Influencia del contenido de nitrógeno en las propiedades microestructurales y mecánicas de los recubrimientos de media entropía $(TiTaZrNb)N_x$ y evaluación del efecto bactericida del $(TiTaZrNbN)Ag_x$ fabricados por pulverización catódica

Mario Alejandro Grisales Rodríguez

Trabajo de investigación presentado para optar al título de Magíster en Ingeniería de Materiales

Asesor

Gilberto Bejarano Gaitán, Doctor (PhD) en Ingeniería con énfasis en Ciencia de Materiales

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Maestría en Ingeniería de Materiales

Medellín, Antioquia, Colombia

2024

Cita		Grisales, Mario Alejandro [1]
Z	[1]	M.A. Grisales, “Influencia del contenido de nitrógeno en las propiedades microestructurales y mecánicas de los recubrimientos de media entropía (TiTaZrNb)Nx y evaluación del efecto bactericida del (TiTaZrNbN)Agx fabricados por pulverización catódica”, Tesis de maestría, Maestría en Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2024.



Maestría en Ingeniería de Materiales, Cohorte Seleccione cohorte posgrado.

Grupo de Investigación Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT).

Sede de Investigación Universitaria (SIU).





Elija un elemento.

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.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN....9
ABSTRACT....10
I. INTRODUCCIÓN....11
II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA....13
III. ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEÓRICO....15
A. Aleaciones y recubrimientos de alta y media entropía (HEC y MEC)....15
B. Introducción a la pulverización catódica por magnetron (magnetron sputtering; MS)....16
C. Parámetros de procesamiento en el magnetron sputtering.....16
1) Temperatura del sustrato y presión de trabajo:....17
2) Voltaje bias:....19
3) Contenido de nitrógeno:....21
4) Recubrimientos antimicrobianos por magnetron sputtering....24
IV. OBJETIVOS....27
A. Objetivo general....27
B. Objetivos específicos....27
V. METODOLOGÍA....28
A. Fabricación de los recubrimientos....28
1) Preparación de los sustratos:....28
2) Depósito de los recubrimientos:....28
a) Recubrimientos metálicos de media entropía TiTaZrNb:....28
b) Recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N:....29
c) Recubrimientos de nitruro de media entropía dopados con plata (TiTaZrNbN)Ag: .30
B. Caracterización de los recubrimientos:....30

1) Adherencia, espesor, morfología, microestructura y composición química de los recubrimientos: 30
2) Propiedades mecánicas y tribológicas: 32
3) Propiedades antimicrobianas de los recubrimientos: 34
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 35
A. Recubrimientos metálicos de media entropía TiTaZrNb: 35
1) Propiedades microestructurales y mecánicas 35
B. Recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N: 45
1) Propiedades microestructurales 45
1) Determinación de las propiedades mecánicas y tribológicas 53
C. Recubrimientos de nitruro de media entropía dopados con plata (TiTaZrNbN)Ag: 65
1) Propiedades microestructurales y adherencia 65
2) Mojabilidad y rugosidad de los recubrimientos 73
3) Propiedades biológicas de los recubrimientos 76
CONCLUSIONES 82
A. Recubrimientos metálicos de media entropía TiTaZrNb 82
B. Recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N 83
D. Recubrimientos de nitruro de media entropía dopados con plata (TiTaZrNbN)Ag: 84
REFERENCIAS 86
ANEXO 100
Determinación de la resistencia al desgaste abrasivo por ensayo calotest. 100
1. Realización de los cráteres de desgaste: 100
2. Medida de los cráteres y determinación del volumen de desgaste 100

LISTA DE TABLAS

TABLA I RESUMEN DE LOS PARÁMETROS DE DEPÓSITO.....32
TABLA II ESPESOR Y TASA DE DEPÓSITO DE LOS RECUBRIMIENTOS METÁLICOS DE MEDIA ENTROPÍA MEDIDOS POR CALOTEST.....36
TABLA III COMPOSICIÓN QUÍMICA Y PARÁMETROS TERMODINÁMICOS PARA LOS RECUBRIMIENTOS METÁLICOS DE MEDIA ENTROPÍA TiTaZrNb 45
TABLA IV ESPESOR Y TASA DE DEPÓSITO DE LOS RECUBRIMIENTOS METÁLICOS DE MEDIA ENTROPÍA MEDIDOS POR CALOTEST 46
TABLA V COMPOSICIÓN QUÍMICA Y PARÁMETROS TERMODINÁMICOS PARA LOS RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE MEDIA ENTROPÍA (TiTaZrNb)N 51
TABLA VI ENERGÍAS DE ENLACE PARA LOS COMPUESTOS USADOS EN LA DECONVOLUCIÓN DE LOS ESPECTROS XPS.....54
TABLA VII CLASIFICACIÓN DE ADHERENCIA SEGÚN LA NORMA DAIMLER BENZ 54
TABLA VIII RESULTADOS DE LA TASA DE DESGASTE ESPECIFICA PARA LOS RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE MEDIA ENTROPIA (TiTaZrNb)N 59
TABLA IX ESPESOR Y TASA DE DEPÓSITO DE LOS RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE MEDIA ENTROPÍA DOPADOS CON PLATA (TiTaZrNbN)Ag MEDIDOS POR CALOTEST 67

LISTA DE FIGURAS

Fig.1. Esquema de la cámara de depósito nitroduplex. 29
Fig.2. Prueba de indentación Rockwell C para los recubrimientos metálicos de media entropía a distintos voltajes bias. 37
Fig.3. Esfuerzos residuales de los recubrimientos metálicos de media entropía TiTaZrNb. 37
Fig.4. Imágenes SEM de corte transversal e imágenes AFM superficial de los recubrimientos metálicos de media entropía TiTaZrNb. 39
Fig.5. Microdureza de los recubrimientos metálicos de media entropía TiTaZrNb. 40
Fig.6. Tamaño de grano de los recubrimientos metálicos de media entropía TiTaZrNb. 41
Fig.7. Composición elemental de los recubrimientos metálicos de media entropía TiTaZrNb. 42
Fig.8. Difractogramas de los recubrimientos metálicos de media entropía TiTaZrNb realizados sobre silicio. 44
Fig.9. Difractogramas de los recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N depositados a distintas presiones y flujos de trabajo sobre sustratos de silicio. 48
Fig.10. Imágenes SEM de corte transversal de recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N. 49
Fig.11. Imágenes AFM superficiales de recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N. 49
Fig.12. Composición elemental de los recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N. 51
Fig.13. Deconvolución de los picos de los ensayos XPS realizados en los recubrimientos RN5 depositados a 15 sccm de N_2 a 0.4 Pa. 53
Fig.14. Prueba de indentación Rockwell C para los recubrimientos de nitruro de media entropía a distintos flujos de nitrógeno y presiones. 55
Fig.15. Cargas criticas extraídas del ensayo de rayado para los recubrimientos de nitruro de media entropía a diferentes flujos de nitrógeno. 56
Fig.16. Dureza de los recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N 58
Fig.17. Seguimiento del coeficiente de fricción para los recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N. 61
Fig.18. Rugosidad de los recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N. 61

Fig.19. Tasas de desgaste de los recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N. 63
Fig.20. Pistas de desgaste realizadas sobre los recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N. 64
Fig.21. Imágenes SEM y análisis EDS de línea sobre las pistas de desgaste en los recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N. 66
Fig.22. Difractograma de los recubrimientos de nitruro de media entropía dopados con plata (TiTaZrNbN)Ag y zoom en la región 2θ 33-50° realizados sobre sustratos de acero 304. 68
Fig.23. Imágenes SEM de corte transversal y superficial de recubrimientos de nitruro de media entropía dopados con plata (TiTaZrNbN)Ag. 70
Fig.24. Composición elemental de los recubrimientos metálicos de media entropía dopados con plata (TiTaZrNb)Ag. 71
Fig.25. Cargas criticas extraídas del ensayo de rayado para los recubrimientos de nitruro de media entropía dopados con plata. 72
Fig.26. Rugosidad de los recubrimientos de nitruro de media entropía dopados con plata (TiTaZrNbN)Ag. 74
Fig.27. Angulo de contacto medido sobre los recubrimientos de nitruro de media entropía dopados con plata (TiTaZrNbN)Ag. 76
Fig.28. Imágenes SEM del ensayo de adhesión bacteriana de las bacterias *S. aureus* y *P. aeruginosa*, sobre los recubrimientos de nitruros de media entropía dopados con plata (TiTaZrNbN)Ag. 78
Fig.29. Co-cultivo de recubrimientos de media entropía dopados con plata (TiTaZrNbN)Ag con las bacterias *P. aeruginosa* y *S. aureus.* 80
Fig.30. Co-cultivo de recubrimientos de media entropía dopados con plata (TiTaZrNbN)Ag con la bacteria *P. aeruginosa.* 81
Fig.31. Cráter de desgaste realizado por calotest sobre un recubrimiento (TiTaZrNb)N. 101
Fig.32. Ajuste lineal de los resultados de las relaciones de volúmenes de desgaste del sustrato y recubrimiento frente a la ley de Archard. 102

RESUMEN

El estudio de recubrimientos de alta y media entropía ha ganado relevancia debido a sus notables propiedades mecánicas, físicas, químicas y tribológicas, derivadas de mezclar cinco o más elementos con diferentes tamaños atómicos. Esta combinación crea un "efecto cóctel" de fenómenos fisicoquímicos, mejorando la ocupación de vacancias, deformando la red cristalina, reduciendo el recorrido de dislocaciones y disminuyendo la difusión de oxígeno. Estas aleaciones se destacan en aplicaciones de alta temperatura y esfuerzos extremos en manufactura. Su estudio y aplicación son fundamentales para diversas industrias.

Este estudió abordó el efecto del voltaje bias, flujo de nitrógeno, presión de trabajo y contenido de plata en la adherencia, morfología, microestructura, comportamiento mecánico y propiedades bactericidas de recubrimientos de media entropía TiTaZrNb, (TiTaZrNb)N_x y (TiTaZrNbN)Ag_x .Se evidenció una disminución en la adherencia del recubrimiento metálico con el aumento del bias, mientras que la adherencia del recubrimiento (TiTaZrNb)N_x mejoró con el incremento de la presión de 0.2 a 0.4 Pa. Ambos recubrimientos exhibieron un crecimiento columnar denso con durezas en el rango entre 9 - 20 GPa. La rugosidad disminuyó con el aumento del bias y el flujo de nitrógeno en ambos recubrimientos. Los recubrimientos metálicos presentaron una microestructura de tipo BCC, mientras tanto, los recubrimientos nitrurados presentaron una microestructura de tipo FCC con aparición de fases de nitruros primarios de los elementos formadores con el aumento del flujo de nitrógeno confirmadas por XPS. Respecto a los recubrimientos (TiTaZrNbN)Ag_x, se identificó una microestructura con la fase FCC de media entropía y el depósito de una fase FCC de plata. Se encontró que al depositar a 0.4 Pa de presión y 15 sccm de flujo de nitrógeno se logró aumentar la dureza y la resistencia al desgaste abrasivo y por deslizamiento del recubrimiento respecto al sustrato sin recubrir, lo que sugiere su potencial en aplicaciones antidesgaste. Además, el dopaje de plata impidió la adherencia de las bacterias *P. aeruginosa* y *S. aureus* para los recubrimientos, lo cual permitiría el uso de los recubrimientos para aplicaciones biomédicas.

Palabras clave — **Recubrimientos duros, recubrimientos de media entropía, caracterización de materiales, magnetron sputtering, PVD.**

ABSTRACT

The study of high- and medium-entropy coatings has gained prominence owing to their remarkable mechanical, physical, chemical, and tribological properties stemming from the mixing of five or more elements with different atomic sizes. This combination creates a "cocktail effect" of physicochemical phenomena, improving vacancy occupancy, deforming the crystal lattice, reducing dislocation movement, and decreasing oxygen diffusion. These alloys are used for high-temperature and high-stress manufacturing applications. Their study and applications are crucial in various industries.

This study addressed the impact of bias voltage, nitrogen flow, working pressure, and silver content on the adhesion, morphology, microstructure, mechanical behavior, and bactericidal properties of the medium-entropy coatings TiTaZrNb, (TiTaZrNb)N_x, and (TiTaZrNbN)Ag_x. A decrease in the adhesion of the metallic coating was observed with an increase in bias, whereas the adhesion of the (TiTaZrNb)N_x coating improved with an increase in pressure from 0.2 to 0.4 Pa. Both coatings exhibited dense columnar growth with a hardness in the range of 9-20 GPa. The roughness decreased with an increase in the bias and nitrogen flow in both the coatings. The metallic coatings had a BCC-type microstructure, whereas the nitrided coatings showed an FCC-type microstructure with the appearance of primary nitride phases of the constituent elements with increased nitrogen flow, as confirmed by XPS.

For the (TiTaZrNbN)Ag_x coatings, a microstructure with an FCC phase of medium entropy and the deposition of a silver FCC phase were identified. It was found that by depositing at 0.4 Pa pressure and 15 sccm nitrogen flow, the hardness and resistance to abrasive and sliding wear of the coating increased compared with the uncoated substrate by depositing at a potential for anti-wear applications. Additionally, Ag doping prevented the adhesion of P. aeruginosa and S. aureus bacteria to the coatings, enabling their use in biomedical applications.

Keywords — **Hard coatings, medium entropy coatings, materials characterization, Magnetron Sputtering, PVD.**

I. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de alta entropía (HEA, por sus siglas en inglés) son materiales innovadores compuestos por 5 o más elementos en proporciones casi equimolares o equiatomicas. Estas aleaciones se caracterizan por su forma relativamente simple de cristalización a pesar de la gran cantidad de elementos principales que las componen, ya que tienden a formar soluciones solidas de fases cubicas centradas en el cuerpo (BCC), cubicas centradas en las caras (FCC) o una combinación de ambas [1]. La alta entropía de las HEAs deriva de la suma de las entropías individuales de sus elementos constituyentes, lo que resulta en propiedades fisicoquímicas y mecánicas excepcionales normalmente no alcanzables mediante aleaciones convencionales [2]. Más recientemente se han desarrollado aleaciones similares conformadas por máximo 4 elementos principales denominadas aleaciones de media entropía (MEA) las cuales comparten el mismo principio de diseño que las HEAs, pero simplifican el número de elementos constituyentes para facilitar su obtención [3], [4].

Las propiedades de las HEAs y MEAs surgen a partir de una combinación sinérgica de fenómenos fisicoquímicos conocidos como “efecto cóctel” [5]. Este efecto es resultado de factores como la alta concentración de vacancias en la solución sólida, la deformación de la red cristalina, defectos de apilamiento, menor distancia media de movimiento de dislocaciones y disminución del coeficiente de difusión de oxígeno en la matriz [6]. Además, la inclusión de elementos con tamaños atómicos más pequeños, como nitrógeno o carbono, ayudan a generan mayores deformaciones de las redes cristalinas con tendencia a la creación de estructuras de tipo FCC. Esto a su vez da lugar a la formación de nitruros, carburos o carbonitruros, respectivamente [7], compuestos característicamente duros y resistentes deseados en aplicaciones de alto desgaste.

Las rutas de procesamiento varían según el tipo de HEA o MEA que se vaya a fabricar. En el caso de las aleaciones en masa (bulk), se emplean métodos de metalurgia de polvos y diversas técnicas de fusión. Por otro lado, los recubrimientos de alta y media entropía (HEC y MEC) se fabrican principalmente utilizando técnicas láser y métodos de deposición física en fase vapor (PVD), como la pulverización catódica por magnetron (Magnetron Sputtering; MS) [8]. En los últimos años, ha habido un gran crecimiento en el desarrollo de los HEC y MEC debido a la

explotación de sus altas propiedades para aplicaciones clásicas del campo de los recubrimientos, como la resistencia a la corrosión, los recubrimientos anti-desgaste, recubrimientos antimicrobianos, entre otros [9].

Las HEC y MEC fabricados mediante la técnica magnetron sputtering son ampliamente preferidos debido a las características de esta. Permite obtener recubrimientos de alta calidad con una buena tasa de depósito, excelente adherencia y capacidad para controlar la composición a través de los parámetros de procesamiento [9]. Entre los diversos parámetros que determinan las propiedades de los recubrimientos, se encuentra la presión de trabajo, la temperatura, la potencia de pulverización, el voltaje de polarización (bias) y el flujo de nitrógeno en el caso de la pulverización reactiva [10]. El control preciso de cada uno de estos parámetros posibilita la obtención de recubrimientos con diferentes morfologías de crecimiento, propiedades mecánicas, composición elemental, microestructura, adherencia, entre otras características [11], [12].

En particular, en el campo de los recubrimientos antimicrobianos, se ha mostrado en diversos estudios que la incorporación de partículas de Ag en la estructura de las películas permite desarrollar propiedades antimicrobianas efectivas [13]. La plata es reconocida por sus propiedades bactericidas y, utilizando la técnica de magnetron sputtering, es posible depositar recubrimientos con un contenido controlado de nano partículas de plata. Esto confiere a los recubrimientos la capacidad de inhibir el crecimiento de bacterias y otros microorganismos [14], [15]. Estos recubrimientos antimicrobianos tienen un amplio potencial de aplicación en entornos donde se requiere una protección adicional contra la propagación de infecciones y colonización bacteriana, como instalaciones médicas, industria alimentaria, entre otros sectores relevantes [16].

En este trabajo de investigación, se estudió la influencia del contenido de nitrógeno y plata en los recubrimientos de media entropía (TiTaZrNb)N y (TiTaZrNbN)Ag depositados por magnetron sputtering. Se evaluaron las propiedades microestructurales, mecánicas y antimicrobianas para su posible aplicación en piezas sometidas a alto desgaste o en la industria médica, respectivamente.

II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El creciente mercado de productos de consumo general a nivel global genera que la comunidad científica y el sector manufacturero trabajen para solucionar los problemas que acarrea dicho crecimiento. La demanda de productos fabricados a partir de materiales poliméricos y metálicos impulsa la necesidad de encontrar materiales que soporten las arduas condiciones de procesamiento tales como elevados esfuerzos de compresión, corte y cizalla, altas temperaturas, conformado de materiales altamente abrasivos, adhesión de materiales con características corrosivas, entre otras. A raíz de esto, los materiales convencionales usados para aplicaciones de alto desgaste , como los aceros para trabajo en caliente y herramientas de corte sufren desgastes que desembocan en altas pérdidas para las empresas representadas en gastos de mantenimiento, reparación y reemplazo de piezas y herramientas, así como en en el incremento de tiempos muertos de producción y una disminución de la productividad y competitividad.

En los últimos años se han propuesto varias estrategias para mejorar la resistencia al desgaste, a la oxidación y a la corrosión de los materiales para aplicaciones en procesos de manufactura, donde se requiere un alto desempeño de las piezas y herramientas. Entre las estrategias se cuentan las aleaciones de media y alta entropía y las técnicas de modificación superficial como la nitruración, carburación y recubrimientos duros. Dadas las dificultades de procesamiento de las aleaciones de alta y media entropía por tecnologías convencionales (fusión, pulvimetalurgia, etc.), la investigación en este tipo de materiales se ha direccionado en su fabricación en forma de recubrimientos, de manera que se conservan las propiedades de interés de las piezas como su tenacidad, pero se aprovechan las características de alta dureza y resistencia al desgaste característicos de los recubrimientos duros. El sistema de media entropía formado por TiTaZrNb abreviado como TTZN ha sido propuesto como una aleación prometedora dadas las características refractarias de los elementos que la constituyen. La aleación metálica ha sido investigada para aplicaciones biomédicas, sin embargo, aún se carece de conocimiento acerca de las características de esta aleación en forma de nitruro, lo cual es necesario dado sus potenciales propiedades mecánicas como alta dureza y resistencia al desgaste conjugados con una adecuada tenacidad y estabilidad térmica de sus propiedades a elevadas temperaturas, entre otras. Las excepcionales propiedades de estas aleaciones resultan de precisamente de la alta entropía

conferidas por el promedio de la sumatoria de las entropías de sus elementos constituyentes, el alto nivel de deformación de la red cristalina de la solución sólida, la baja difusividad para el oxígeno y demás constituyentes del aire por el alto factor de empaquetamiento de la estructura y el efecto coctel que resulta del aporte de cada uno de los elementos que conforman la aleación. Se espera que con el desarrollo de los recubrimientos de (TiTaZrNb) y del nitruro de (TiTaZrNb)Nx sugeridos en este trabajo se tenga una alternativa para disminuir los problemas de desgaste en el sector manufacturero del país.

Por otro lado, las infecciones intrahospitalarias por bacterias acumuladas en superficies metálicas como instrumental quirúrgico, pasamanos, entre otras piezas de alta manipulación, se han convertido en un tema de interés en el área de investigación y desarrollo de nuevos materiales. Para atacar la problemática se ha propuesto la funcionalización de estas superficies mediante tratamientos que incluyan partículas con características bactericidas como el cobre y la plata. Se han propuesto varios sistemas de funcionalización y entre los más prometedores se encuentra la fabricación de recubrimientos compuestos de una matriz metálica o de carácter cerámico dotada con nanopartículas de plata. Sin embargo, aún hace falta mucha información acerca de las cantidades de plata requeridas para alcanzar un elevado efecto bactericida y un adecuado balance de propiedades mecánicas y tribológicas de este tipo de recubrimientos. En la actualidad, por ejemplo, no hay reportes sobre recubrimientos de nitruros de media y/o alta entropía dotados con nanopartículas de plata para aplicaciones biomédicas. Con base en lo anterior se propone la sintetización y caracterización de los recubrimientos de (TiTaZrNbN)Agx depositados sobre acero inoxidable 420 como una alternativa para mitigar el riego de infección bacteriana.

III. ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEÓRICO

A. Aleaciones y recubrimientos de alta y media entropía (HEC y MEC)

El diseño de aleaciones basado en la entropía de mezcla es un concepto que se fundamenta en principios termodinámicos. Se parte del hecho de que los sistemas termodinámicos tienden a minimizar su energía libre de Gibbs, que está determinada por la entalpia y la entropía de la mezcla para una temperatura dada, como se muestra en la ecuación (1) [1] .

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

La energía libre está inversamente relacionada con la entropía, lo que significa que la mejor manera de minimizar y estabilizar el sistema es maximizando la entropía de mezcla. La entropía de mezcla, que representa la probabilidad de existencia de diferentes estados en un sistema compuesto por n elementos, sigue la relación descrita por Boltzmann [17]. Esta relación se expresa en la ecuación 2 y está relacionada con la entropía configuracional, que depende del número de elementos que componen el sistema [18].

$$\Delta S_{conf} = Rln(n) \quad (2)$$

Al aumentar el número de elementos que forman una aleación, se incrementan las posibilidades de configuración aleatoria dentro de su estructura, lo que resulta en un mayor número de formas en las que los elementos pueden mezclarse. Las aleaciones tradicionales compuestas por uno o dos elementos principales exhiben una baja entropía, lo que significa que la entropía de mezcla no es lo suficientemente alta como para contrarrestar las altas entalpias de mezcla típicas de este tipo de aleaciones [19]. La región que abarca entre 3 y 5 elementos principales se conoce como la región de media entropía (MEA). Aunque no ha sido ampliamente estudiada, esta región es de interés debido a que, mediante una selección adecuada de los elementos constituyentes, se podrían lograr aleaciones termodinámicamente más estables según la ecuación 1 y obtener propiedades avanzadas. Por otro lado, las aleaciones con más de cinco elementos principales se denominan aleaciones de alta entropía (HEA).

Existen diversas técnicas disponibles para el desarrollo de MEAs y HEAs. Entre ellas se encuentran aquellas tecnologías que permiten la síntesis de estos materiales en forma de recubrimientos, los cuales pueden ser utilizados en aplicaciones anti-desgaste, optoelectrónicas, resistencia a la corrosión y oxidación, entre otras. Una de las técnicas de síntesis de recubrimientos más destacadas en la literatura es la técnica de pulverización catódica por magnetron (magnetron sputtering; MS), ampliamente utilizada para la obtención de HECs y MECs.

B. Introducción a la pulverización catódica por magnetron (magnetron sputtering; MS)

El magnetron sputtering, también conocido como pulverización catódica por magnetron, es una técnica de depósito que forma parte del grupo de técnicas de depósito físico en fase vapor. Se basa en la pulverización de un blanco mediante iones acelerados con la asistencia de un campo magnético [20]. En esta técnica, se aplica una diferencia de potencial entre el blanco y la cámara con gran abundancia de electrones, lo que produce la ionización del gas de trabajo, generalmente Argón. Alrededor del blanco se genera un campo magnético que crea un plasma de baja presión (plasma de baja temperatura) de argón, concentrando los iones en la región cercana al blanco. Los iones chocan contra el blanco y liberan átomos e iones del material, en un proceso conocido como *pulverización* o *sputtering* [21]. Estos átomos e iones se depositan en la superficie de los sustratos, que suelen estar polarizados.

La versatilidad de la técnica permite tanto el depósito de películas del material del blanco como la deposición de recubrimientos compuestos mediante la pulverización reactiva (reactive sputtering). En la pulverización reactiva, se introduce un gas reactivo durante el proceso, lo que permite la formación de nuevos compuestos debido a la ocurrencia de reacciones químicas en la superficie del sustrato. Controlando el flujo del gas reactivo suministrado al proceso, es posible controlar la estequiometria de los compuestos formados y otras propiedades del recubrimiento, como la tasa de depósito [22].

C. Parámetros de procesamiento en el magnetron sputtering.

Para lograr productos altamente reproducibles y confiables durante el proceso de deposición por sputtering, existen varios parámetros de procesamiento que deben ser controlados y monitoreados, según lo señala Mattox [21]. Algunos de estos parámetros incluyen la limpieza del sistema y sustratos, la temperatura y el voltaje bias aplicados, la tasa de pulverización, la presión y el voltaje de pulverización (potencia de pulverización), entre otros. El control adecuado de estos parámetros es esencial para obtener recubrimientos de calidad y asegurar resultados consistentes en la producción de películas delgadas.

1) Temperatura del sustrato y presión de trabajo:

La temperatura del sustrato y la presión de trabajo son parámetros cruciales en el proceso de deposición de recubrimientos mediante técnicas de pulverización. Estos parámetros desempeñan un papel importante en la estructura de crecimiento de los recubrimientos como demostró Thornton en su modelo propuesto de estructuras de crecimiento por zonas [23]. Además, se han desarrollado diversos modelos que han incorporado flujos energéticos iónicos para comprender la modificación morfológica de los recubrimientos en función de otros parámetros de depósito [24]. A través del control preciso de la temperatura del sustrato y la presión de trabajo, es posible obtener recubrimientos con las características deseadas de alta densidad, baja porosidad, entre otras.

Liang et al. Llevaron a cabo un estudio en el que depositaron recubrimientos (TiVCrZrHf)N mediante magnetron sputtering, variando la temperatura del sustrato [25]. Las películas fueron depositadas a temperaturas de 25, 250, 350 y 450°C, manteniendo los demás parámetros constantes. Se encontró que todos los recubrimientos presentaron una microestructura de tipo FCC con una orientación preferencial en el plano (111). Además, se observó una morfología columnar densa y se encontró que el tamaño de grano aumentaba con la temperatura de depósito, junto con un suavizado de la superficie. Sin embargo, se observaron estructuras amorfas en los recubrimientos depositados a 450°C, lo cual puede estar relacionado con las diferencias en las estructuras cristalinas entre el sustrato y el recubrimiento.

Jung et al. [26] realizaron un estudio en el que prepararon recubrimientos de Ta-Nb-Hf-Zr-Ti por deposición laser pulsada (PLD), con temperaturas de depósito entre 270-620°C. El objetivo

fue evaluar las propiedades eléctricas en función de la temperatura. Se encontró que la microestructura de los recubrimientos fue de tipo BCC con orientación preferencial en el plano (110) para todas las temperaturas de depósito. Además, se observó una intensidad de difracción mayor en las temperaturas de depósito de 520 y 570°C, lo cual indica una dependencia de la cristalinidad con la temperatura.

Fritze et al. estudiaron el efecto de la temperatura en la microestructura de los recubrimientos HfNbTiVZr obtenidos por magnetron sputtering no reactivo [27]. Las temperaturas utilizadas en el estudio fueron temperatura ambiente (TA), 275°C y 450°C. Se encontró que los recubrimientos depositados a TA mostraban una microestructura amorfa, la cual evolucionaba hacia una microestructura tipo BCC con el aumento de la temperatura de depósito. Asimismo, se observó una orientación preferencial en el plano (110) en los recubrimientos depositados a diferentes temperaturas. En las películas obtenidas a 450°C, también se detectó la presencia de algunos intermetálicos de tipo C14 y C15, lo cual condujo a un aumento en la dureza del recubrimiento con el aumento de la temperatura.

Song et al. investigaron el efecto de la temperatura de depósito en las propiedades mecánicas de los recubrimientos MEC formados por TaNbHfZr depositados por magnetron sputtering [28]. Las temperaturas utilizadas en el estudio fueron TA, 500°C y 700°C. Al igual que en el estudio anterior realizado por Fritze et al., se observó que al depositar a temperatura ambiente se obtenían películas amorfas, mientras que a temperaturas mayores se desarrollaba una estructura nanocristalina con un crecimiento preferencial en el plano (110). Se encontró que la dureza de los recubrimientos aumentaba con la temperatura de depósito. Inicialmente, la dureza era de aproximadamente 8 GPa y a temperaturas más altas se alcanzaron durezas de 15-16 GPa. Este incremento en la dureza se atribuye a la formación de granos cristalinos con una menor superficie y energía interfacial, lo que proporciona una mayor resistencia y una reducida plasticidad en los recubrimientos.

Asimismo, la presión de trabajo tiene un impacto significativo en la morfología de los recubrimientos. Braeckman et al. depositaron recubrimientos AlCoCrCuFeNi por magnetron sputtering en un robusto diseño de experimentos en el cual se examinó el efecto de la presión (0.25,

0.5, 1, 1.5 y 2 Pa), voltajes bias (-100V), temperaturas del sustrato y distancias blanco-sustrato (5, 7, 9 y 10.5 cm) [29]. Se encontró que la modificación de la presión conlleva a cambios en el contenido de Aluminio en las películas, lo que eventualmente modifica la microestructura de tipo BCC a FCC. Además, se observó que la presión influye en la densidad de los recubrimientos, donde mayores presiones resultan en películas menos densas y con mayor porosidad.

En otro artículo reciente, Behravan et al. evaluó el efecto de la presión sobre la estructura y composición de recubrimientos AlCrSiTiMoO fabricados por magnetron sputtering [30]. Se examinaron diferentes presiones desde 1, 4, 8 y 12 mTorr de presión (0.13, 0.53, 1.07 y 1.6 Pa). Los recubrimientos mostraron una morfología columnar densa en todos los casos, con una microestructura principalmente amorfa, aunque se sospecha de la presencia de nanocristales de tipo FCC. Se observó un fenómeno de desprendimiento en los recubrimientos depositados a 1.6 Pa debido a los esfuerzos residuales en tensión generados en las películas. Igualmente, la tasa de depósito varió, siendo mayor en los recubrimientos depositados a 0.53 Pa. Se destacó también que la morfología de crecimiento de los recubrimientos dependió fuertemente de la presión, con un crecimiento de tipo capa por capa (tipo Frank-van der Merwe) a bajas presiones a un crecimiento en forma de islas (tipo Volmer-Weber) a altas presiones [31], [32].

2) Voltaje bias:

El uso de un voltaje de polarización (bias) aplicado al sustrato es otro parámetro ampliamente utilizado para modificar las propiedades de los recubrimientos. Este enfoque se basa en la adición de energía a las partículas pulverizadas que llegan a la superficie del sustrato, promoviendo su reorganización y permitiendo la formación de recubrimientos más densos [33]. La energía cinética de las partículas que alcanzan el sustrato puede describirse según la ecuación (3) [34]. Para una presión de trabajo (***P***) y densidad de potencia (***D**$_w$*) constantes, la energía de las partículas (***U**$_k$*) es directamente proporcional al voltaje bias aplicado (***V**$_s$*).

$$U_k \propto {}^{D_w V_s}/_{P^m} \tag{3}$$

Los iones positivos presentes en el plasma se aceleran hacia la superficie del sustrato polarizado negativamente, lo que genera una reorganización atómica, procesos de re-pulverización y bombardeo, contribuyendo a la formación de películas con mayor densidad [35]. La aplicación de un voltaje bias puede influir en una amplia gama de propiedades de los recubrimientos, incluyendo la adherencia, dureza, morfología, esfuerzos residuales, entre otras [36].

En un estudio realizado por Zhao et al. [37], se analizó el impacto del voltaje bias en la estructura y propiedades mecánicas de recubrimientos AlCrTiWNbTa depositados por magnetron sputtering. Los recubrimientos fueron depositados sin bias y con incrementos de -50V hasta -200V, evaluando su efecto sobre la microestructura, composición elemental y propiedades mecánicas. Los resultados de los ensayos de difracción de rayos X (DRX) revelaron que la microestructura era amorfa o nanocristalina, con un patrón de crecimiento en forma de islas consistente con el mecanismo de crecimiento tipo Volmer-Weber [28]. A medida que se aumentaba el bias hasta -50 y -100V, la morfología de los recubrimientos se volvía columnar, mientras que a -150V se observaba una morfología altamente densa con la aparición de fibras debido a la supresión de la estructura columnar y el aumento de la energía de los adatomos [38]. La dureza máxima se alcanzó en el recubrimiento depositado a -150V, lo cual se atribuyó a una mayor densidad de la película y al menor tamaño de grano, siguiendo una tendencia de tipo Hall-Petch [39].

En otro estudio similar, J. Wang et al. investigaron el efecto del bias en la microestructura, propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos refractarios ZrNbTiMo [40]. Los recubrimientos fueron fabricados utilizando los mismos valores de bias utilizados en el trabajo de Zhao. Se observó que la variación del bias puede inducir cambios en la composición elemental de los recubrimientos. En este caso, para valores de bias superiores a -150V, se observó una disminución en el porcentaje de Ti y Zr debido a los efectos de re-sputtering, que afectan a elementos de menor peso atómico en comparación con el Nb y Mo, y a diferencias en el rendimiento de la pulverización [41]. Los recubrimientos cristalizaron en el sistema BCC con una orientación preferencial en el plano (110) para valores de bias de 0 a -100V y cambiaron a una orientación en el plano (200) para -150V y -200V. Los valores de dureza y modulo aumentaron con el bias, alcanzando un valor máximo de dureza de 21 GPa a -200V. La morfología de crecimiento fue principalmente columnar para valores de bias de 0 a -100V, pero se observó una

transición hacia una estructura más densa para valores de bias de -150V y -200V. No obstante, se observó una disminución en la adherencia de los recubrimientos a valores de bias más altos, debido a una menor tenacidad y resistencia a la propagación de grietas.

Por otra parte, Yu et al. [42] sintetizaron recubrimientos HEC de CrNbSiTiZr mediante RF magnetron sputtering utilizando valores de bias de 0, -50, -100, -150 y -200V, con el objetivo de estudiar como las propiedades microestructurales y tribológicas variaban en función del bias aplicado. Se observó una disminución en la cantidad de Si con el aumento del bias, lo cual se atribuyó a fenómenos de re-sputtering que afectan a los elementos de bajo peso atómico. Mientras tanto, el Cr y el Nb mostraron una tendencia creciente en su composición con el aumento del bias, lo cual posiblemente esté relacionado con el mejor rendimiento de pulverización y mayor peso atómico de cada elemento, respectivamente [43]. De manera similar al estudio de J. Wang et al. [40], se observó una disminución en la cantidad de Ti y el Zr con el aumento del bias, lo cual podría explicarse por los mismos fenómenos de re-sputtering que afectan de manera más pronunciada a elementos como el Ti, y por las dificultades del Zr para formar soluciones sólidas con los demás elementos de la aleación por su gran tamaño atómico, generando mayor facilidad para ser re- pulverizado en comparación con los demás elementos [44]. Esta afirmación se sustenta en la presencia de una estructura amorfa de los recubrimientos, los cuales presentaron un tipo de crecimiento columnar a 0V, evolucionando hacia estructuras más densas a bias mayores a -50V. Todos los recubrimientos depositados con bias presentaron esfuerzos residuales de tipo compresivo, siendo el valor máximo de esfuerzo observado en los recubrimientos depositados a -50V, que también mostraron la mayor de dureza de 12.4 GPa. En cuanto a la resistencia al desgaste, se encontró que los recubrimientos depositados sin bias presentaban mecanismos de desgaste de tipo adhesivo, mientras que los recubrimientos depositados a -150V y -200V mostraron un desgaste abrasivo más pronunciado.

3) Contenido de nitrógeno:

En la técnica de magnetron sputtering, para depositar recubrimientos para ciertas aplicaciones, es de gran interés la pulverización y depósito de películas no conductoras como nitruros, carburos, óxidos, entre otras. Sin embargo, la pulverización de estos materiales presenta

desafíos debido a sus características eléctricas, requiriendo de una fuente de radio frecuencia que puede ocasionar problemas como fragmentación de los blancos debido a esfuerzos térmicos [45]. Para abordar este tipo de aplicaciones, se utiliza la técnica de pulverización reactiva, la cual implica la pulverización de los metales que reaccionan con un gas reactivo necesario para la formación del compuesto deseado, siendo comúnmente el nitrógeno y oxígeno los gases utilizados. Las reacciones químicas entre los átomos y el gas reactivo ocurren en la superficie del sustrato, luego de la activación de las especies mediante el plasma mantenido por el flujo constante de Argón como gas de pulverización [46]. Por lo tanto, al controlar el flujo del gas reactivo, es posible controlar la composición química y las propiedades de las películas resultantes.

Bachani et al. [47] llevaron a cabo la deposición de HEC de tipo metálico y en su forma nitrurada por sputtering reactivo, compuestos por TiZrNbTaFe, sobre aceros 420, 304 y silicio utilizando la técnica de magnetron sputtering pulsado de alta potencia (HiPIMS). Durante el proceso, se varió el contenido de N_2 mediante diferentes flujos, en un rango de 1 a 10 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto). Los resultados mostraron que al aumentar el flujo de nitrógeno, los recubrimientos experimentaron cambios en su composición. Además de las variaciones en composición, los recubrimientos exhibieron cambios en su morfología, espesor y rugosidad. Se observó que los recubrimientos con menor flujo de nitrógeno presentaron una menor rugosidad y un mayor espesor debido al envenenamiento del blanco (recubrimiento de la superficie del blanco con una película aislante de nitruro) [48]. Asimismo, una transformación en la microestructura de los recubrimientos, pasando de una estructura amorfa para bajos flujos a una estructura FCC para flujos superiores a 3 sccm. En términos de propiedades mecánicas, se encontró que la dureza de los recubrimientos aumentó desde 10 GPa hasta 36.8 GPa para el recubrimiento depositado a 3 sccm. Además, los recubrimientos presentaron una mayor resistencia a la deformación elástica, lo cual se correlacionó con una menor tasa de desgaste.

El recubrimiento AlTiTaZr(-N) fue depositado mediante magnetron sputtering con el objetivo de investigar el efecto de la posición de los sustratos en la cámara y el contenido de nitrógeno [12]. Se pudo evidenciar una disminución en la tasa de depósito a medida que se incrementaba el flujo de nitrógeno, lo cual se atribuyó principalmente al envenenamiento del blanco debido a la formación de nitruros en su superficie. Esta disminución dificulta la

pulverización y la formación del recubrimiento sobre el sustrato. Respecto a la microestructura, se encontró que los recubrimientos presentaban una estructura FCC cuando la relación de nitrógeno ($R_{N2}=N_2/(Ar+N_2)$) en la atmosfera era superior al 10%. Además, los recubrimientos presentaron una orientación preferencial en el plano (111) para una relación de nitrógeno de 10% y una orientación en el plano (200) para una relación del 15%. Se determinó que los recubrimientos depositados con una relación del 10% alcanzaron mayores durezas. Estos resultados fueron consistentes con la evaluación microestructural por DRX. También se demostró que el recubrimiento presentaba una estabilidad térmica a temperaturas de 600 y 900 °C.

Shu et al. [49] realizaron un estudio sobre el contenido de nitrógeno en una aleación $TiTaZrNbN_x$ fabricada mediante magnetron sputtering. Se encontró que el material cristalizaba en el sistema FCC en el recubrimiento, mientras que la aleación metálica mostraba una microestructura de tipo BCC. Resulta interesante destacar que los recubrimientos se consideran sub-estequiométricos en cuanto al contenido de nitrógeno, a pesar de la variación en la composición elemental de los metales. Esta variación se atribuyó a los diferentes rendimientos de pulverización de los metales constituyentes. A pesar de ser sub-estequiométricos, los recubrimientos lograron alcanzar durezas de hasta 22.1 GPa. En cuanto a la resistencia a la corrosión, se observó que los recubrimientos tienden a oxidarse y degradarse en soluciones ácidas a potenciales mayores a 2V. Se observó la formación de capas de óxido porosas y lo suficientemente gruesas cuando el contenido de nitrógeno Nx era mayor a 0.5. Sin embargo, mayor contenido de nitrógeno (0.68) condujo a la formación de óxidos y a una mayor degradación del recubrimiento.

Xing et al. [50] fabricaron recubrimientos (NbTiAlSiZr)N por magnetron sputtering, variando el flujo de nitrógeno con el fin de evaluar su estabilidad térmica a altas temperaturas. Los flujos de nitrógeno reportados fueron de 0, 4 y 8 sccm. Los recubrimientos exhibieron una microestructura completamente amorfa, la cual se atribuyó a la baja entalpia de mezcla que favorece la formación de estructuras amorfas. Con el objetivo de evaluar la estabilidad de los recubrimientos a alta temperatura, se realizaron tratamientos de recocido a 700 y 900°C durante 24 h. Después del recocido, los recubrimientos depositados con flujos de 4 y 8 sccm presentaron una recristalización adoptando una estructura de tipo FCC. Este resultado indica que la inclusión de nitrógeno en el sistema promovió la relajación microestructural debido a la facilidad de difusión

del elemento a altas temperaturas. Además, el aumento en el flujo de nitrógeno generó una disminución en la dureza de los recubrimientos. Antes del recocido, la dureza promedio era de 14 Gpa, mientras que después del recocido, la dureza promedio disminuyó a aproximadamente 10 GPa. Esta disminución en la dureza fue atribuida al fenómeno de recristalización de la aleación.

4) Recubrimientos antimicrobianos por magnetron sputtering

Los recubrimientos antimicrobianos son de suma importancia en el ámbito científico, especialmente en el campo médico, donde se busca combatir las infecciones causadas por microorganismos en diversas superficies [51]. Las instalaciones médicas son áreas de alto riesgo para la generación y transmisión de infecciones, especialmente aquellas con alta resistencia antibiótica. En estos entornos, superficies como llaves de agua y chapas de puertas representan un riesgo significativo de infección y transmisión debido a su constante uso y contacto [52].

Es por esta razón que el mercado de recubrimientos antimicrobianos ha experimentado un crecimiento significativo, con una tasa anual de crecimiento proyectada del 13%, alcanzando un valor de mercado de más de 20 mil millones de dólares para el 2028 [53]. En la búsqueda de dotar las superficies de características antimicrobianas, se han explorado diversas estrategias, como el uso de recubrimientos con compuestos de amonio cuaternario (QACs) [54], recubrimientos que contienen antibióticos, como los recubrimientos de hidroxiapatita con gentamicina [55] y el cobre, que es ampliamente utilizado por sus características antimicrobianas [56], entre otros.

Recientemente, la plata ha ganado gran atención como un potencial elemento para recubrimientos antimicrobianos, debido a su capacidad para inactivar y matar bacterias como *Esterichia coli* y *Staphylococcus aureus* [14]. Su uso prometedor en recubrimientos se ha destacado debido a sus propiedades antimicrobianas efectivas y su amplio espectro de acción, lo que lo convierte en una opción atractiva para aplicaciones médicas y otras áreas donde se requiere una protección antimicrobiana eficaz [13]. En este contexto, la técnica de magnetron sputtering ha demostrado ser una alternativa efectiva para la fabricación de recubrimientos antimicrobianos. Esta técnica permite depositar partículas de plata con un excelente control de propiedades característico de la técnica [57], [58]. De esta manera, se abre la posibilidad de desarrollar recubrimientos con

propiedades antimicrobianas específicas y controladas, lo que resulta valioso para aplicaciones en áreas médicas y otras industrias donde la prevención de infecciones es fundamental.

Lihua Yu et al. [59] fabricaron recubrimientos compuestos WNbN-Ag analizando como el contenido de Ag afecta la microestructura y las propiedades mecánicas y tribológicas. La técnica de depósito utilizada fue magnetron sputtering, depositando sobre sustratos de acero 304. El contenido de plata se ajustó mediante diferentes potencias aplicadas al blanco de plata, variando entre 0 a 50W. Los resultados mostraron que al aumentar la potencia aplicada al blanco, aumentó el contenido de plata en los recubrimientos, llegando a un máximo de 25 at.% para el recubrimiento con 50W. Este incremento tuvo un impacto en la cristalización del recubrimiento. Con contenidos de plata inferiores a 10%, la orientación preferencial fue en el plano (200), mientras que con valores superiores de plata, la orientación cambia al plano (111). Además, para el recubrimiento con 25 at.% de plata, se observaron distancias interplanares del plano (311) de la estructura FCC de la plata. Esto indica que la Ag no fue miscible en la estructura del recubrimiento WNbN.

En cuanto a las propiedades mecánicas, la dureza del recubrimiento disminuyó desde 31 GPa para los recubrimientos sin plata hasta casi 18 GPa para el recubrimiento con 25 at.% de plata, atribuido a la baja dureza inherente de este elemento. El coeficiente de fricción (COF) aumentó para los recubrimientos hasta 10 at.% de Ag, debido a la perdida de W como elemento autolubricante. Sin embargo, para contenidos superiores de plata, la cantidad de este elemento funcionó como lubricante y redujo nuevamente el COF. Con relación a la resistencia al desgaste, a temperatura ambiente, los recubrimientos sin plata presentaron un mejor comportamiento debido a su elevada dureza. No obstante, entre 300 y 700°C, los recubrimientos compuestos mostraron un mejor rendimiento en términos de resistencia al desgaste.

Marques et al.[60] investigaron recubrimientos Ag-TiN depositados por magnetron sputtering para aplicaciones en implantes, enfocándose en sus propiedades antibacteriales contra la bacteria *S. epidermitis.* En este estudio se seleccionó como sustrato el fluoruro de polivinilideno (PVDF) por sus propiedades piezoeléctricas. Los ensayos de DRX revelaron la presencia de fases FCC de Ag y TiN para los recubrimientos depositados con nitrógeno con crecimiento preferencial en los planos (111) y (200). Sin embargo, el depósito del recubrimiento compuesto tuvo un efecto

negativo en la respuesta piezoeléctrica del material. Al analizar la distribución de plata en la superficie de los recubrimientos, se encontró que para las películas Ti-Ag, la plata estaba distribuida homogéneamente y no se formaron clústers de Ag. En cambio, para los recubrimientos Ag-TiN, se presentaron clústers segregados de plata en los límites de grano del TiN. Este resultado tuvo un impacto significativo en el crecimiento bacteriano en los recubrimientos. Mientras que los recubrimientos Ti-Ag mostraron crecimiento bacteriano, los recubrimientos Ag-TiN no lo presentaron. Esto confirma que la plata en forma libre muestra características antibacteriales efectivas debido a su difusión en el agar.

Recientemente, Marín et al. [61] publicaron un estudio sobre el efecto bactericida de recubrimientos compuestos TiAlVN(Ag) depositados por magnetron sputtering. Además, se evaluaron las propiedades microestructurales y citotóxicas de estos recubrimientos para su posible aplicación en implantes. Los recubrimientos se depositaron sobre sustratos de la aleación Ti-6Al-4V en una cámara con blancos de TiAlV y Ag, en una atmosfera Ar/N_2. La cantidad de plata se controló variando la potencia del blanco de Ag desde 0 a 100W. En cuanto a la morfología, se observó que los recubrimientos sin plata presentaron un crecimiento de tipo columnar denso. Sin embargo, al incluir la plata, la microestructura se transformó hacia una estructura más porosa, con mayor tamaño de grano y una estructura de tipo coliflor. Esta transformación morfológica se atribuye a la inclusión de la plata en los espacios entre los granos intercolumnares del recubrimiento. En términos cristalográficos, los recubrimientos cristalizaron en el sistema FCC, con crecimiento preferencial en el plano (200) y (111) para la fase tipo NaCl del TiAlVN. También se observaron picos característicos de la Ag, con orientaciones en el plano (111) y (200) característicos de una fase tipo FCC. En cuanto a la actividad bactericida, los recubrimientos mostraron un gran potencial contra la bacteria P. Aureginosa, ya que se observó una disminución significativa en la adhesión de esta bacteria en las superficies de los recubrimientos.

IV. OBJETIVOS

A. Objetivo general

Establecer la influencia del voltaje bias, contenido de N y el contenido de plata en las propiedades mecánicas, tribológicas y efecto bactericida de recubrimientos de media entropía (TiTaZrNb), (TiTaZrNb)Nx y (TiTaZrNbN)Agx, respectivamente, depositados sobre sustratos de acero M2, acero inoxidable 304 y AISI 420 mediante magnetron sputtering.

B. Objetivos específicos

Identificar el efecto del contenido de nitrógeno y el voltaje bias sobre la morfología, adherencia, composición química y microestructura de los recubrimientos de media entropía de $(TiTaZrNb)N_x$.

Determinar el efecto del contenido de nitrógeno y el voltaje bias sobre las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos de media entropía $(TiTaZrNb)N_x$ fabricados sobre sustratos de acero.

Determinar la influencia del contenido de nanopartículas de plata sobre el efecto bactericida de los recubrimientos $(TiTaZrNbN)Ag_x$

V. METODOLOGÍA

A. Fabricación de los recubrimientos

1) Preparación de los sustratos:

Los recubrimientos se depositaron sobre sustratos de silicio y acero AISI/SAE 4140, AISI 420 y AISI 304. Para los sustratos metálicos, se realizó un proceso de desbaste utilizando lijas de diferentes tamaños de grano, desde 180 a 1500, seguido de un pulido hasta obtener un acabado espejo utilizando paños con alúmina de 1 y 0.05 μm. La rugosidad promedio de los sustratos, tras el proceso de pulido fue de aproximadamente 0.05 μm. Luego, los sustratos pulidos fueron limpiados en un baño de ultrasonido en una solución 3:1 de etanol con acetona para eliminar contaminación superficial. Adicionalmente, se llevó a cabo una limpieza iónica en la cámara a una presión de 1 Pa aplicando un voltaje de -650V y una temperatura de 250°C durante 45 minutos.

2) Depósito de los recubrimientos:

Los recubrimientos fueron fabricados en la cámara nitroduplex propiedad de la Universidad de Antioquia. Para este proceso, se utilizaron blancos enfrentados como se observa en la figura 1, con dimensiones de 500x100x5mm. Los sustratos fueron posicionados a 90 mm de los blancos con una velocidad de rotación del porta sustratos de 12 rpm. Con el objetivo de eliminar la mayor cantidad de oxígeno del ambiente, se realizó un vacío hasta una presión de 0.02 Pa. Posteriormente, los blancos fueron limpiados mediante bombardeo iónico a una presión de 1 Pa, manteniendo una temperatura de 250°C y una potencia de 0.5 kW durante 10 minutos.

a) Recubrimientos metálicos de media entropía TiTaZrNb:

Se fabricaron cuatro recubrimientos para identificar el efecto del bias en las propiedades de la matriz metálica del MEC. El voltaje bias se varió entre -70 y -160V, con incrementos de 30V para cada caso. Se usaron dos blancos: un blanco compuesto de una aleación de TiTaZrNb con una composición del 25 at% de cada elemento y un blanco de titanio para capa de anclaje con una

pureza del 99.99%. La capa de anclaje consistió en una bicapa de Ti/TiN, cada una con un tiempo de 10 minutos cada una para un espesor aproximado 150 nm. La temperatura de depósito fue de 300°C y la presión de trabajo de 0.2 Pa, con un flujo constante de Argón de 38 sccm. Para la obtención de la capa de anclaje, se aplicó una potencia de 1.3 kW al blanco de Ti, mientras que para la obtención del TiN, se inyectó un flujo de N_2 de 9 sccm. Los parámetros de depósito se resumen en la tabla I.

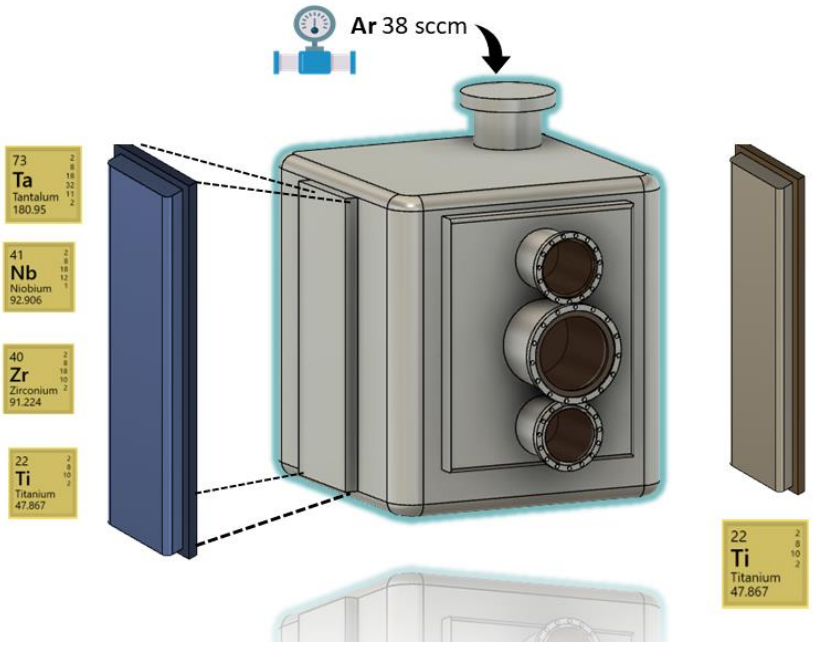


Fig.1. Esquema de la cámara de depósito nitroduplex.

b) Recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N:

Se evaluó el efecto del contenido de nitrógeno en los recubrimientos de media entropía (TiTaZrNb)N mediante la fabricación de 7 recubrimientos con distintos flujos de nitrógeno y presiones. Las condiciones de depósito para las capas de anclaje fueron las mismas que se describieron en el numeral anterior. El flujo de argón se mantuvo constante a 38 sccm para el depósito, al igual que la temperatura. Se seleccionó el voltaje bias de -70V, ya que demostró ofrecer el mejor equilibrio entre propiedades mecánicas y adherencia en la matriz metálica. Se procedió a depositar tres recubrimientos con una presión de trabajo de 0.2 Pa y tres flujos de nitrógeno de 9, 12 y 15 sccm. Posteriormente, para aumentar la adherencia de los recubrimientos, se fabricaron

recubrimientos a una presión de trabajo de 0.4 Pa, utilizando flujos de nitrógeno de 12, 15, 18 y 21 sccm. Los parámetros de depósito se resumen en la tabla I.

c) Recubrimientos de nitruro de media entropía dopados con plata (TiTaZrNbN)Ag:

Finalmente, los recubrimientos dopados con plata se fabricaron sobre los sustratos de acero 420, comúnmente usado para aplicaciones del campo médico. Se seleccionó el flujo de nitrógeno con mejor equilibrio de propiedades mecánicas y adherencia. Se optó por un flujo de 15 sccm depositado a 0.4 Pa de presión (recubrimiento RN5). Se fabricaron 4 recubrimientos dopados con plata usando un blanco de Ag variando las potencias en cuatro niveles distintos: 20, 50, 70 y 110W. Los demás parámetros se mantuvieron constantes. Los parámetros de depósito se resumen en la tabla I.

B. Caracterización de los recubrimientos:

1) Adherencia, espesor, morfología, microestructura y composición química de los recubrimientos:

Para evaluar cualitativamente la adherencia de los recubrimientos, se llevaron a cabo ensayos de indentación Rockwell C, siguiendo la norma Daimler Benz [62]. La evaluación cualitativa de la adherencia de los recubrimientos se realizó por prueba de rayado según la norma ASTM C1624-05. Se usó un indentador Rockwell C con punta de radio de 200 μm, a una tasa de aumento de carga de 100 N/min aplicado de 1 a 100N por una distancia de 10mm. Se realizaron 4 rayas para cada muestra evaluada. Se realizaron dos huellas para cada recubrimiento. La determinación de las cargas críticas se llevó a cabo por observación microscópica y por emisión acústica de las señales para cada carga, LC1 (cracking), chipping (LC2) y delamination (LC3).

Para la determinación del espesor de los recubrimientos, se utilizó el método calotest, en conformidad con la norma ISO 26423:2016-05 [63]. Se realizaron 5 huellas para cada recubrimiento usando una esfera de acero inoxidable de 25 mm de diámetro, lubricada con pasta de diamante de 0.5 μm con una duración de 2 minutos para cada huella. Las huellas resultantes

fueron analizadas por microscopia óptica utilizando un microscopio metalográfico de placa invertida UNITRON MEC4. Se midió el radio de las huellas mediante el software ImageJ y se aplicó la ecuación 4 para hallar el espesor de los recubrimientos.

$$t = \frac{(r_e - r_i)(r_e + r_i)}{D_e} \quad (4)$$

Donde r_e y r_i son los radios externos e internos de las huellas, respectivamente y D_e el diámetro de la esfera. Por su parte, para analizar la morfología de los recubrimientos, se empleó un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-6490LV con un voltaje de aceleración de 20 kV. Las muestras fueron recubiertas con oro con espesor de 10 nm para garantizar conductividad. Para obtener imágenes de corte transversal, los sustratos se sometieron a criofractura por inmersión en nitrógeno líquido durante 5 minutos. Además, la composición elemental fue determinada con la sonda EDX equipada en el microscopio. Por otro lado, la morfología superficial de los recubrimientos fue obtenida mediante imágenes de microscopia de fuerza atómica tomados sobre un área de 5x5μm con un microscopio AFM-MFP-3D Infinity Research.

Se llevaron a cabo ensayos de difracción de rayos X (DRX) para todos los recubrimientos en un difractómetro Mavern-PANalytical modelo Empyrean con fuente de Cu Kα (λ=1.541874 nm). Los escaneos se realizaron con un paso de 0.02° a un ángulo de incidencia de 1° y una velocidad de escaneo de 2°/min en un rango angular 2θ entre 30 y 60. Para la evaluación de la composición química y elemental de los recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N, se realizaron ensayos de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Estos ensayos se hicieron en un espectrómetro X NAP-XPS marca Specs con analizador PHOIBOS 150 1D-DLD y radiación monocromática de Al-Kα. La energía de paso fue de 90 eV para los espectros generales y de 20 eV para los espectros de alta resolución. Los pasos seleccionados fueron de 1 y 0.1 V para los espectros generales y de alta resolución, respectivamente. Las mediciones se realizaron después de una limpieza superficial con cañón de iones de Argón a 5000V durante 15 minutos.

2) Propiedades mecánicas y tribológicas:

La dureza de todos los recubrimientos fue medida por medio de un microindentador Shimadzu Hardness Tester HMV-G 21 con una carga de 0.030 kgf/mm^2 con un tiempo de sostenimiento de 30 segundos. El valor de dureza se calculó usando la ecuación 5, donde *P* es el valor de la carga en kgf, d_1 el valor de la diagonal larga de la huella y C_p =0.070279 un factor geométrico de corrección [64].

$$H_k = \frac{P}{C_p \, {d_1}^2} \tag{5}$$

Además, para la determinación del módulo elástico se realizaron ensayos de nanodureza con indentador de punta Berkovich usando cargas de 10 mN en modo cuasi-continuo (QCSM). Se realizaron 20 mediciones para cada recubrimiento evaluado.

TABLA I
RESUMEN DE LOS PARÁMETROS DE DEPÓSITO

Muestra	Potencia TiTaZrNb	Potencia Ag	Flujo de Argón	Flujo de nitrógeno	Relación N_2/Ar (N_2/Ar+N_2)	Tiempo	Temperatura	Bias	Presión
	kW	kW	sccm	sccm	%	min	°C	V	Pa
R1								-70	
R2								-100	
R3	1.7	-	38	-	-	120	300	-130	0.2
R4								-160	
RN1				9	19				
RN2				12	24	180			0.2
RN3				15	28				
RN4	1.3	-	38	12	24		300	-70	
RN5				15	28	300			0.4
RN6				18	32				
RN7				21	36				
Ag50W		50				252			
Ag70W	1.3	70	38	15	28	219	300	-70	0.4
Ag90W		90				212			
Ag110W		110				204			

Las propiedades tribológicas de los recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N se midieron por dos métodos: en primer lugar, se usó un tribómetro ball on disc para realizar huellas de desgaste y determinar la resistencia al desgaste por deslizamiento, así como para medir el coeficiente de fricción (COF). Se empleó un contracuerpo de alúmina con una velocidad de rotación de 30 rpm y una carga de 1 N. Todas las huellas se realizaron con un radio de 2,5 mm para una distancia total de deslizamiento de 17.3 metros y 1100 ciclos. Para la determinación de los volúmenes de desgaste se empleó un perfilómetro Bruker Dektak XT. Las huellas se midieron mediante el software MultiFileAnalizer.

Adicionalmente se realizaron medidas de desgaste abrasivo por el método calotest [65], [66]. Se efectuaron 4 huellas para cada tiempo de desgaste. Los tiempos de desgaste fueron 45, 60, 75, 90 y 105 segundos, empleando la misma esfera de acero y el lubricante de pasta de diamante mencionados anteriormente. Para la determinación de los volúmenes de desgaste, se midieron los diámetros internos *a* de las huellas de las muestras recubiertas y en el acero desnudo, como se muestra en las ecuaciones 6 y 7, respectivamente. En las ecuaciones, *R* corresponde al radio de la esfera de acero y *t* es el espesor del recubrimiento.

$$V_c = \frac{\pi t}{4}(a^2 + 4Rt) \tag{6}$$

$$V_s = \frac{\pi a^4}{64R} \tag{7}$$

Después de determinar el volumen de desgaste, se validó que los recubrimientos siguieran la ley de Archard [67] para el desgaste abrasivo de la ecuación 8, donde *S* corresponde a la distancia de deslizamiento, *N* la fuerza normal sobre la superficie del recubrimiento ejercida por la esfera de acero y k_c y k_s corresponden a los coeficientes de desgaste especifico del recubrimiento y el sustrato, respectivamente. Se realizó una evaluación morfológica de las huellas de desgaste mediante imágenes en microscopia óptica y SEM con evaluación de composición elemental por EDX.

$$\frac{SN}{V_c} = \frac{1}{k_s}\frac{V_s}{V_c} + \frac{1}{k_c} \tag{8}$$

Los esfuerzos residuales de los recubrimientos se determinaron por medio del método de la curvatura y calculados mediante la ecuación de Stoney (ecuación 9) [68]. Donde *E*, t_s y *v* corresponden al modulo elástico, espesor y coeficiente de poisson del silicio, t_c corresponde al espesor del recubrimiento mientras que R_0 y R son los radios de curvatura antes y después del recubrimiento medidos por perfilometría.

$$\sigma_c = \frac{E t_s^2}{6(1-\nu)t_c}\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right) \quad (9)$$

3) Propiedades antimicrobianas de los recubrimientos:

La mojabilidad de los recubrimientos de media entropía dopados con plata se determinó mediante la medición del ángulo de contacto en un tensiómetro/goniómetro Ramé-Hart modelo 250. Se usó agua para la determinación como liquido de prueba y se tomaron 3 determinaciones sobre distintas muestras de cada recubrimiento y el sustrato como referencia. Las cepas de bacterias evaluadas fueron la cepa de *Staphylococcus aureus* (ATCC®29213™) y la cepa de *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC®27853™). El cultivo se realizó con el caldo BHI de Becton Dickinson con suplemento de Agar Luria Bertani (Becton Dickinson). El control de inhibición correspondió a un sensidisco de ciprofloxacina, antibiótico para el cual las cepas son sensibles y un papel de filtro como control de no inhibición. Los recubrimientos fueron esterilizados por el método de calor húmedo en una autoclave a una temperatura de 120°C por 30 minutos. El ensayo de inhibición se realizó por duplicado. Se agregaron concentraciones establecidas de las cepas bacterianas al Agar LB a 37 °C, se realizó homogeneización y se sirvieron en cajas de Petri. Se ubicaron las monedas de los recubrimientos en el centro de las cajas y se permitió la gelificación en cabina de flujo. Se incubó durante 18 horas a 37°C. Se evaluaron las placas para visualizar la presencia de crecimientos de colonias bacterianas o presencia de halos de inhibición. Por su parte, el ensayo de adhesión bacteriana se realizó depositando los recubrimientos en 6 pozos agregando el inoculo bacteriano sobre la superficie de cada muestra. El cultivo en este caso para cada muestra fue de 4 horas a 37°C. Pasado el tiempo de cultivo, las muestras fueron lavadas y fijadas para su observación por SEM.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentarán los resultados de los ensayos realizados sobre los recubrimientos fabricados, dividiéndolos en tres secciones: la caracterización de los recubrimientos metálicos de media entropía (TiTaZrNb), la caracterización de los recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N y, por último, los resultados de la caracterización y evaluación de los recubrimientos de nitruro de media entropía dopados con plata (TiTaZrNbN)Ag. Cada sección contendrá los análisis y hallazgos relevantes correspondientes a los respectivos recubrimientos, abordando sus propiedades microestructurales, propiedades mecánicas, adherencia, composición química, y propiedades tribológicas, permitiendo una visión integral de su comportamiento y desempeño.

A. Recubrimientos metálicos de media entropía TiTaZrNb:

1) Propiedades microestructurales y mecánicas

Los espesores y las tasas de depósito de los recubrimientos metálicos de media entropía se presentan en la tabla II. Todos los recubrimientos exhibieron espesores de aproximadamente 1.8 μm, con la excepción del recubrimiento depositado R3 a -130V, que tuvo un valor de 1.65 μm. A pesar de esta diferencia, se puede afirmar que el espesor de los recubrimientos se mantuvo relativamente constante, sin una aparente dependencia con el cambio del bias, como se puede apreciar al observar las tasas de depósito.

TABLA II
ESPESOR Y TASA DE DEPÓSITO DE LOS RECUBRIMIENTOS METÁLICOS DE MEDIA ENTROPÍA MEDIDOS POR CALOTEST

Recubrimiento	Espesor (μm)	Tasa de depósito (nm/min)
R1 (-70V)	1.88 ± 0.13	15.67
R2 (-100V)	1.87 ± 0.12	15.58
R3 (-130V)	1.65 ± 0.12	13.75
R4 (-160V)	1.80 ± 0.14	15.0

En la Figura 2 se presentan las imágenes de microscopía óptica de las huellas de adherencia Rockwell C realizadas en los recubrimientos metálicos de media entropía TiTaZrNb depositados con distintos bias. Según la norma, todas las huellas fueron clasificadas como HF5/HF6, indicando una falla inaceptable en términos de adherencia [62]. Se observó una tendencia en la pérdida de adherencia a medida que se incrementaba el bias aplicado durante el depósito de los recubrimientos. Específicamente, el recubrimiento R4 depositado a -160V mostró el mayor desprendimiento durante el ensayo de indentación. De hecho, este recubrimiento experimentó un desprendimiento completo tras la apertura de la cámara, lo que evidenció una adherencia extremadamente deficiente.

Este comportamiento de baja adherencia con el aumento del bias se ha observado en otros recubrimientos depositados mediante esta técnica. Por ejemplo, Dai & Shi depositaron recubrimientos TaN por RF magnetron sputtering [69] y observaron una disminución en la adherencia debido al aumento de los esfuerzos residuales en las películas, derivados de la energía cinética que depende directamente del bias, tal como se muestra en la ecuación 3. Es probable que en el recubrimiento R4, estos altos esfuerzos residuales hayan sido los responsables de su desprendimiento total.

Los esfuerzos residuales en los recubrimientos fueron evaluados para comprobar la hipótesis del aumento de estos con el incremento del voltaje bias durante el depósito. Los resultados de los esfuerzos residuales se presentan en la Figura 3. Se observó que todos los recubrimientos presentaron esfuerzos residuales en compresión, indicados por el signo negativo. Como se esperaba, se evidenció una tendencia creciente en la magnitud de los esfuerzos residuales a medida que aumentaba el voltaje bias. Los recubrimientos depositados a -70V exhibieron los menores

valores de esfuerzos residuales, alrededor de -1.9 GPa. Por otro lado, los recubrimientos R2 y R3, depositados a -100V y -130V, respectivamente, mostraron valores similares de esfuerzos residuales, con un promedio de aproximadamente -3.6 GPa. Sin embargo, el recubrimiento R4 presentó valores de esfuerzos residuales significativamente más elevados, superiores a -7.2 GPa. Los resultados de esfuerzos residuales se correlacionan de manera consistente con la disminución de la adherencia de los recubrimientos [70].

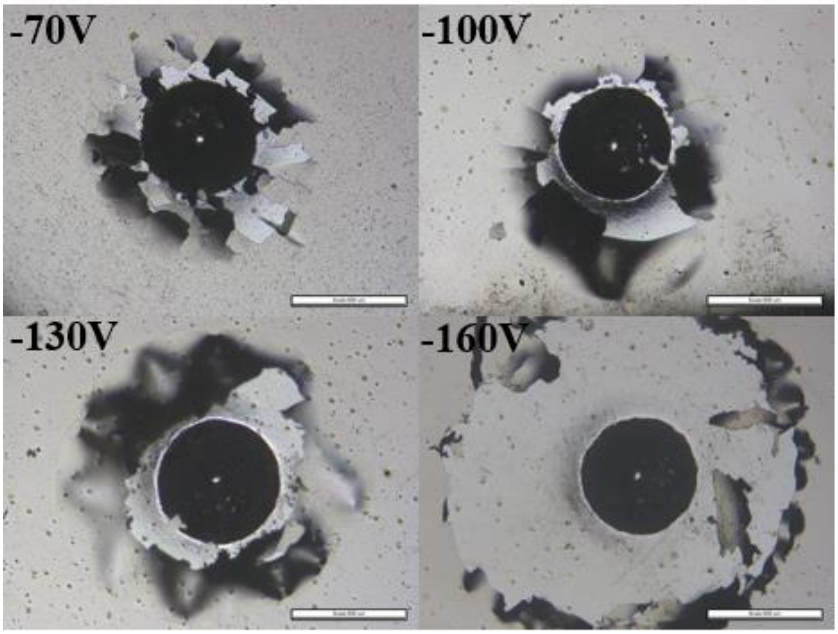


Fig.2. Prueba de indentación Rockwell C para los recubrimientos metálicos de media entropía a distintos voltajes bias.

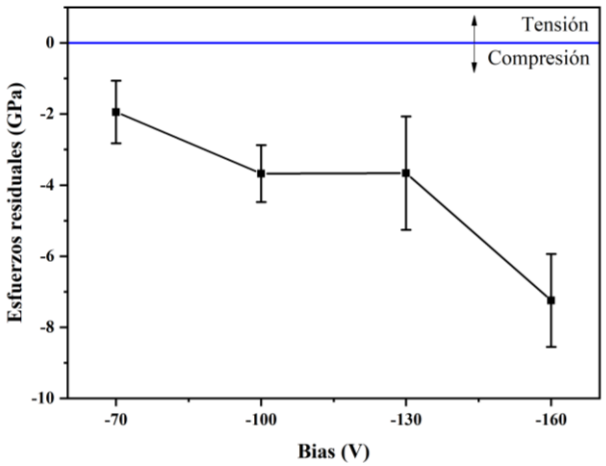


Fig.3. Esfuerzos residuales de los recubrimientos metálicos de media entropía TiTaZrNb.

En la Figura 4 se presentan las imágenes SEM de la morfología transversal y las imágenes AFM de la superficie de los recubrimientos metálicos de media entropía TiTaZrNb en función del bias. Todas las imágenes SEM muestran una morfología de crecimiento de tipo columnar en los recubrimientos.

A medida que se incrementa el bias, se observa una reducción en el ancho de las columnas y un aumento en la densidad de los recubrimientos. Este fenómeno se atribuye al incremento en la energía cinética y la movilidad de los iones que forman el recubrimiento, de acuerdo con la ecuación 3. Siguiendo el modelo de crecimiento por zonas (SZM)[23], [30], se puede identificar un crecimiento característico de la zona T, donde se observan granos densamente empaquetados. Esta transformación es común en otros recubrimientos y se debe al aumento de la movilidad de los adatomos en la superficie del recubrimiento. A menor voltaje bias, el recubrimiento crece con una estructura columnar característica, y la menor energía no permite que los átomos difundan y llenen completamente los espacios [71].

El análisis de la morfología superficial mediante las imágenes AFM respalda esta tendencia. Se puede observar un alisamiento de la superficie en los recubrimientos R3 y R4 en comparación con los recubrimientos R1 y R2. Con el aumento del voltaje bias, los recubrimientos se vuelven más planos y la morfología superficial se suaviza. Este efecto es ocasionado por el bombardeo iónico propiciado por el aumento del bias, lo que genera un redondeo de las partículas en la superficie y da como resultado una morfología más suave. Este comportamiento ha sido previamente reportado por otros investigadores [40], [72], [73].

En la Figura 5 se muestran los resultados de los ensayos de microdureza realizados en los recubrimientos metálicos. Todos los recubrimientos presentaron valores promedio de dureza superiores a 10 GPa. Se observaron valores promedios de microdureza muy similares para R1 y R2 y una leve tendencia creciente en los valores promedio de dureza en función del bias en los recubrimientos R3 y principalmente R4, a pesar de la dispersión de las medidas atribuida a la baja adherencia que afectó el tamaño de las huellas. El recubrimiento R4 mostró una leve disminución en el valor promedio de dureza con respecto a R3, lo cual se puede atribuir a su baja adherencia.

En este caso, los recubrimientos R3 y R4 presentan durezas promedio similares con R4 presentando una menor dispersión.

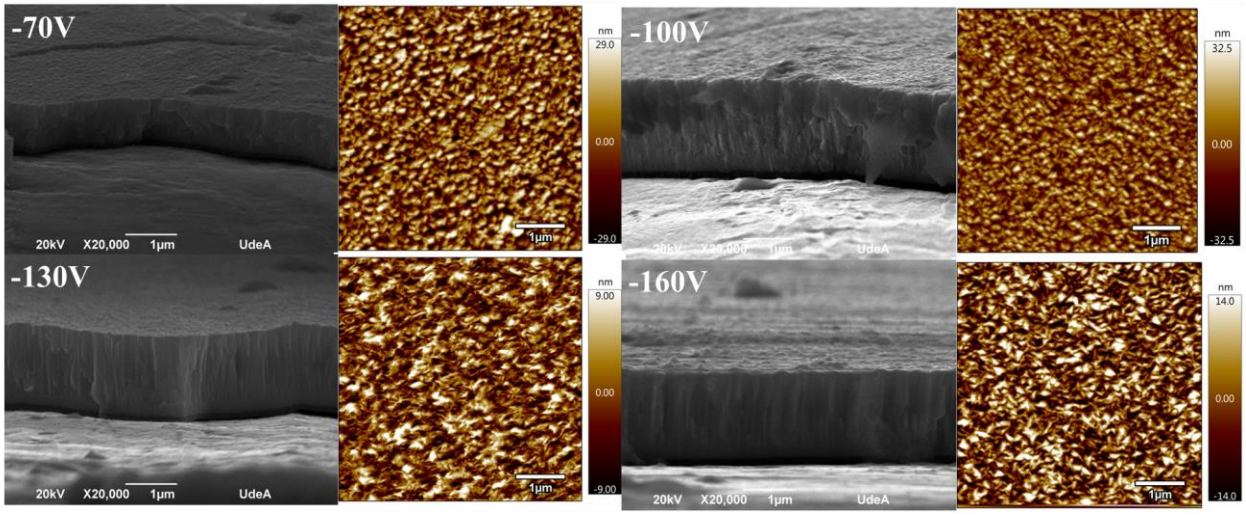


Fig.4. Imágenes SEM de corte transversal e imágenes AFM superficial de los recubrimientos metálicos de media entropía TiTaZrNb.

El comportamiento de la dureza en recubrimientos de esta naturaleza se puede explicar mediante diversos fenómenos, incluyendo la relación de Hall-Petch entre la dureza y el tamaño de grano, así como la densificación de los recubrimientos. Como se observó en la Figura 4, tanto la densidad como el tamaño de grano variaron con el bias. Los recubrimientos depositados con mayor bias mostraron una densidad aparentemente mayor como se observa en las imágenes SEM, lo que implica una menor cantidad de vacíos y, por ende, un aumento en la resistencia a la penetración [74]. Este factor justifica el aumento de la dureza observado principalmente en los recubrimientos R4 en comparación con los demás. Con relación al comportamiento tipo Hall-Petch [75], la Figura 6 presenta los resultados de la medición del tamaño de grano de los recubrimientos en función del bias. Se observa claramente que la tendencia explica el incremento de la dureza; los recubrimientos R3 y R4, que tienen los menores tamaños de grano, son los que presentaron mayor dureza.

Además, los esfuerzos residuales también pueden explicar el aumento de la dureza en los recubrimientos. Esto está relacionado con el efecto de densificación de los recubrimientos. El incremento del bias genera una mayor densificación y minimiza los vacíos entre las columnas de los recubrimientos, lo que impacta directamente en la aparición de esfuerzos residuales de tipo

compresivo, como se ha observado en otros trabajos sobre recubrimientos PVD [76], [77]. Normalmente, una mayor magnitud en los esfuerzos residuales de tipo compresivo se ven reflejados en aumentos de la dureza.

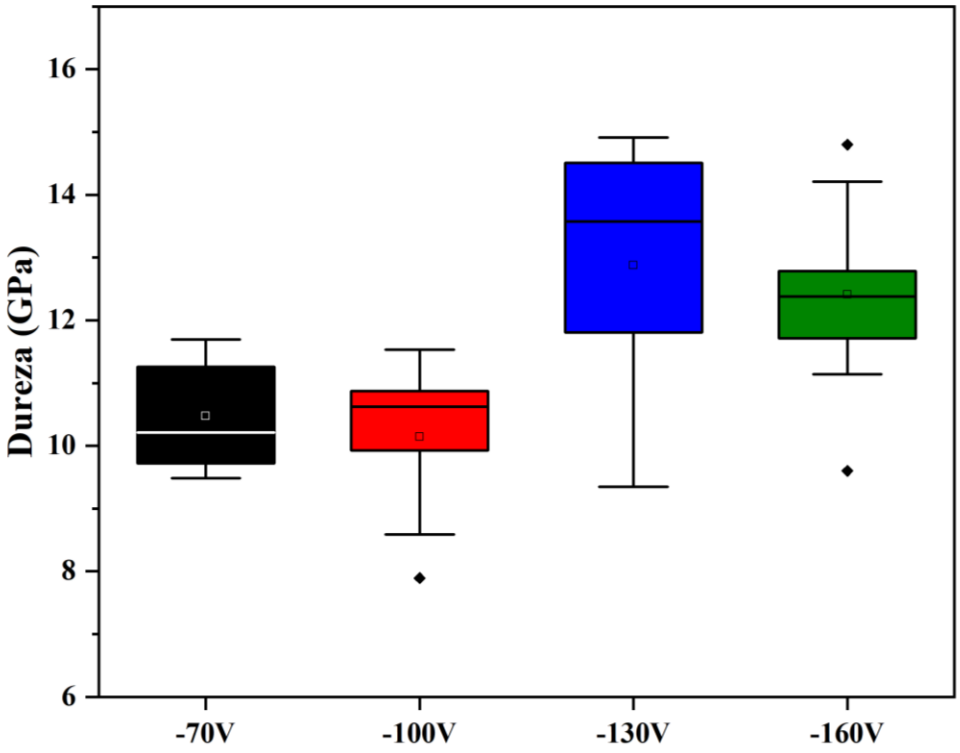


Fig.5. Microdureza de los recubrimientos metálicos de media entropía TiTaZrNb.

Los resultados de la composición elemental, obtenidos mediante EDS, de los recubrimientos metálicos de media entropía TiTaZrNb en función del bias se presentan en la Figura 7. Se observó que todos los elementos formadores de la aleación se mantuvieron dentro de un rango de composición atómica aproximado entre el 21% y el 28%, independientemente del valor de bias utilizado para el depósito de los recubrimientos. Esto cumplió con la primera condición requerida para las HEAs, que exige mantener una composición equiatómica [1].

No obstante, se identificaron variaciones en la composición de los elementos cuando se modificó el bias. Específicamente, la composición atómica porcentual de Zr y Nb aumentó desde aproximadamente 24% y 25% hasta valores cercanos al 27-28% at., respectivamente. Por otro lado, la composición porcentual de Ta y Ti disminuyó con el aumento del bias, pasando de

aproximadamente 26% y 23.5% a 23% y 22% at., respectivamente. Esta variación se explicó mediante los procesos de re-sputtering favorecidos con el aumento del bias.

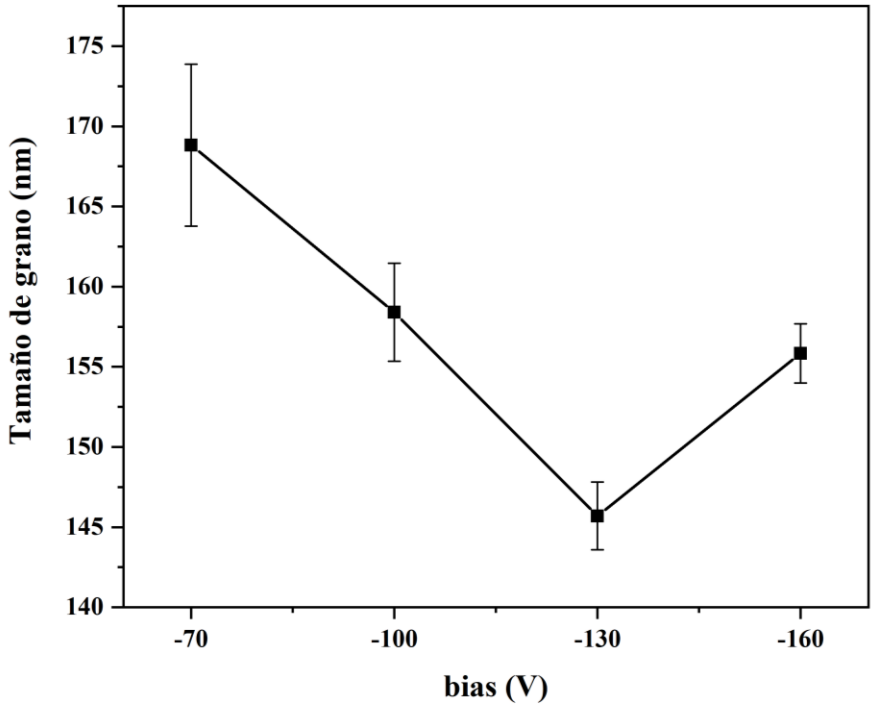


Fig.6. Tamaño de grano de los recubrimientos metálicos de media entropía TiTaZrNb.

El Ti, al tener el menor peso atómico entre los cuatro elementos (47.867), fue más afectado por el fenómeno de re-sputtering generado por la mayor energía cinética de las partículas al aumentar el bias, lo que resultó en una caída en su composición [42], [78]. Además, el Ti también es el elemento entre los 4 de mayor rendimiento de pulverización (0.081) [43]. Por otro lado, la disminución en la composición de Ta se debió a que presenta el peor rendimiento de pulverización en comparación con los otros tres elementos. A medida que aumentó el bias, los elementos con un mejor rendimiento de pulverización se depositaron de manera más efectiva en comparación con el Ta. Es relevante destacar que, aunque el Ti tuvo el mayor rendimiento de pulverización entre los cuatro elementos, su bajo peso atómico lo hizo más susceptible a los fenómenos de re-sputtering, lo que explicó la disminución observada en su composición atómica.

Los resultados de los ensayos de difracción de rayos X de los recubrimientos metálicos de media entropía TiTaZrNb en función del bias se muestran en la Figura 8. Se observó claramente la

aparición de un pico intenso a un valor de 2θ = 37.64° el cual correspondió al plano (110) de una estructura BCC en el recubrimiento TiTaZrNb. Aunque no se detectaron cambios significativos en la intensidad del pico, se pudo observar un leve desplazamiento del valor 2θ hacia ángulos menores, lo cual podría estar relacionado con esfuerzos residuales presentes en la microestructura del recubrimiento [79]. Basándose en el difractograma de la Figura 7, se pudo asumir que el recubrimiento cristalizó y formó una solución sólida de tipo BCC. Para confirmar esta formación, Y. Zhang et al. propusieron los parámetros termodinámicos Ω y la diferencia de tamaño atómico promedio δ para predecir la formación y estabilidad de las fases en una aleación de media y alta entropía [80]. El parámetro termodinámico Ω se define como la relación entre la entropía y la entalpia de mezcla para una aleación multicomponente, como se muestra en la ecuación 10.

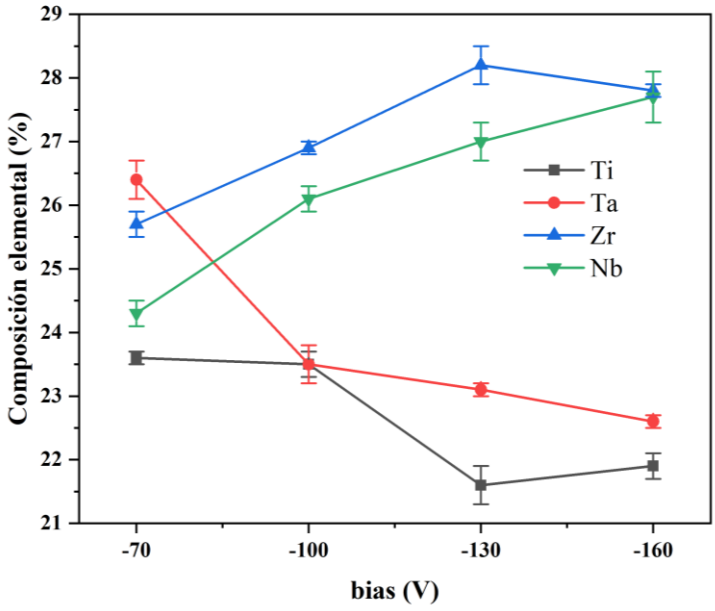


Fig.7. Composición elemental de los recubrimientos metálicos de media entropía TiTaZrNb.

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{\Delta H_{mix}} \quad (10)$$

Este parámetro puede estimarse a partir del cálculo de la entropía, entalpia y temperaturas de fusión para una aleación multicomponente, según las ecuaciones 11 y 12. Los valores c_i y c_j corresponden a las fracciones atómicas de los elementos de la aleación y el parámetro ΔH_{AB}^{mix} es la entalpia de mezcla de cada combinación *ij* de elementos formadores de la aleación [81].

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^{n} (c_i ln\, c_i) \quad (11)$$

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1,\ i \neq j}^{n} (4 \Delta H_{AB}^{mix} c_i c_j) \quad (12)$$

Por su parte, la diferencia de tamaño atómico promedio δ se puede calcular a partir de la ecuación 13. Este parámetro depende del radio atómico promedio de los elementos $\bar{r} = \sum_{i=1}^{n} C_i r_i$ para cada elemento *i*.

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i (1 - {}^{r_i}/_{\bar{r}})^2} \quad (13)$$

Otro parámetro adicional puede ser usado para la predicción del tipo de solución sólida para validar el resultado del DRX, este parámetro se conoce como la concentración de electrones de valencia (VEC), definida en la ecuación 14, donde el valor $(VEC)_i$ corresponde al valor de VEC para cada elemento *i* de la aleación [82].

$$VEC = \sum_{i=1}^{n} c_i (VEC)_i \quad (14)$$

Para la formación de soluciones sólidas, el valor δ debe ser menor o igual al 6% y un parámetro Ω mayor a 1.1 para que el efecto de la entropía de formación sea mayor al efecto de la entalpía, evitando así la formación de intermetálicos o la segregación de fase [83]. Los resultados de la composición elemental obtenidos por EDS y los valores de los parámetros calculados para cada uno de los recubrimientos de media entropía se presentan en la Tabla III. En cuanto al

parámetro Ω, todos los recubrimientos presentan valores superiores a 5.4, con algunas variaciones debido a la variación en la composición de los recubrimientos mencionada anteriormente. Además, el valor δ de 3% obtenido para los recubrimientos de media entropía, independientemente del bias, indica que la distorsión de red generada por las diferencias en los tamaños atómicos y su consecuente energía de deformación es baja en la aleación. La entropía de mezcla es suficiente para permitir la cristalización de una solución sólida. Una HEA cristaliza en el sistema BCC cuando el valor VEC ≤ 6.87. A partir de los cálculos de la tabla 2, todos los recubrimientos tienen un valor de VEC de 4.5, lo que confirma que la solución sólida formada es de tipo BCC y que se sintetizó satisfactoriamente un recubrimiento de media entropía [11], [84].

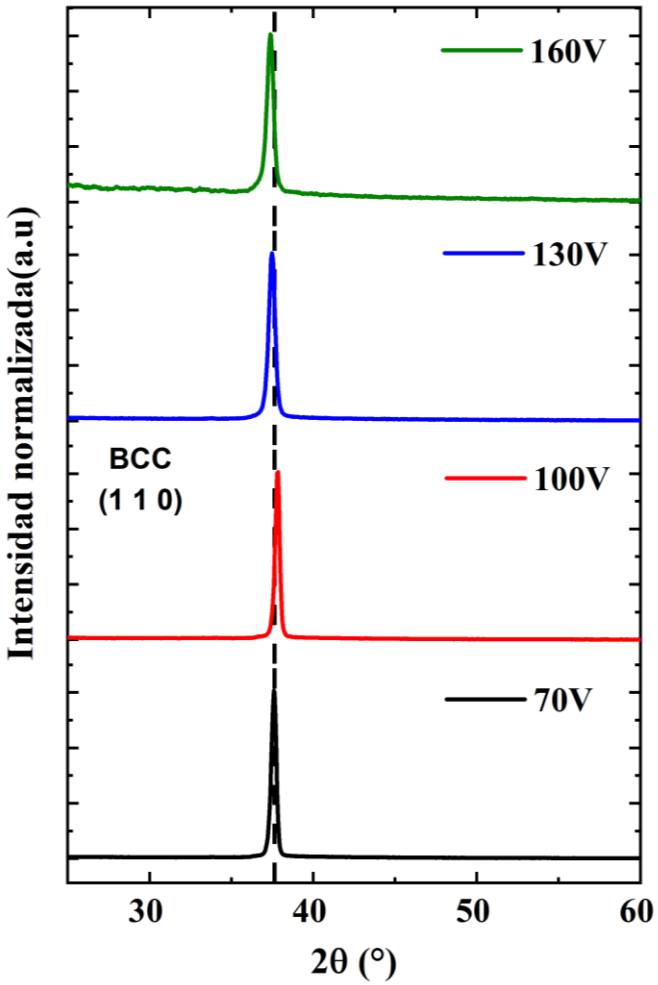


Fig.8. Difractogramas de los recubrimientos metálicos de media entropía TiTaZrNb realizados sobre silicio.

TABLA III
COMPOSICIÓN QUÍMICA Y PARÁMETROS TERMODINÁMICOS PARA LOS RECUBRIMIENTOS METÁLICOS DE MEDIA ENTROPÍA TiTaZrNb

Recubrimiento	Composición				T_m (K)	ΔS_{mix} (kJ/mol.K)	ΔH_{mix} (kJ/mol)	Ω	δ (%)	VEC
	Ti	Ta	Zr	Nb						
R1	23.6	23.5	21.6	21.9	2538	0.0115	5.043	5.8	3.01	4.51
R2	26.4	23.5	23.1	22.6	2516	0.0115	5.187	5.58	3.01	4.50
R3	25.7	26.9	28.2	27.8	2518	0.0115	5.332	5.42	3.03	4.49
R4	24.3	26.1	27.0	27.7	2518	0.0115	5.337	5.41	3.03	4.50

B. Recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N:

1) Propiedades microestructurales

Los recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N fueron fabricados con variación de dos parámetros de depósito que fueron la presión de trabajo en dos niveles (0.2 y 0.4 Pa) y el flujo de N2 en 5 niveles (9, 12, 15, 18 y 21 sccm), manteniendo los demás parámetros fijos. Los espesores y las tasas de depósito de los recubrimientos se detallan en la Tabla IV. Los recubrimientos depositados a 0.2 Pa mostraron un espesor máximo de 1.62 μm en el recubrimiento RN2 depositado a 12 sccm. Este recubrimiento presentó un comportamiento inusual en relación con el flujo de nitrógeno, ya que, aparentemente, depositó más material con mayor flujo de nitrógeno, contrariamente a lo esperado. En el caso de los recubrimientos depositados a 0.4 Pa, los espesores oscilaron entre 1.47 y 1.85 μm. Aquí, se observó una tendencia a la disminución en la tasa de depósito al aumentar el flujo de nitrógeno, posiblemente relacionada con un mayor envenenamiento del blanco debido al aumento del flujo del gas reactivo [85].

TABLA IV
ESPESOR Y TASA DE DEPÓSITO DE LOS RECUBRIMIENTOS METÁLICOS DE MEDIA ENTROPÍA MEDIDOS POR CALOTEST

Recubrimiento	Espesor (μm)	Tasa de depósito (nm/min)
RN1 (9 sccm)	1.4 ± 0.1	4.8
RN2 (12 sccm)	1.6 ± 0.1	5.0
RN3 (15 sccm)	1.4 ± 0.1	4.8
RN4 (12 sccm)	1.8 ± 0.1	6.2
RN5 (15 sccm)	1.7 ± 0.1	5.6
RN6 (18 sccm)	1.7 ± 0.1	5.6
RN7 (21 sccm)	1.5 ± 0.1	4.9

La Figura 9 muestra los resultados de los ensayos de difracción de rayos X realizados sobre los recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N en función de la presión y el flujo de nitrógeno. En todos los recubrimientos, se observa un pico de difracción de alta intensidad a un ángulo 2θ aproximado de 41.1°. Concretamente, para los recubrimientos depositados a 9 sccm y 12 sccm a ambas presiones, no se detectaron picos de difracción adicionales. Sin embargo, al aumentar el flujo a 15 sccm y valores superiores, aparecen picos de difracción en los siguientes valores de 2θ: 35.2°, 32.94° y 36.76° en ambas condiciones de depósito. No se aprecian cambios significativos en la microestructura de los recubrimientos al variar la presión. Al comparar los recubrimientos a ambas presiones depositados con los mismos flujos, se observan difracciones en los mismos ángulos con intensidades similares. Estos picos de alta intensidad corresponden a la difracción del plano 200 de la estructura FCC de la fase (TiTaZrNb)N [86]. La alta intensidad de esta difracción sugiere que, independientemente de la presión y el flujo de nitrógeno utilizados, la dirección de crecimiento preferencial para las condiciones de depósito fue en el plano 200.

Por otro lado, los picos de difracción en 35.2° se corresponden con la fase (TiTaZrNb)N difractando en el plano 111. Es importante destacar que los ángulos de difracción de la fase (TiTaZrNb)N son muy similares a los ángulos de difracción de los planos de la fase FCC del NbN. Esto sugiere que el incremento en el flujo de nitrógeno induce una alteración en la forma en que los recubrimientos crecen, más concretamente promueve la aparición de granos orientados en las direcciones 111 en recubrimientos basados en NbN [87]. El exceso del flujo de nitrógeno, sin embargo, puede debilitar la energía cinética de las partículas que llegan al sustrato, reduciendo su

movilidad. Esto lleva a que los adatomos se dispongan en la dirección del plano (111), que corresponde al plano de menor energía de deformación [87]–[89].

Adicionalmente, la aparición de los picos de difracción correspondientes al TiN y ZrN en valores de 2θ de 36.76° y 32.94°, respectivamente, señala la posible segregación de fases, probablemente inducida por un exceso de nitrógeno en la atmosfera de la cámara. Este tipo de segregación ha sido documentada por Lewin [90] y Hattori et al. [91]. Se atribuye a los efectos de los parámetros de depósito sobre la estabilidad de las soluciones sólidas y sobre la VEC. Se sugiere que el aumento de la inestabilidad se relaciona con el incremento de la VEC derivado del aumento en el contenido de nitrógeno del recubrimiento.

Las imágenes SEM de los cortes transversales de los recubrimientos de nitruros de media entropía se presentan en la Figura 10. En general, los recubrimientos muestran un crecimiento columnar denso, y no se observan diferencias significativas y apreciables en función de la presión o el flujo de nitrógeno. La morfología de crecimiento parece corresponder a la zona T del modelo de Thornton, caracterizada por la falta de granos columnares bien definidos y una alta densificación del recubrimiento. Es importante señalar que es posible que no se aprecien diferencias en la morfología debidas a la presión, ya que otros factores como el bias, la presión total en un rango más amplio, la temperatura e incluso las potencias en los blancos pueden tener un papel más determinante en la modificación de la morfología [92].

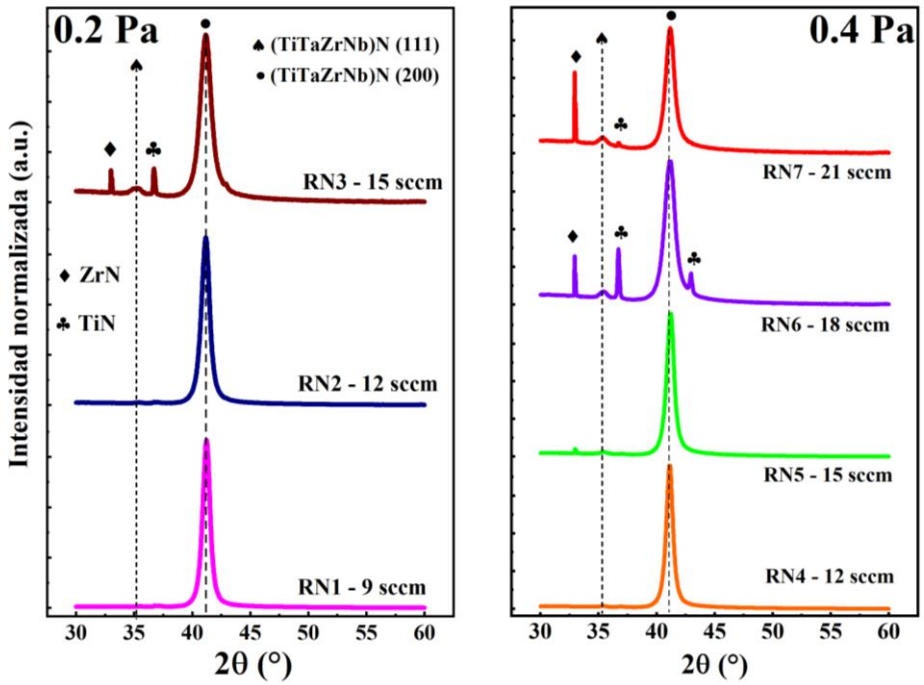


Fig.9. Difractogramas de los recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N depositados a distintas presiones y flujos de trabajo sobre sustratos de silicio.

Las imágenes AFM de la Figura 11 permiten identificar como se relaciona la morfología con los flujos de nitrógeno y la presión. Las diferencias observadas se reflejan principalmente en la rugosidad; los recubrimientos depositados a menor presión tienen una mayor rugosidad aparente comparados con los recubrimientos depositados a mayor presión. Esta disminución aparente en la rugosidad podría estar relacionada con una reducción en los procesos de re-sputtering. Como se mencionó anteriormente, a mayor presión, aumenta el número de colisiones y las partículas pierden energía cinética en comparación con las partículas a menor presión, lo que disminuye la probabilidad de que se produzca una repulverización en el sustrato. Este cambio se refleja en el crecimiento de películas con una menor cantidad de defectos, mayor densidad y menor rugosidad [93], [94].

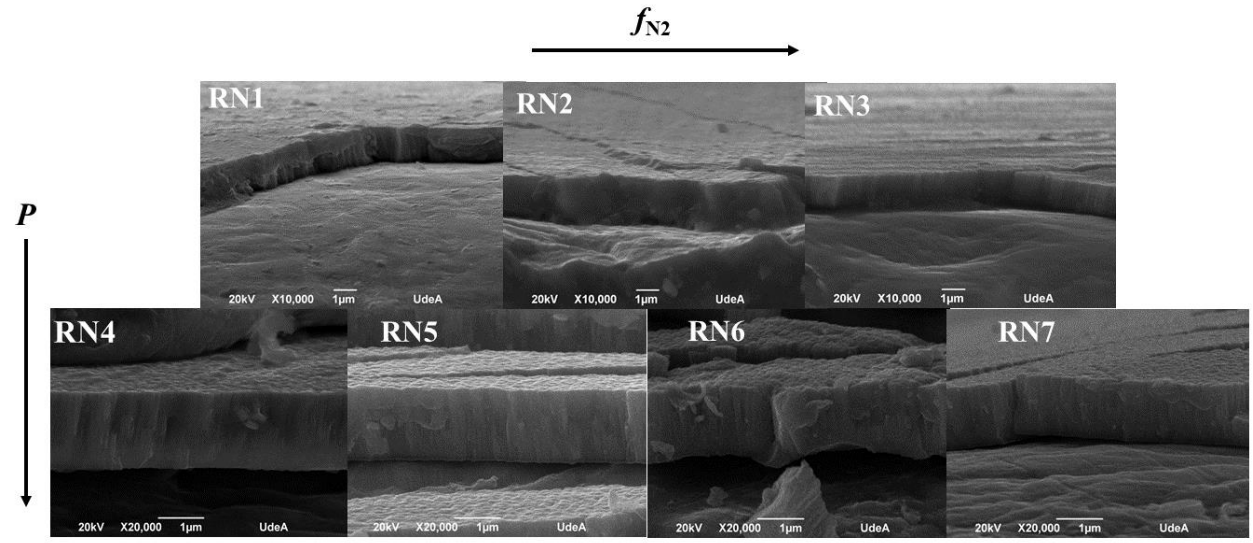


Fig.10. Imágenes SEM de corte transversal de recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N.

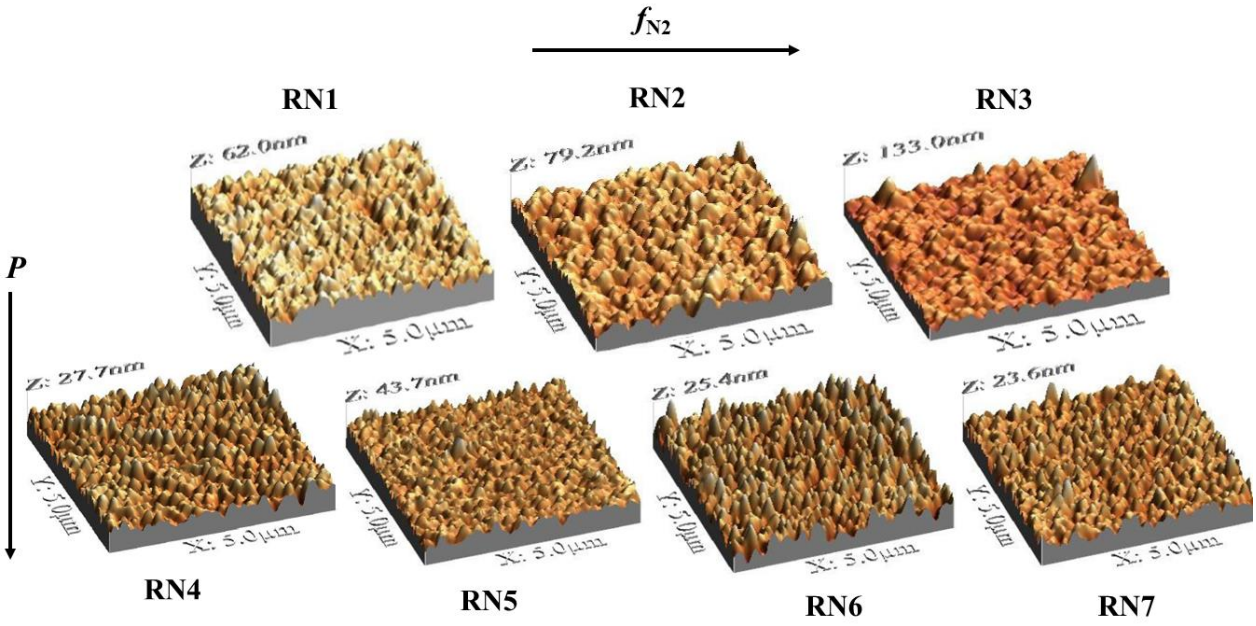


Fig.11. Imágenes AFM superficiales de recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N.

Los resultados de la determinación de la composición elemental de los recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N depositados a 0.4Pa mediante espectroscopia dispersiva de rayos X se muestran en la Figura 12. A diferencia de los recubrimientos metálicos, los elementos principales formadores de la aleación no mostraron comportamientos opuestos de aumento y

disminución en función del flujo de nitrógeno. En cambio, los nitruros exhibieron una tendencia a la disminución en la composición elemental de todos los elementos principales y un aumento en el contenido de nitrógeno a medida que aumentaba el flujo de nitrógeno. En todos los elementos principales, las composiciones elementales se mantuvieron en el rango del 10-15 at.%, lo que cumple con la definición de aleación de media entropía.

El análisis estadístico reveló diferencias significativas en la composición de los recubrimientos, más concretamente entre las composiciones de los recubrimientos RN4 y RN5 en comparación con los recubrimientos RN6 y RN7. Esto sugiere que, los cambios en los flujos de nitrógeno de 12 a 15 sccm no afectaron significativamente la composición elemental de los recubrimientos, lo que respalda los resultados de difracción de rayos X que indican una microestructura similar en los recubrimientos RN4 y RN5, depositados con estos flujos de nitrógeno.

Sin embargo, cuando el flujo de nitrógeno aumentó de 15 sccm a 18 sccm y 21 sccm, se observaron cambios significativos en la composición de todos los elementos considerados. Esto sugiere que los cambios microestructurales observados en la Figura 9 probablemente se originaron debido el aumento en el contenido de nitrógeno. Algunos autores han reportado la aparición de fases distintas cuando el contenido de nitrógeno supera cierto valor dentro del recubrimiento [95]. Este fenómeno ocurre cuando el nitrógeno disponible excede la cantidad máxima solubilizable en los puntos de red no metálicos de las redes cubicas de los elementos principales, lo que genera la formación de segundas fases [96]. En este caso particular, la formación de TiN (-90 kJ/mol) y ZrN (-103 kJ/mol) es más favorable desde el punto de vista energético y termodinámico que el NbN (-81 kJ/mol) y TaN (-78 kJ/mol) [97] debido a que sus entalpias de formación son más negativas en contraste.

Además, se calcularon varios parámetros termodinámicos a partir de los valores de composición elemental, incluyendo la entropía de mezcla de los recubrimientos, la diferencia de tamaño atómico promedio (δ) y la concentración de electrones de valencia (VEC). Estos resultados se resumen en la Tabla V. Como se mencionó previamente, una aleación cumple con el criterio de alta entropía si el valor de δ es inferior al 6% y el valor de la entropía es superior a 1.5R [98]. En

este caso, el valor de la entropía es inferior a 1.5R, lo cual es esperado ya que la aleación corresponde a un sistema de media entropía. Otro indicador importante de las características de la aleación es el valor VEC, que indicaría que la solución sólida debería cristalizar en el sistema BCC [82]. Los valores de VEC inferiores a 6.87 favorecen esa cristalización en sistemas de alta entropía. Al analizar el valor δ, se puede concluir que se cumple con esta relación, ya que todos los recubrimientos tienen valores inferiores a 6%, lo que indica la formación de una solución sólida. Con base en estas consideraciones, se puede afirmar que los recubrimientos fabricados cumplen con los criterios para ser clasificados como recubrimientos de media entropía.

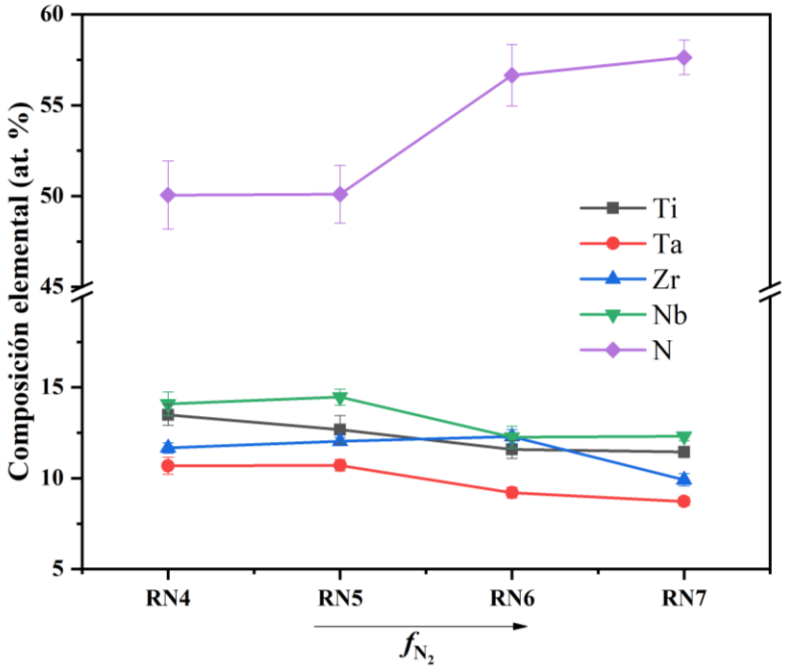


Fig.12. Composición elemental de los recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N.

TABLA V
COMPOSICIÓN QUÍMICA Y PARÁMETROS TERMODINÁMICOS PARA LOS RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE MEDIA ENTROPÍA (TiTaZrNb)N

Recubrimiento	Composición					ΔS_{mix}	δ (%)	VEC
	Ti	Ta	Zr	Nb	N			
RN4	10,7	11,7	14,1	10,7	50,1	1.38R	5.04	4.74
RN5	10,7	12,0	14,5	10,7	50,1	1.38R	5.04	4.75
RN6	9,2	10,3	12,3	9,2	56,7	1.28R	5.49	4.78
RN7	8,7	9,9	12,1	8,7	57,6	1.26R	5.59	4.78

Para confirmar la formación de las fases y la composición química de los recubrimientos de nitruro de media entropía, se llevó a cabo un ensayo de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en la muestra RN5, que fue depositada con un flujo de 15 sccm de N_2 y una presión de 0.4 Pa. Los resultados se presentan en la Figura 13, y los valores de energía de enlace para la deconvolución de los picos se detallan en la Tabla VI. En todos los espectros de alta resolución, se observa claramente la presencia de los dobletes característicos de los metales en sus respectivos niveles de enlace. No se detecta la presencia de las energías de enlace de los elementos en su estado metálico, como se puede confirmar al examinar las deconvoluciones de todos los metales que constituyen la aleación. La deconvolución se realizó utilizando el software casaXPS, ajustando las posiciones de las energías de enlace de los compuestos y su separación en el doblete.

El espectro de alta resolución del Nb 3d muestra la presencia de las energías de enlace asociadas al NbN, así como señales satélites generadas por fenómenos de scattering durante la medición. [99]. El compuesto adicional que aparece en la deconvolución se relaciona con óxidos de niobio, los cuales podrían haberse formado durante el proceso de deposición del recubrimiento o debido a contaminación y oxidación posterior. De manera similar, el espectro del Zr 4f exhibe las energías de enlace características del TaN y sus picos satélite, [100], junto con la presencia de óxido de zirconio. El doblete del Ta 4f no muestra señales de óxidos de tantalio, solo las correspondientes al TaN y un pico que corresponde al Zr 4p y que se superpone con la energía de enlace del doblete Ta 4f. [101].

El doblete del Ti 2p representa un desafío mayor en su división debido a la superposición de señales de múltiples elementos. Entre estas señales se encuentran las provenientes de los electrones de la capa 3s del niobio y la capa 4p del tantalio, como se puede apreciar en la Figura 13 [11], [73]. Además, se detecta la presencia de picos característicos del TiN y de TiO2 y TiON, fases comunes en recubrimientos depositados por técnicas de plasma debido a la oxidación, tanto in situ como ex situ. Este tipo de comportamiento en los ensayos XPS ha sido reportado previamente por otros investigadores. Por ejemplo, Braic et al. [102] depositaron recubrimientos de (TiZrNbHfTa)N y observaron la presencia de las fases metálicas y las señales de cada uno de los nitruros que conforman el recubrimiento. Un comportamiento similar fue reportado por Feng et al. [103], con la presencia de óxidos de los metales formadores y las señales de los nitruros

primarios. Estos resultados indican que se logró depositar un recubrimiento de media entropía con la presencia de algunos óxidos, pero sin señales de los elementos metálicos, lo que sugiere que la mayoría de los metales presentes están involucrados en la formación de nitruros u óxidos, según sea el caso.

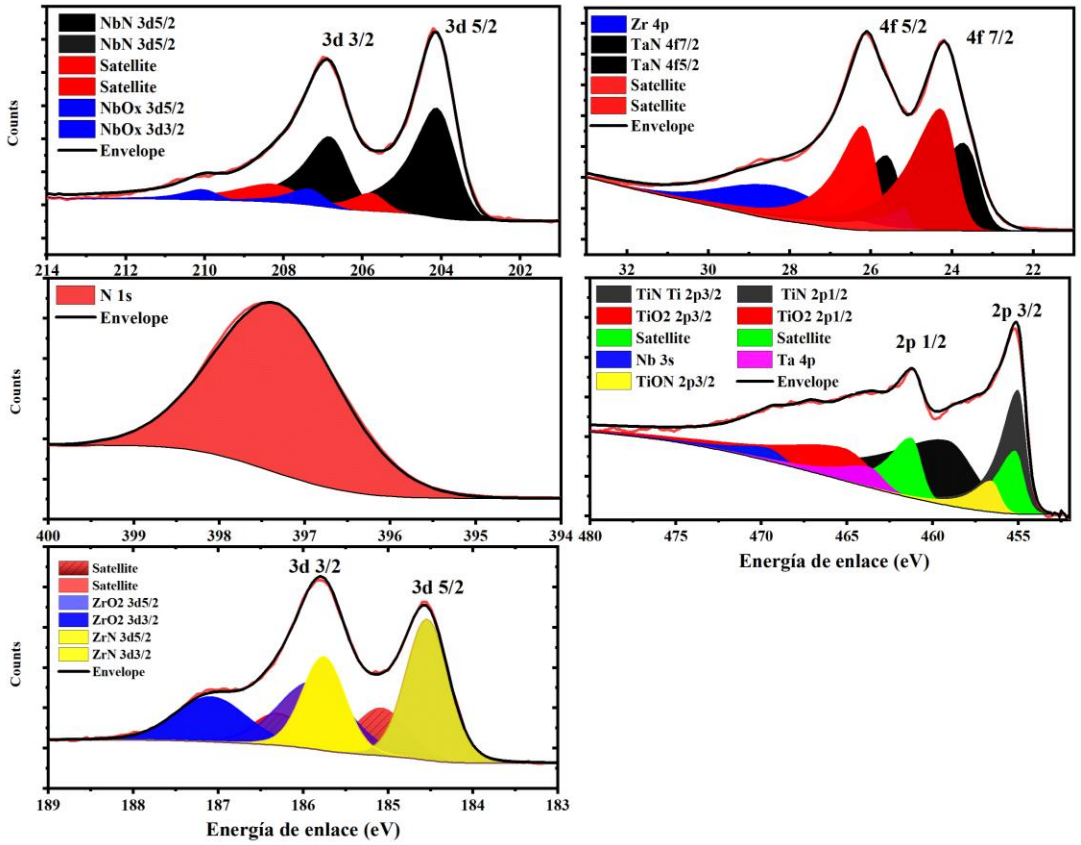


Fig.13. Deconvolución de los picos de los ensayos XPS realizados en los recubrimientos RN5 depositados a 15 sccm de N_2 a 0.4 Pa.

2) Determinación de las propiedades mecánicas y tribológicas

La Figura 14 muestra las huellas de adherencia Rockwell C para los recubrimientos depositados a distintas presiones y flujos de nitrógeno. La fila superior corresponde a los recubrimientos depositados a 9, 12 y 15 sccm de nitrógeno a una presión de 0.2 Pa mientras que la fila inferior a los recubrimientos fabricados con 0.4 Pa de presión y flujos de 12, 15, 18 y 21 sccm. Una inspección visual de los resultados de adherencia arroja una clasificación según la norma, la cual se resume en la Tabla V. Los recubrimientos RN1 hasta el RN3 presentaron adherencias

inaceptables al igual que el recubrimiento RN7. En cambio, los recubrimientos RN4 al RN6 mostraron adherencias aceptables. Es importante recordar que las parejas de recubrimientos RN2-RN4 y RN3-RN5 se depositaron con los mismos flujos de nitrógeno. Esto implica que la modificación de la presión significó una mejora visualmente significativa en la adherencia del recubrimiento.

TABLA VI
ENERGÍAS DE ENLACE PARA LOS COMPUESTOS USADOS EN LA DECONVOLUCIÓN DE LOS ESPECTROS XPS

	Energía de enlace (eV)						
Compuesto (*MX*)	***MN***		***MO***		**Metal**		
	3/2	**1/2**	**3/2**	**1/2**	**3/2**		**1/2**
Ti	455	461.1	458.1	464.1	454		460
Ta	**7/2**	**5/2**	**-**	**-**	**7/2**	**5/2**	**4p**
	23.7	25.6	-	-	21.8	23.7	463
	5/2	**3/2**	**5/2**	**3/2**	**5/2**	**3/2**	**4p**
Zr	180.5	182.9	182.1	184.5	178.4	180.8	28.5
	5/2	**3/2**	**5/2**	**3/2**	**5/2**	**3/2**	**3s**
Nb	203.7	207	207.4	210.1	202.2	205	467
				1s			
N				468			

Este comportamiento puede estar relacionado con la disminución del camino medio libre de las partículas y su efecto sobre las propiedades del recubrimiento. A mayor presión, se produce un menor camino medio libre debido al aumento de las colisiones entre las partículas formadoras del recubrimiento. Este efecto disminuye la energía con la que estas partículas impactan la superficie del sustrato y disminuye la cantidad de defectos y la magnitud de los esfuerzos residuales, impactando positivamente en la adherencia del recubrimiento [104], [105].

TABLA VII
CLASIFICACIÓN DE ADHERENCIA SEGÚN LA NORMA DAIMLER BENZ

	Recubrimiento						
	RN1	RN2	RN3	RN4	RN5	RN6	RN7
Clasificación de adherencia	HF6	HF6	HF6	HF3/HF4	HF3/HF4	HF3/HF4	HF6

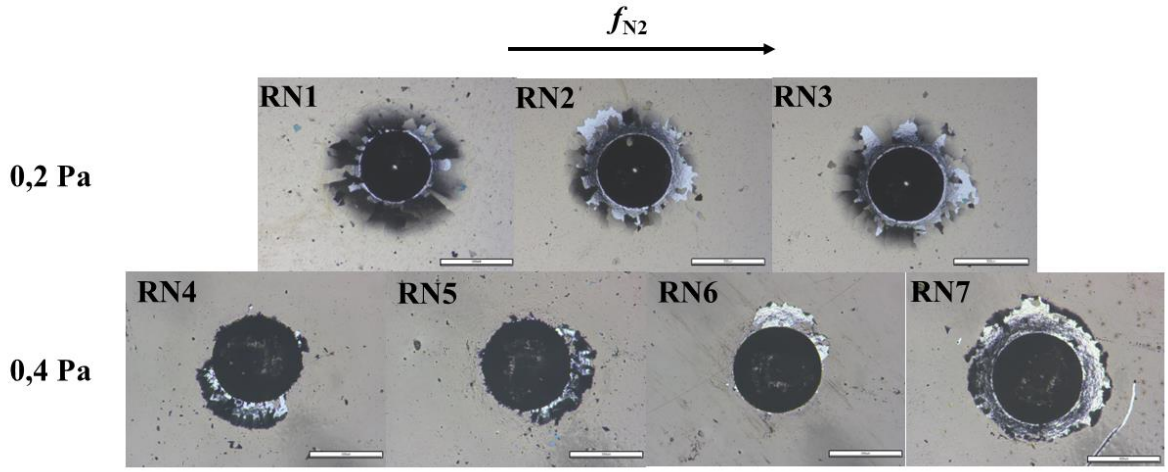


Fig.14. Prueba de indentación Rockwell C para los recubrimientos de nitruro de media entropía a distintos flujos de nitrógeno y presiones.

Para realizar una evaluación cuantitativa de la adherencia en los recubrimientos en función del flujo de nitrógeno, se seleccionaron las muestras de los recubrimientos RN4 al RN7 para pruebas de rayado. En estas pruebas, se utilizaron las cargas críticas Lc, que se dividen en tres categorías. La primera carga crítica Lc_1, corresponde a la carga a partir de la cual el recubrimiento experimenta falla cohesiva y comienzan a aparecer agrietamientos en el recubrimiento. La segunda, Lc_2, representa al valor de fuerza en el cual inicia el desprendimiento del recubrimiento del sustrato. Finalmente, la carga Lc_3 indica la fuera en la que se produce el desprendimiento total del recubrimiento.

En la Figura 15 se presentan los resultados de las mediciones de las cargas críticas para los recubrimientos. La carga Lc_1 muestra una leve tendencia creciente en el promedio con el aumento del flujo de nitrógeno hasta RN6 (18 sccm), con valores entre 15 y 20N. No obstante, cuando el flujo se incrementa a 21 sccm, Lc_1 disminuye considerablemente, cayendo por debajo de 10N, lo que confirma la deficiente adhesión del recubrimiento RN7 vista previamente en las pruebas de adherencia por indentación. Respecto a Lc_2, los recubrimientos RN4 al RN6 exhiben valores estadísticamente similares, con promedios que oscilan entre 33N y 34N, como lo indican las barras de error. Por último, Lc_3 presenta una tendencia a la disminución a medida que aumenta el flujo de nitrógeno. El recubrimiento RN4 muestra la mayor Lc_3, con un valor promedio de

aproximadamente 46N, seguido por RN5 con alrededor de 45N y luego disminuye a 40N y 39N para los recubrimientos RN6 y RN7, respectivamente.

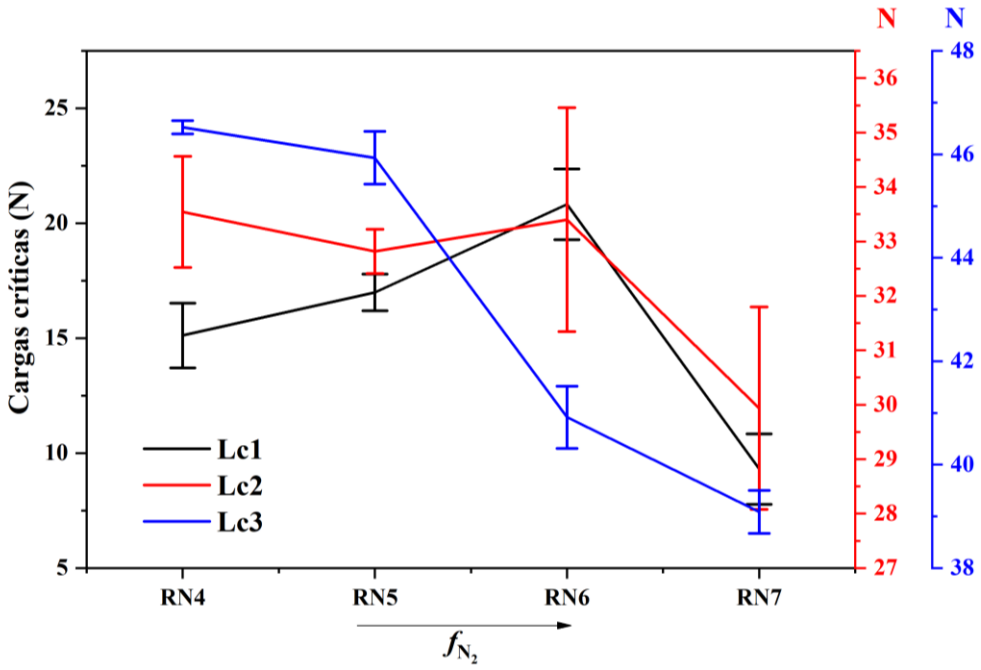


Fig.15. Cargas criticas extraídas del ensayo de rayado para los recubrimientos de nitruro de media entropía a diferentes flujos de nitrógeno.

La presión desempeña un papel fundamental en la determinación de la energía de las partículas que alcanzan la superficie del sustrato. Como se mostró en la ecuación 3, donde la presión de trabajo es inversamente proporcional a la energía cinética de las partículas que alcanzan la superficie del sustrato. Leyland [106] y Poláková [107] desarrollaron modelos matemáticos que describen como la energía total de los iones y su número máximo que alcanzan el sustrato varían función de la presión. Los autores mostraron que el aumento de la presión conduce a una disminución en el camino medio libre de las partículas, lo que, a su vez, reduce la energía con la que las partículas impactan la superficie del sustrato y la cantidad de partículas que llegan. En general, las películas depositadas a mayor energía tienden a exhibir propiedades mecánicas superiores debido a la formación de recubrimientos más densos y con mayores esfuerzos residuales de tipo compresivo [105]. En consecuencia, el aumento de la presión puede contribuir al incremento en la adherencia, como se pudo observar en las figuras 14 y 15.

Los modos de depósito se ven afectados cuando se modifica el flujo de gas reactivo. En el caso de la pulverización reactiva en atmosfera de nitrógeno, el modo de pulverización y las fases depositadas dependerán de la variación del flujo de nitrógeno alimentado dentro de la cámara de depósito. Bajos flujos de nitrógeno generan depósitos de películas de nitruros sub estequiométricos, mientras que altos flujos permiten formar fases más cercanas a la estequiometria. En ese sentido, aumentar el flujo de nitrógeno hasta valores óptimos permite depositar películas con composición química adecuada, lo cual incide positivamente en la adherencia [108]. Como se vio en la Figura 9, los recubrimientos a flujos superiores a 15 sccm presentaron segregación de fase, lo que implica que la adherencia posiblemente fue afectada por este factor [109].

A continuación, se presentará la determinación de las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos de nitruro de media entropía depositados a 0.4 Pa. Esta elección se basa en la falta de adherencia mostrada por los recubrimientos depositados a 0.2 Pa, lo que los descarta para aplicaciones anti-desgaste debido a sus problemas de adherencia. Por tanto, tiene más sentido llevar a cabo una caracterización exhaustiva de los recubrimientos que sí poseen las características necesarias para la aplicación prevista. La Figura 16 corresponde a los resultados de dureza, modulo elástico y relación H^3/E^2. Los recubrimientos presentaron valores de dureza superiores a 15 GPa, superando la dureza de los recubrimientos metálicos, los cuales son comparables con otros recubrimientos de las mismas características [110], [111]. La mayor dureza fue mostrada por el recubrimiento RN5 depositado a 15 sccm con un valor promedio de 18.5 GPa. La menor dureza correspondió al recubrimiento RN6 con 15.2 GPa mientras que los recubrimientos RN4 y RN7 tuvieron una dureza promedio similar estadísticamente hablando de alrededor de 17 GPa cada uno. La relación H^3/E^2 permite estimar el comportamiento del material, frente a, la disipación de energía durante la deformación plástica que ocurre cuando el material soporta determinada carga. Se puede observar que la relación H^3/E^2 es mayor para el recubrimiento RN5, mientras que el valor para RN4 y RN7 es aproximadamente el mismo. El menor valor de H^3/E^2 se presenta en el recubrimiento RN6.

La resistencia al desgaste abrasivo fue determinada mediante calotest. Se realizaron huellas a 5 tiempos distintos de desgaste (45, 60, 75, 90 y 105 segundos), cada uno por cuadruplicado, y se calculó el volumen de desgaste tanto del sustrato como del recubrimiento siguiendo el

procedimiento desarrollado por Rutherford para desgaste abrasivo en películas duras depositadas por técnicas de plasma en modo penetrante [65], [66]. Las ecuaciones utilizadas para calcular estos volúmenes son las ecuaciones 6 y 7 siguiendo las recomendaciones realizadas por Kusano et al. [112] para la obtención de los coeficientes de desgaste específicos para el sustrato y el recubrimiento de acuerdo con la ecuación de Archard (ecuación 8). Los resultados de los coeficientes de desgaste específicos se muestran en la Tabla VI.

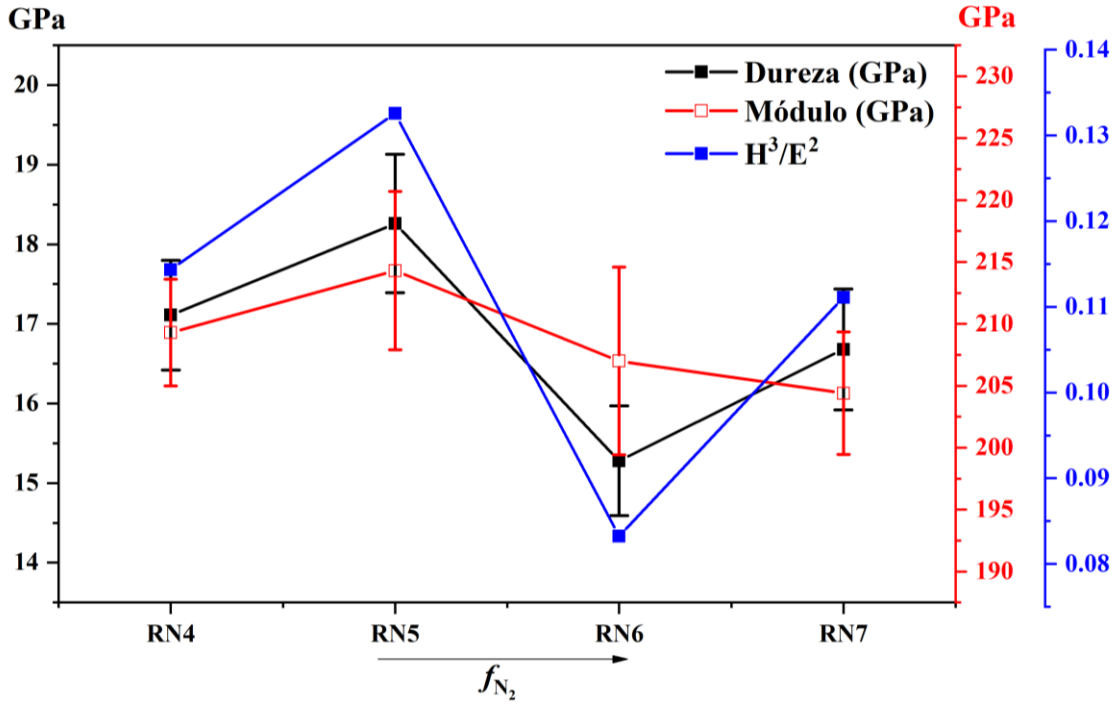


Fig.16. Dureza de los recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N

Para validar el método, siguiendo el procedimiento recomendado por Kusano et al., es necesario verificar si la relación entre el volumen de desgaste del recubrimiento y del sustrato es proporcional a la relación SN/V_C. Esto se logra graficando para cada relación V_S/V_C en cada tiempo de desgaste y evaluando su ajuste a una línea recta. Valores elevados de R^2, superiores a 0.96, indican un buen ajuste a una línea recta, validando así el método. Estos valores se muestran en la Tabla VIII, respaldando la validez del método de determinación del desgaste.

Otra validación importante se relaciona con el valor de k_s, que se calcula para cada recubrimiento como el reciproco de la pendiente de la curva SN/V_C vs V_S/V_C y se compara entre ellos. Dado que el sustrato bajo cada recubrimiento es el mismo, el valor de k_s calculado para cada

uno debería mantenerse relativamente constante. En efecto, estos valores se mantienen en un rango entre 12 y 20 N/m^2x10^{-13}, con variaciones mínimas.

Basado en lo anterior, podemos comparar los valores de la tasa de desgaste específico obtenidos para cada recubrimiento como el recíproco del intercepto de la curva SN/V_C vs V_S/V_C. El acero muestra el valor más alto de coeficiente de desgaste especifico de 210.3 N/m^2x10^{-13}. Al aplicar el recubrimiento se logran reducciones significativas en el coeficiente de desgaste abrasivo, siendo 7 veces menor para el recubrimiento RN4 y hasta 370 veces menor en el recubrimiento RN6. considerable mejora en la resistencia al desgaste con el recubrimiento de media entropía. Este resultado era esperado, ya que los recubrimientos PVD suelen aplicarse para aumentar la resistencia al desgaste en piezas de acero sometidas a altas cargas mecánicas y abrasión. Por lo general, este aumento en la dureza de los recubrimientos explica la mejora en la resistencia al desgaste abrasivo [113], así como un aumento en la relación H^3/E^2, que se correlaciona con el buen comportamiento del recubrimiento en el ensayo de desgaste abrasivo.

TABLA VIII
RESULTADOS DE LA TASA DE DESGASTE ESPECIFICA PARA LOS RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE MEDIA ENTROPIA (TiTaZrNb)N

Recubrimiento	Tasa de desgaste específica del recubrimiento k_c (N/m^2x10^{-13})	Tasa de desgaste específica del sustrato k_s (N/m^2x10^{-13})	R^2
Acero	-	210.3	0.8533
RN4 (12 sccm)	28.4	17	0.9924
RN5 (15 sccm)	0.64	18	0.9606
RN6 (18 sccm)	0.55	12	0.9633
RN7 (21 sccm)	0.62	20	0.9135

Por otro lado, se llevaron a cabo pruebas de resistencia al desgaste por deslizamiento utilizando el ensayo de ball on disc, y los resultados se presentan en la Figura 17. Las curvas muestran un comportamiento típico de un estado estable de desgaste y fricción desde el inicio del ensayo hasta aproximadamente 10 metros de distancia de deslizamiento para el recubrimiento RN4 (550 ciclos). En contraste, la finalización del estado estable de desgaste en los recubrimientos RN5 al RN7 se produce aproximadamente a los 13 metros de distancia de deslizamiento (730 ciclos de desgaste). A partir de esa distancia de deslizamiento, el coeficiente de fricción aumenta

progresivamente hasta alcanzar un valor promedio de 0.8, atribuido a la llegada del contra cuerpo al sustrato de acero. Es importante destacar que el coeficiente de fricción de los recubrimientos es de alrededor de 0.17, independientemente del flujo de nitrógeno utilizado en su fabricación.

Ren et al. depositaron recubrimientos de alta entropía (AlCrMnMoNiZr)Nx a diferentes flujos de nitrógeno utilizando la técnica de DC magnetron sputtering [114]. En las medidas tribológicas reportadas por los autores, se pueden encontrar coeficientes de fricción similares a los mostrados en la Figura 17, en el rango entre 0.14-0.16. Estos bajos coeficientes de fricción podrían estar relacionados con la rugosidad de los recubrimientos y sus propiedades mecánicas.

La rugosidad de los recubrimientos se muestra en la Figura 18. Los recubrimientos presentan rugosidades promedio inferiores a 5 nm. Los recubrimientos RN4 muestran rugosidades promedio de 3.8 nm, mientras que los recubrimientos restantes arrojan rugosidades promedio de 2.5 nm. Estadísticamente hablando, los recubrimientos RN5 al RN7 no muestran diferencias significativas en los promedios de rugosidad, la única diferencia estadísticamente significativa se presenta en el recubrimiento RN4. Sin embargo, las rugosidades siguen siendo bajas. De acuerdo con la hipótesis de Ren et al., la baja rugosidad tiene la capacidad de disminuir la resistencia friccional debido a la menor cantidad de irregularidades superficiales que suavizan el par tribológico entre el contra cuerpo y la superficie [115]. Además, es posible que la oxidación ocurrida durante el deslizamiento de las superficies genere óxidos que contribuyan a reducir aún más el coeficiente de fricción. Estos óxidos, como los óxidos de titanio [116] o los óxidos de niobio, tienen la capacidad de lubricar la superficie y disipar la energía friccional debido a su alta conductividad a altas temperaturas, lo que ayuda a disminuir el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste de los recubrimientos [117].

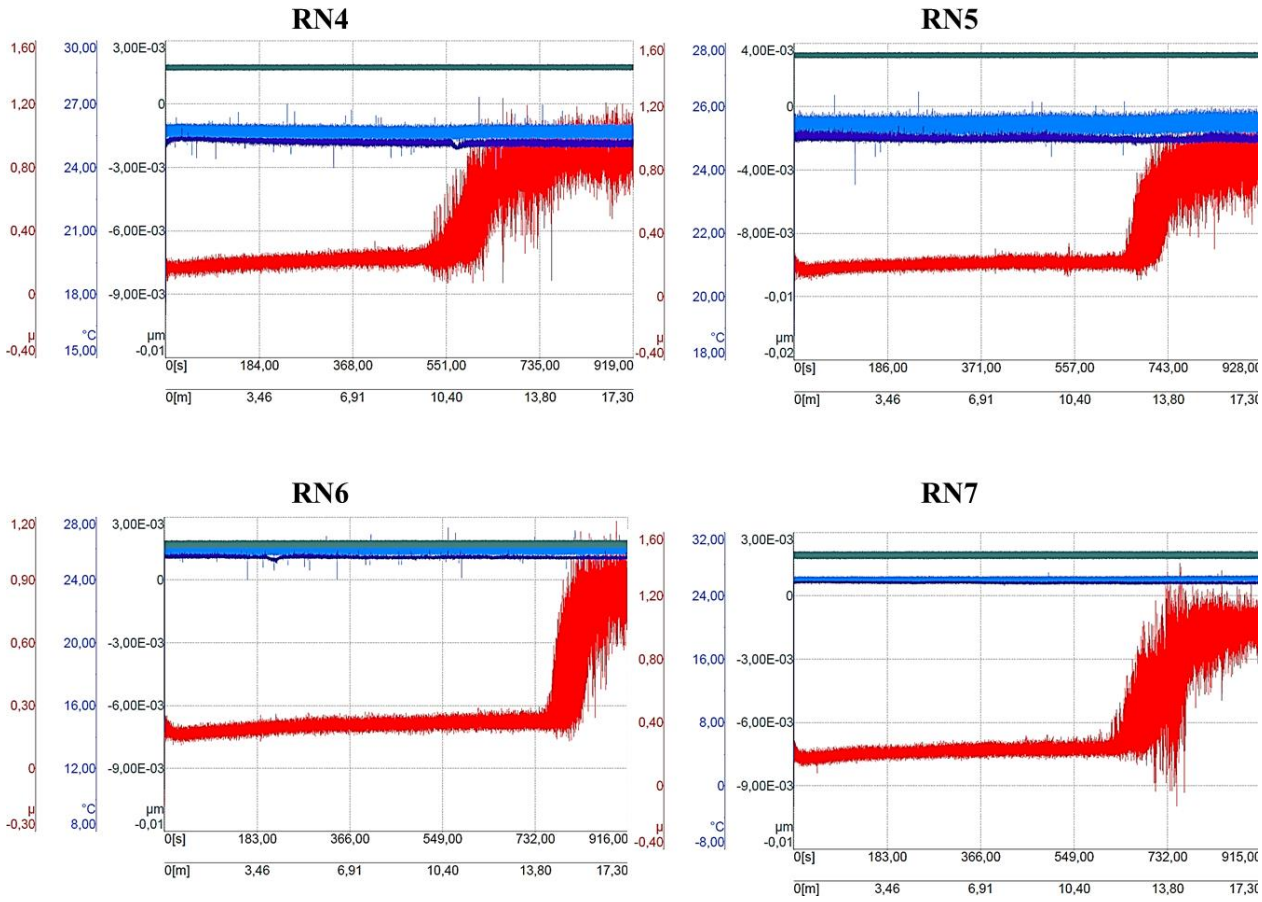


Fig.17. Seguimiento del coeficiente de fricción para los recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N.

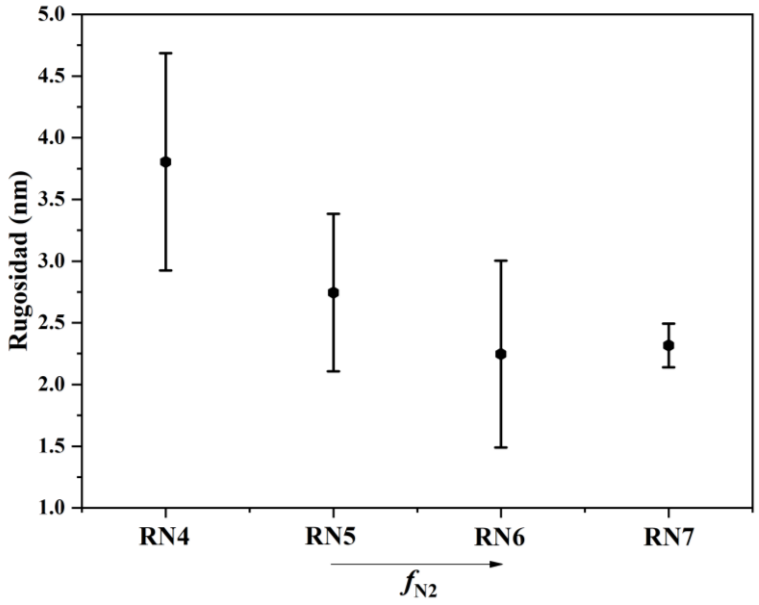


Fig.18. Rugosidad de los recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N.

Los resultados de la tasa de desgaste para los recubrimientos de media entropía se muestran en la Figura 19. Los recubrimientos exhibieron pocas variaciones en las tasas de desgaste en relación con el contenido de nitrógeno. Los recubrimientos RN4 mostraron una tasa de desgaste de $3.3x10^{-13}$ m^3/N.m. Al aumentar el flujo a 15 sccm la tasa de desgaste disminuyó a $1.9x10^{-13}$ m^3/N.m, luego aumentó a $2.2x10^{-10}$ m^3/N.m con el recubrimiento RN6 y alcanzó $4.45x10^{-13}$ m^3/N.m en el recubrimiento depositado con el flujo más alto. Vale la pena mencionar que el recubrimiento RN7 presentó una tasa de desgaste promedio estadísticamente diferente con un 95% de intervalo de confianza. Por lo tanto, los recubrimientos depositados con flujos de 12 a 18 sccm mostraron tasas de desgaste estadísticamente similares.

Lu et al. [118] desarrollaron recubrimientos de alta entropía (CrAlTiNbV)N en función del voltaje bias. Los autores identificaron un aumento en la resistencia al desgaste de los recubrimientos a casi todos los voltajes utilizados para el depósito, sin encontrar diferencias significativas entre las tasas de desgaste de los recubrimientos. Esto podría estar relacionado con las mínimas variaciones en la dureza y el módulo de elasticidad de los recubrimientos.

Para respaldar este punto, la Figura 19 presenta la relación entre la dureza y el módulo de elasticidad (H/E), que se correlaciona con la resistencia al desgaste de los recubrimientos [119]. Los valores de la relación H/E muestran la misma tendencia que los resultados de la tasa de desgaste, y también se observa que las variaciones en los valores de H/E y de la tasa de desgaste son mínimas. En consecuencia, según los resultados obtenidos, el cambio en el flujo de nitrógeno de ± 3 sccm no tuvo un impacto significativo en la dureza ni en la resistencia al desgaste de los recubrimientos. Esta es la razón por la cual el recubrimiento RN7, depositado con un flujo de 21 sccm, presentó las peores propiedades entre todos los recubrimientos con variación en el flujo de nitrógeno. Es posible que la segregación de fase, que comienza a acentuarse a este nivel de flujo de nitrógeno, haya contribuido a la disminución de las propiedades mecánicas, tribológicas y la adherencia del recubrimiento.

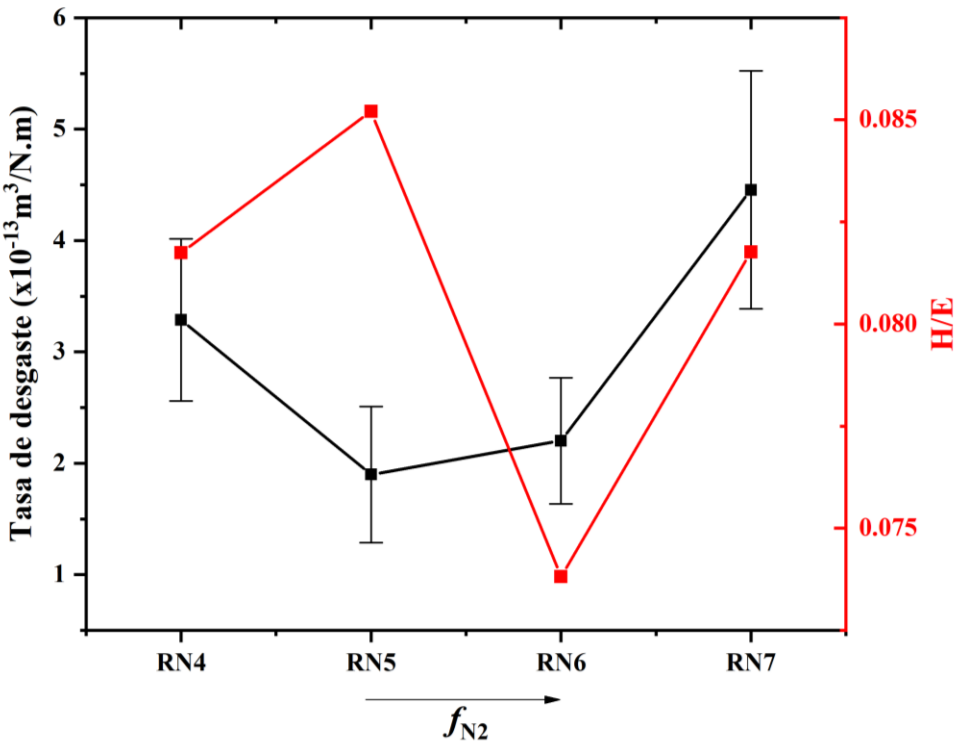


Fig.19. Tasas de desgaste de los recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N.

Las pistas de desgaste de los recubrimientos de nitruro de media entropía se presentan en la Figura 20. Todas las pistas muestran características irregulares y diámetros similares con acumulación de debris en los extremos de las pistas de desgaste. Las principales diferencias se observan en los tipos de daños generados en la pista de desgaste debido al contacto friccional.

Los recubrimientos RN4 y RN5 muestran puntos donde el desgaste es notablemente más profundo, llegando incluso a penetrar hasta el sustrato. Además, las pistas de desgaste de estos dos recubrimientos exhiben desprendimientos en los bordes, lo que sugiere problemas de adhesión del recubrimiento al sustrato. Las pistas de los recubrimientos RN6 muestran una mayor profundidad promedio en comparación con las mencionadas anteriormente, junto con una mayor cantidad de desprendimientos y algunas áreas de delaminación localizadas.

Por último, el recubrimiento RN7 muestra una pista de desgaste mucho más profunda, con arranques del recubrimiento, delaminaciones en ambos lados de la pista y una mayor extensión de desprendimientos. Estas pistas de desgaste están en línea con las tasas de desgaste calculadas,

mostrando similitudes entre los recubrimientos RN4 al RN6, que exhiben mecanismos de desgaste similares. El recubrimiento RN7, que mostró la mayor tasa de desgaste, presenta la huella de desgaste más profunda y con más desprendimientos.

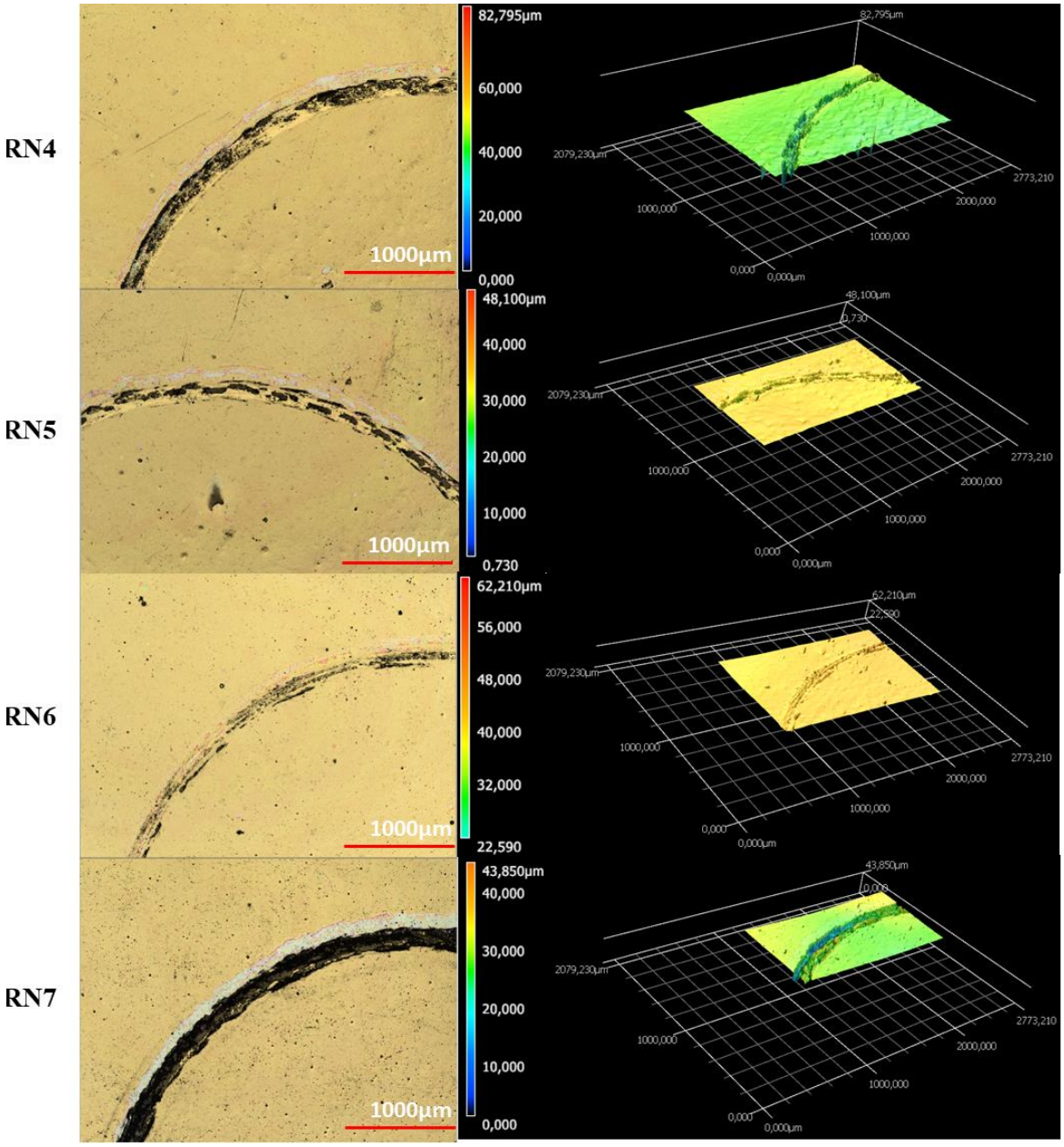


Fig.20. Pistas de desgaste realizadas sobre los recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N.

Para determinar los mecanismos y modos de desgaste se tomaron medidas de microscopía SEM y análisis EDS que se muestran en la Figura 21. Las pistas de desgaste muestran señales de un mecanismo de desgaste de tipo abrasivo. Se pueden identificar las marcas de desgaste características de un modo de desgaste de dos cuerpos debido a la formación de líneas en toda la superficie de la pista de desgaste a lo largo de su perímetro para todos los recubrimientos. Sin embargo, mediante las imágenes SEM también se pudieron identificar pequeñas fracturas en todos los recubrimientos. Particularmente en los recubrimientos RN5 al RN7 se observan fracturas y deformación plástica, mecanismos de desgaste que caracterizan el tipo de desgaste abrasivo [120]. El análisis EDS de línea realizado a cada una de las huellas muestra presencia de todos los elementos principales del recubrimiento manteniéndose mas o menos constantes a lo largo de la extensión de la línea de análisis. No se observan aumentos significativos en el contenido de Fe lo cual indica que la huella de desgaste no penetró completamente hasta el sustrato a lo largo de toda la extensión de la pista si no que se dieron los desprendimientos por zonas, posiblemente debido a un mecanismo de desgaste por fractura debido a la poca tenacidad de los recubrimientos de carácter cerámico [121]. En ese sentido, el único recubrimiento que muestra un aumento apreciable de Fe en el análisis lineal es el recubrimiento RN7 que es el recubrimiento que presenta una mayor cantidad de delaminaciones y desprendimientos, posiblemente por baja adherencia.

C. Recubrimientos de nitruro de media entropía dopados con plata (TiTaZrNbN)Ag:

1) Propiedades microestructurales y adherencia

Los recubrimientos de nitruro de media entropía dopados con plata se fabricaron con base en los resultados obtenidos anteriormente sobre sustratos de acero 420. Se identificó que el recubrimiento con mejor equilibrio entre dureza, adherencia y resistencia al desgaste fue el recubrimiento RN5 depositado con 0.4 Pa de presión y a un flujo de nitrógeno de 15 sccm. Por este motivo, se seleccionaron estos parámetros para el dopaje de los recubrimientos con 4 diferentes contenidos de plata ajustados mediante la potenciasuministrada al blanco de plata, como se detalló en la Tabla I (50, 70, 90 y 110W).

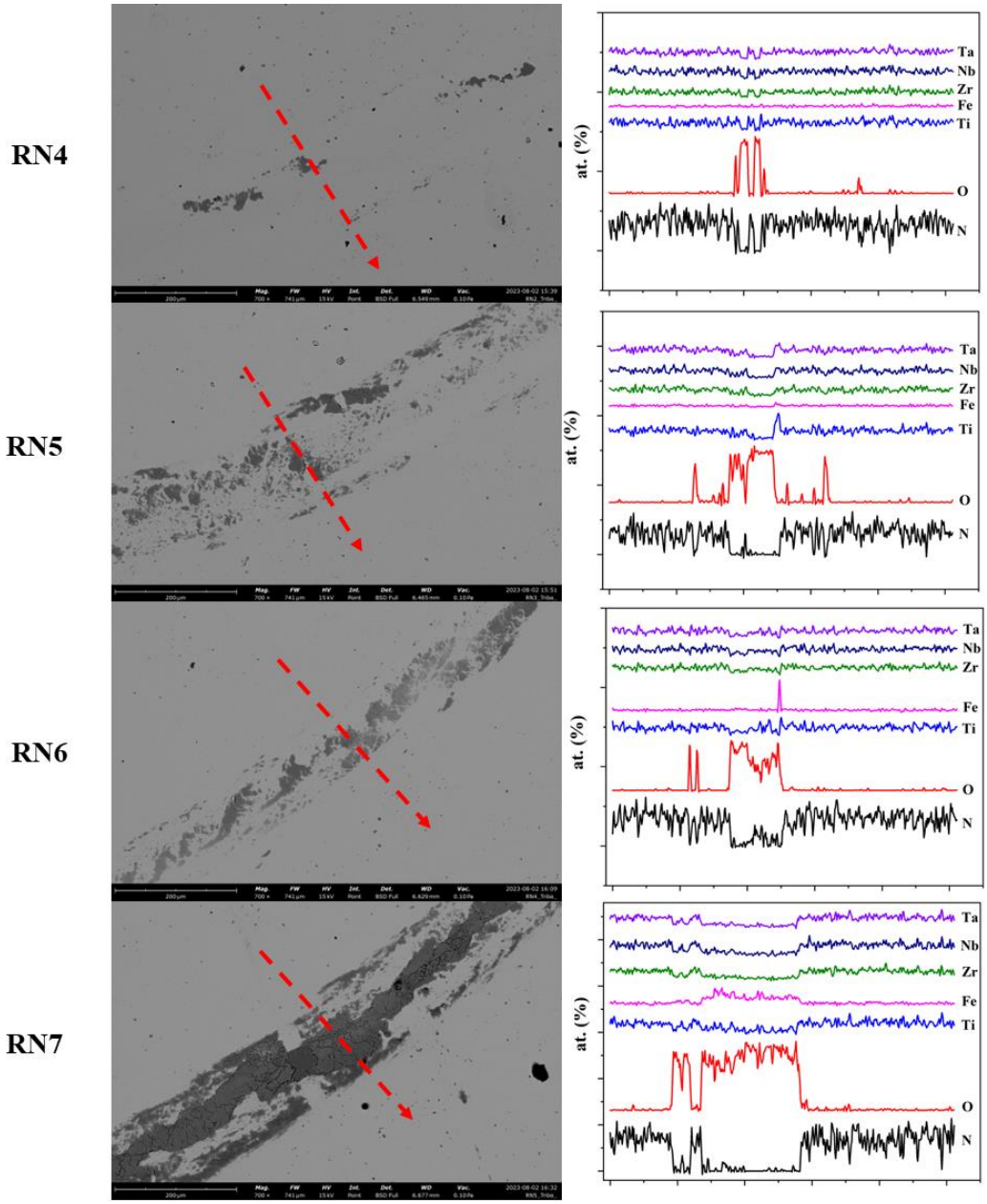


Fig.21. Imágenes SEM y análisis EDS de línea sobre las pistas de desgaste en los recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N.

La Tabla IX muestra los resultados del espesor medido de los recubrimientos nitruro de media entropía dopados con plata medidos por calotest. Cabe destacar que inicialmente se diseñaron los recubrimientos de manera que el tiempo de depósito permitiera obtener espesores similares mediante la medición de la tasa de depósito, también mostrada en la Tabla IX. Es evidente que co-depositar plata generó un aumento en la tasa de depósito en comparación con los

recubrimientos depositados únicamente con el target de TiTaZrNb. Además, el aumento de la potencia del blanco de plata conllevó a un incremento en la tasa de depósito de los recubrimientos.

TABLA IX
ESPESOR Y TASA DE DEPÓSITO DE LOS RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE MEDIA ENTROPÍA DOPADOS CON PLATA (TiTaZrNbN)Ag MEDIDOS POR CALOTEST

Recubrimiento	Espesor (μm)	Tasa de depósito (nm/min)
RN-50W	1.99 ± 0.02	7.91
RN-70W	2.00 ± 0.12	9.14
RN-90W	1.99 ± 0.26	9.43
RN-110W	2.01 ± 0.2	9.85

La Figura 22 muestra los difractogramas obtenidos de los recubrimientos de nitruro de media entropía dopados con plata y del sustrato de acero 420 como referencia. Los recubrimientos depositados a 50W mostraron picos en los ángulos 35.63° y 41.39° correspondientes a la difracción en los planos (111) y (200) de la fase FCC del (TiTaZrNb)N, respectivamente, como pudo observarse en la Figura 9. Sin embargo, con el aumento de la potencia del blanco de plata, estas señales de difracción del nitruro prácticamente desaparecieron en los difractogramas, ya que fueron suprimidas por las señales de la plata

En contraste, en todos los recubrimientos se detectaron picos correspondientes a las difracciones en los planos (111) y (200) de la estructura FCC de la plata. Este resultado confirma la inmiscibilidad de la plata en la estructura del nitruro de metal de transición [122]. Además, se observaron las difracciones de los planos (220) y (311) de la plata FCC en todos los recubrimientos. Las difracciones en los planos (111) y (200) de la plata fueron más intensas en comparación con las difracciones en los demás planos, lo que sugiere un crecimiento preferencial de la plata en estos planos. Esto podría estar relacionado con la menor energía superficial y mayor factor de empaquetamiento del plano (111) en la plata. El plano (200) posee una mayor energía superficial [$\boldsymbol{E}_{s(200)} = 0.810\ \text{J m}^{-2}$ y $\boldsymbol{E}_{s(111)} = 0.773\ \text{J m}^{-2}$] [123], lo que podría explicar el crecimiento preferencial de la plata en este plano si existiera una situación energéticamente favorable debido a una inyección de energía. En este caso, la potencia de pulverización del target pudo haber influido en el cambio del crecimiento preferencial. Sin embargo, las bajas potencias de plata podrían generar fluctuaciones e inestabilidad del plasma, por lo que no se cumpliría la relación directa entre la

energía entregada a los adatomos y el aumento de la potencia y que no se observe la tendencia esperada en el crecimiento preferencial de la plata en los recubrimientos en función de la potencia.

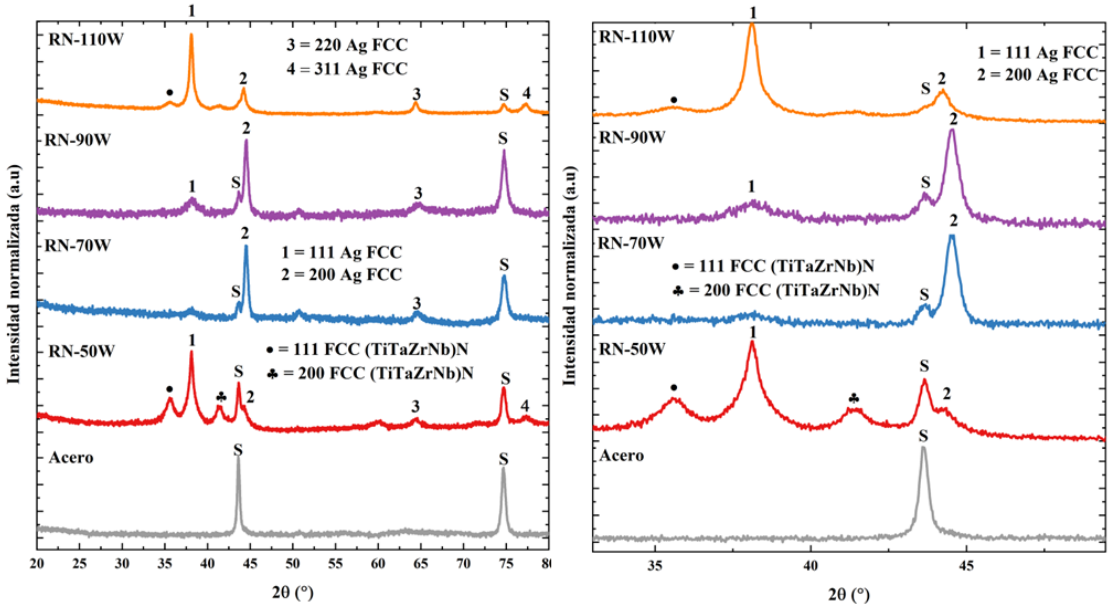


Fig.22. Difractograma de los recubrimientos de nitruro de media entropía dopados con plata (TiTaZrNbN)Ag y zoom en la región 2θ 33-50° realizados sobre sustratos de acero 304.

La morfología superficial y transversal de los recubrimientos se evaluó por toma de imágenes SEM, que se presentan en la Figura 23. Los recubrimientos RN-50W con menor potencia de plata, exhibieron una morfología muy similar a los recubrimientos sin plata. Algunos autores han reportado el desarrollo de estructuras de tipo columnar denso similares a las obtenidas en este recubrimiento cuando se co-deposita a menores potencias y contenidos de plata. Este fenómeno se debe a que la presencia de partículas de plata restringe el crecimiento lateral de los granos columnares al alojarse entre ellos [124].

A medida que se aumenta la potencia de plata, se vuelven evidentes los crecimientos de partículas de plata de mayor tamaño, lo que conduce al colapso de la estructura columnar del recubrimiento. Al aumentar la potencia de plata hasta 90W ya no es posible distinguir entre la fase del recubrimiento y la plata depositada en la superficie, como resultado de la formación de clústeres de plata con geometría esferica. Este comportamiento ha sido reportado por otros investigadores como I. Braceras et al. [125] que depositaron recubrimientos de TiN-Ag por magnetron sputtering

a diferentes contenidos de plata mediante la variación de la potencia del target de plata. Los investigadores identificaron un cambio morfológico en los recubrimientos ocasionado por el crecimiento de las partículas de plata al aumentar su cantidad. F.L.G Marin et al. [61] también reportó un comportamiento similar al depositar recubrimientos TiAlVN dopados con plata por magnetron sputtering. Sin embargo, los autores realizaron un tratamiento térmico para mejorar la distribución superficial de la plata en los recubrimientos y en este estudio no fue necesario, la plata se distribuyó uniformemente por toda la superficie de las muestras sin importar la potencia usada para su fabricación.

La composición elemental de los recubrimientos de nitruro de media entropía dopados con plata determinada por EDS se despliega en la Figura 24. Las composiciones atómicas de los elementos metálicos muestran una tendencia a disminuir a medida que aumenta la potencia del blanco de plata, manteniéndose en un rango entre el 4.5 y el 8.0 at.%. Se observan diferencias significativas entre las medias de cada elemento analizados para cada par de recubrimientos. Esto indica que el aumento en el contenido de plata desencadena una disminución en las cantidades medidas de los elementos metálicos como podía esperarse según los resultados de los ensayos DRX y de las imágenes SEM de las Figuras 22 y 23, respectivamente. En cuanto al nitrógeno, también muestra una tendencia a disminuir a medida que aumenta el contenido de plata. Sin embargo, en términos estadísticos, solo se observa una diferencia significativa en la composición de nitrógeno de todos los recubrimientos en comparación con el recubrimiento RN-50W. Los recubrimientos RN-70W, RN-90W y RN-110W presentan variaciones mínimas y no estadísticamente significativas en la composición de nitrógeno, lo que sugiere que pueden agruparse en función de esta característica.

Las disminuciones en las composiciones de los elementos formadores del recubrimiento se equilibran con el aumento del contenido de plata con la potencia del target. Este resultado era esperado, ya que el aumento de la potencia resulta en un aumento en el contenido de plata del recubrimiento. Es importante señalar que la plata no forma nitruros ni es afectada por el fenómeno de envenenamiento del blanco, su tasa de depósito es alta y superior a la tasa de depósito de los nitruros de media entropía [43]. Así que, cantidades superiores al 20.0 at.% de plata generan el colapso de la microestructura por exceso en el recubrimiento [61] como se mostró en la Figura 23.

En este caso, las composiciones atómicas en plata superan el 20.0 at.% para los recubrimientos RN-70W y superiores. Aunque es posible que estas cantidades de plata puedan conferir propiedades bactericidas mejoradas [126], es fundamental analizar también las propiedades mecánicas y tribológicas del recubrimiento para encontrar el equilibrio óptimo en aplicaciones como biomateriales.

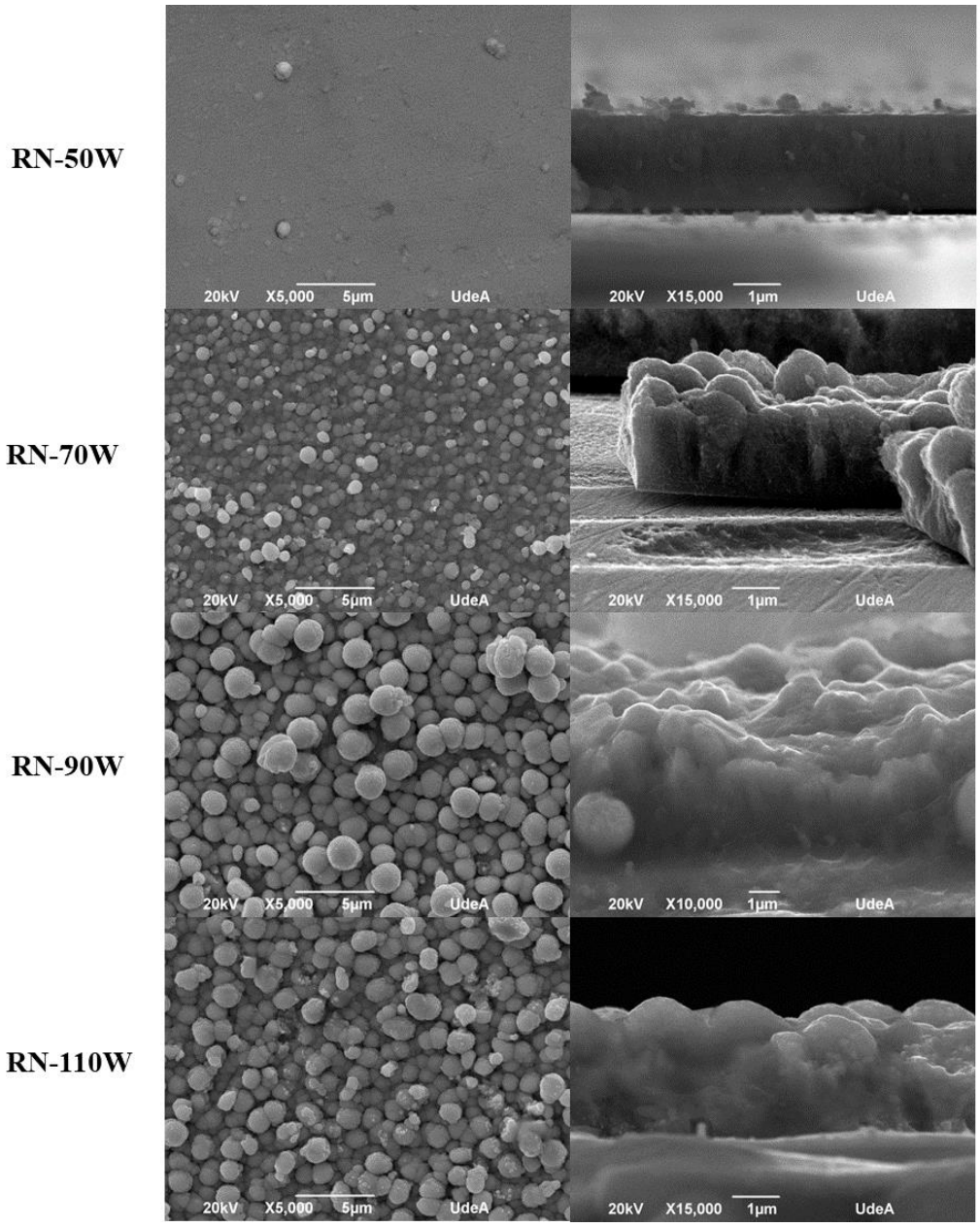


Fig.23. Imágenes SEM de corte transversal y superficial de recubrimientos de nitruro de media entropía dopados con plata (TiTaZrNbN)Ag.

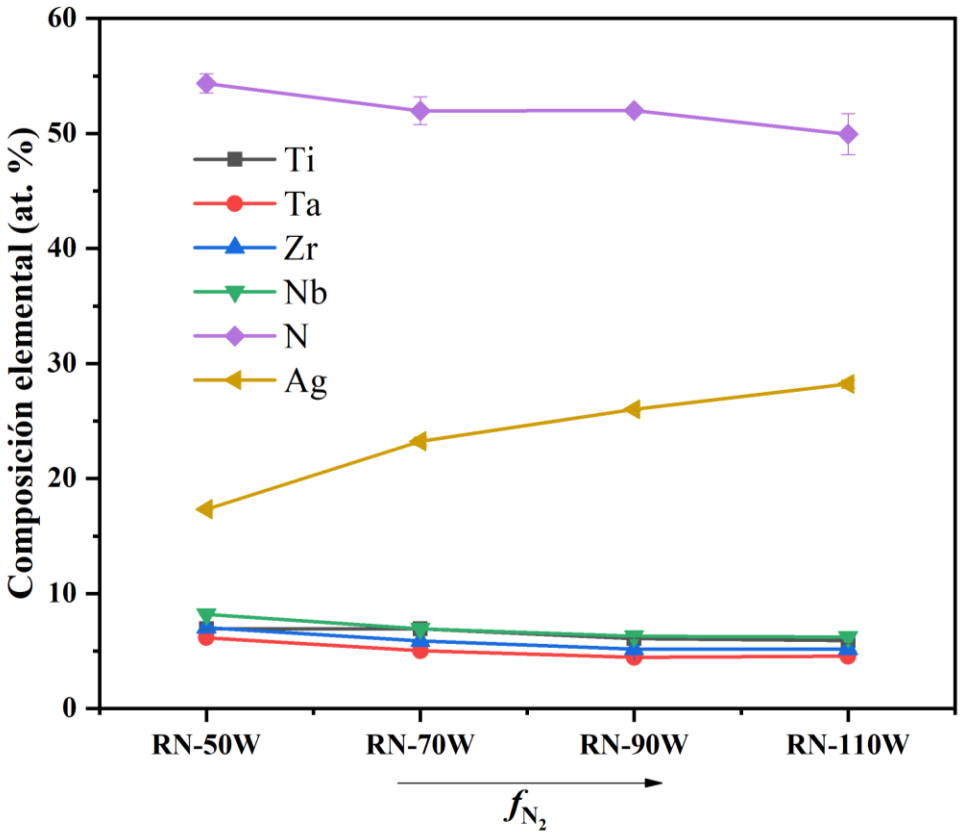


Fig.24. Composición elemental de los recubrimientos metálicos de media entropía dopados con plata (TiTaZrNb)Ag.

Los resultados de los ensayos de rayado de los recubrimientos de nitruro de media entropía dopados con plata se muestran en la Figura 25. La carga crítica L_{c1} mostró una tendencia decreciente con el aumento del contenido de plata. Los recubrimientos RN-50W exhibieron una carga crítica promedio de 11.3 N, la cual disminuyó hasta un valor promedio de 3.3N, 5N y 4.4N para los recubrimientos RN-70W, RN-90W y RN-110W, respectivamente. Desde el punto de vista estadístico, los promedios de la carga L_{c1} de las muestras depositadas con 70W hasta 110W de plata son similares, indicando que aumentos en estas potencias no resultaron en cambios significativos. En contraste, respecto a L_{c2} el comportamiento es diferente. RN-50W mostró valores promedio de 13.4 N, aumentando hasta 22,8 N y 21.1 N para los recubrimientos RN-70W y RN-110W, respectivamente. El mayor valor de L_{c2} se registró para los recubrimientos depositados a 90W de plata con 42N. Por último, en el caso de $L_{c3,}$ se evidenció un comportamiento similar a L_{c2}, donde el recubrimiento de mayor carga crítica L_{c3} nuevamente fue RN-90W con un valor de 85N, mientras que los demás recubrimientos mantuvieron valores estadísticamente similares de 52.1 N promedio.

Los recubrimientos dopados con plata mostraron valores de carga crítica L_{c1} considerablemente inferiores en comparación con los recubrimientos de media entropía sin la adición de plata. Este comportamiento puede estar influenciado por la morfología de los recubrimientos y su cambio con la variación de la potencia de plata. Como se observó en la Figura 23, a mayor potencia de plata los recubrimientos se vuelven menos densos. Este cambio morfológico puede influenciar en la adherencia, ya que será más fácil para la punta del indentador Rockwell generar las primeras grietas en un recubrimiento menos denso [127]. La presencia de plata entre los granos columnares del recubrimiento cerámico aumenta la capacidad de lubricación del recubrimiento. En este caso, las formaciones de plata de mayor tamaño vistas en la Figura 23 podrían provocar la perdida de cohesión entre las partículas, lo que resulta en la disminución de los valores de L_{c1}. Sin embargo, los valores de L_{c2} y L_{c3} aumentaron en comparación. Estas cargas criticas se correlacionan con la carga necesaria para separar completamente el recubrimiento del sustrato. En este caso, el aumento de estas cargas con el aumento del contenido de plata podría deberse a la característica dúctil de la plata. Al aumentar la tenacidad del recubrimiento, se generan deformaciones de tipo dúctil, lo que hace que el desprendimiento del recubrimiento ocurra a mayores cargas, algo similar a lo reportado por Kelly et al. [128] en los recubrimientos ZrN/Ag, donde desarrollaron un aumento en la adherencia con el aumento del contenido de plata.

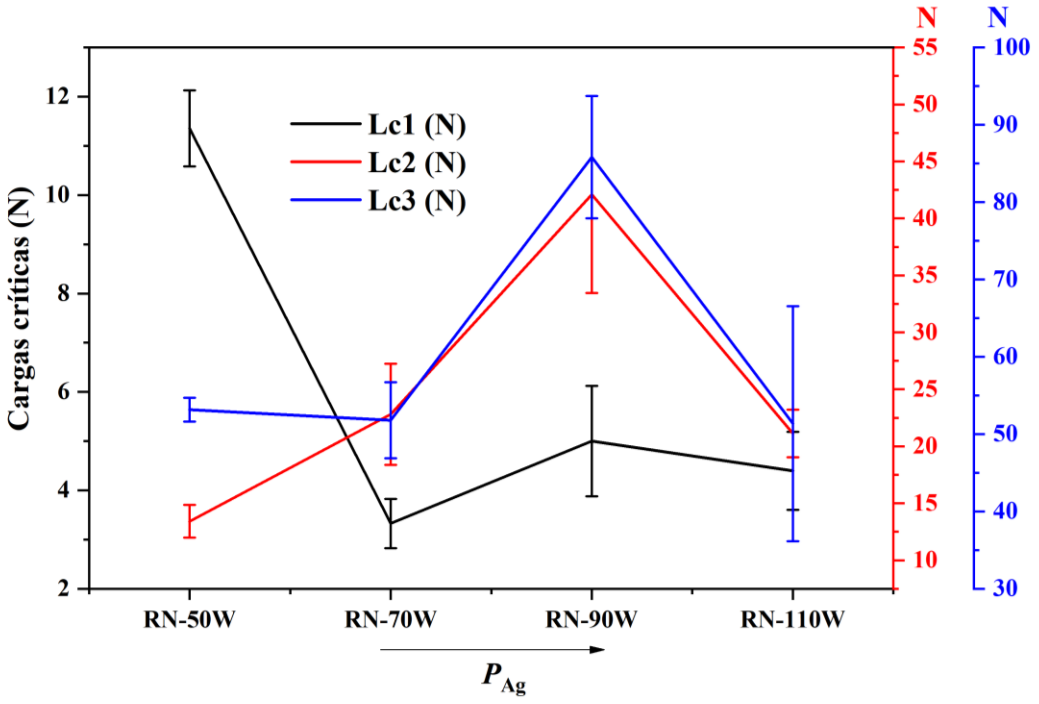


Fig.25. Cargas criticas extraídas del ensayo de rayado para los recubrimientos de nitruro de media entropía dopados con plata.

2) Mojabilidad y rugosidad de los recubrimientos

La Figura 26 presenta los resultados de las mediciones de rugosidad de los recubrimientos de media entropía dopados con plata. Los recubrimientos RN-50W muestran un valor promedio de rugosidad de 150 nm, siendo el menor valor de rugosidad promedio de entre todos los recubrimientos dopados con plata. Al aumentar el contenido de plata, se observa un incremento de la rugosidad hasta un valor promedio de 490 nm en el recubrimiento depositado a 70W. El mayor valor de rugosidad se midió en la muestra RN-90W con un promedio de rugosidad de 1300 nm, mientras que el recubrimiento RN-110W presenta rugosidades promedio de 580 nm.

Las diferencias entre los valores de rugosidad medidos permiten concluir que hay una relación entre la rugosidad y el contenido de plata en los recubrimientos. Se observan diferencias significativas entre los valores de rugosidad de todos los recubrimientos, excepto entre RN-70W y RN-110W. Este resultado se correlaciona bien con la descripción morfológica de la Figura 23, donde el recubrimiento RN-50W muestra una superficie más lisa comparada con los demás recubrimientos. A su vez, los recubrimientos RN-90W parecen tener una rugosidad muy variable, como puede observarse a partir de la barra de error de la Figura 26. Este comportamiento es acorde a lo esperado debido al aumento del contenido de plata en los recubrimientos.

Slate et al. [126] observaron un aumento en la rugosidad de los recubrimientos Ti-ZrN/Ag con el aumento del contenido de plata, derivado de la difusión de la plata de entre los granos columnares y su aglomeración en la superficie en forma de clústers. Marín et al. también le atribuyen el aumento de la rugosidad a la formación de clusters de plata en la superficie de los recubrimientos TiAlVN dopados con plata [61]. En este caso, la distribución de la plata es homogénea en toda la superficie de los recubrimientos; al parecer el nivel de depósito de plata fue tan alto que hubo acumulación de plata a lo largo de toda la superficie del recubrimiento, lo que causó la aparición de esa estructura poco densa y con alto contenido de partículas de plata superficiales.

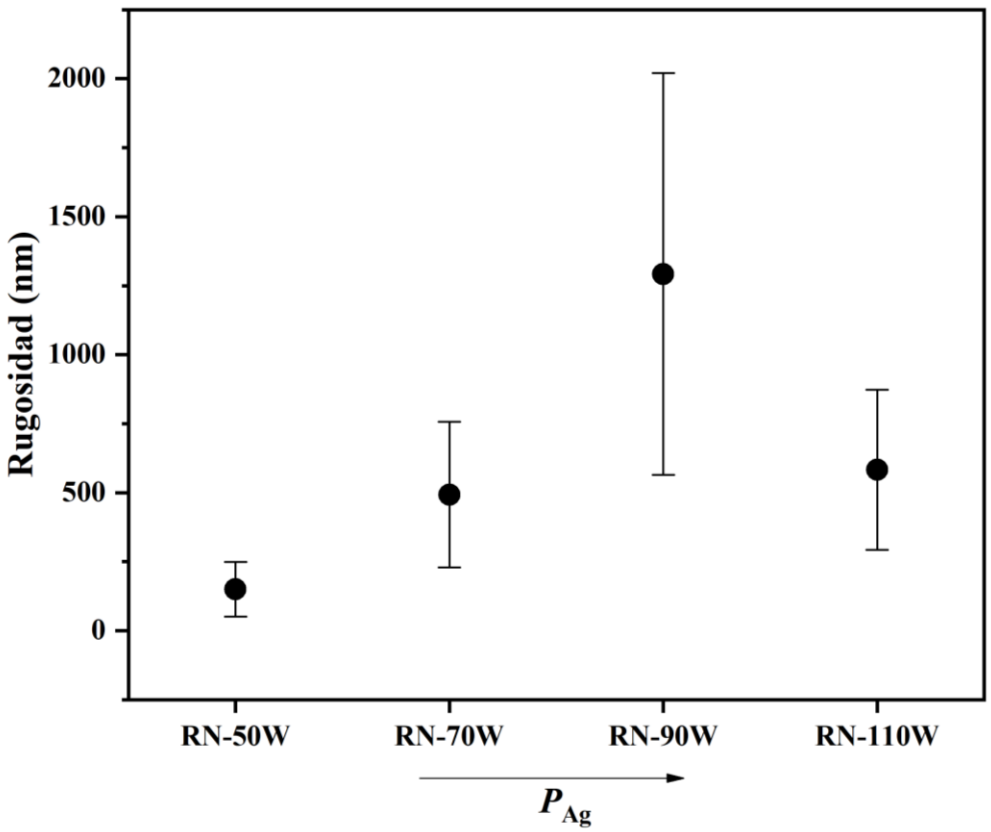


Fig.26. Rugosidad de los recubrimientos de nitruro de media entropía dopados con plata (TiTaZrNbN)Ag.

Los resultados de los ensayos de ángulo de contacto de los recubrimientos de media entropía dopados con plata y el sustrato se presentan en la Figura 27. El sustrato, en este caso particular corresponde a acero inoxidable AISI 420, muestra un ángulo de contacto promedio de 85°. Los recubrimientos RN-50W y RN-70W tienen ángulos de contacto promedio de 97° y 113°, respectivamente. A medida que aumenta el contenido de plata en los recubrimientos, el ángulo de contacto disminuye hasta 58° para el recubrimiento RN-90W y luego vuelve a aumentar, alcanzando un valor promedio de 80° para el recubrimiento RN-110W.

Se encuentran diferencias significativas entre todos los valores promedio de los ángulos de contacto de los recubrimientos dopados con distintas cantidades de plata, excepto para los recubrimientos RN-110W y el sustrato, que exhiben valores muy similares de ángulo de contacto promedio. Esto indica que existe una relación entre el valor del ángulo de contacto y la cantidad de plata de los recubrimientos.

Con base en los resultados obtenidos de los ángulos de contacto, los recubrimientos se pueden clasificar según su mojabilidad y sus características hidrofóbicas o hidrofílicas. La clasificación se realiza mediante el valor del ángulo de contacto, donde valores superiores a 90° indican una superficie hidrofóbica, mientras que valores inferiores denotan una alta mojabilidad y una característica superficial hidrofílica [129]. En este contexto, los recubrimientos depositados a 50W y 70W se clasifican como superficies hidrofóbicas, mientras que los recubrimientos restantes se clasifican como superficies hidrofílicas.

X. Dai et al. [130] depositaron recubrimientos de Mo_2N/Ag para evaluar el efecto del contenido de plata en la mojabilidad del sistema. Según afirman los autores, la mojabilidad depende tanto de la química superficial como de la rugosidad. También afirman que la rugosidad puede aumentar la característica hidrofóbica o hidrofílica del sistema. En este caso, el recubrimiento con menor cantidad de plata es hidrofóbico y como pudo observarse en la Figura 26, es el recubrimiento menos rugoso, por lo que un aumento en la rugosidad debería derivar en un aumento de la hidrofobicidad, lo cual se cumple para el recubrimiento RN-70W. Sin embargo, con un mayor aumento de la rugosidad, los recubrimientos se vuelven hidrofílicos. Este comportamiento es consistente con el modelo de Wenzel que predice un aumento en la mojabilidad con el aumento de la rugosidad debido a una completa mojabilidad de los espacios rugosos del sistema [131].

La química superficial también puede influir en la mojabilidad del sistema, pero para determinar estos cambios sería necesario realizar mediciones de XPS en los recubrimientos dopados con plata. En este punto, es posible que la presencia de la plata distribuida uniformemente en la superficie sea la causa de la variación en el ángulo de contacto. Georges Valette informó que la plata policristalina tiene características hidrofóbicas, pero ciertas características como el tamaño y la distribución pueden modificar su mojabilidad [132]. En este caso, es posible que la formación de recubrimientos poco densos con potencias de plata de 90W y 110W permitan que el agua entre en contacto con la superficie del acero desnudo y esto permita el aumento de la mojabilidad del sistema. En este caso, es posible que la formación de recubrimientos poco densos con potencias de plata de 90W y 110W permita que el agua entre en contacto con la superficie del acero desnudo, lo que podría aumentar la mojabilidad del sistema.

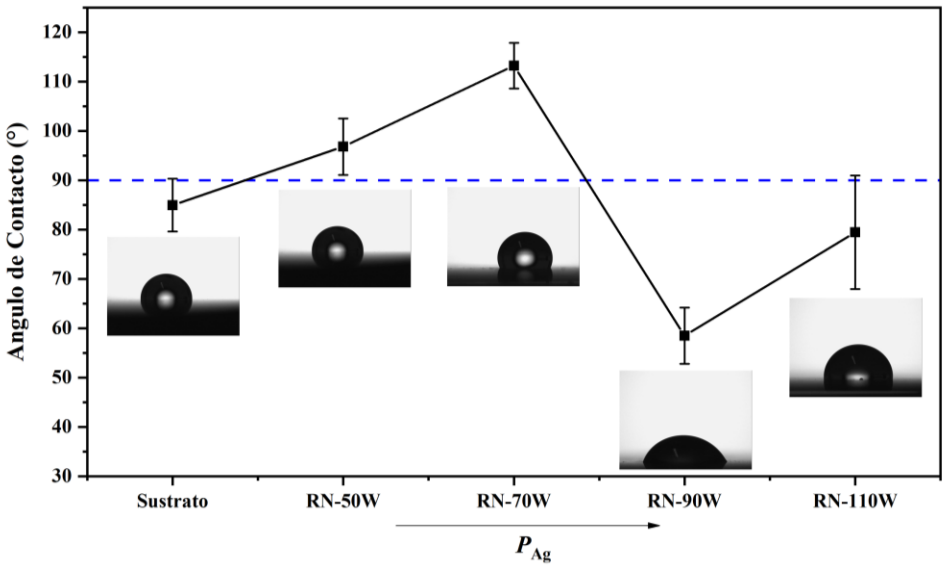


Fig.27. Angulo de contacto medido sobre los recubrimientos de nitruro de media entropía dopados con plata (TiTaZrNbN)Ag.

3) Propiedades biológicas de los recubrimientos

La evaluación de las propiedades bactericidas de los recubrimientos se llevó a cabo mediante ensayos de adhesión e inhibición de las bacterias *P. aeruginosa* y *S. aureus* cuyos resultados se muestran en las Figuras 28 y 29.

En la Figura 28, se muestran imágenes SEM del ensayo de adhesión bacteriana sobre el sustrato de acero 420 y los recubrimientos de media entropía dopados con plata. Puede verse claramente que existió adhesión de ambas bacterias sobre el sustrato 420. Además, para los recubrimientos depositados a potencias superiores a 70W suministrada al blanco de Ag, se observó la presencia de productos de corrosión señalados en las micrografías SEM. Sin embargo, en lo que respecta a los recubrimientos, se observa que los recubrimientos RN-50W y RN-70W lograron disminuir la adhesión de la bacteria *P. aeruginosa*. En contraste, el resto de las muestras mostraron niveles de adherencia similares o incluso superiores a los del sustrato 420 para ambas bacterias evaluadas. Lamentablemente, ninguno de los recubrimientos en evaluación logró disminuir la adhesión de la bacteria *S. aureus*.

La mojabilidad de las superficies es un factor crucial que puede influir en la capacidad de las bacterias para adherirse y formar biopelículas. Comprender la mojabilidad de las superficies puede proporcionar un parámetro de comparación para explicar las diferencias en la adherencia bacteriana según esta propiedad superficial. Esto se debe a que las bacterias exhiben diferentes interacciones superficiales según su especie. Por ejemplo, Reifsteck et al. [133] investigaron la mojabilidad de diversas cepas de *S. aureus* y F. Zameer et al. [134] llevaron a cabo un estudio similar evaluando la mojabilidad de la bacteria *P. aeruginosa* en distintas superficies. En ambos casos, los resultados sugirieron que la mayoría de las cepas de ambas bacterias mostraban características hidrofóbicas, lo que implica una mayor afinidad por las superficies hidrofóbicas en lugar de las hidrofílicas.

En cuanto a los resultados de adhesión bacteriana en la Figura 28, la bacteria *S. aureus* se adhirió de manera consistente y en magnitudes similares en todas las superficies evaluadas, independientemente de su mojabilidad. Este comportamiento podría deberse a la corrosión experimentada por el acero durante el proceso de esterilización por calor húmedo. El aumento en el área superficial debido al crecimiento de productos de corrosión podría haber creado una superficie más propicia para la adhesión bacteriana debido al aumento de la rugosidad y la disminución del contenido de plata, lo que habría reducido su potencial bactericida.

La bacteria *P. aeruginosa* que presentó una disminución en la adhesión en los recubrimientos RN-50W y RN70W pudo haber experimentado un fenómeno similar al observado en los ensayos con la bacteria *S. aureus*. Por lo tanto, la hipótesis más cercana para explicar la falta de disminución en la adherencia bacteriana con el aumento del contenido de plata es la posible formación de productos de corrosión en la superficie de las muestras evaluadas. Al observar detenidamente las imágenes SEM de los recubrimientos RN-90W y RN-110W para ambas bacterias, es posible identificar morfologías que se asemejan a óxidos de hierro [135]. Zhang et al. [136] han informado sobre los efectos de ciertos métodos de desinfección en la adhesión, formación y separación de biopelículas bacterianas en superficies de acero inoxidable. Por lo tanto, es probable que la formación de recubrimientos poco densos haya permitido la generación de productos de corrosión en la superficie, lo que habría reducido el potencial antibacteriano de la plata y favorecido la adhesión bacteriana.

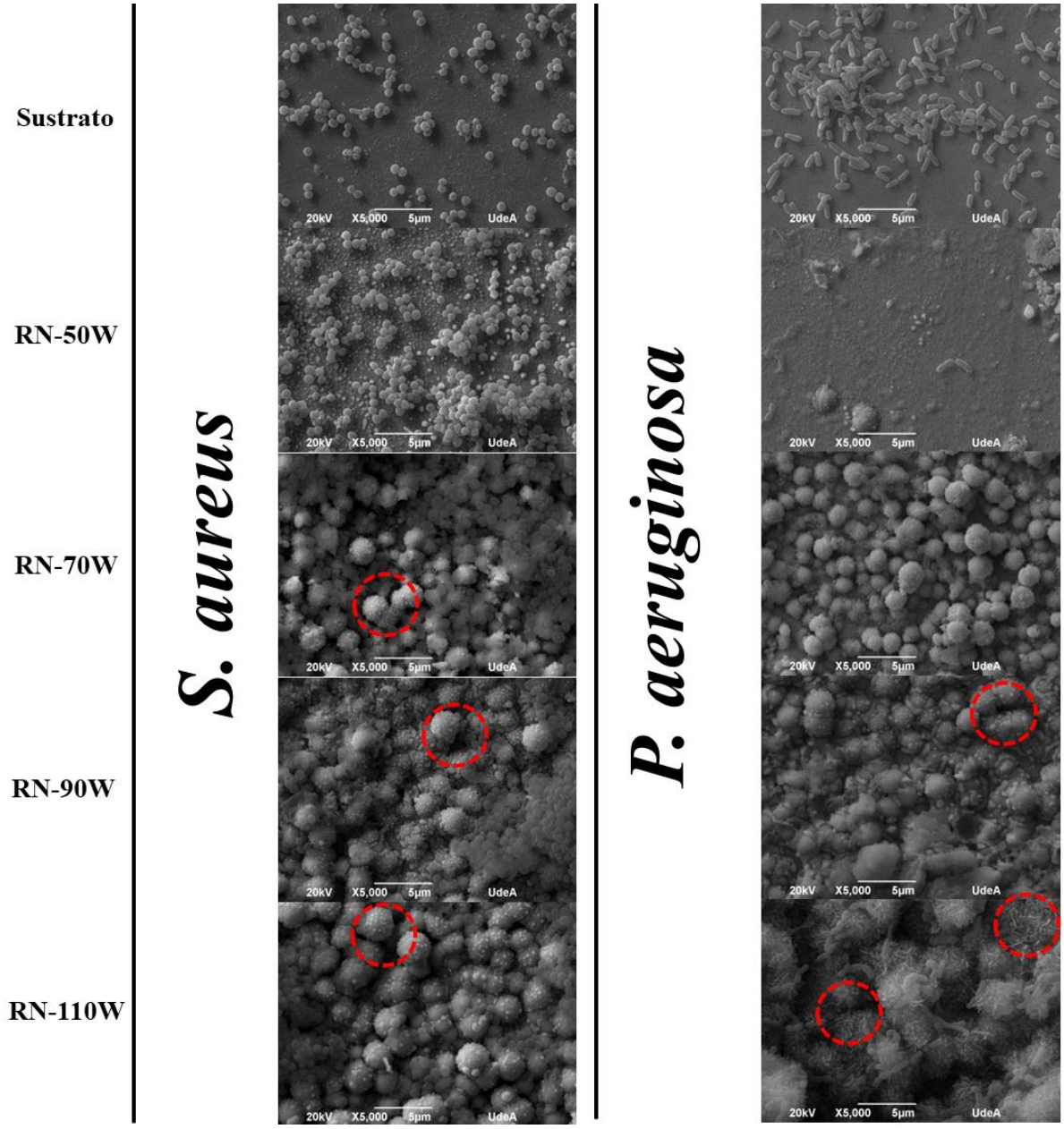


Fig.28. Imágenes SEM del ensayo de adhesión bacteriana de las bacterias *S. aureus* y *P. aeruginosa*, sobre los recubrimientos de nitruros de media entropía dopados con plata (TiTaZrNbN)Ag.

Los ensayos de inhibición de crecimiento de las dos bacterias sobre los recubrimientos de media entropía dopados con plata se muestran en la Figura 29, junto con el control de antibiótico y el papel de filtro de control sin inhibición para comparación. El recubrimiento RN-70W presentó inhibición para el crecimiento de *P. aeruginosa*. El resto de los recubrimientos no logró evitar el crecimiento de esta bacteria en su superficie. Con respecto a la bacteria *S. aureus*, el recubrimiento

RN-50W logró inhibir el crecimiento, mientras que los demás recubrimientos si presentaron crecimiento. Como se discutió en el ensayo de adhesión y las morfologías observadas en la Figura 28, la Figura 29 muestra presencia de productos de corrosión en las monedas de acero, lo que confirma la oxidación del sustrato.

El efecto de inhibición observado para las bacterias *P. aeruginosa* y *S. aureus* en los recubrimientos RN-70W y RN-50W, respectivamente puede relacionarse con varios factores. Como se discutió anteriormente, ambos recubrimientos lograron disminuir la cantidad de bacterias adheridas en la superficie. El hecho de que el crecimiento bacteriano también fue disminuido implica que el comportamiento bactericida de este recubrimiento existe. Ya se discutió que la mojabilidad de la superficie puede generar la disminución de la capacidad de adhesión, así que la disminución en la viabilidad y crecimiento puede estar relacionada con la relación entre la cantidad de plata presente en la superficie de la muestra. P. J. Kelly et al. demostraron una relación entre la inhibición de crecimiento bacteriano y la cantidad de plata en los recubrimientos [137]. Además, según Liao et al [138], el tamaño de las partículas de plata también es un factor que afecta el comportamiento bactericida. Las partículas de plata cercanas a 10 nm de diámetro son más propensas a interactuar con la pared celular y generar el daño en la membrana que mata las bacterias. Inclusive, partículas algo más grandes pueden tener el potencial de oxidarse y liberar iones Ag^{+} responsables de otros mecanismos de la actividad bactericida. En este caso, con el aumento de la cantidad de plata en los recubrimientos, se ve un incremento en el tamaño de las partículas de plata. Así, es posible que la perdida de capacidad bactericida puede estar relacionada también con el tamaño.

Sin embargo, no solo la cantidad de plata y su capacidad de liberación y desactivación por medios electroquímicos es suficiente para detener el crecimiento bacteriano [139]. En este caso, la presencia de productos de corrosión en las muestras con mayores contenidos de plata pudo generar un ambiente propicio para la proliferación de las bacterias, lo cual explicaría el aumento de la adherencia y la no inhibición presentada por los recubrimientos con potencias de plata superiores a 90W.

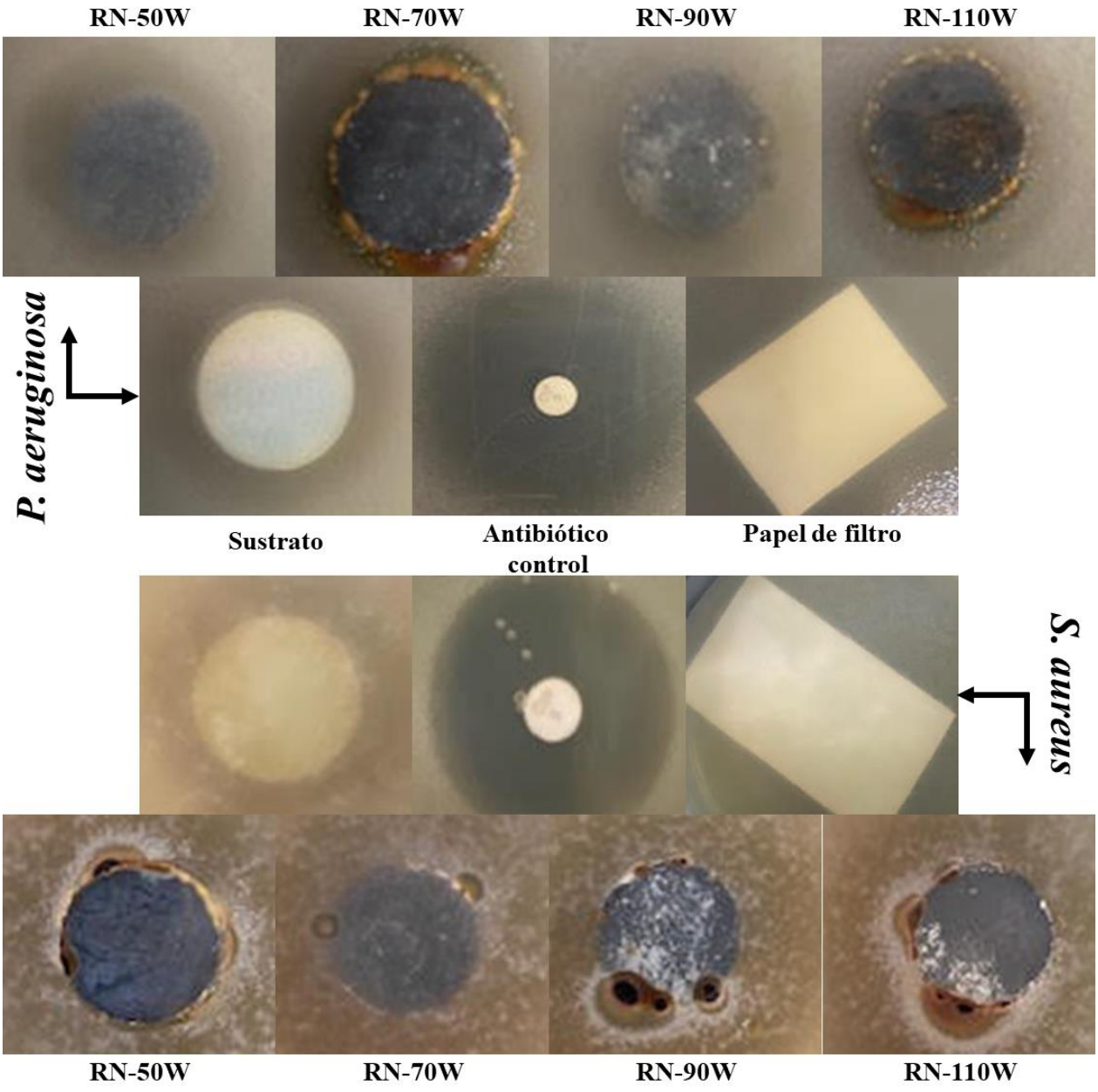


Fig.29. Co-cultivo de recubrimientos de media entropía dopados con plata (TiTaZrNbN)Ag con las bacterias *P. aeruginosa* y *S. aureus*.

Para confirmar la hipótesis de la influencia del método de esterilización y la aparición de los productos de corrosión se llevó a cabo un ensayo de inhibición bacteriana con la bacteria *P. aeruginosa*, mostrado en la Figura 30. En este caso, todos los recubrimientos ensayados presentaron inhibición de crecimiento bacteriano sobre su superficie en comparación con el sustrato desnudo. Los productos de corrosión siguen presentes en las monedas pero ubicados en las zonas desnudas del acero y cuya aparición fue posterior al proceso de esterilización, demostrando que el

método de calor húmedo contribuyó a la disminución en la capacidad bactericida de los recubrimientos.

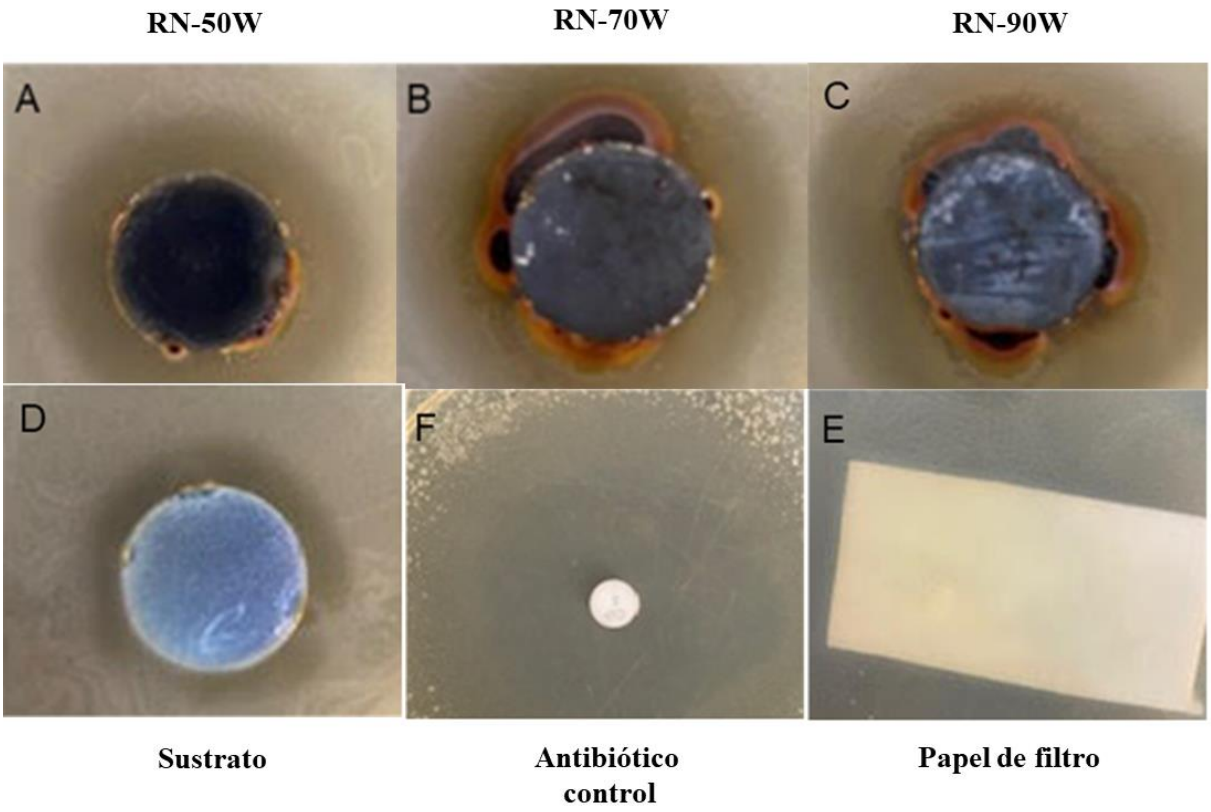


Fig.30. Co-cultivo de recubrimientos de media entropía dopados con plata (TiTaZrNbN)Ag con la bacteria *P. aeruginosa*.

CONCLUSIONES

A. Recubrimientos metálicos de media entropía TiTaZrNb

Se evaluó la influencia del voltaje bias en la morfología, microestructura y propiedades mecánicas de los recubrimientos de media entropía TiTaZrNb. Se fabricaron recubrimientos con cuatro voltajes bias diferentes: -70V, -100V, -130V y -160V.

La tasa de depósito de los recubrimientos no tuvo una dependencia con el bias como pudo constatarse con la poca variación de los espesores de los recubrimientos depositados a distintos voltajes bias. Sin embargo, se observó un impacto significativo en la adherencia de los recubrimientos. De acuerdo con la norma Daimler Benz, todos los recubrimientos presentaron una adherencia inaceptable. A medida que aumentaba el voltaje bias, se producía una disminución en la adherencia de los recubrimientos. Este fenómeno se relacionó directamente con el incremento de los esfuerzos residuales de tipo compresivo en los recubrimientos.

Esta tendencia se confirmó mediante la observación de la morfología de crecimiento y superficial de los recubrimientos, donde se observó una disminución en el ancho de las columnas y un aumento en la densidad de los recubrimientos a medida que el voltaje bias aumentaba. Este comportamiento se relacionó con el incremento de la energía cinética de las partículas que conformaban los recubrimientos.

Los recubrimientos metálicos de media entropía exhibieron valores superiores a 10 GPa. La dureza aumentó con el aumento del bias hasta alcanzar su punto máximo en -130V, pero se registró un ligero decrecimiento en los valores promedio de dureza para los recubrimientos depositados a -160V. Esta tendencia se explicó mediante la relación de Hall-Petch, ya que el tamaño de grano disminuyó con el aumento del bias, justificando así el incremento de la dureza. (y que paso con el aumento de las tensiones residuales que también aumentan la dureza y pueden disminuir la adherencia)

Con respecto a la composición elemental, los recubrimientos mantuvieron una composición equiatómica en todos los casos, con algunas variaciones en los elementos. Estas variaciones se atribuyeron al fenómeno de re-sputtering, que se vio favorecido por el aumento de la energía cinética relacionada con el bias. La microestructura de todos los recubrimientos fue BCC. Se observó un ligero desplazamiento de los picos en los difractogramas, lo que podría estar relacionado con esfuerzos residuales presentes en la microestructura de los recubrimientos.

Los resultados permitieron seleccionar la condición de bias de -70V para la siguiente fase experimental debido al mejor balance entre propiedades mecánicas y adherencia presentado por los recubrimientos y al poco impacto positivo que suponía recubrir a mayores voltajes bias.

B. Recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N

Los recubrimientos de nitruro de media entropía (TiTaZrNb)N se depositaron usando dos presiones de trabajo (0.2 y 0.4 Pa) y 5 flujos distintos de nitrógeno (9, 12, 15, 18 y 21 sccm) para evaluar el efecto de ambos parámetros sobre la microestructura, propiedades mecánicas y tribológicas.

Los recubrimientos depositados a 0.2 Pa tuvieron una tasa de depósito superior a los recubrimientos depositados a 0.4 Pa, con mínimas variaciones de espesor observadas en relación a los diferentes niveles de flujo de nitrógeno. Los recubrimientos presentaron un crecimiento preferencial en el plano (200) independientemente de la presión o el flujo usado. Es importante notar que en ambos casos, los recubrimientos presentaron un crecimiento preferencial en el plano (200), independientemente de la presión o el flujo utilizado. No obstante, con el aumento del flujo, comenzaron a observarse difracciones procedentes de fases de nitruros primarios, señalando la segregación de fase.

La morfología de los recubrimientos demostró ser densa y se vio influenciada de manera significativa por los cambios en la presión. Aquellos depositados a 0.2 Pa resultaron más densos, aunque con una mayor cantidad de defectos y una rugosidad más pronunciada. Este efecto se atribuyó a los fenómenos de re-sputtering presentes a menores presiones. El análisis de la

composición química permitió evidenciar que los elementos metálicos presentes estuvieron involucrados en la formación de nitruros u óxidos, sin presencia de metal libre.

Se demostró que la adherencia dependió de manera fuerte con la presión de trabajo. Los recubrimientos depositados a 0.4 Pa presentaron una mejora significativa en la adherencia en comparación con los recubrimientos depositados a menor presión. Esta mejora se atribuye a la reducción del camino medio libre de las partículas, lo que a su vez disminuye la presencia de defectos y esfuerzos residuales.

La caracterización completa de las propiedades mecánicas se realizó sobre los recubrimientos de nitruro de media entropía depositados a 0.4 Pa debido a que los demás recubrimientos presentaron adherencias inaceptables. Los recubrimientos presentaron durezas superiores a 15 GPa, mejorando significativamente la resistencia al desgaste abrasivo del acero sin recubrimiento, independientemente del flujo de nitrógeno empleado.

La rugosidad se mantuvo en niveles bajos, lo que mantuvo también los coeficientes de fricción en valores reducidos, aproximadamente en el rango de 0.15-0.2. Además, es posible que la formación de óxidos en la superficie contribuyera a un fenómeno de lubricación que mantuvo los coeficientes de fricción en estos niveles bajos. El mecanismo de desgaste fue de tipo abrasivo, con pequeñas fracturas, deformación plástica y fracturas observadas en los recubrimientos. Los recubrimientos depositados a mayor flujo de nitrógeno presentaron una peor adherencia y una mayor tasa de desgaste, indicando que el aumento del flujo si generó una disminución en las propiedades mecánicas y tribológicas. Las condiciones de fabricación más adecuadas para este tipo de recubrimientos según los resultados fueron una presión de trabajo de 0.4 Pa y un flujo de nitrógeno de 15 sccm, los cuales generan la mayor dureza, adherencia y menor tasa de desgaste.

D. Recubrimientos de nitruro de media entropía dopados con plata (TiTaZrNbN)Ag:

Los recubrimientos de nitruro de media entropía dopados con plata (TiTaZrNbN)Ag se fabricaron usando un bias de -70V, una presión de trabajo de 0.4 Pa y un flujo de nitrógeno de 15 sccm variando las potencias de plata en 4 niveles, 50W, 70W, 90W y 110W.

El proceso de co-depósito con el target de plata resultó en un aumento significativo en la tasa de depósito en comparación con los recubrimientos sin plata. Además, se observó una relación directa entre la potencia de plata y la tasa de depósito. A través de los ensayos de difracción, se confirmó que la plata no se incorpora en la microestructura del nitruro de media entropía si no que se precipita como una fase. La morfología de crecimiento se modificó con el aumento de la potencia de plata, empezando como columnar con algunas partículas de plata visibles en el recubrimiento depositado a 50W de Ag hasta colapsar la estructura a potencias superiores a 90W de Ag, donde solo era posible identificar plata en la superficie del recubrimiento.

El aumento de la potencia de plata generó un aumento en la rugosidad y disminuyeron las cantidades de los elementos formadores del recubrimiento. Además, el aumento en el contenido de plata modificó las cargas críticas de rayado y la adherencia del recubrimiento. La mojabilidad fue modificada por las potencias de plata, a menor cantidad de plata los recubrimientos fueron hidrofóbicos mientras que los recubrimientos a 90W y 110W se comportaron de manera hidrofílica, así como también lo hizo el sustrato.

En cuanto a las propiedades bactericidas, se encontraron diferencias en la adherencia y el crecimiento de P. aeruginosa y S. aureus en los recubrimientos. Los recubrimientos RN-50W y RN-70W mostraron una disminución en la adhesión de P. aeruginosa, mientras que los demás recubrimientos no lograron disminuir la adhesión bacteriana. Para S. aureus, solo RN-50W logró inhibir el crecimiento, mientras que los demás recubrimientos no presentaron este efecto. La presencia de productos de corrosión en las muestras con altos contenidos de plata podría explicar la falta de inhibición bacteriana, ya que favorecería la adhesión y el crecimiento de las bacterias. Para eliminar o al menos disminuir, la variable de la corrosión en los sustratos se puede cambiar el proceso de esterilización por un método menos corrosivo, como lo es la esterilización por UV. Los recubrimientos RN-50W y RN-70W se destacaron por su capacidad para reducir la adhesión y el crecimiento de bacterias, lo que podría ser de interés en aplicaciones biomédicas. Sin embargo, es fundamental considerar la posible formación de productos de corrosión en recubrimientos con altos contenidos de plata, ya que esto puede afectar negativamente sus propiedades bactericidas.

REFERENCIAS

[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, 2004, doi: 10.1002/adem.200300567.

[2] C. C. Chang *et al.*, “Lattice distortion or cocktail effect dominates the performance of Tantalum-based high-entropy nitride coatings,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 577, no. August 2021, p. 151894, 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.151894.

[3] W. Hu *et al.*, “The Stability and Elasticity in Ta-Ti-V Medium-Entropy Alloys Using First-Principles Calculations,” *Front. Mater.*, vol. 8, 2021, doi: 10.3389/fmats.2021.651435.

[4] M. Wang *et al.*, “Formation and Mechanical Behavior of Body-Centered-Cubic Zr(Hf)-Nb-Ti Medium-Entropy Alloys,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 6, pp. 2100–2110, 2021, doi: 10.1007/s11661-021-06263-z.

[5] L. Liu *et al.*, “Pressure-induced magnetovolume effect in CoCrFeAl high-entropy alloy,” *Commun. Phys.*, vol. 2, no. 1, p. 42, May 2019, doi: 10.1038/s42005-019-0141-9.

[6] E. P. George, D. Raabe, and R. O. Ritchie, “High-entropy alloys,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 4, no. 8, pp. 515–534, Jun. 2019, doi: 10.1038/s41578-019-0121-4.

[7] V. Novikov, N. Stepanov, S. Zherebtsov, and G. Salishchev, “Structure and Properties of High-Entropy Nitride Coatings,” *Metals (Basel).*, vol. 12, no. 5, p. 847, May 2022, doi: 10.3390/met12050847.

[8] Y. Zhang and Q. Xing, “High Entropy Alloys: Manufacturing Routes,” in *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys*, Elsevier, 2022, pp. 327–338.

[9] X. H. Yan, J. S. Li, W. R. Zhang, and Y. Zhang, “A brief review of high-entropy films,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 210, pp. 12–19, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.07.078.

[10] S. K. Padamata, A. Yasinskiy, V. Yanov, and G. Saevarsdottir, “Magnetron Sputtering High-Entropy Alloy Coatings: A Mini-Review,” *Metals (Basel).*, vol. 12, no. 2, p. 319, Feb. 2022, doi: 10.3390/met12020319.

[11] 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. Coatings Technol.*, vol. 421, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127357.

[12] M. El Garah, S. Achache, A. Michau, F. Schuster, and F. Sanchette, “Structural and

mechanical properties of AlTiTaZr(–N) medium entropy films (MEF) obtained by DC magnetron sputtering in dynamic mode," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 396, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125941.

[13] P. J. Kelly, H. Li, K. A. Whitehead, J. Verran, R. D. Arnell, and I. Iordanova, "A study of the antimicrobial and tribological properties of TiN/Ag nanocomposite coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 6–7, pp. 1137–1140, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.05.012.

[14] Q. L. Feng, J. Wu, G. Q. Chen, F. Z. Cui, T. N. Kim, and J. O. Kim, "A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions onEscherichia coli andStaphylococcus aureus," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 52, no. 4, pp. 662–668, Dec. 2000, doi: 10.1002/1097-4636(20001215)52:4<662::AID-JBM10>3.0.CO;2-3.

[15] J. H. Hsieh, C. C. Tseng, Y. K. Chang, S. Y. Chang, and W. Wu, "Antibacterial behavior of TaN–Ag nanocomposite thin films with and without annealing," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 22–23, pp. 5586–5589, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.06.107.

[16] K. Page, M. Wilson, and I. P. Parkin, "Antimicrobial surfaces and their potential in reducing the role of the inanimate environment in the incidence of hospital-acquired infections," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 23, p. 3819, 2009, doi: 10.1039/b818698g.

[17] C. Tsallis, "Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics," *J. Stat. Phys.*, vol. 52, no. 1–2, pp. 479–487, Jul. 1988, doi: 10.1007/BF01016429.

[18] R. A. Swalin, "Thermodynamics of solids," p. 387, 1972.

[19] J. W. Yeh, "Recent progress in high-entropy alloys," *Ann. Chim. Sci. des Mater.*, vol. 31, no. 6, pp. 633–648, 2006, doi: 10.3166/acsm.31.633-648.

[20] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

[21] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, 2nd Editio. 2001.

[22] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, "Deposition of Compound Thin Films," in *Thin Film Materials Technology*, Elsevier, 2004, pp. 191–403.

[23] J. A. Thornton, "The microstructure of sputter-deposited coatings," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 4, no. 6, pp. 3059–3065, Nov. 1986, doi: 10.1116/1.573628.

[24] A. Anders, "A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching,"

Thin Solid Films, vol. 518, no. 15, pp. 4087–4090, 2010, doi: 10.1016/j.tsf.2009.10.145.

[25] S. C. Liang *et al.*, "Effects of substrate temperature on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)N coatings," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 17, pp. 7709–7713, 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.04.014.

[26] S. G. Jung *et al.*, "High critical current density and high-tolerance superconductivity in high-entropy alloy thin films," *Nat. Commun.*, vol. 13, no. 1, pp. 1–7, 2022, doi: 10.1038/s41467-022-30912-5.

[27] S. Fritze *et al.*, "Influence of deposition temperature on the phase evolution of HfNbTiVZr high-entropy thin films," *Materials (Basel).*, vol. 12, no. 4, pp. 10–17, 2019, doi: 10.3390/ma12040587.

[28] B. Song, Y. Li, Z. Cong, Y. Li, Z. Song, and J. Chen, "Effects of deposition temperature on the nanomechanical properties of refractory high entropy TaNbHfZr films," *J. Alloys Compd.*, vol. 797, pp. 1025–1030, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.05.121.

[29] B. R. Braeckman *et al.*, "High entropy alloy thin films deposited by magnetron sputtering of powder targets," *Thin Solid Films*, vol. 580, pp. 71–76, 2015, doi: 10.1016/j.tsf.2015.02.070.

[30] N. Behravan, A. Farhadizadeh, S. Ghasemi, A. Khademi, H. Shojaei, and H. Ghomi, "The pressure dependence of structure and composition of sputtered AlCrSiTiMoO high entropy thin film," *J. Alloys Compd.*, vol. 852, p. 156421, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156421.

[31] J. A. Floro *et al.*, "The dynamic competition between stress generation and relaxation mechanisms during coalescence of Volmer–Weber thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 9, pp. 4886–4897, May 2001, doi: 10.1063/1.1352563.

[32] K. Sarakinos, D. Magnfält, V. Elofsson, and B. Lü, "Atomistic view on thin film nucleation and growth by using highly ionized and pulsed vapour fluxes," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 257, pp. 326–332, 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.04.015.

[33] D. A. Glocker, "Sputter Deposition and Sputtered Coatings for Biomedical Applications," in *Medical Coatings and Deposition Technologies*, 2016, pp. 531–552.

[34] D. M. Mattox, "Particle bombardment effects on thin-film deposition: A review," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 7, no. 3, pp. 1105–1114, 1989, doi: 10.1116/1.576238.

[35] D. W. Hoffman and R. c McCune, "Microstructural Control of Plasma-Sputtered Refractory

Coatings," in *Handbook of Plasma Processing Technology - Fundamentals, Etching, Deposition, and Surface Interactions*, no. 1, 1990.

[36] M. Ohring, "Plasma and Ion Beam Processing of Thin Films," in *Materials Science of Thin Films - Deposition and Structure*, 2nd ed., Elsevier, 2002, pp. 203–275.

[37] F. Zhao, Z. X. Song, G. F. Zhang, X. D. Hou, and D. W. Deng, "Effects of substrate bias on structure and mechanical properties of AlCrTiWNbTa coatings," *Surf. Eng.*, vol. 29, no. 10, pp. 778–782, 2013, doi: 10.1179/1743294413Y.0000000211.

[38] 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. Coatings Technol.*, vol. 207, pp. 293–299, 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.07.004.

[39] Z. B. Qi, P. Sun, F. P. Zhu, Z. C. Wang, D. L. Peng, and C. H. Wu, "The inverse Hall-Petch effect in nanocrystalline ZrN coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 12, pp. 3692–3697, 2011, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.01.021.

[40] J. Wang, X. Liu, Y. Zhang, W. Cai, L. Wang, and L. Tang, "Effect of substrate bias on the microstructure and mechanical and tribological properties of ZrNbTiMo refractory high entropy alloy film," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 455, no. December 2022, p. 129214, 2023, doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.129214.

[41] Y. Yamamura and H. Tawara, "Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence," *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 62, no. 2, pp. 149–253, 1996, doi: 10.1006/adnd.1996.0005.

[42] 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. Coatings Technol.*, vol. 412, no. December 2020, 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127074.

[43] N. Laegreid and G. K. Wehner, "Sputtering Yields of Metals for Ar+ and Ne+ Ions with Energies from 50 to 600 ev," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 365–369, Mar. 1961, doi: 10.1063/1.1736012.

[44] D. B. Miracle, T. Egami, K. M. Flores, and K. F. Kelton, "Structural aspects of metallic glasses," *MRS Bull.*, vol. 32, no. 8, pp. 629–634, 2007, doi: 10.1557/mrs2007.124.

[45] A. H. Simon, "Sputter Processing," in *Handbook of Thin Film Deposition: Fourth Edition*, 2018, pp. 195–230.

[46] D. M. Mattox, “Physical Sputtering and Sputter Deposition,” in *The Foundations of Vacuum Coating Technology*, 2018, pp. 87–149.

[47] 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, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159605.

[48] C. A. Bishop, “Reactive Sputter Deposition — Setup and Control,” in *Vacuum Deposition Onto Webs, Films and Foils*, 2015, pp. 413–426.

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

[50] 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, 2018, doi: 10.1557/jmr.2018.337.

[51] M. L. W. Knetsch and L. H. Koole, “New strategies in the development of antimicrobial coatings: The example of increasing usage of silver and silver nanoparticles,” *Polymers (Basel).*, vol. 3, no. 1, pp. 340–366, 2011, doi: 10.3390/polym3010340.

[52] M. Birkett, L. Dover, C. Cherian Lukose, A. Wasy Zia, M. M. Tambuwala, and Á. Serrano-Aroca, “Recent Advances in Metal-Based Antimicrobial Coatings for High-Touch Surfaces,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 23, no. 3, 2022, doi: 10.3390/ijms23031162.

[53] G. David and S. Ranade, *Medical Coatings and Deposition Technologies*. 2016.

[54] L. A. T. W. Asri *et al.*, “A Shape-Adaptive, Antibacterial-Coating of Immobilized Quaternary-Ammonium Compounds Tethered on Hyperbranched Polyurea and its Mechanism of Action,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 3, pp. 346–355, Jan. 2014, doi: 10.1002/adfm.201301686.

[55] V. ALT *et al.*, “The effects of combined gentamicin–hydroxyapatite coating for cementless joint prostheses on the reduction of infection rates in a rabbit infection prophylaxis model,” *Biomaterials*, vol. 27, no. 26, pp. 4627–4634, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.biomaterials.2006.04.035.

[56] M. Vincent, R. E. Duval, P. Hartemann, and M. Engels-Deutsch, “Contact killing and

antimicrobial properties of copper," *J. Appl. Microbiol.*, vol. 124, no. 5, pp. 1032–1046, May 2018, doi: 10.1111/jam.13681.

[57] J. Musil, M. Zítek, K. Fajfrlík, and R. Čerstvý, "Flexible antibacterial Zr-Cu-N thin films resistant to cracking," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 34, no. 2, Mar. 2016, doi: 10.1116/1.4937727.

[58] D.-H. Song, S.-H. Uhm, S.-B. Lee, J.-G. Han, and K.-N. Kim, "Antimicrobial silver-containing titanium oxide nanocomposite coatings by a reactive magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 20, pp. 7079–7085, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2011.01.385.

[59] Lihua Yu, Y. Lin, H. Ju, Y. Geng, I. Asempah, and J. Xu, "Influence of Ag Content on Microstructure, Mechanical and Tribological Properties of WNbN-Ag Composite Films," *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces*, vol. 54, no. 6, pp. 1141–1146, Nov. 2018, doi: 10.1134/S207020511806028X.

[60] S. M. Marques, I. Carvalho, M. Henriques, T. Polcar, and S. Carvalho, "PVD-grown antibacterial Ag-TiN films on piezoelectric PVDF substrates for sensor applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 281, pp. 117–124, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.09.057.

[61] F. L. G. Marín, G. Gilberto Bejarano, and G. Torres Lindarte, "Influence of silver content on microstructural, bactericidal, and cytotoxic behavior of TiAlVN (Ag) composite coatings deposited by magnetron sputtering," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 291, p. 126776, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.126776.

[62] Verein Deutscher Ingenieure Normen, "VDI 3198." Dusseldorf, 1991.

[63] Polish Committee for Standardization, "PN-EN ISO 26423:2016-05. Ceramika Wysokiej Jako´sci (Ceramika Zaawansowana, Techniczna Ceramika Zaawansowana)—Wyznaczanie Grubo´sci Powłoki Metod ˛a Wyszlifowywania Krateru." Warsaw, Poland, 2016.

[64] ASTM International, "ASTM E0384-22 Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials." 2022, doi: 10.1520/E0384-22.

[65] K. L. Reference: Rutherford and I. M. Hutchings, "Theory and Application of a Micro-Scale Abrasive Wear Test," 1997.

[66] K. L. Rutherford and I. M. Hutchings, "A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems," 1996.

[67] M. G. Gee *et al.*, "Progress towards standardisation of ball cratering," *Wear*, vol. 255, no. 1–6, pp. 1–13, 2003, doi: 10.1016/S0043-1648(03)00091-7.

[68] G. G. Stoney, “The tension of metallic films deposited by electrolysis,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character*, vol. 82, no. 553, pp. 172–175, May 1909, doi: 10.1098/rspa.1909.0021.

[69] W. Dai and Y. Shi, “Effect of Bias Voltage on Microstructure and Properties of Tantalum Nitride Coatings Deposited by RF Magnetron Sputtering,” *Coatings*, vol. 11, no. 8, p. 911, Jul. 2021, doi: 10.3390/coatings11080911.

[70] E. Contreras Romero, A. Hurtado Macías, J. Méndez Nonell, O. Solís Canto, and M. Gómez Botero, “Mechanical and tribological properties of nanostructured TiAlN/TaN coatings deposited by DC magnetron sputtering,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 378, p. 124941, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.124941.

[71] 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. Coatings Technol.*, vol. 401, no. 101, p. 126247, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126247.

[72] 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. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 19–20, pp. 4106–4112, May 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.03.096.

[73] X. Zhang *et al.*, “Effect of bias voltages on microstructure and properties of (TiVCrNbSiTaBY)N high entropy alloy nitride coatings deposited by RF magnetron sputtering,” *Vacuum*, vol. 195, no. August 2021, p. 110710, 2022, doi: 10.1016/j.vacuum.2021.110710.

[74] P. Patsalas, C. Charitidis, and S. Logothetidis, “The effect of substrate temperature and biasing on the mechanical properties and structure of sputtered titanium nitride thin films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 125, no. 1–3, pp. 335–340, Mar. 2000, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00606-4.

[75] N. J. Petch, “The Cleavage Strength of Polycrystals,” *J. Iron Steel Inst.*, vol. 174, pp. 25–28, 1952.

[76] Y. C. Lin *et al.*, “Improving the hardness of high entropy nitride (Cr0.35Al0.25Nb0.12Si0.08V0.20)N coatings via tuning substrate temperature and bias for anti-wear applications,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 403, no. 101, p. 126417, 2020, doi:

10.1016/j.surfcoat.2020.126417.

[77] A. D. Pogrebnjak *et al.*, “The effect of the deposition parameters of nitrides of high-entropy alloys (TiZrHfVNb)N on their structure, composition, mechanical and tribological properties,” *J. Superhard Mater.*, vol. 35, no. 6, pp. 356–368, 2013, doi: 10.3103/S106345761306004X.

[78] 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, 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.167371.

[79] M. Leoni, P. Scardi, S. Rossi, L. Fedrizzi, and Y. Massiani, “(Ti,Cr)N and Ti/TiN PVD coatings on 304 stainless steel substrates: Texture and residual stress,” *Thin Solid Films*, vol. 345, no. 2, pp. 263–269, May 1999, doi: 10.1016/S0040-6090(98)01741-6.

[80] Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, and P. K. Liaw, “Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 534–538, 2008, doi: 10.1002/adem.200700240.

[81] X. Yang and Y. Zhang, “Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 2–3, pp. 233–238, 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.11.021.

[82] S. Guo and C. T. Liu, “Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase,” *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 21, no. 6, pp. 433–446, 2011, doi: 10.1016/S1002-0071(12)60080-X.

[83] S. Guo, Q. Hu, C. Ng, and C. T. Liu, “More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase,” *Intermetallics*, vol. 41, pp. 96–103, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.intermet.2013.05.002.

[84] J. Wang, S. Kuang, X. Yu, L. Wang, and W. Huang, “Tribo-mechanical properties of CrNbTiMoZr high-entropy alloy film synthesized by direct current magnetron sputtering,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 403, no. September, pp. 1–8, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126374.

[85] D. Güttler, B. Abendroth, R. Grötzschel, W. Möller, and D. Depla, “Mechanisms of target poisoning during magnetron sputtering as investigated by real-time in situ analysis and collisional computer simulation,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 25, pp. 6134–6136, Dec. 2004, doi: 10.1063/1.1835002.

[86] R. Shu *et al.*, “Microstructure and mechanical, electrical, and electrochemical properties of sputter-deposited multicomponent (TiNbZrTa)Nx coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 389, p. 125651, May 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125651.

[87] H. T. Kim, J. Y. Park, and C. Park, “Effects of nitrogen flow rate on titanium nitride films deposition by DC facing target sputtering method,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 29, no. 5, pp. 676–679, 2012, doi: 10.1007/s11814-011-0219-x.

[88] X. Lu *et al.*, “Investigation of (CrAlTiNbV)Nx high-entropy nitride coatings via tailoring nitrogen flow rate for anti-wear applications in aviation lubricant,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 557, no. April, p. 149813, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.149813.

[89] G. Abadias, “Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 11, pp. 2223–2235, 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.08.029.

[90] E. Lewin, “Multi-component and high-entropy nitride coatings - A promising field in need of a novel approach,” *J. Appl. Phys.*, vol. 127, no. 16, pp. 0–13, 2020, doi: 10.1063/1.5144154.

[91] T. Hattori *et al.*, “Metallurgy, superconductivity, and hardness of a new high-entropy alloy superconductor Ti-Hf-Nb-Ta-Re,” 2023, [Online]. Available: http://arxiv.org/abs/2307.01958.

[92] E. Kusano, “Revisitation of the structure zone model based on the investigation of the structure and properties of Ti, Zr, and Hf thin films deposited at 70–600 °C using DC magnetron sputtering,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 36, no. 4, p. 041506, Jul. 2018, doi: 10.1116/1.5036555.

[93] H. Dempwolf, M. Proft, A. Baumann, S. Malz, and O. Keßler, “The Impact of Bias and Nitrogen Pressure on TiNbN Coatings in Arc-PVD Processes—A Multifactorial Study,” *Coatings*, vol. 12, no. 7, 2022, doi: 10.3390/coatings12070935.

[94] K. S. Lim, Y. S. Kim, S. H. Hong, G. Song, and K. B. Kim, “Influence of N2 gas flow ratio and working pressure on amorphous Mo-Si-N coating during magnetron sputtering,” *Coatings*, vol. 10, no. 1, 2020, doi: 10.3390/coatings10010034.

[95] T. Suszko, W. Gulbiński, A. Urbanowicz, and W. Gulbiński, “Preferentially oriented vanadium nitride films deposited by magnetron sputtering,” *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 14, pp. 2146–2148, 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2011.04.038.

[96] Y. Zeng *et al.*, “Superhard TiAlCN coatings prepared by radio frequency magnetron

sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 584, pp. 283–288, 2015, doi: 10.1016/j.tsf.2015.02.068.

[97] A. K. Niessen and F. R. De Boer, "The enthalpy of formation of solid borides, carbides, nitrides, silicides and phosphides of transition and noble metals," *J. Less-Common Met.*, vol. 82, no. C, pp. 75–80, 1981, doi: 10.1016/0022-5088(81)90200-9.

[98] 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, 2022, doi: 10.1016/j.matdes.2022.110798.

[99] S. P. Chenakin, B. N. Mordyuk, and N. I. Khripta, "Surface composition, structure and corrosion properties of a ZrTiNb alloy: Effect of impact treatment energy," *Vacuum*, vol. 210, no. February, p. 111889, 2023, doi: 10.1016/j.vacuum.2023.111889.

[100] L. Mirenghi and A. Rizzo, "An Accurate Quantitative X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Pure and Homogeneous ZrN Thin Films Deposited Using BPDMS," *Appl. Sci.*, vol. 13, no. 3, pp. 1–19, 2023, doi: 10.3390/app13031271.

[101] P. Lamour *et al.*, "Direct measurement of the nitrogen content by XPS in self-passivated TaNx thin films," *Surf. Interface Anal.*, vol. 40, no. 11, pp. 1430–1437, 2008, doi: 10.1002/sia.2919.

[102] V. Braic, M. Balaceanu, M. Braic, A. Vladescu, S. Panseri, and A. Russo, "Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 10, pp. 197–205, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.jmbbm.2012.02.020.

[103] X. Feng, G. Tang, X. Ma, M. Sun, and L. Wang, "Characteristics of multi-element (ZrTaNbTiW)N films prepared by magnetron sputtering and plasma based ion implantation," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 301, pp. 29–35, 2013, doi: 10.1016/j.nimb.2013.03.001.

[104] W. Liu *et al.*, "Effects of gas pressure on microstructure and performance of (Ti, Al, Zr)N coatings produced by physical vapor deposition," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 15, pp. 17436–17441, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.08.045.

[105] L. Kara, T. Küçükömeroğlu, Ö. Baran, I. Efeoğlu, and K. Yamamoto, "Microstructure, mechanical, and scratch resistance properties of TiAlCrNbN-graded composite coating deposited on AISI H13 steel substrate with pulsed dc closed field unbalanced magnetron sputtering method," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 4, pp.

2123–2131, 2014, doi: 10.1007/s11661-013-2148-2.

[106] A. Leyland, K. S. Fancey, and A. Matthews, “Plasma nitriding in a low pressure triode discharge to provide improvements in adhesion and load support for wear resistant coatings,” *Surf. Eng.*, vol. 7, no. 3, pp. 207–215, 1991, doi: 10.1179/sur.1991.7.3.207.

[107] H. Poláková, J. Musil, J. Vlček, J. Allaart, and C. Mitterer, “Structure-hardness relations in sputtered Ti-Al-V-N films,” *Thin Solid Films*, vol. 444, no. 1–2, pp. 189–198, 2003, doi: 10.1016/S0040-6090(03)01096-4.

[108] Z. G. Zhang, O. Rapaud, N. Bonasso, D. Mercs, C. Dong, and C. Coddet, “Control of microstructures and properties of dc magnetron sputtering deposited chromium nitride films,” *Vacuum*, vol. 82, no. 5, pp. 501–509, 2008, doi: 10.1016/j.vacuum.2007.08.009.

[109] J. F. Tang, C. Y. Lin, F. C. Yang, Y. J. Tsai, and C. L. Chang, “Effects of nitrogen-argon flow ratio on the microstructural and mechanical properties of AlCrN coatings prepared using high power impulse magnetron sputtering,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 386, no. November 2019, p. 125484, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125484.

[110] 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. Coatings Technol.*, vol. 393, no. April, p. 125796, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125796.

[111] R. Shu *et al.*, “Influence of Metal Substitution and Ion Energy on Microstructure Evolution of High-Entropy Nitride (TiZrTaMe)N1- x(Me = Hf, Nb, Mo, or Cr) Films,” *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 3, no. 6, pp. 2748–2756, 2021, doi: 10.1021/acsaelm.1c00311.

[112] Y. Kusano, K. Van Acker, and I. M. Hutchings, “Methods of data analysis for the micro-scale abrasion test on coated substrates,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 183, no. 2–3, pp. 312–327, May 2004, doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.010.

[113] E. Bitay, L. Tóth, T. A. Kovács, Z. Nyikes, and A. L. Gergely, “Experimental study on the influence of tin/altin pvd layer on the surface characteristics of hot work tool steel,” *Appl. Sci.*, vol. 11, no. 19, Oct. 2021, doi: 10.3390/app11199309.

[114] B. Ren, Z. Shen, and Z. Liu, “Structure and mechanical properties of multi-element (AlCrMnMoNiZr)N x coatings by reactive magnetron sputtering,” *J. Alloys Compd.*, vol. 560, pp. 171–176, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.01.148.

[115] V. Podgursky *et al.*, “Dependence of the friction coefficient on roughness parameters during early stage fretting of (Al,Ti)N coated surfaces,” *Wear*, vol. 271, no. 5–6, pp. 853–858, 2011,

doi: 10.1016/j.wear.2011.03.006.

[116] F. M. El-Hossary, N. Z. Negm, A. M. Abd El-Rahman, M. Raaif, and A. A. Abd Elmula, “Properties of Titanium Oxynitride Prepared by RF Plasma,” *Adv. Chem. Eng. Sci.*, vol. 05, no. 01, pp. 1–14, 2015, doi: 10.4236/aces.2015.51001.

[117] G. S. Fox-Rabinovich *et al.*, “Wear behavior of adaptive nano-multilayered TiAlCrN/NbN coatings under dry high performance machining conditions,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 10, pp. 2015–2022, 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.08.067.

[118] X. Lu *et al.*, “Dependence of mechanical and tribological performance on the microstructure of (CrAlTiNbV)Nx high-entropy nitride coatings in aviation lubricant,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 19, pp. 27342–27350, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.06.156.

[119] H. Ma *et al.*, “The influence of multilayer structure on mechanical behavior of TiN/TiAlSiN multilayer coating,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 9, pp. 12583–12591, May 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.01.117.

[120] K. Kato, “Micro-mechanisms of wear - wear modes,” *Wear*, vol. 153, no. 1, pp. 277–295, 1992, doi: 10.1016/0043-1648(92)90274-C.

[121] S. Wu, X. Xu, S. Yang, J. Qiu, A. A. Volinsky, and X. Pang, “Data-driven optimization of hardness and toughness of high-entropy nitride coatings,” *Ceram. Int.*, vol. 49, no. 13, pp. 21561–21569, 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.03.292.

[122] C. Hong, Y. Huan, P. Zhang, K. Zhang, and P. Dai, “Effect of silver content on the microstructure, thermal stability and mechanical properties of CrNx/Ag nanocomposite films,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 18, pp. 25324–25336, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.05.254.

[123] R. Tran *et al.*, “Surface energies of elemental crystals,” *Sci. Data*, vol. 3, no. 1, p. 160080, Sep. 2016, doi: 10.1038/sdata.2016.80.

[124] C. S. Pande and K. P. Cooper, “Nanomechanics of Hall–Petch relationship in nanocrystalline materials,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 6, pp. 689–706, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.pmatsci.2009.03.008.

[125] I. Braceras, M. Brizuela, N. Álvarez, M. Martínez Van Geeteruyen, and I. Azkona, “TiN-Ag as an antimicrobial and wear resistant coating,” *Biotribology*, vol. 28, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.biotri.2021.100192.

[126] A. J. Slate, D. J. Wickens, M. El Mohtadi, N. Dempsey-Hibbert, C. E. Banks, and K. A.

Whitehead, “Antimicrobial activity of Ti-ZrN/Ag coatings for use in biomaterial applications,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-20013-z.

[127] U. Kopacz and H. A. Jehn, “On the adhesion of nitride coatings on HSS substrates,” *Vacuum*, vol. 36, no. 1–3, pp. 81–84, Jan. 1986, doi: 10.1016/0042-207X(86)90275-7.

[128] P. J. Kelly, K. A. Whitehead, H. Li, J. Verran, and R. D. Arnell, “The influence of silver content on the tribological and antimicrobial properties of ZrN/Ag nanocomposite coatings,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 6, pp. 5383–5387, 2011, doi: 10.1166/jnn.2011.3790.

[129] L. B. Boinovich, A. M. Emelyanenko, A. S. Pashinin, C. H. Lee, J. Drelich, and Y. K. Yap, “Origins of Thermodynamically Stable Superhydrophobicity of Boron Nitride Nanotubes Coatings,” *Langmuir*, vol. 28, no. 2, pp. 1206–1216, Jan. 2012, doi: 10.1021/la204429z.

[130] X. Dai *et al.*, “Toward low friction in water for Mo 2 N/Ag coatings by tailoring the wettability,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 447, pp. 886–893, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.04.041.

[131] N. J. Shirtcliffe, G. McHale, M. I. Newton, G. Chabrol, and C. C. Perry, “Dual-scale roughness produces unusually water-repellent surfaces,” *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 21, pp. 1929–1932, 2004, doi: 10.1002/adma.200400315.

[132] G. Valette, “Hydrophilicity of metal surfaces. Silver, gold and copper electrodes,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 139, no. 2, pp. 285–301, 1982, doi: 10.1016/0022-0728(82)85127-9.

[133] F. Reifsteck, S. Wee, and B. J. Wilkinson, “Hydrophobicity-hydrophilicity of staphylococci,” *J. Med. Microbiol.*, vol. 24, no. 1, pp. 65–73, 1987, doi: 10.1099/00222615-24-1-65.

[134] F. Zameer *et al.*, “Evaluation of adhesive and anti-adhesive properties of Pseudomonas aeruginosa biofilms and their inhibition by herbal plants,” *Iran. J. Microbiol.*, vol. 8, no. 2, pp. 108–119, 2016.

[135] M. A. Grisales, F. Giraldo, A. M. Echavarría, F. J. Bolivar, and G. Gilberto Bejarano, “A novel ReN/TiAlN multilayer coating on M2 steel by magnetron sputtering: Development and electrochemical behavior,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 448, no. September, p. 128883, 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128883.

[136] Y. Zhang *et al.*, “Effect of different disinfection treatments on the adhesion and separation of biofilm on stainless steel surface,” *Water Sci. Technol.*, vol. 83, no. 4, pp. 877–885, 2021,

doi: 10.2166/wst.2021.028.

[137] P. J. Kelly *et al.*, “Comparison of the tribological and antimicrobial properties of CrN/Ag, ZrN/Ag, TiN/Ag, and TiN/Cu nanocomposite coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 5, pp. 1606–1610, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.07.029.

[138] C. Liao, Y. Li, and S. C. Tjong, “Bactericidal and cytotoxic properties of silver nanoparticles,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 20, no. 2, 2019, doi: 10.3390/ijms20020449.

[139] H. D. Mejía, A. M. Echavarría, and G. Bejarano G., “Influence of Ag-Cu nanoparticles on the microstructural and bactericidal properties of TiAlN(Ag,Cu) coatings for medical applications deposited by Direct Current (DC) magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 687, no. August, p. 137460, 2019, doi: 10.1016/j.tsf.2019.137460.

ANEXO

Determinación de la resistencia al desgaste abrasivo por ensayo calotest.

El método para la determinación del desgaste abrasivo por calotest propuesto por Rutherford [65]. Debido al bajo espesor de las películas, es extremadamente difícil determinar la resistencia al desgaste de manera directa por calotest en un ensayo sin penetración. Normalmente, el tiempo requerido para cumplir la condición de no penetración del recubrimiento es tan bajo, que el contacto entre el contracuerpo, el slurry abrasivo y el recubrimiento no permiten formar huellas con forma adecuada, por lo que da determinación del volumen de desgaste es inexacta.

Para lidiar con esto, se propone un método donde se tiene en cuenta el desgaste tanto del sustrato como del recubrimiento, buscando un modelo matemático que relacione el desgaste de ambos con su volumen, para así predecir la resistencia al desgaste específica del recubrimiento. Específicamente en el trabajo se siguió la siguiente metodología, tomada del artículo publicado por Kusano et al [112].

1. *Realización de los cráteres de desgaste:*

Se realizan al menos 5 huellas de desgaste a diferentes tiempos de ensayo o revoluciones de la esfera de acero. Cada una de las huellas se realiza al menos por triplicado. En el actual trabajo, se tomaron huellas a 45, 60, 75, 90 y 105 segundos.

2. *Medida de los cráteres y determinación del volumen de desgaste*

Se realiza la medición de los diámetros externos *b* e internos *a* de cada cráter. La medición se toma en varías direcciones y se toma el promedio para tomar en cuenta la variación en la circunferencia. El cálculo de los volúmenes se puede realizar aplicando las ecuaciones detalladas en la referencia del trabajo de Kusano [112]. En este caso particular, se usaron las ecuaciones 6 y 7 que arrojaron menor dispersión en los datos de volúmenes de desgaste.

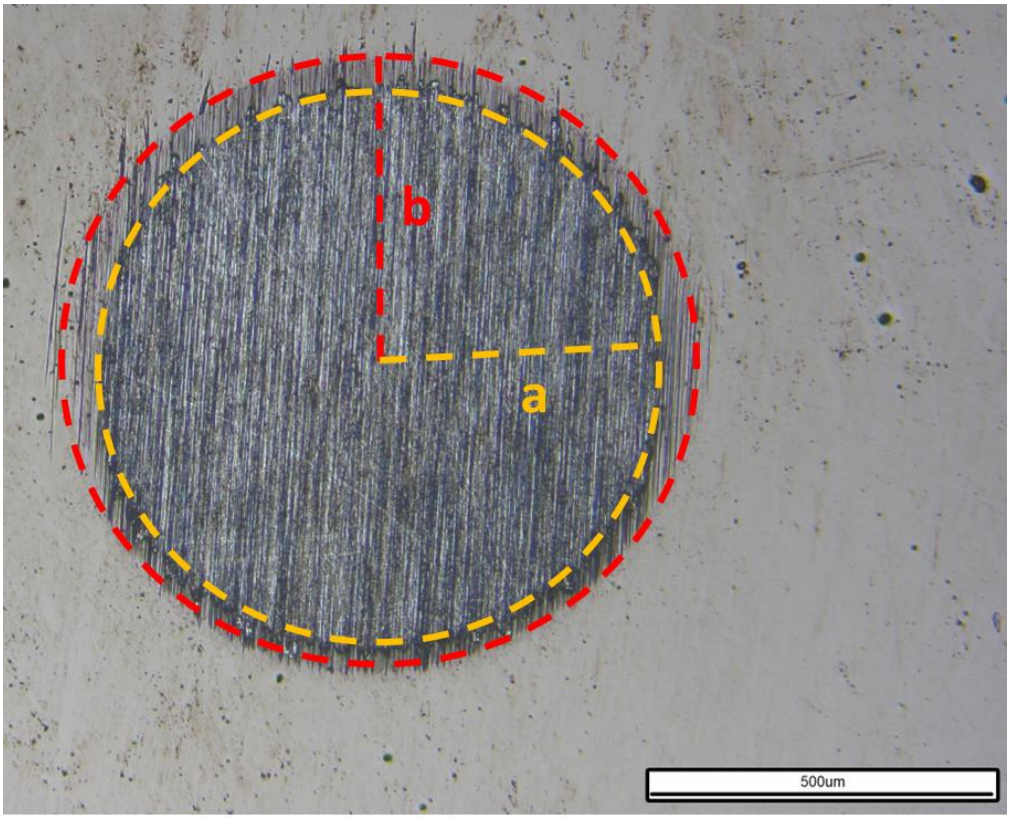


Fig.31. Cráter de desgaste realizado por calotest sobre un recubrimiento (TiTaZrNb)N.

A continuación, se realizó una regresión graficando la relación SN/V_c contra V_s/V_c. obtenido para cada tiempo de desgaste en cada recubrimiento. A partir del intercepto se calcula k_c mientras que k_s se calcula a partir de la pendiente. Para validar el método es necesario que el valor de k_s se conserve más o menos constante, toda vez que se trata del mismo espesor sometido a tratamientos similares. La determinación de las ecuaciones 6 y 7 para el cálculo de los volúmenes se fundamenta en la menor dispersión y el logro de estabilizar el valor de k_s.

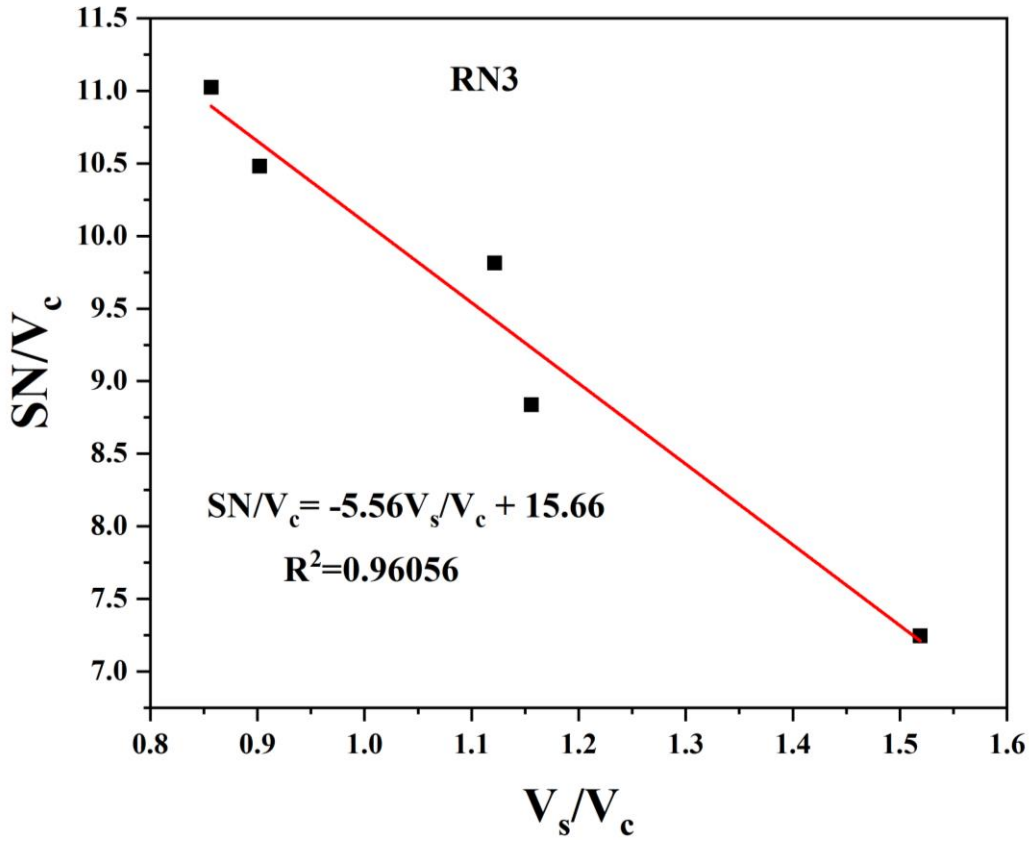


Fig.32. Ajuste lineal de los resultados de las relaciones de volúmenes de desgaste del sustrato y recubrimiento frente a la ley de Archard.