad. La deposición de las HEAs sobre diferentes sustratos ha mostrado mejoras notables en la resistencia a la corrosión, oxidación y desgaste [26]. Adicionalmente, estudios recientes han demostrado que las aleaciones de alta entropía, como la AlCoCrFeNi, presentan una microestructura que contribuye a su robustez y resistencia, ampliando así su aplicabilidad en recubrimientos industriales [27]. Estos avances en la investigación de HEAs sugieren un potencial considerable para su uso en diversas aplicaciones, incluyendo la protección de superficies en entornos hostiles [28, 29].

5.3 Pulverización catódica de magnetron

En los últimos tiempos, el interés por los recubrimientos avanzados ha aumentado significativamente, impulsado por el desarrollo de nuevas tecnologías de deposición. Entre las técnicas más utilizadas se encuentran la deposición química en fase vapor (CVD) y la deposición física en fase vapor (PVD). Mientras que la CVD utiliza reacciones químicas para formar capas sobre un sustrato, la PVD se basa en procesos físicos como la vaporización y la condensación de materiales en condiciones de vacío. Esta última ha mostrado una mayor aplicación en la deposición de las HEAs, debido a su capacidad para generar recubrimientos uniformes, de alta pureza, y con

excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión, como se evidencia en la Figura 4 [30].

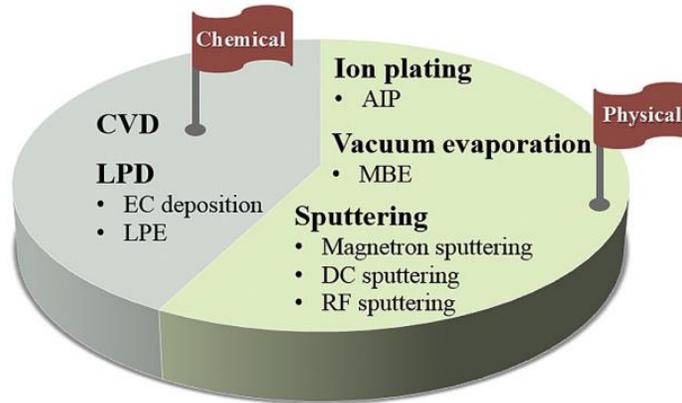


Figura 4. Relevancia de las técnicas de deposición para recubrimientos de alta entropía [30].

La deposición física de vapor (PVD) es una técnica de fabricación avanzada de recubrimientos funcionales que se utiliza ampliamente para mejorar las propiedades superficiales de los materiales, incluyendo las aleaciones de alta entropía (HEAs). Como se muestra en la Figura 5 [30], la técnica de deposición por pulverización catódica con magnetrón de corriente continua (DC) consiste en un proceso en el que se utiliza un campo eléctrico para bombardear el cátodo, que es el material del blanco, con iones de un gas inerte, generalmente argón. Este gas se ioniza cuando se aplica un voltaje, creando un plasma. Los iones incidentes del plasma aceleran hacia el cátodo, que es el material objetivo, colisionando con suficiente energía para desprender átomos de su superficie [31].

Estos átomos desprendidos son depositados en superficies conocidas como sustratos, que a su vez se comportan como el ánodo en dicho sistema, donde se condensan y forman el recubrimiento. El uso de un magnetrón, que genera un campo magnético cerca del cátodo, mejora la eficiencia del proceso al confinar los electrones cerca del objetivo, manteniendo el plasma activo con menos energía y aumentando la tasa de deposición.

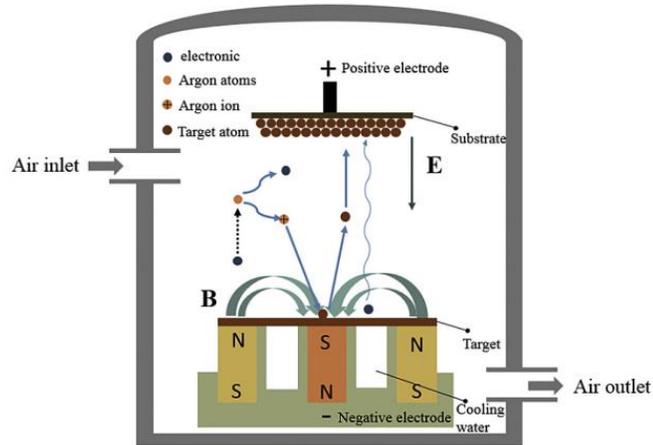


Fig. 3. Schematic of the magnetron sputtering process.

Figura 5. Proceso de pulverización catódica con magnetrón [30].

Además, la técnica de deposición física de vapor (PVD) permite ajustar varios parámetros clave durante el proceso de deposición del recubrimiento, como el voltaje Bias, la presión y la temperatura. Estos parámetros influyen significativamente en la calidad y las propiedades del recubrimiento depositado. El voltaje Bias controla la energía de los iones bombardeantes y formadores de la película, lo que influye decisivamente en la densidad y adherencia del recubrimiento. La presión del proceso durante la fabricación de los recubrimientos influye en la tasa de depósito y en la uniformidad del recubrimiento, mientras que la temperatura del sustrato puede afectar la estructura y la morfología del recubrimiento, y con ello ambos factores, entre otros, son determinantes en la calidad de las propiedades mecánicas, tribológicas y electroquímicas de las películas depositadas. Este método es eficiente para producir recubrimientos uniformes y de alta calidad, lo que lo hace ideal para aplicaciones industriales en las que se requiere control preciso del espesor y las propiedades del recubrimiento.

5.4 Resistencia a la corrosión de recubrimientos de alta entropía fabricados por pulverización catódica de magnetrón

La resistencia a la corrosión de los recubrimientos de alta entropía producidos mediante pulverización catódica ha demostrado ser excepcional en comparación con otros métodos de recubrimiento. La incorporación de elementos como titanio (Ti), zirconio (Zr), hafnio (Hf), niobio (Nb) y tantalio (Ta) juega un papel crucial en la mejora de la resistencia a la corrosión. Estos

elementos facilitan la formación de películas pasivantes en la superficie del recubrimiento, que actúan como una barrera protectora frente a agentes corrosivos, reduciendo de manera efectiva el deterioro en ambientes agresivos [32].

Por otro lado, elementos como el cromo (Cr), níquel (Ni), cobalto (Co), molibdeno (Mo) y aluminio (Al) han mostrado su capacidad para mejorar la resistencia a la corrosión por picaduras, particularmente en medios que contienen cloruros, como en aplicaciones marítimas y químicas. Estos elementos son esenciales para prevenir la formación de puntos de corrosión localizada, lo que contribuye a la longevidad de los recubrimientos, incluso durante la exposición prolongada a condiciones corrosivas [33].

Un factor clave de la pulverización catódica es la capacidad de controlar parámetros críticos del proceso, como el espesor y la composición del recubrimiento, lo que permite ajustar sus propiedades para satisfacer los requisitos específicos del entorno al que será expuesto. Este nivel de control no solo optimiza la resistencia a la corrosión, sino que también mejora las propiedades mecánicas del material. Además, en comparación con las aleaciones a granel, los recubrimientos de alta entropía no solo destacan por su facilidad de procesamiento, sino también por su capacidad para mantener una excelente adherencia y durabilidad, lo que los convierte en una opción ideal para aplicaciones industriales [34].

De manera que, los recubrimientos delgados de alta entropía fabricados mediante pulverización catódica representan una opción sólida y eficiente para proteger materiales sometidos a ambientes corrosivos. Ofrecen una combinación de resistencia, durabilidad y adaptabilidad que los convierte en una solución viable para sectores industriales que requieren protección superficial confiable en entornos hostiles [35].

5.4.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica no destructiva esencial para evaluar la resistencia a la corrosión de recubrimientos, incluidos los recubrimientos de HEAs. Esta técnica analiza propiedades electroquímicas como la resistencia a la polarización y la corrosión, comparando diferentes composiciones, espesores y entornos corrosivos. La EIS se

basa en medir la impedancia del sistema, que es la oposición que presenta a la corriente alterna en función de la frecuencia. Esto permite entender las propiedades intrínsecas o los procesos específicos que podrían influir en la conductancia, resistencia o capacitancia de un sistema electroquímico [36].

Como se muestra en la Figura 6, la impedancia se divide en parte real (Z_{real}), representada en el eje X, y parte imaginaria (Z_{imag}), representada en el eje Y, formando el diagrama de Nyquist. En este diagrama, cada punto simula un valor de impedancia en un punto específico de frecuencia, y el Z_{imag} se muestra en valores negativos. Las altas frecuencias se presentan en el lado izquierdo del eje X y las bajas frecuencias en el lado derecho, siendo la frecuencia inversamente proporcional al tiempo. Los valores de impedancia tienen un componente vectorial denominado magnitud de impedancia ($|Z|$), y el ángulo que forma esta componente con el eje X se denomina ángulo de fase (\emptyset) [a]. Estos valores también pueden ser representados mediante el diagrama de Bode, que permite graficar la magnitud de la impedancia ($|Z|$) o el ángulo de fase (\emptyset) en función de la frecuencia en escala logarítmica [37, 38].

Los gráficos se construyen a partir de mediciones obtenidas durante el ensayo a través de un potencióstato, donde los elementos para construir los diagramas de Nyquist y Bode se calculan mediante las Ecuaciones 6-9.

$$Z' = |Z| \cos(\emptyset) \quad (6)$$

$$Z'' = |Z| \text{sen}(\emptyset) \quad (7)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (8)$$

$$\tan(\emptyset) = \frac{Z''}{Z'} \quad (9)$$

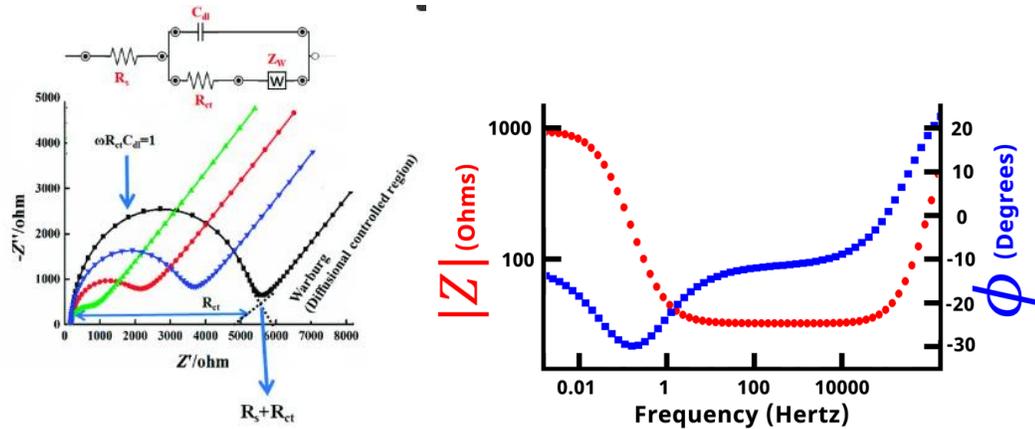


Figura 6. Gráficos de impedancia: a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Bode [36, 37].

Los componentes característicos de un sistema electroquímico, como los resistores, capacitores o inductores, permiten construir un circuito equivalente que se aproxime a los valores obtenidos experimentalmente graficados en los diagramas de Bode y Nyquist. Como se muestra en la Figura 7, el circuito equivalente más común utilizado para modelar la corrosión de un metal sin recubrir en un electrolito acuoso es el circuito tipo Randles, este consta de, resistencia de la solución (R_s), resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y capacitancia de doble capa eléctrica (C_{dl}), esta es una interpretación típica del comportamiento electroquímico [38, 39].

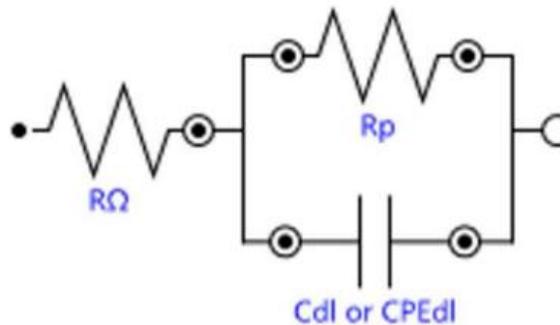


Figura 7. Circuito equivalente para corrosión uniforme [39].

En el caso de un metal con recubrimiento, como se observa en la Figura 8, se agregan componentes al circuito equivalente asociados al comportamiento del recubrimiento; para el circuito de Randles anteriormente mencionado se adiciona la resistencia (R_c) y la capacitancia (C_c)

del recubrimiento. Además, se pueden agregar elementos como impedancias de Warburg (W) que están asociadas a procesos difusivos debido a la transferencia de masa.

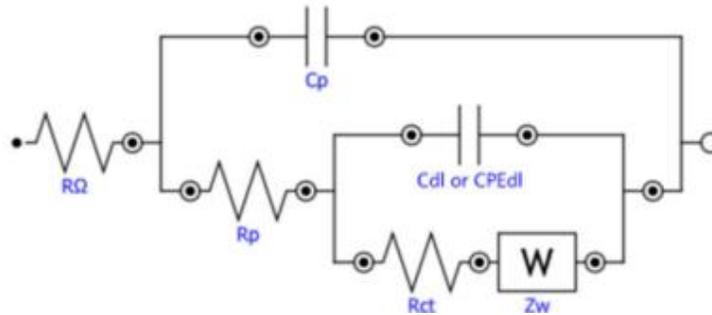


Figura 8. Circuito equivalente modelo para un recubrimiento [39].

5.4.2 Polarización Potenciodinámica

Los ensayos de polarización potenciodinámica son una técnica electroquímica crucial para evaluar la resistencia a la corrosión de materiales y recubrimientos. Esta metodología implica la aplicación de un potencial variable a un electrodo y la medición de la corriente resultante, lo que permite obtener una curva de polarización que revela detalles sobre el comportamiento corrosivo del material. La interpretación de estos datos incluye la identificación del potencial de corrosión (E_{corr}) y la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) [40].

Tanto I_{corr} como E_{corr} se pueden calcular mediante la extrapolación de las pendientes Tafel, lo cual consiste en extrapolar la porción lineal de una curva de polarización potenciodinámica (región Tafel) como se muestra en la Figura 9 en las líneas rectas punteadas de pendientes opuestas, correspondiente, una a la rama catódica (reducción) y otra a la rama anódica (oxidación). La intersección se refiere a un sobrepotencial igual a cero ($E-E_{corr}$) y las velocidades de las reacciones son iguales [41]. Es de esta forma que las pendientes Tafel permiten calcular la tasa de corrosión y otros parámetros cinéticos importantes, como la velocidad de la reacción y la resistencia a la polarización [42].

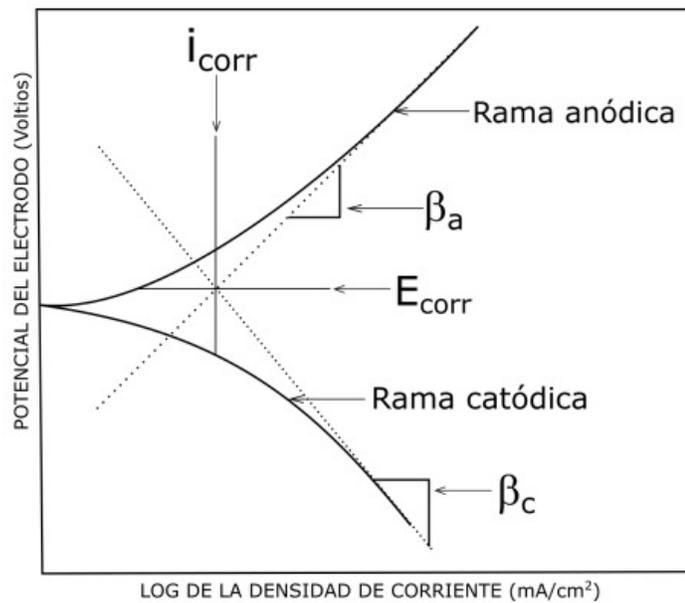


Figura 9. Curva obtenida de un ensayo de polarización potenciodinámica [41].

La técnica es altamente versátil y se utiliza para evaluar recubrimientos y materiales en diversas aplicaciones industriales, ofreciendo una comprensión profunda de cómo interactúan con ambientes corrosivos. Además, los componentes del sistema, como el electrodo de referencia, el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, deben estar bien calibrados para obtener resultados precisos y representativos.

6. METODOLOGÍA

La metodología propuesta para alcanzar los objetivos de esta investigación se estructura en una serie de pasos estratégicos y técnicas especializadas. Cada fase ha sido planificada para asegurar una comprensión completa de las propiedades y el rendimiento de los recubrimientos en aleaciones de TiAlTaZrNb. A continuación, se presenta esta metodología:

6.1 Condiciones de la deposición del recubrimiento

La deposición del recubrimiento de alta entropía de TiAlTaZrNb se realizó sobre monedas de acero AISI 4140 y láminas de silicio (100). Se fabricaron mediante la técnica de pulverización catódica con magnetrón donde se emplearon dos blancos rectangulares (500 mm de altura, 100 mm de ancho y 5 mm de espesor), uno de Ti para la capa de anclaje y otro de TiAlTaZrNb en composición equiatómica, ubicados a una distancia de 9cm del sustrato, el cual giraba al mismo tiempo a 12rpm, así como se muestra en la Figura 10.

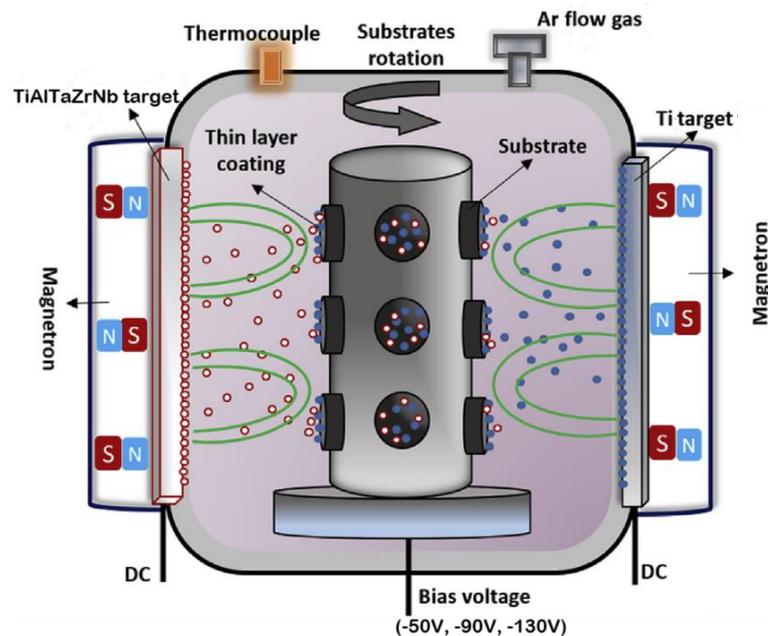


Figura 10. Esquema de la deposición del recubrimiento en la cámara de deposición. Adaptado [35]. Cámara de vacío de sección rectangular de 80 cm de altura y 70x70 cm de base.

Los parámetros de la deposición del recubrimiento se adjuntan en la Tabla 1. De manera que, la temperatura, la presión, el flujo de Argón y la potencia de los blancos se mantuvieron constantes. En este estudio se varió el voltaje de polarización o voltaje Bias con el fin de evaluar el efecto que tuvo en la composición, microestructura, morfología y comportamiento electroquímico. La Figura 11 presenta el esquema del recubrimiento realizado, el cual consta de, un sustrato de acero, una capa de anclaje de Ti y el recubrimiento TiAlTaZrNb.

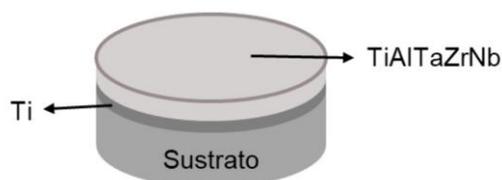


Figura 11. Esquema de los recubrimientos para su evaluación.

Tabla 1. Parámetros de deposición de los recubrimientos.

Parámetros de deposición	
Temperatura (°C)	260
Presión (Pa)	0.3
Flujo de Argón (sccm)	38
Potencia Ti (W)	1500
Potencia TiAlTaZrNb (W)	1500

Muestra	Bias (V)
C1	-50
C2	-90
C3	-130

6.2 Caracterización composicional, morfológica y estructural

La morfología y composición química fue analizada usando un microscopio electrónico de barrido de doble haz de iones (FIB/SEM) Thermo Fisher Scientific Partners 2 LoVac equipado con EDX UltraDry EDS SDBX-30PM-B. Adicionalmente, la morfología de la superficie se evaluó mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM) MFP-3D Infinity Asylum Research en tres zonas diferentes con un escaneo de 5 μm^2 , punta de silicio y modo de no contacto. Además, el

espesor y tasa de depósito de calcularon mediante Calotest con las condiciones de 120rpm-45min y un contra cuerpo de bola de acero de 2.5cm de diámetro. La identificación de la estructura cristalina se realizó con difracción de rayos X (DRX) por medio de Difractómetro Rigaku Miniflex 600 con fuente de $\text{CuK}\alpha$ a una longitud de onda $\lambda=0.15405\text{nm}$, se hace un barrido entre 20 y 80° a 2°/min, voltaje 40 kV y corriente 15mA.

6.3 Caracterización electroquímica

La evaluación del desempeño electroquímico de los diferentes recubrimientos se llevó a cabo mediante un potenciostato Zahner. Se realizaron mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) a 1, 4, 48 y 96 horas de inmersión en un electrolito de 3.5%wt NaCl, en un rango de frecuencias de 0.01 Hz y 100 KHz con una corriente alterna de 5mV. Una vez pasadas las 96 horas de inmersión, se realizaron polarizaciones potenciodinámica en un rango de -0.4V a 0.4V. La implementación de estas técnicas proporciona una visión detallada del rendimiento de los materiales bajo condiciones específicas de operación.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Composición química elemental

El análisis de composición química elemental mostrado en la Tabla 2 se obtuvieron mediante EDX. Los elementos Ti, Ta, Zr y Nb presentaron un porcentaje atómico cercano a 20, obteniendo así una composición en proporción casi equimolar. A diferencia del Al, este alcanzó una menor deposición comparada con los demás elementos, esto podría estar asociado a un fenómeno de repulverización debido a su baja energía de enlace, interacción con el oxígeno remanente en la cámara y el incremento del voltaje Bias [43].

Se entiende el proceso de repulverización como la expulsión de los átomos ya depositados en la superficie del sustrato debido al alto bombardeo iónico, lo que genera que haya una menor tasa de deposición, en este caso, del Al. Debido a la naturaleza de este elemento, al tener una menor energía de enlace y una menor masa atómica, el fenómeno de repulverización es característico del Al en la deposición por pulverización catódica [44]. De manera que, C3 al tener el mayor voltaje Bias presentó una menor tasa de deposición y una mayor repulverización comparado con C1 y C2, alejándose de una composición más proporcional entre los elementos aleantes.

Tabla 2. Composición química elemental de los recubrimientos en at%.

Muestra	Ti	Al	Ta	Zr	Nb
C1	21.99	13.73	20.14	20.68	23.47
C2	21.69	13.61	21.17	20.41	23.12
C3	19.53	11.63	19.50	20.42	28.92

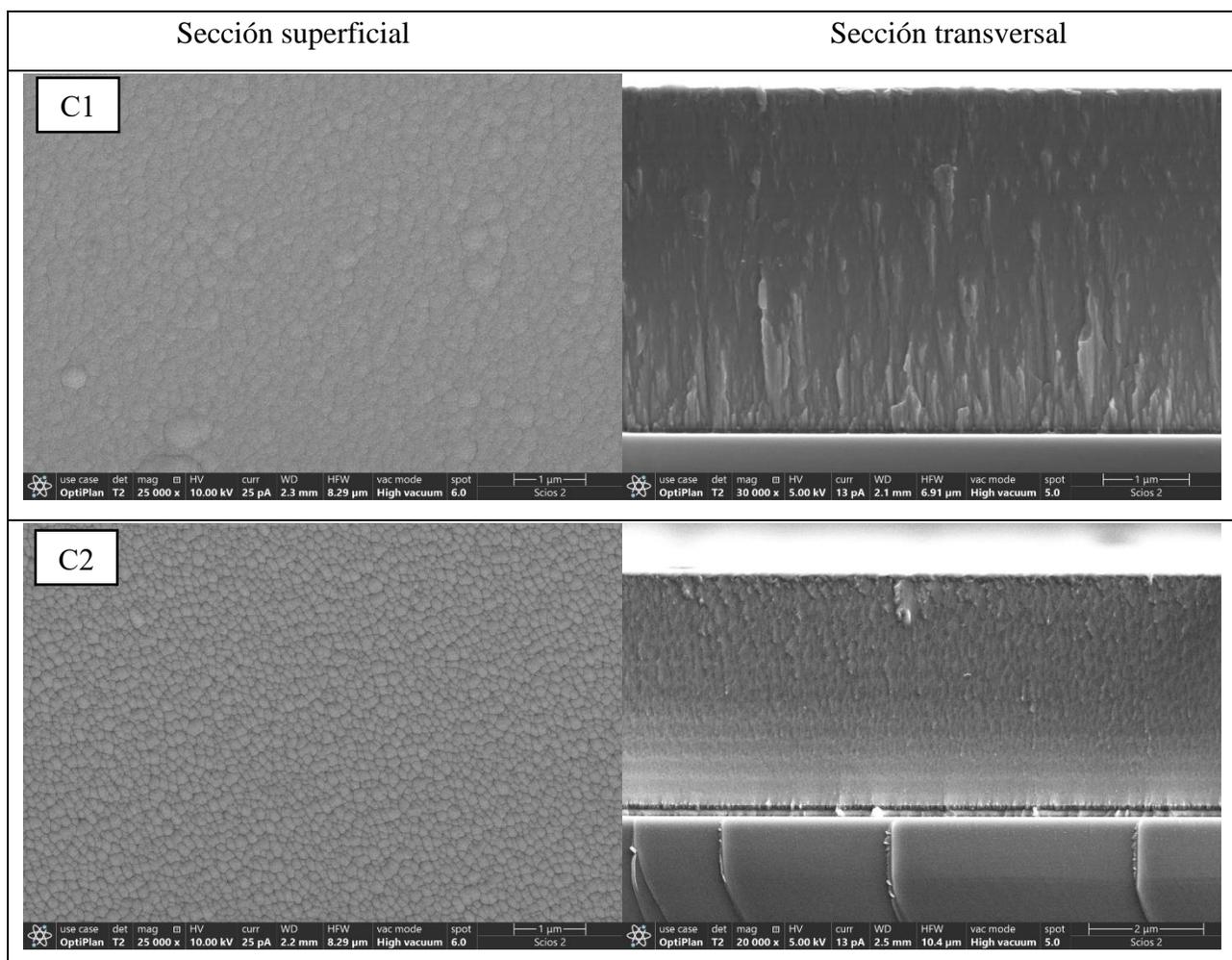
7.2 Análisis morfológico

7.2.1 SEM

La Figura 12 muestra las imágenes SEM superficiales y transversales de los recubrimientos depositados. En todas las imágenes superficiales se observa la típica morfología tipo coliflor característica de la técnica de deposición por pulverización catódica con magnetron [45-46]. Además, se evidenció que a medida que incrementa el voltaje de polarización bias, aumentó la densificación de los recubrimientos debido a una mayor movilidad y difusión atómica. Esto se explica gracias a que el aumento de este voltaje también aumenta la fuerza del campo eléctrico entre el sustrato y los blancos, donde luego los átomos ionizados se aceleran antes de la deposición,

teniendo así mayor energía cinética, al mismo tiempo, la tasa de deposición mejora. Los iones depositados con alta energía aumentan significativamente el bombardeo y los iones depositados se compactan aún más, obteniendo así recubrimientos más densos [47-48].

A partir de las micrografías de sección transversal SEM, al igual que lo anteriormente mencionado, el aumento del voltaje de polarización bias generó que la estructura columnar abierta del recubrimiento se transformara gradualmente en una estructura más densa [48]. En el caso de C1, el crecimiento de las columnas no es continuo y por el bajo voltaje bias no se forman multicapas con claridad, como si se evidenciaron en C2 por el efecto de la rotación de las muestras. Además, para el recubrimiento C3, el voltaje bias es tan elevado que las aparentes multicapas ya no se observan por la alta movilidad de los átomos formadores del recubrimiento y posibles procesos de difusión superficial.



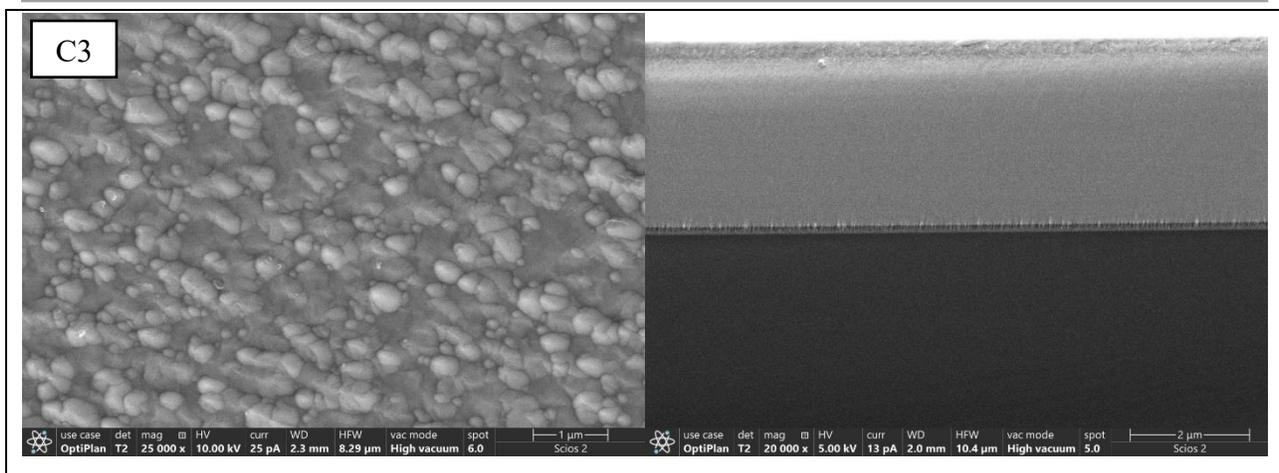


Figura 12. Imágenes SEM superficiales y de sección transversal de los recubrimientos de TiAlTaZrNb correspondientes a C1, C2 y C3.

La Tabla 3 presenta los valores del tamaño de grano para las muestras C1, C2 y C3 obtenidos mediante imágenes SEM. En el caso de la muestra C1, el tamaño de grano presenta una alta desviación, lo que indica una estructura menos uniforme, afectada por el bajo voltaje de polarización bias aplicado durante su deposición. Este bajo voltaje dificulta la formación clara de los granos, lo que se refleja en las micrografías.

En contraste, las muestras C2 y C3 muestran una estructura más densa y compacta, con una menor variabilidad en el tamaño de grano. Esto se debe a que el mayor voltaje bias permitió una mayor movilidad atómica y una mejor difusión, lo que favoreció la formación de multicapas bien definidas en C2. Sin embargo, en C3, el voltaje bias es tan elevado que la alta movilidad de los átomos resultó en una compactación adicional de la estructura, lo que eliminó la visibilidad clara de las multicapas observadas en C2.

Tabla 3. Tamaños de grano para los recubrimientos.

Muestra	Tamaño de grano (μm)
C1	0.2629 ± 0.1160
C2	0.2386 ± 0.0286
C3	0.2127 ± 0.0789

7.2.2 AFM

A partir de la Figura 13, se analizó la morfología superficial de los recubrimientos mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) junto con la rugosidad promedio (Ra). Se observó que el aumento en la energía cinética de los iones, debido a la mayor polarización bias, resultó en una mayor densificación de los recubrimientos [48]. Este fenómeno ocurre porque los iones con alta energía impactan el material depositado, compactándolo aún más, favoreciendo el efecto de la densificación, y la repulverización. Sin embargo, los recubrimientos C1 y C2 presentaron espesores cercanos a 4 nm, mostrando una tendencia creciente en el espesor al aumentar el voltaje de polarización entre -50V y -90V, esto debido a que el tiempo de deposición del recubrimiento pudo variar cambiando la tasa de deposición y con ello, el espesor.

Además, un voltaje de polarización excesivamente alto puede inducir una aceleración extrema de los átomos depositados, lo que puede causar efectos adversos como la repulverización del material y la aparición de defectos en la superficie [49]. Esto se traduce en una topografía superficial más irregular, lo que fue evidente en los valores de Ra obtenidos para la muestra C3, que mostró una rugosidad más pronunciada debido a estos efectos. La información relacionada con la rugosidad y otros detalles de las propiedades superficiales se muestra en la Tabla 4, donde es evidente que las condiciones de deposición más controladas conducen a una mejor uniformidad en los recubrimientos.

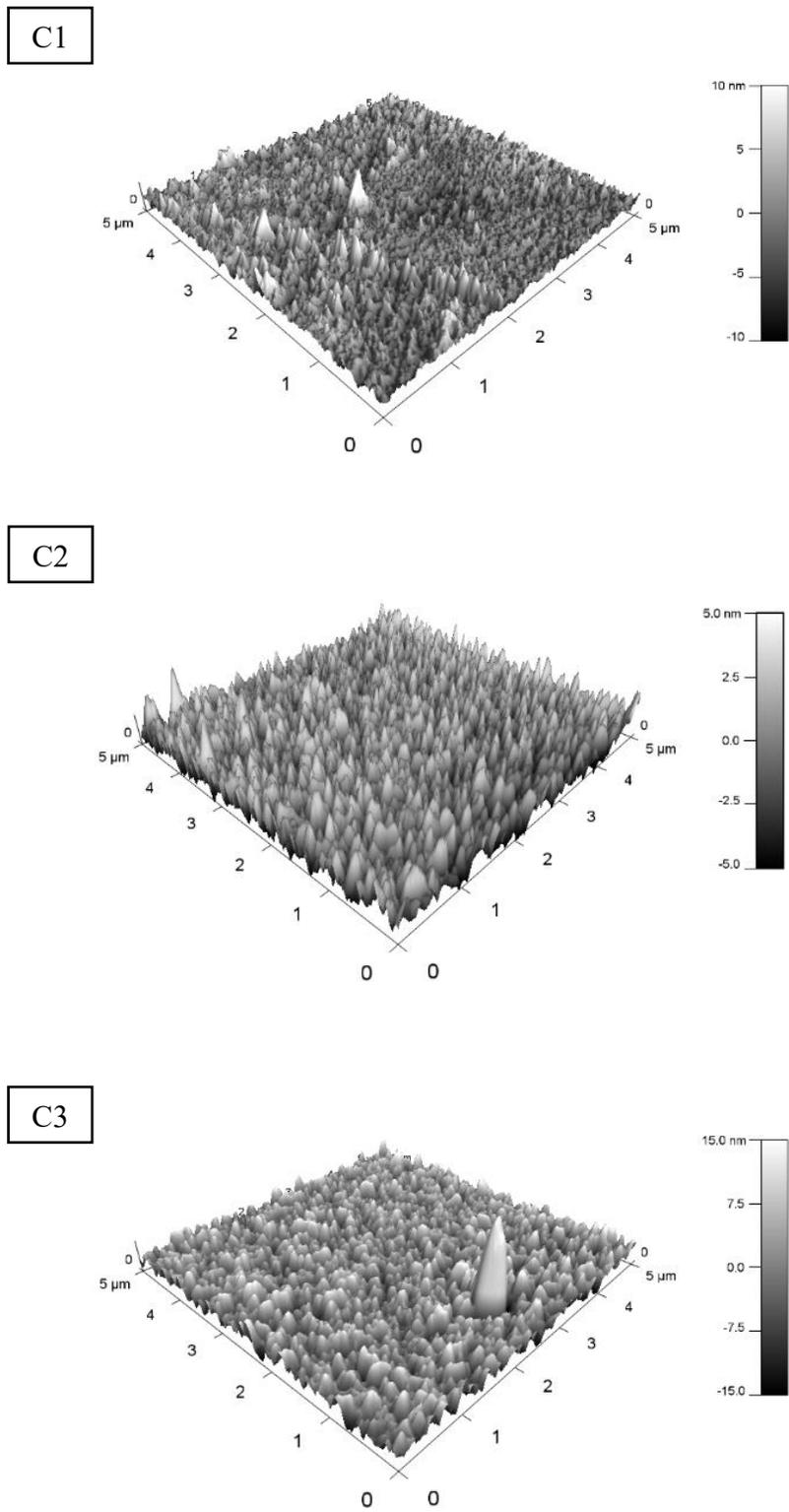


Figura 13. Imágenes AFM de los recubrimientos de TiAlTaZrNb correspondientes a C1, C2 y C3.

Tabla 4. Valores obtenidos para la rugosidad y espesor del recubrimiento.

Muestra	Ra (nm)	Espesor (nm)
C1	2.602 ± 1.950	4.057 ± 0.011
C2	2.901 ± 2.334	4.201 ± 0.012
C3	6.278 ± 4.487	3.209 ± 0.007

7.3 Análisis estructural

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) que se observan en la Figura 14 revelaron la presencia de picos característicos asociados a estructuras cristalinas cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y hexagonal compacta (HCP). En el caso del recubrimiento de alta entropía TiAlTaZrNb, se identificó un crecimiento preferencial en el plano cristalográfico (110) de la estructura BCC, lo cual fue evidente en un pico principal alrededor de los 37.5°, visible en las tres muestras analizadas. Este comportamiento es similar al reportado para otras aleaciones de alta entropía como TiNbTaZrNb, donde se observó el mismo pico, aunque con ligeras variaciones en la composición atómica, conforme a resultados obtenidos en estudios previos [50].

Además, trabajos realizados por otros investigadores han documentado patrones de difracción similares para sistemas multicomponente, como los recubrimientos de AlTiZrNb y TiNbTaZr, confirmando la consistencia de estos resultados [51, 52]. Sin embargo, en el caso de la muestra C1, se observó un pico adicional correspondiente a la fase HCP, lo que podría estar asociado a la formación de compuestos intermetálicos o precipitados como TiAl₃. Este fenómeno podría deberse a que el menor voltaje de polarización empleado no proporcionó la energía suficiente para la formación completa de la solución sólida de TiAlTaZrNb, lo cual limita su crecimiento en la fase BCC.

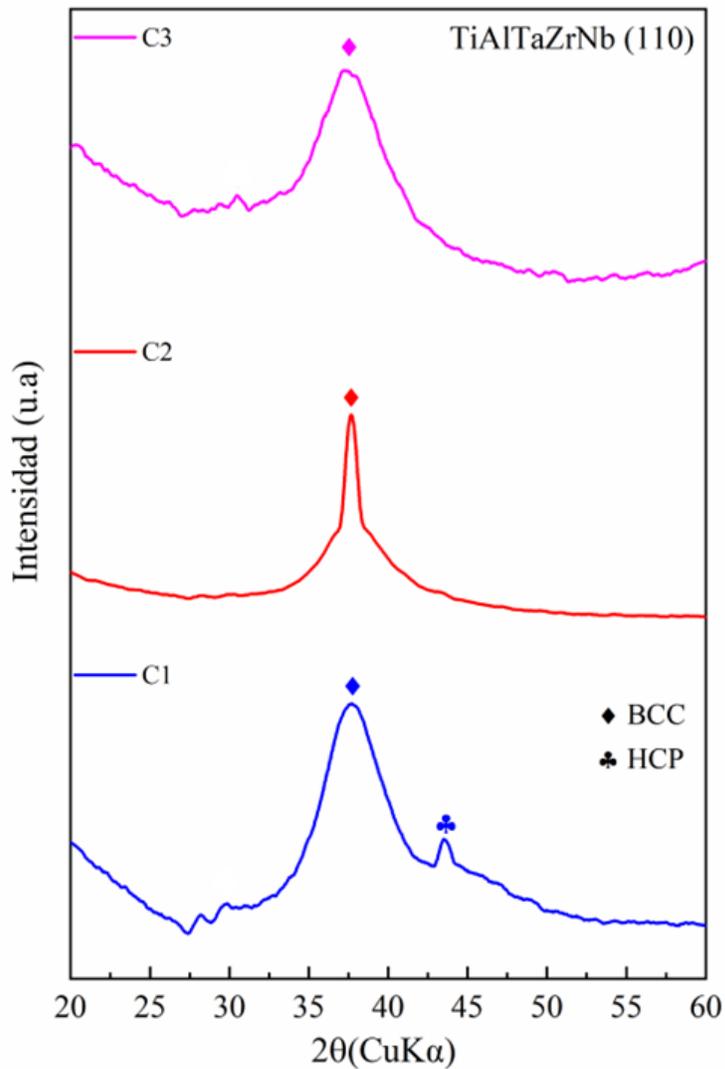


Figura 14. Patrones de difracción de Rayos X para los recubrimientos de TiAlTaZrNb.

A partir de la Tabla 5, se observa que el tamaño del cristalito, que está estrechamente relacionado con el tamaño de grano, disminuye a medida que se incrementa el voltaje de bias, lo cual se atribuye al intenso bombardeo iónico. Este fenómeno genera una mayor movilidad atómica y favorece la nucleación, resultando en microestructuras más compactas y una reducción tanto en el tamaño de grano como en el cristalito. Por otro lado, los parámetros de red no muestran variaciones significativas entre las tres muestras, lo que indica que la estructura cristalina permanece estable frente a los diferentes voltajes aplicados, con distancias interplanares prácticamente constantes.

Tabla 5. Información cristalográfica de los recubrimientos.

Muestra	FWHM (°)	Tamaño de cristalito (nm)	Distancia interplanar (110) (Å)	Parámetro de red (Å)
C1	0.576	14.8	2.39558	3.38786
C2	0.681	12.5	2.39271	3.38380
C3	0.768	11.0	2.39635	3.38895

7.4 Análisis electroquímico

7.4.1 Evaluación mediante polarización potenciodinámica

Para el análisis de las curvas de polarización presentadas en la Figura 15, se evaluaron tanto el acero desnudo como los recubrimientos de TiAlTaZrNb depositados a -50V, -90V y -130V. Los resultados obtenidos mediante el potencióstato fueron calculados utilizando el método de extrapolación. El estudio de estas curvas es fundamental para comprender el comportamiento frente a la corrosión de distintos materiales.

En el caso del acero, se observó un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores más electronegativos, lo que indica una capa pasiva menos efectiva y, por lo tanto, una mayor vulnerabilidad a la corrosión. Por otro lado, las aleaciones de alta entropía, C1 y C2, muestran un comportamiento más noble, especialmente la aleación C2, que presenta un potencial de corrosión de -0.5771V. Esto sugiere una estructura de recubrimiento más densa y resistente, entre otros factores, como la aparente formación de multicapas. Los parámetros de corrosión obtenidos a partir de las curvas se resumen en la Tabla 6.

La densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) revela una tendencia clara entre el acero y las aleaciones C1 y C2. El acero presenta una i_{corr} de $1.6068E-05$ A/cm², mientras que para las aleaciones C1 y C2, la i_{corr} disminuye significativamente a medida que se incrementa el voltaje de polarización aplicado durante el proceso de recubrimiento, implicando una menor tasa de corrosión. Se obtienen valores de $2.7078E-06$ A/cm² para C1 y $1.6826E-06$ A/cm² para C2, respectivamente. Esta mejora en las aleaciones puede atribuirse a un voltaje de polarización más elevado durante el proceso de recubrimiento, lo que resulta en una mayor calidad del recubrimiento

y, por ende, una mayor resistencia a la corrosión. Es importante destacar que una icorr alta está asociada con una cinética de reacción más rápida, lo que conduce a una corrosión más espontánea. Esto subraya la importancia de optimizar los procesos de recubrimiento para mejorar la protección contra la corrosión en diversos entornos industriales y aplicaciones.

A medida que aumenta el voltaje de polarización, la densidad de corriente de corrosión del recubrimiento disminuye. La muestra C3 presenta el icorr más bajo, lo que indica una mejor resistencia a la corrosión. Esta resistencia está relacionada con la microestructura del recubrimiento; sin embargo, su morfología no muestra el crecimiento columnar esperado en recubrimientos depositados por pulverización catódica. El mejor comportamiento frente a la corrosión de la muestra C3 en el ensayo de polarización está posiblemente asociado a su densa estructura, que, al no presentar una formación columnar, reduce los probables caminos (canales intercolumnares de las otras muestras del electrolito a través del recubrimiento hacia la interfase con el sustrato de acero). No obstante, las muestras C1 y C2 también presentan valores de icorr muy bajos en comparación con el acero desnudo, logrando así una mayor resistencia a la corrosión [53].

El impacto significativo de la polarización del sustrato en la transformación estructural del recubrimiento se puede atribuir a un bombardeo de iones más energéticos bajo una alta polarización negativa. Una polarización negativa elevada aumenta la energía de los iones, y el bombardeo resultante mejora la movilidad de los átomos en la superficie, lo que permite llenar los huecos y poros de las películas en crecimiento, haciéndolas más densas. En particular, a un voltaje de polarización de -90V, como en la muestra C2, se logra un crecimiento columnar más denso en comparación con el voltaje de -50V utilizado en la muestra C1. Esta transformación estructural influye significativamente en la resistencia a la corrosión del recubrimiento como en propiedades mecánicas [48, 54].

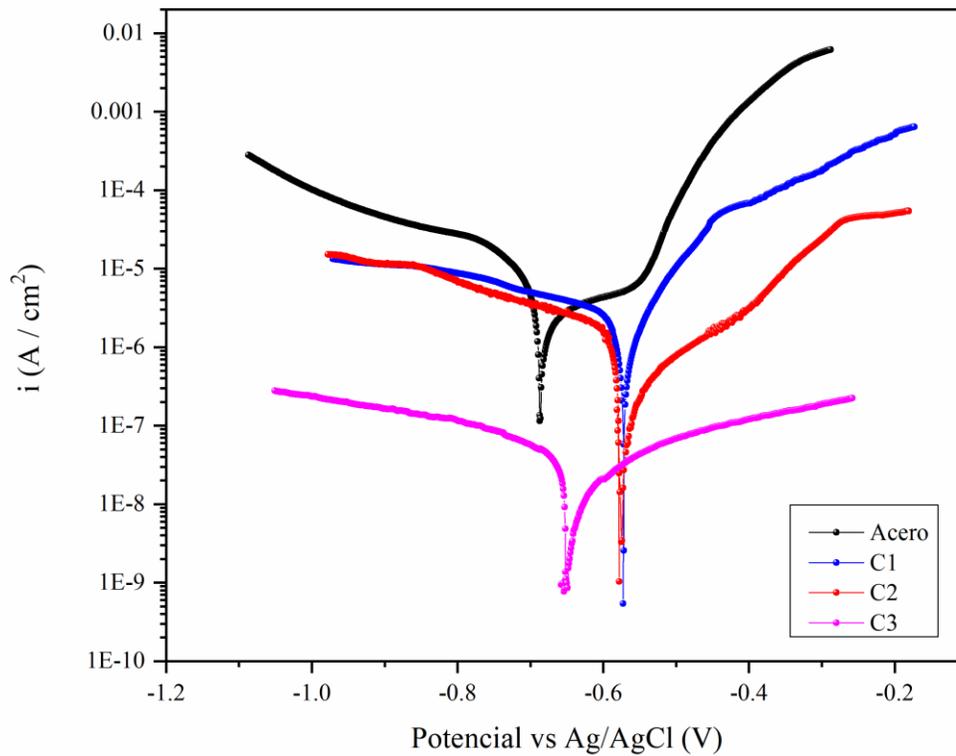


Figura 15. Curvas de polarización potenciodinámica para acero y recubrimiento de TiAlTaZrNb a 96 horas de inmersión.

Tabla 6. Valores de los parámetros obtenidos mediante la extrapolación de Tafel a partir de la polarización potenciodinámica.

Muestra	E_{corr} (potencial vs Ag/AgCl) V	i_{corr} (A/cm ²)	ba (V/dec)	bc (V/dec)	B (V/dec)	Rp (Ω)
Acero	-0.6864	1.6068E-05	0.3988	-0.4858	0.9662	60132.76
C1	-0.5724	2.7078E-06	0.0922	-0.4825	0.0495	18276.45
C2	-0.5771	1.6826E-06	0.1624	-0.3587	0.1288	76567.37
C3	-0.6484	3.6121E-08	0.2317	-0.2537	1.1610	32142133.07

7.4.2 Evaluación mediante espectroscopía de impedancia electroquímica

La Figura 16 muestra los diagramas de Nyquist para el acero 4140 y los recubrimientos TiAlTaZrNb correspondientes a cuatro tiempos de inmersión diferentes (1h, 4h, 48h y 96h) en una solución de NaCl al 3,5% en peso. En general, los recubrimientos de TiAlTaZrNb y el sustrato presentaron lazos capacitivos tipo Randles, con una sola constante de tiempo que puede o no presentar procesos difusivos, como se muestra en la Figura 17. Como se observa en los diagramas de Nyquist, la muestra de acero muestra un bucle capacitivo de diámetro más pequeño que indica una mayor actividad electroquímica en la superficie, esto se asocia a procesos de transferencia de carga o reacciones químicas que suceden entre la interfaz electrolito-acero, de tal manera que, estas interacciones electroquímicas son mayores para el acero sin recubrir y lo lleva a presentar menores resistencias comparado con los recubrimientos de TiAlTaZrNb en todos los tiempos [38, 55].

La Figura 16 (a) muestra la medición de impedancia después de una hora de inmersión, en la zona de alta frecuencia se evidencia un arco capacitivo más pequeño para el sustrato con respecto a los recubrimientos de alta entropía, lo que indica una mayor actividad electroquímica en la superficie de este. Los diferentes recubrimientos de TiAlTaZrNb, después de una hora de inmersión, muestran altos valores de impedancia. Además, la tendencia con la variación del voltaje bias fue la reducción del tamaño de los bucles capacitivos al aumentar negativamente el voltaje de deposición, obteniendo así menores resistencias.

En la Figura 16 (b), después de 4h de inmersión, el sustrato mostró valores cercanos de impedancia, lo que podría explicarse por la formación de una capa pasiva estable en la superficie. El comportamiento de este se mantiene constante por los tiempos de exposición medidos, como se puede ver en la Figura 16 (c) (48h) y la Figura 16 (d) (96h) al igual que los recubrimientos de alta entropía de TiAlTaZrNb que conservan una morfología columnar como C1 y C2. Es importante mencionar que para el recubrimiento C1 durante la 1h y 4h de inmersión, la resistencia está en un orden de magnitud mayor que el acero y C2, como se ve en la Figura 16 (a) y la Figura 16 (b), sin embargo, aunque C2 mostró en estos tiempos valores inferiores, estos se mantienen estables en el tiempo, situación contraria a C1 que disminuye considerablemente su resistencia a las 96h.

A pesar de que el comportamiento electroquímico de C3 fue bastante protector, otros ensayos complementarios realizados arrojaron una mala adherencia del recubrimiento sobre la superficie del sustrato, por esta razón, se descartó [56].

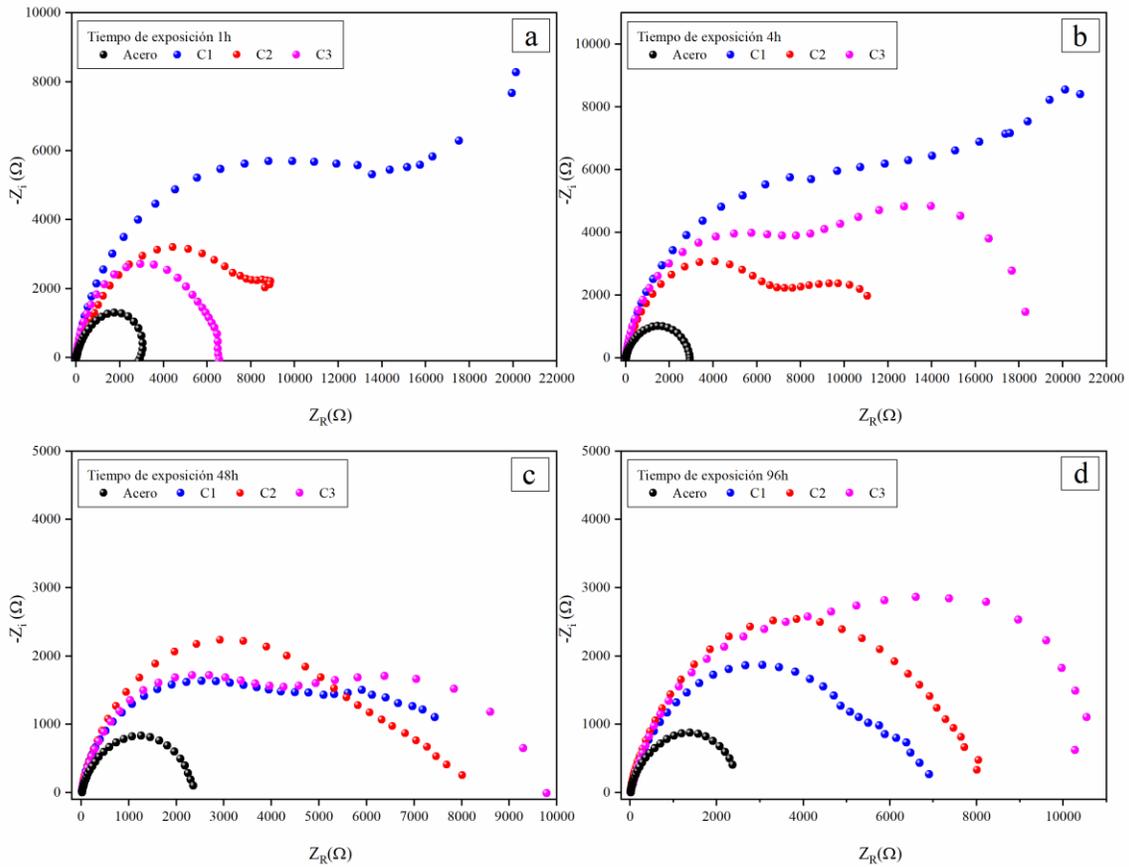


Figura 16. Diagrama de Nyquist para acero y recubrimiento de TiAlTaZrNb a diferentes tiempos de exposición.

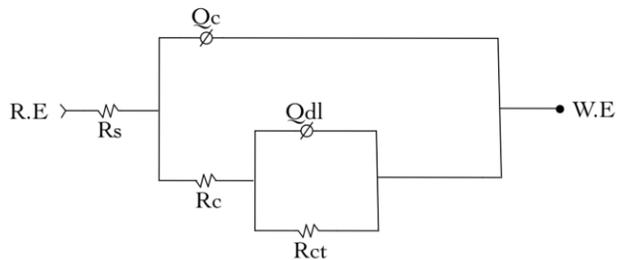


Figura 17. Circuito equivalente asociado al diagrama de Nyquist.

Los valores obtenidos de los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica se reflejan en la Tabla 7.

Tabla 7. Valores de los parámetros obtenidos por el ajuste de las medidas experimentales de EIS después de inmersión de las muestras, utilizando los circuitos equivalentes a) 1h, b) 4h, c) 48h y d) 96h.

Muestra	Rs	Rc	Ro	Rct	Goodness of Fit
a	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)				
C1	2.12E+01	1.54E+04	-	3.37E+00	1.45E-04
C2	2.15E+01	7.60E+03	-	2.84E+00	1.31E-04
C3	2.34E+01	7.41E+03	-	3.46E+00	2.52E-04
Acero	2.24E+01	-	3.80E+03	2.93E+00	4.36E-04

Muestra	Rs	Rc	Ro	Rct	Goodness of Fit
b	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)				
C1	2.16E+01	1.93E+04	-	3.89E+00	1.49E-04
C2	2.12E+01	7.69E+03	-	3.82E+00	2.75E-04
C3	2.46E+01	1.00E+04	-	6.08E+00	1.56E-04
Acero	2.27E+01	-	3.54E+03	3.01E+00	4.56E-04

Muestra	Rs	Rc	Ro	Rct	Goodness of Fit
c	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)				
C1	2.15E+01	6.15E+03	-	3.53E+00	8.51E-05
C2	1.93E+01	7.92E+03	-	2.82E+00	3.71E-04
C3	2.27E+01	5.65E+03	-	3.43E+00	2.28E-03
Acero	2.14E+01	-	2.99E+03	2.66E+00	1.90E-04

Muestra	Rs	Rc	Ro	Rct	Goodness of Fit
d	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)				
C1	1.98E+01	7.46E+03	-	4.56E+00	2.11E-04
C2	1.65E+01	9.38E+03	-	3.53E+00	6.17E-05
C3	-	-	-	-	-
Acero	2.02E+01	-	2.68E+03	3.49E+00	7.13E-05

8. CONCLUSIONES

Los recubrimientos C1 y C2 presentan una morfología columnar, típica del proceso de deposición por pulverización catódica. Este tipo de estructura facilita un crecimiento ordenado de las capas, donde se observa una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) con un crecimiento preferencial en el plano (110). Este tipo de orientación cristalina además de ser conocida por su estabilidad estructural también favorece su comportamiento electroquímico.

A través de los análisis de AFM, se comprobó que los recubrimientos C1 y C2 muestran un mayor espesor en comparación con C3. Además, la rugosidad superficial es significativamente menor y más homogénea en los recubrimientos C1 y C2, lo que se puede atribuir a una menor repulverización de los átomos durante el proceso de deposición. Esto indica que el control del voltaje de polarización bias fue más efectivo en C1 y C2, logrando una deposición uniforme y mejorando la calidad general del recubrimiento.

Después de 96 horas de inmersión, los recubrimientos C1 y C2 demostraron un comportamiento electroquímico superior en comparación con el acero sin recubrimiento, lo que se tradujo en una mayor resistencia a la corrosión. El recubrimiento C2, en particular, destacó por su rendimiento superior, como se evidenció en los resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y en las curvas de polarización. Esta mejora puede estar relacionada con el efecto de la alta entropía de mezcla, que impide la formación de fases menos deseables, como las fases hexagonales, y favorece la aparición de multicapas. Estas multicapas crean barreras más efectivas contra la penetración de agentes corrosivos, aumentando la durabilidad y la protección del sustrato.

En contraste, el recubrimiento C3, al presentar un menor espesor y una tendencia menos favorable en los ensayos previos, tanto en comportamiento electroquímico como en propiedades mecánicas [56], no logró alcanzar los niveles de protección contra la corrosión observados en C1 y C2. Este comportamiento puede estar relacionado con su deposición menos homogénea, lo que resultó en una mayor irregularidad en la rugosidad superficial y en un elevado nivel de esfuerzos residuales por el alto voltaje bias suministrado, y que también afectó negativamente la adherencia de este recubrimiento al sustrato. Estos factores no solo afectaron su resistencia a la corrosión, sino también sus propiedades mecánicas, lo que subraya la importancia del voltaje bias, como uno de

los parámetros de proceso más relevantes en las tecnologías PVD, para optimizar tanto las propiedades protectoras frente a la corrosión como mecánicas en recubrimientos de alta entropía.

9. RECOMENDACIÓN

Para llevar a cabo un análisis exhaustivo del comportamiento electroquímico de los recubrimientos bajo el efecto del voltaje de polarización bias, es esencial ampliar la investigación con una mayor cantidad de pruebas, como estudios más detallados de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización, ampliando aún más los tiempos de inmersión en el electrolito. Además, sería beneficioso aumentar la variación de los voltajes de polarización y extender el análisis a largo plazo en diferentes ambientes corrosivos, incluyendo temperaturas elevadas y condiciones agresivas. Esto permitirá no solo evaluar de forma más precisa la estabilidad electroquímica de los recubrimientos, sino también identificar mejoras potenciales en su diseño y procesamiento. De esta manera, se podría optimizar su rendimiento para aplicaciones industriales donde se requiere una mayor durabilidad y resistencia a la corrosión.

REFERENCIAS

- [1] A. Sharma, “High entropy alloy coatings and technology”, *Coatings*, vol. 11, núm. 4, p. 372, 2021.
- [2] Y. Zhang et al., “Microstructures and properties of high-entropy alloys”, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 61, pp. 1–93, 2014.
- [3] D. B. Miracle y O. N. Senkov, “A critical review of high entropy alloys and related concepts”, *Acta Mater.*, vol. 122, pp. 448–511, 2017.
- [4] T. K. Chen, T. T. Shun, J. W. Yeh, y M. S. Wong, “Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 188–189, pp. 193–200, 2004.
- [5] W.-L. Lo, S.-Y. Hsu, Y.-C. Lin, S.-Y. Tsai, Y.-T. Lai, y 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, núm. 126247, p. 126247, 2020.
- [6] M. Fenker, M. Balzer, y H. Kappl, “Corrosion protection with hard coatings on steel: Past approaches and current research efforts”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 257, pp. 182–205, 2014
- [7] Q. S. Chen et al., “Microstructure and high-temperature steam oxidation properties of thick Cr coatings prepared by magnetron sputtering for accident tolerant fuel claddings: The role of bias in the deposition process”, *Corros. Sci.*, vol. 165, núm. 108378, p. 108378, 2020.
- [8] V. K. W. Grips, V. Ezhil Selvi, H. C. Barshilia, y K. S. Rajam, “Effect of electroless nickel interlayer on the electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive dc magnetron sputtering”, *Electrochim. Acta*, vol. 51, núm. 17, pp. 3461–3468, 2006.
- [9] H. Shi, Y. Liu, Z. Wang, H. Zhang, y X. Sun, "Electrochemical behavior of CoCrFeNi high entropy alloy in 3.5 wt% NaCl solution," *Corrosion Science*, vol. 156, p. 1-8, 2019.
- [10] J. Li, Y. Zhang, T. Wang, y Q. Zhang, "Corrosion resistance of AlCoCrFeNi high entropy alloy coating prepared by sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 358, p. 1-6,

2019.

- [11] J.-W. Yeh, “Recent progress in high-entropy alloys”, *Eur. J. Control*, vol. 31, núm. 6, pp. 633–648, 2006.
- [12] X. Ding, Y. Zhan, y H. Tang, “Development of CoCrFeNiVAlx High-Entropy Alloys Based on Solid Solution Strengthening”, *JOM*, vol. 71, pp. 3473–3480, 2019.
- [13] J.-W. Yeh et al., "Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes," *Advanced Engineering Materials*, vol. 6, no. 5, pp. 299-303, May 2004.
- [14] B. Cantor et al., "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 375-377, pp. 213-218, Aug. 2004.
- [15] Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. T. Liu, y Y. Yang, “High-entropy alloy: challenges and prospects”, *Mater. Today (Kidlington)*, vol. 19, núm. 6, pp. 349–362, 2016.
- [16] J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, y S. K. Chen, “High-entropy alloys – A New Era of exploitation”, *Mater. Sci. For.*, vol. 560, pp. 1–9, 2007.
- [17] J. Javier Olivares Herrador, “Introducción a los sistemas de alta entropía: Propiedades estructurales”, 2020.
- [18] T. Sonar, M. Ivanov, E. Trofimov, A. Tingaev, y I. Suleymanova, “A comprehensive review on fusion welding of high entropy alloys – Processing, microstructural evolution and mechanical properties of joints”, *Int. J. Lightweight Mater. Manuf.*, vol. 7, núm. 1, pp. 122–183, 2024.
- [19] J.-W. Yeh, “Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys”, *JOM* (1989), vol. 65, núm. 12, pp. 1759–1771, 2013.
- [20] S. K. Dewangan, A. Mangish, S. Kumar, A. Sharma, B. Ahn, y V. Kumar, “A review on High-Temperature Applicability: A milestone for high entropy alloys”, *Eng. Sci. Technol. Int. J.*, vol. 35, núm. 101211, p. 101211, 2022.
- [21] L. R. Owen, E. J. Pickering, H. Y. Playford, H. J. Stone, M. G. Tucker, y N. G. Jones, “An assessment of the lattice strain in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy”, *Acta Mater.*, vol.

122, pp. 11–18, 2017.

- [22] O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang, y P. K. Liaw, “Refractory high-entropy alloys”, *Intermetallics (Barking)*, vol. 18, núm. 9, pp. 1758–1765, 2010.
- [23] S. Ranganathan, «Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails», *Curr. Sci.*, vol. 85, nov. 2003.
- [24] Z. Li, S. Zhao, R. O. Ritchie, y M. A. Meyers, “Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys”, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 102, pp. 296–345, 2019.
- [25] M. Rojas Flórez, "Caracterización de la resistencia a la corrosión de aleaciones multicomponentes de CrNbMoTaW de alta entropía depositados con la técnica de sputtering," Universidad Nacional de Colombia, 2023.
- [26] Y. Betancourt Coronado, "Caracterización tribológica de recubrimientos de alta entropía de VCrNbMoTaW, producidos por el proceso co-Sputtering en acero AISI 4140," Universidad Nacional de Colombia, 2023.
- [27] X. Zhang et al., "Microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high entropy alloys," *Crystals*, vol. 12, no. 3, p. 335, 2022.
- [28] Z. Liang, C. Liu, Y. Chen, Y. Li, y L. Chen, "Investigation of microstructure and mechanical properties of high entropy alloy coatings prepared by plasma spray," *Surface and Coatings Technology*, vol. 442, Art. no. 128339.
- [29] A. S. Vasilyev et al., "Fabrication and characterization of TiAlN coatings deposited by a hybrid method of high-speed plasma spraying and magnetron sputtering," *Applied Surface Science*, vol. 570, Art. no. 149854, 2021.
- [30] X. H. Yan, J. S. Li, W. R. Zhang, y Y. Zhang, “A brief review of high-entropy films”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 210, pp. 12–19, 2018.
- [31] A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez, G. Pinto, “Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands”, *Coatings* 2018.
- [32] W. Jia et al., “Mechanical properties and biological behavior of refractory TiZrNbTa medium-

- entropy and TiZrHfNbTa high-entropy alloy nanofilms on AISI 316L for bone implants”, *Mater. Charact.*, vol. 216, núm. 114253, p. 114253, 2024.
- [33] M. El Garah, F. Schuster, F. Sanchette, “High Entropy Thin Films by Magnetron Sputtering: Deposition, Properties and Applications,” IntechOpen, 2021.
- [34] L. Zhang, Y. Shi, Q. Ye, y B. Yang, “Enhanced Corrosion–Resistance of AlTiCrFeMoSi High–Entropy alloy coating by magnetron sputtering”, *Coatings*, vol. 13, núm. 2, p. 332, 2023.
- [35] Z. Ma et al., "Superior corrosion resistance of high-entropy alloy coatings synthesized by magnetron sputtering: A comparison with conventional alloys," *Surface and Coatings Technology*, vol. 357, pp. 432-441, May 2019.
- [36] H. S. Magar, R. Y. A. Hassan, y A. Mulchandani, “Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): Principles, construction, and biosensing applications”, *Sensors (Basel)*, vol. 21, núm. 19, p. 6578, 2021.
- [37] “Basics of EIS: Electrochemical Research-impedance Gamry instruments”, Gamry.com. [En línea]. Disponible en: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>. [Consultado: 26-sep-2024].
- [38] S. Wang, J. Zhang, O. Gharbi, V. Vivier, M. Gao, y M. E. Orazem, “Electrochemical impedance spectroscopy”, *Nat. Rev. Methods Primers*, vol. 1, núm. 1, 2021.
- [39] “Corrosion part 4 – equivalent circuit models”, Metrohm.com, 17-jun-2022. [En línea]. Disponible en: <https://www.metrohm.com/en/applications/application-notes/autolab-applikationen-anautolab/an-cor-004.html>. [Consultado: 26-sep-2024].
- [40] D. Li, C. Lin, C. Batchelor-McAuley, L. Chen, y R. G. Compton, “Tafel analysis in practice”, *J. Electroanal. Chem. (Lausanne Switz)*, vol. 826, pp. 117–124, 2018.
- [41] J. Nieto., “Evaluación de la resistencia a la corrosión a través de métodos electroquímicos en películas delgadas de nitruro de titanio-circonio”, 2019.
- [42] C. Wang et al., “Study on the corrosion resistance of sulfonated graphene/aluminum phosphate composites in waterborne polyurethane coatings”, *Corros. Rev.*, vol. 39, núm. 4,

pp. 339–349, 2021.

- [43] B. P. Sahu, A. Dutta, y R. Mitra, “Influence of substrate bias voltage on structure and properties of DC magnetron sputtered Ni–Zr alloy thin films”, *J. Mater. Res.*, vol. 35, núm. 12, pp. 1543–1555, 2020.
- [44] S. Mirzaei et al., “Effect of substrate bias voltage on the composition, microstructure and mechanical properties of W-B-C coatings”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 528, núm. 146966, p. 146966, 2020.
- [45] M. A. Grisales, F. Giraldo, A. M. Echavarría, F. J. Bolivar, y G. Gilberto Bejarano, “A novel ReN/TiAlN multilayer coating on M2 steel by magnetron sputtering: Development and electrochemical behavior”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 448, núm. 128883, p. 128883, 2022.
- [46] D. M. Chimá Arroyo, «Desarrollo de un recubrimiento de media entropía (titazrnb)_nx fabricado mediante pulverización catódica.», 2023, Accedido: 23 de septiembre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://bibliotecadigital.udea.edu.co/handle/10495/35539>
- [47] S. Zhang et al., “Effects of bias voltages on the tribological behaviors of DLC coatings”, *Coatings*, vol. 14, núm. 2, p. 176, 2024.
- [48] S. S. Oladijo, E. T. Akinlabi, F. M. Mwema, T. C. Jen, y O. P. Oladijo, “Sputtering of high entropy alloys thin films: An overview”, *Eng. Solid Mech.*, vol. 12, núm. 2, pp. 177–194, 2024.
- [49] D. Bhaduri, A. Ghosh, S. Gangopadhyay, y S. Paul, “Effect of target frequency, bias voltage and bias frequency on microstructure and mechanical properties of pulsed DC CFUBM sputtered TiN coating”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, núm. 21–22, pp. 3684–3697, 2010.
- [50] Y. Cao, Y. Liu, B. Liu, y W. Zhang, “Precipitation behavior during hot deformation of powder metallurgy Ti-Nb-Ta-Zr-Al high entropy alloys”, *Intermetallics (Barking)*, vol. 100, pp. 95–103, 2018.
- [51] M. El Garah, S. Achache, A. Michau, F. Schuster, y F. Sanchette, “Structural and mechanical properties of AlTiTaZr(N) medium entropy films (MEF) obtained by DC magnetron sputtering in dynamic mode”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 396, núm. 125941, p. 125941, 2020.

- [52] R. Shu *et al.*, “Effect of nitrogen content on microstructure and corrosion resistance of sputter-deposited multicomponent (TiNbZrTa) N_x films”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 404, núm. 126485, p. 126485, 2020.
- [53] X. K. Zeng *et al.*, “Effect of bias voltage on the structure and properties of CuNiTiNbCr dual-phase high entropy alloy films”, *J. Alloys Compd.*, vol. 931, núm. 167371, p. 167371, 2023.
- [54] X. Yu, J. Wang, L. Wang, y 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, núm. 127074, p. 127074, 2021.
- [55] H. Herrera Hernández *et al.*, ‘Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels’, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. IntechOpen, Dec. 16, 2020. doi: 10.5772/intechopen.94470.
- [56] Nicolás Pérez, “Evaluación microestructural, mecánica y tribológica de recubrimientos de alta entropía de TiAlTaZrNb fabricados mediante pulverización catódica”, Trabajo de investigación, Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, 2024.