



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Caracterización Tribológica de recubrimientos de alta entropía de VCrNbMoTaW, producidos por el proceso Co-Sputtering en Acero AISI 4140

Yamid Efrén Betancourt Coronado

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica
Bogotá, Colombia
2023

Caracterización Tribológica de recubrimientos de alta entropía de VCrNbMoTaW, producidos por el proceso Co-Sputtering en Acero AISI 4140

Yamid Efrén Betancourt Coronado

Tesis Presentada como requisito para optar al título de:
Magister en Ingeniería Mecánica

Director:

Ph.D. Leonardo Velasco Estrada

Codirector:

Ph.D. Jhon Jairo Olaya Flórez

Línea de investigación:

Ingeniería de Superficies y Nanomateriales

Grupos de Investigación:

Análisis de Fallas, Integridad y Superficies

Information-Guided Design, Automation and Nanotechnology

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2023

(Dedicatoria o lema)

A todos los miembros de mi familia, en especial a mi querida madre Policarpa y a mi hermana Paola.

Declaración de obra original


Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.



Yamid Efrén Betancourt Coronado

Fecha 24/01/2023

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a cada uno de los miembros de mi familia por su incondicional apoyo, su fuerza y sus palabras de aliento en cada momento del curso de mi maestría.

En segundo lugar, al doctor Jhon Jairo Olaya, por su guía, sus consejos, su asesoría, su motivación y acompañamiento durante esta investigación, también al doctor Leonardo Estrada Velasco por su valiosa colaboración, sus aportes acertados y su dedicación y guía durante este proceso.

En tercer lugar, a Felipe Rodríguez Torres, por su valiosa colaboración y apoyo durante todo el proceso de escritura, su guía, sus consejos y apoyo son algo que siempre llevo en mi corazón.

Por otro lado, quiero agradecer a todos mis amigos y compañeros de la universidad que me dieron un aporte o dedicaron un espacio de su tiempo para asesorarme, darme un consejo, apoyarme o simplemente compartieron un espacio conmigo para darme ánimo y fuerza para superar todos los obstáculos que se presentaron en el camino, a ustedes muchas gracias: Juliana Rangel, Yulenny Gutierrez, Erika Luque, Andrea Londoño, Mónica Rojas, Andrea Moreno, Claudia Mejía, Álvaro Bustos, Andrés Torres, Camilo Cortes, José Vicente Rocha, Miguel Ángel Merchán, Oscar Lucero, Miguel Ochoa, Anderson Benito, Santiago Roperó y Fabio Vallejo.

También quiero agradecer al personal que me apoyo en el laboratorio de tratamientos térmicos de la universidad Nacional, por sus comentarios, sugerencias, aportes y colaboración, los cuales fueron claves durante este proceso

Varios ensayos relacionados en este trabajo se realizaron en el KIT (Karlsruher Institut Für Technologie / Karlsruhe Institute Of Technology), institución a la cual agradezco y también le hago un reconocimiento especial, a toda el área de materiales y a los compañeros que me ayudaron a realizar las pruebas en las instalaciones del centro de enseñanza.

Adicionalmente, quiero dar un agradecimiento especial a mis compañeros de trabajo: Jaime Ojeda, Juan Herrera, Carolina Cortes y Yeirson Hernández quienes siempre estuvieron pendientes y apoyándome durante el desarrollo de esta investigación.

Resumen

Caracterización Tribológica de recubrimientos de alta entropía de VCrNbMoTaW, producidos por el proceso Co-Sputtering en Acero AISI 4140:

Debido a sus propiedades físicas y químicas los materiales multifuncionales o aleaciones de alta entropía han sido estudiados extensamente a partir del 2004, cuándo Yeh.J y Cantor.B publicaron sus investigaciones sobre materiales combinados y manufacturados con el fin mejorar las propiedades, adicional a esto con sorpresa encontraron que las concentraciones de los materiales son cuasiequiatómicas, además detectaron que los materiales principales llegan a ser una sola fase cristalina de la combinación de los elementos o componentes predominantes. Con base en los estudios previos se realizó el estudio de los materiales producidos mediante una fusión de materiales a una escala nanométrica.

Por tal motivo, en este trabajo se presenta el análisis de las propiedades de películas nanoestructuradas de VCrNbMoTaW depositadas sobre sustratos acero 4140 utilizando magnetrones individuales en configuración confocal sputtering (DC y RF), con el objetivo de analizar la influencia de la cantidad de elementos constitucionales sobre la estructura cristalina, microestructura y resistencia al desgaste.

La estructura de los recubrimientos fue caracterizada mediante difracción de rayos X (XRD), adicional a esto se halló el tamaño de grano y el parámetro de red. Simultáneamente, se determinó la composición química de cada uno de los materiales, para ello se usaron dos técnicas: Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) con la que se determina la concentración de elementos a nivel local, y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos (XPS) para determinar la composición química general.

Por otro lado, la morfología se evaluó mediante microscopia de fuerza atómica, (AFM) con la que se determinó el coeficiente de fricción y la forma y geometría generada en la superficie del recubrimiento, estas imágenes se contrastaron contra los resultados

10 Caracterización Tribológica de recubrimientos de alta entropía de VCrNbMoTaW, producidos por el proceso Co-Sputtering en Acero AISI 4140

obtenidos con las fotografías tomadas por el microscopio electrónica de barrido (SEM); las propiedades de desgaste se estudiaron usando pruebas de rayado (*scratch test*), y pin en disco (*pin on disc*). Por último, se realizó la toma de nanodureza de cada una de las películas delgadas, el equipo con el que se realizó la técnica entrega los resultados de la dureza y del módulo de Young.

Al realizar los ensayos mencionados y contrastar contra la bibliografía, se encuentra como resultado preliminar que las películas son monofásicas policristalinas y que la resistencia al desgaste mejora en función de la concentración de Vanadio, Niobio y Tantalio en las películas. El mecanismo de desgaste en las películas será discutido durante la presentación de este trabajo.

Palabras clave: Tribología, recubrimientos, co-sputtering, XRD, SEM, AFM, XPS, EDS, *Pin on disc*, *Scratch test*, nanodureza, alta entropía, equiatómico.

Abstract

Tribological characterization of high entropy VCrNbMoTaW coatings produced by the Co-Sputtering process on AISI 4140 steel:

Due to their physical and chemical properties, multifunctional materials or high entropy alloys have been extensively studied since 2004, when Yeh.J and Cantor.B published their research on combined and manufactured materials in order to improve their properties, in addition to this, with surprise, they found that the concentrations of the materials are equiatomic or very close to being equiatomic, they also detected that the main materials become a phase of the combination of the predominant elements or components. Based on the previous studies, the study of the materials produced by a fusion of materials at a nanometric scale was carried out.

For this reason, this work presents the analysis of the properties of VCrNbMoTaW nanostructured films deposited on 4140 steel substrates using individual magnetrons in confocal sputtering DC and RF configuration, with the objective of analyzing the influence of the amount of constituent elements on the crystalline structure, microstructure and wear resistance.

The structure of the coatings was characterized by X-ray diffraction (XRD), in addition to this, the grain size and the lattice parameter were found. Simultaneously, the chemical composition of each of the materials was determined using two techniques: energy dispersive spectroscopy (EDS) to determine the concentration of elements at a local level, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to determine the general chemical composition.

On the other hand, the morphology was evaluated by atomic force microscopy (AFM) with which the friction coefficient and the shape and geometry generated on the surface of the coating were determined, these images were contrasted against the results obtained with the photographs taken by the scanning electron microscope (SEM); the wear properties

12 Caracterización Tribológica de recubrimientos de alta entropía de VCrNbMoTaW, producidos por el proceso Co-Sputtering en Acero AISI 4140

were studied using *scratch tests* and *pin on disc*. Finally, the nanoduration of each of the thin films was taken; the equipment used to perform the technique provides the results of hardness and Young's modulus.

By performing the mentioned tests and contrasting against the literature, it is found as a preliminary result that the films are polycrystalline single phase and that the wear resistance improves as a function of the concentration of Vanadium, Niobium and Tantalum in the films. The wear mechanism in the films will be discussed during the presentation of this work.

Keywords: Tribology, coatings, co-sputtering, XRD, SEM, AFM, XPS, EDS, *Pin on disc*, *Scratch test*, nano-hardness, high entropy, equiatomic.

Contenido

	Pág.
1. Fundamentación teórica	6
1.1. Introducción a los recubrimientos delgados en materiales nanoestructurados y nanocompositos.....	6
1.2. Sputtering: recubrimientos depositados por pulverización catódica.....	9
1.2.1. Sputtering con magnetrón balanceado	12
1.2.2. Sputtering reactivo	14
1.2.3. Co-sputtering	15
1.2.4. Efecto de la energía en los procesos de sputtering	16
1.3. Fundamentos de crecimiento de recubrimientos.....	16
1.3.1. Modelo de estructura de zonas (SZM)	18
1.3.2. Esfuerzos residuales	22
1.4. Metales analizados.....	23
1.4.1. Niobio (Nb)	24
1.4.2. Molibdeno (Mo)	27
1.4.3. Tantalio (Ta)	31
1.4.4. Tungsteno (W)	33
1.4.5. Cromo (Cr)	37
1.4.6. Vanadio (V)	39
1.5. Aleaciones de alta entropía.....	41
1.6. Aleaciones de alta entropía de VCrNbMoTaW.....	44
2. Procedimientos experimentales	48
2.1. Materiales.....	50
2.1.1. Acero AISI 4140	50
2.1.2. Silicio	50
2.1.3. Preparación de los sustratos	51
2.2. Generación de los recubrimientos.....	51
2.3. Técnicas y equipos de caracterización.....	55
2.3.1. Difracción de rayos X (XRD)	56
2.3.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X, XPS.	58
2.3.3. Microscopio electrónico de barrido (SEM)	58
2.3.4. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	60
2.3.5. Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)	61
2.3.6. Ensayo de desgaste y Fricción, (<i>pin on disc</i>)	62
2.3.7. Prueba de rayado	64

14 Caracterización Tribológica de recubrimientos de alta entropía de VCrNbMoTaW, producidos por el proceso Co-Sputtering en Acero AISI 4140

2.3.8. Nanoindentación	65
3. Discusión y Resultados	68
3.1. Composición Química	69
3.2. Microestructura	73
3.3. Morfología	77
3.4. Propiedades mecánicas	81
3.5. Correlación entre estructura y sus propiedades mecánicas	88
4. Conclusiones y recomendaciones	99
4.1. Recomendaciones	101
Anexos	103
A1 Difractogramas y Resultados, Difracción de rayos X XRD	103
A2 Espectrogramas, Espectroscopia de electrones emitidos por Rayos X, XPS	111
A3 Tablas y Resultados estadísticos, Espectroscopia de Energía Dispersiva EDS	118
A4 Morfología, Microscopia electrónica de Barrido, SEM	121
A5 Morfología, Microscopia de fuerza atómica AFM	125
A6 Adherencia, Prueba de Rayado, <i>Scratch Test</i>	133
A7 Desgaste, Imágenes, estadísticas y resultados, <i>Pin on Disc</i>	140
A8 Nano indentación, Resultados y estadísticas, Dureza	154
Bibliografía	155

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Interacción ion-blanco en el proceso de sputtering	10
Figura 1-2: Generación de recubrimientos por sputtering.	11
Figura 1-3: Representación esquemática del confinamiento plasmático observado en magnetrones convencional balanceado	13
Figura 1-4: Tres tipos de crecimiento de películas delgadas.....	17
Figura 1-5: Esquema de la estructura de zonas de los granos en una película según Movchan y Demchishin	19
Figura 1-6: Modelo de zonas de estructura de Thornton.....	21
Figura 1-7: Representación de la estructura de los granos en el modelo Thornton...22	
Figura 1-8: Micrografía óptica de la microestructura de la aleación equiatómica de 20 componentes MgAlSiMnCrFeCoNiCuZnGeNbMoAgCdSnSbWPbBi	41
Figura 2-1: Diagrama representativo del flujo de trabajo para la caracterización de las aleaciones de alta entropía depositadas en el acero AISI 4140.....	49
Figura 2-2: Configuración de blancos para la generación de los recubrimientos.....	53
Figura 2-3: XRD, Representación gráfica del ensayo de difracción de rayos X.....	57
Figura 2-4: Microscópio electrónico de barrido SEM-LEO 1530, sonda EDS-Oxford	59
Figura 2-5: Sistema de ensayo de desgaste <i>pin on disc</i>	63
Figura 2-6: Representación gráfica de la prueba de rayado.....	65
Figura 2-7: Representación de la prueba de nanoindentación según el método de Oliver-Pharr	66
Figura 2-8: Representación esquemática del perfil de indentación según Oliver Pharr	66
Figura 3-1: EDS: Comparación de porcentaje de composición química.....	69
Figura 3-2: XRD superposición de los difracto-gramas de cada uno de los recubrimientos comparados con el difracto-grama del sustrato	74
Figura 3-3: XRD: Tamaño de grano de recubrimientos generados	76
Figura 3-4: Comparación del parámetro de red calculado con el parámetro de red obtenido por la ley de Vegard.....	77
Figura 3-5: <i>Pin on disc</i> , comparación de coeficiente de fricción	81
Figura 3-6: <i>Pin On Disc</i> : comparación tasa de desgaste	82

Figura 3-7:	<i>Pin on disc</i> : comparación tasa de desgaste.....	83
Figura 3-8:	Nano-indentación: comparación de resultados obtenidos.....	85
Figura 3-9:	Nano indentación: comparación de resultados obtenidos.....	87
Figura 3-10:	Relación entre el módulo de elasticidad y dureza	89
Figura 3-11:	Relación entre Dureza y tamaño del cristalino.....	90
Figura 3-12:	Relación entre la tasa de desgaste y tamaño de cristalito	91
Figura 3-13:	Relación entre el coeficiente de fricción y tamaño de cristalito	92
Figura 3-14:	Relación entre dureza y parámetro de red.....	92
Figura 3-15:	Relación entre la tasa de desgaste y el parámetro de red	93
Figura 3-16:	Relación entre el coeficiente de fricción y el parámetro de red	94
Figura 3-17:	Relación entre el módulo de elasticidad y el parámetro de red.....	95
Figura 3-18:	Mecanismos de desgaste, recubrimientos de alta entropía a 270 aumentos	98
Figura 3-19:	Mecanismos de desgaste, recubrimientos de alta entropía a 2000 aumentos	98

Lista de tablas

Tabla 1-1:	Clasificación de nanocompositos según su matriz	7
Tabla 1-2:	Clasificación de nanocompositos según su dureza	8
Tabla 1-3:	Siete factores para el crecimiento de capas por sputtering	12
Tabla 1-4:	Ventajas del sputtering con magnetrón	14
Tabla 1-5:	Estructuras de zonas de los granos en una película	18
Tabla 1-6:	Niobio: propiedades físicas y químicas	26
Tabla 1-7:	Niobio: propiedades mecánicas.	26
Tabla 1-8:	Tantalio: propiedades físicas y químicas.....	31
Tabla 1-9:	Wolframio: propiedades físicas y químicas.....	35
Tabla 1-10:	Vanadio: Propiedades físicas y químicas.....	40
Tabla 2-1:	Combinación de elementos realizada para generar los materiales con proporción cuasiequiatómica de vanadio, cromo, niobio, molibdeno, tantalio y wolframio.	52
Tabla 2-2:	Posición y fuente de cada uno de los elementos utilizados para producir los materiales de los recubrimientos	54
Tabla 2-3:	Nombramiento y designación de los recubrimientos de alta entropía generados	54
Tabla 2-4:	Distribución de técnicas utilizadas en las muestras preparadas.	55
Tabla 3-1:	EDS análisis de composición química	70
Tabla 3-2:	XPS, análisis de energía de ligadura (eV)	71
Tabla 3-3:	Comparación entre resultados morfológicos, AFM y SEM.....	78
Tabla 3-4:	AFM, resultados de rugosidad, curtosis y asimetría superficial	80
Tabla 3-5:	<i>Pin on Disc</i> : resultados coeficiente de fricción y tasa de desgaste	82
Tabla 3-6:	<i>Scratch Test</i> : resultados carga crítica de falla	84
Tabla 3-7:	Nanoindentación: resultados coeficiente de dureza y módulo de Young	86

18 Caracterización Tribológica de recubrimientos de alta entropía de VCrNbMoTaW, producidos por el proceso Co-Sputtering en Acero AISI 4140

Tabla 3-8: Composición química y microestructura relacionada a las propiedades mecánicas y a los mecanismos de desgaste.....88

Tabla 3-9: Correlación de propiedades físico-químicas y mecánicas95

Lista de símbolos y abreviaturas

Abreviatura	Término
ADN	Ácido Desoxirribonucleico
AFM	Atomic Force Microscopy, Microscopia de Fuerza Atómica
Ag	Plata
AISI	American Iron and Steel Society, Sociedad Americana del Hierro y el Acero
AKS	Aluminio Potasio Silice
Al	Aluminio
ARN	ácido Ribonucleico
ASTM	American Society for Testing and Materials
BCC	Body Cubic Centered, Cubico centrado en el cuerpo
Co	Cobalto
COF	Coeficiente de Fricción
Cr	Cromo
Cu	Cobre
CVD	Chemical Vapor Deposition, Deposición de Vapor Químico
DC	Direct Current, Corriente directa
EB	Electron Beam, Haz de Electrones
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy, Espectroscopia de Energía Dispersiva.
EPMA	Electron Probe Micro Analyzer, Micro Analizador de Sonda de Electrones
FCC	Face Cubic Centered, Cubico centrado en las caras
Fe	Hierro
HB	Harness Brinnell, Dureza Brinnell
HEA	high Entropy Alloys, aleaciones de alta entropía
HV	Harness Vickers, Dureza Vickers
K	Potasio
KIT	Karlsruher Institute Für Technologie, Instituto para la tecnología de Karlsruhe
Mo	Molibdeno
Nb	Niobio
POD	Pin on Disc, Pin sobre Disco
RF	Radio-Frecuencia
RPM	Revoluciones Por Minuto
RMS	Root Mean Square, Media Cuadrática

Abreviatura Término

SAE	Society of Automotive Engineers, Sociedad de Ingenieros Automotrices
SEM	Scanning Electronic Microscopy, microscopia Electrónica de Barrido
Si	Silicio
SZM	Structure Zone Model, Modelo de estructura de zonas
Ta	Tantalio
TEM	Transmission Electrónica Microscopy, Microscopia Electrónica de Transmisión
V	Vanadio
W	Wolframio
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy, Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X
XRD	X-Ray Diffraction, Difracción de Rayos X

Introducción

La ingeniería mecánica estudia ampliamente las propiedades fisicoquímicas de los materiales con el fin de desarrollar innovaciones tecnológicas para la industria y la ciencia. Las técnicas de análisis en la ciencia e ingeniería de materiales establecen relaciones de estructura y propiedades del material, con el fin de optimizar sus aplicaciones para el desarrollo de piezas de maquinaria eficientes y resistentes.

Durante los últimos años, diversas investigaciones han sido desarrolladas con el fin de obtener superficies con un comportamiento determinado de acuerdo con la aplicación específica requerida. Estas superficies también requieren una dureza específica, una rugosidad determinada, o una característica aislante o conductora. En este sentido, la ingeniería de superficies y la ingeniería mecánica son campos complementarios que dirigen sus conocimientos científicos y prácticos a la optimización de los procesos de producción de materiales, de tal forma que la masa empleada en las piezas y el desperdicio de material se reduzcan, al igual que el gasto de energía involucrada en los procesos de manufactura.

También los recubrimientos diseñados para proteger otros materiales están sujetos a la optimización de masa, costo y energía, pues son ampliamente usados en diferentes sectores de la industria. Los recubrimientos de menor masa son recubrimientos con espesores micrométricos y nanométricos, que no agregan mayor masa a las piezas, pero sí mejoran su resistencia, dureza, rugosidad y otras propiedades.

Las películas protectoras utilizadas en las industrias automotriz, mecánica, aeronáutica, electrónica y energética son recubrimientos conocidos como películas ultradelgadas, o también como recubrimientos nanoestructurados, los cuales son generados a través de métodos de deposición físico química.

2 Caracterización tribológica de recubrimientos de alta entropía de VCrNbMoTaW, producidos por el proceso *co-sputtering* en acero AISI 4140

El sputtering confocal es una técnica de deposición que produce una película de uno o más elementos. Esto se logra a través del uso de materiales que se encuentran en blancos hechos de un elemento determinado, denominados magnetrones. Estos, a su vez, se encuentran dentro de una cámara de vacío. Mediante el control de las condiciones de temperatura y presión es posible generar múltiples materiales sobre diferentes sustratos sin romper el vacío, lo que permite al usuario pulverizar conjuntamente varios elementos y formar una película a partir de dos o más materiales a la vez. Esta técnica es utilizada principalmente para la producción de lotes a pequeña escala y en los ámbitos de la investigación y el desarrollo.

Dada la demanda de materiales nuevos y mejores, adecuados para aplicaciones cada vez más exigentes; este estudio pretende caracterizar nuevos compuestos para recubrimientos, producidos con mezclas de vanadio (V), cromo (Cr), niobio (Nb), molibdeno (Mo), tántalo (Ta) y Wolframio (W): VCrNbMoTaW sobre un sustrato de AISI 4140, películas creadas por medio de *co-sputtering*. El estudio de estos compuestos permitirá caracterizar el material y entender sus posibles aplicaciones. Así, por ejemplo, la determinación de las propiedades de resistencia y desgaste a la fricción del material es de vital importancia para señalar sus posibles aplicaciones en la industria, dado que este material podría ser usado en la producción de placas, ejes, dispositivos electrónicos y piezas sometidas a alta fricción y temperatura, entre otros.

Adicionalmente, la literatura sobre recubrimientos VCrNbMoTaW en acero AISI 4140 está en una fase prematura y existen vacíos en su caracterización. Por ese motivo, es necesario e importante realizar análisis de dureza, desgaste, corrosión e integridad del material. La combinación de estos elementos a través de *co-sputtering*, ha generado siete combinaciones de materiales diferentes, los cuales son considerados materiales de alta entropía (High Entropy Alloys, HEA) [1], se denominan así, por tener concentraciones casi equiatómicas [2], adicional de ser aleaciones metálicas, cerámicas o una combinación de materiales cerámicos y metálicos, generalmente cinco o más elementos que no se pueden conformar por las técnicas convencionales como fundición, extrusión e inyección entre otras técnicas de conformado de materiales.

Estos materiales son conocidos por tener una entropía de mezcla mayor a la que tienen los metales puros, también son conocidos porque tienen propiedades físicas y químicas mejoradas, entre ellas, el aumento de resistencia, lo cual es un resultado de la entalpía de mezcla, que al combinar los elementos adecuados genera cambios en la microestructura que no son tan complejos como la producción de los mismos materiales, en la mayoría de los casos la microestructura obtenida suele ser más simple.

Dos investigadores, Jien Wei Yeh y Brian Cantor, realizaron publicaciones [1], [2], en donde cada uno presentó la viabilidad de generar estos materiales, las dos se convierten en las mayores influencias para los científicos [1]. Cantor, inició el trabajo independientemente del profesor Wei Yeh, desde la década de los ochenta, ambos iniciaron el estudio de cómo producir estos materiales, sus procesos de manufactura y las propiedades de las aleaciones como composición química, aunque el profesor Cantor había iniciado con estos estudios en 1970 en la universidad de Sussex, él mismo sugirió a sus estudiantes y colegas, crear las primeras aleaciones de mezclas equiatómicas; los nuevos materiales se denominaron aleaciones multicomponentes [1], o aleaciones de alta entropía [2] también materiales de múltiples elementos principales, entre otros [1]. El término aleaciones multicomponente fue criticado por múltiples autores [3]–[5], quienes pensaron en materiales de media y de alta entropía.

El científico Taiwanés, Sheng-Bo en conjunto con un grupo de investigadores, publicaron en 2019 su trabajo sobre propiedades térmicas y de corrosión de recubrimientos de alta entropía de V-Nb-Mo-Ta-W [6], es uno de los recubrimientos evaluados y caracterizados durante esta investigación. En el trabajo de Sheng-Bo et al, se evaluó el recubrimiento de V-Nb-Mo-Ta-W-Cr-B, que contiene todos los elementos con los que se sintetizaron los recubrimientos generados, incluyendo un elemento adicional, el boro. El recubrimiento de V-Nb-Mo-Ta-W presentó dureza alta, superior a 18 GPa, mientras que el de V-Nb-Mo-Ta-W-Cr-B mostró una dureza superior a 15 GPa. Adicionalmente, encontraron que los dos recubrimientos se comportan bien a ambientes corrosivos y con alta temperatura.

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, esta tesis responde a la siguiente pregunta de investigación: ¿Cuál es la caracterización tribológica de recubrimientos nanoestructurados multifuncionales de VCrNbMoTaW?

4 Caracterización tribológica de recubrimientos de alta entropía de VCrNbMoTaW, producidos por el proceso *co-sputtering* en acero AISI 4140

Así, el objetivo general de esta tesis de maestría es el siguiente:

Establecer la caracterización tribológica de recubrimientos de alta entropía VCrNbMoTaW, producidos mediante el proceso de *co-sputtering*

Complementariamente, los objetivos específicos son:

- (i) Estudiar la microestructura, la morfología y la composición química de los recubrimientos generados de acuerdo a las condiciones de depósito;
- (ii) Evaluar la resistencia al desgaste y la adherencia de recubrimientos de VCrNbMoTaW en acero AISI 4140;
- (iii) Correlacionar la estructura de los recubrimientos VCrNbMoTaW producidos, con la resistencia y mecanismos de desgaste.

Para dar cumplimiento a los objetivos propuestos, primero se generaron los recubrimientos con el apoyo del *Karlsruhe Institute of Technology* (KIT), después, se llevó a cabo la etapa de caracterización de las películas obtenidas, donde se realizaron pruebas de laboratorio, y análisis de resultados. La caracterización del material consistió en cinco pruebas: (i) difracción de rayos X, (ii) espectroscopia de energía dispersiva, (iii) microscopia electrónica de barrido, (iv) espectroscopia foto-electrónica y (v) microscopia de fuerza atómica. Paralelamente, las pruebas mecánicas para el análisis del desgaste consistieron en tres test: (i) *pin on disc*, (ii) prueba de rayado y (iii) nano indentación.

Una vez obtenidos los resultados de los procedimientos experimentales, los análisis de datos y la generación de diagramas se realizaron con la ayuda de múltiples software incluyendo: Origin y X'pert Highscore Plus, Microsoft Excel, XPS, AFM WsXM y Adobe Illustrator entre otros, con el fin de determinar las propiedades y características más representativas de los materiales generados, Paralelamente, se determinó el comportamiento asociado al desgaste realizando pruebas de nanodureza, rayado y "*pin on disc*".

La principal contribución de esta tesis es la caracterización de nuevas aleaciones de alta entropía de mezclas de elementos de transición, la cual abre la puerta a más investigaciones de los recubrimientos para determinar el comportamiento en otros sustratos, así como nuevas propiedades. Adicionalmente, comprender la morfología y las propiedades de los nuevos recubrimientos de alta entropía de VCrNbMoTaW en acero AISI 4140 permitirá optimizar sus aplicaciones industriales. De esta forma, esta tesis es un aporte al conocimiento en la ciencia de materiales y en la ingeniería mecánica.

Esta tesis cuenta con cuatro capítulos. El capítulo uno es una revisión teórica y bibliográfica sobre los recubrimientos delgados y los procesos de sputtering. En el capítulo dos, se describen los materiales, las técnicas y los equipos que fueron utilizados en los procedimientos experimentales. En el capítulo tres se presenta la discusión y los resultados destacables con su respectivo análisis. Finalmente, en el capítulo cuatro se presentan las conclusiones y las recomendaciones respecto a las aplicaciones de estos recubrimientos.

1. Fundamentación teórica

1.1. Introducción a los recubrimientos delgados en materiales nanoestructurados y nanocompositos

Durante más de cincuenta años, las películas delgadas han sido utilizadas ampliamente en el endurecimiento de instrumentos, o en la elaboración de componentes electrónicos y recubrimientos ópticos. Por esta razón, en concordancia con los avances en la ciencia de materiales, esta tecnología continúa desarrollándose como complemento de nuevos materiales funcionales, como los materiales nanoestructurados o los superconductores [1].

Se han fabricado películas finas de alta calidad mediante haz de electrones (EB), sputtering, ablación por láser y deposición de vapor químico (CVD) [2]. Los recubrimientos delgados son fabricados mediante la deposición de átomos en un sustrato. Estos átomos se condensan y forman una capa delgada sobre la superficie [1]. Típicamente, estas películas cuentan con un espesor menor a algunos micrómetros y son depositadas por evaporación térmica al vacío. Las películas delgadas también están asociadas a la minimización en el uso de materiales tóxicos, pues la cantidad de material utilizado se limita únicamente a la superficie de la delgada capa. Además, este proceso también ahorra energía en la producción y es considerado ambientalmente amigable [3].

Los materiales nanoestructurados se definen como la combinación de dos o más materiales para formar un nuevo material. Estos materiales tienen una o más dimensiones de tamaño nanométrico ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) y, gracias a la nanoestructura, cuentan con propiedades físicas interesantes que les permiten ser utilizados en aplicaciones de alta tecnología, como la fabricación de biosensores, dispositivos de almacenamiento de datos, componentes electrónicos y recubrimientos duros, entre otros [4].

Por su parte, los nanocompositos son materiales compuestos conformados por al menos dos fases separadas a través de una estructura cristalina o amorfa [5]. Los elementos que lo conforman, sumados a su microestructura, morfología y características interfaciales, determinan las propiedades del material. Gracias a la gran variedad de elementos que existen en la naturaleza, las posibilidades para conformar nanocompositos son muy amplias [3]. Por ese motivo, su clasificación según el tipo de matriz ha sido establecida mediante convenios, tal como se muestra en la **Tabla 1-1** [6].

Tabla 1-1: Clasificación de nanocompositos según su matriz

1. Nanocompositos de matriz metálica: por ejemplo, nanotubos de carbono, de manera continua o no continua en el metal;
2. Nanocompositos de matriz cerámica: en su mayoría óxidos, nitruros, boruros y siliciuros con partículas metálicas dispersas. Mejoran algunas propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, tribológicas y electroquímicas de los materiales.
3. Nanocompositos de matriz polimérica: existen varios tipos de acuerdo con el tamaño de las partículas dispersadas. Son de baja densidad, pero producen un significativo incremento de las propiedades mecánicas del compuesto, caracterizándose por su buena estabilidad dimensional.

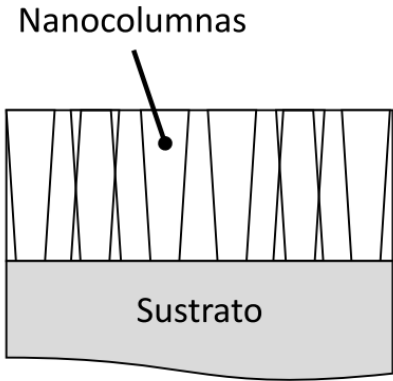
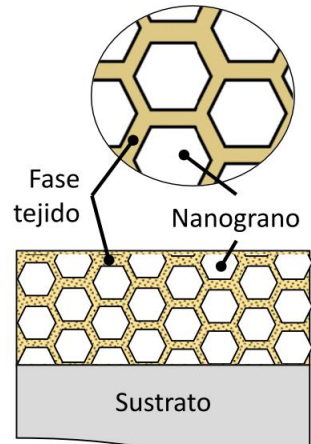
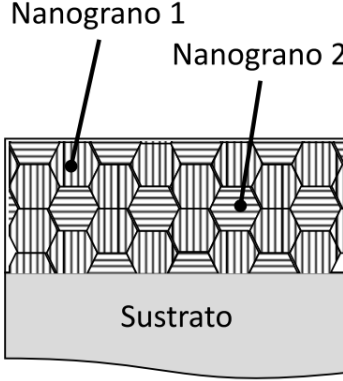
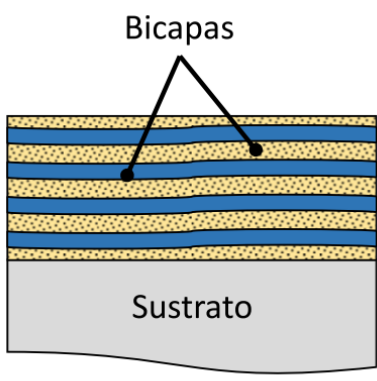
Fuente: adaptado de F. Diaz [6]

Los nanocompositos se caracterizan por alcanzar valores de dureza elevados, en ocasiones superiores a los 80 GPa [5]. Por esta razón, existen tres categorías de clasificación según esta propiedad [7]: (i) nanocompositos duros, con valores de dureza inferiores a 40 GPa; (ii) nanocompositos superduros, con un rango de dureza entre 40-80 GPa; y (iii) nanocompositos ultraduros, con durezas superiores a los 80 GPa.

Musil et al. [7] consideran que existen cuatro grupos de nanoestructuras responsables de los altos índices de dureza en nanocompositos: (i) microestructura columnar; (ii) nanogranos; (iii) mezcla de nanogranos; y (iv) bicapas, tal como se describe en la

Tabla 1-2.

Tabla 1-2: Clasificación de nanocompositos según su dureza

 <p>Nanocolumnas</p> <p>Sustrato</p> <p>a)</p> <p>a) Microestructura columnar, cuyos granos se apilan en forma de columnas.</p>	 <p>Fase tejido</p> <p>Nanograno</p> <p>Sustrato</p> <p>b)</p> <p>b) Nanogranos, rodeados finamente por otra fase.</p>
 <p>Nanograno 1</p> <p>Nanograno 2</p> <p>Sustrato</p> <p>c)</p> <p>c) Mezcla de nanogranos, cuya orientación cristalográfica o fase cambian de uno a otro.</p>	 <p>Bicapas</p> <p>Sustrato</p> <p>d)</p> <p>d) Bicapas, separadas por distancias nanométricas.</p>

Fuente: adaptado de Musil, Zeman y Baroch [7]

Adicionalmente, en la literatura [7] han sido identificados cinco factores responsables del mejoramiento de la dureza en los nanocompositos:

1. Deformación plástica inducida por dislocaciones, la cual es dominante en materiales donde las dislocaciones pueden generarse y propagarse, es decir, aquellos con $d \geq 10\text{nm}$;
2. Nanoestructura del material, dominante en aquellos materiales con $d \leq 10\text{nm}$;
3. Endurecimiento por solución sólida;
4. Fuerzas de cohesión entre los átomos de los granos cercanos;
5. Estrés compresivo, generado durante el proceso de depósito del material.

Por estas razones, los recubrimientos con materiales nanocompuestos han ganado popularidad en el sector industrial. Uno de los procesos más utilizados para la formación de películas delgadas en materiales nanoestructurados y nanocompuestos es el sputtering, técnica descrita en la siguiente sección.

1.2. Sputtering: recubrimientos depositados por pulverización catódica.

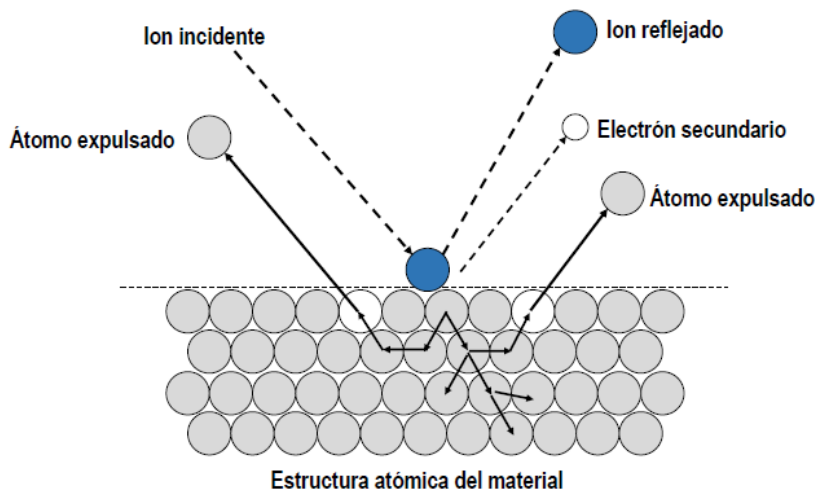
El sputtering es un procedimiento tecnológico de pulverización catódica utilizado para recubrir superficies sólidas. Fue observado por primera vez en un tubo de descarga de gas DC (direct current) en 1852 [4]. Inicialmente, este fenómeno fue considerado una curiosidad científica, hasta que en los años 40 comenzó a ser utilizado en procesos comerciales. Desde entonces, ha recibido creciente atención científica e industrial. Actualmente, el sputtering es una de las técnicas de crecimiento de películas semiconductoras y metálicas más usadas. Esto se debe a que es un método simple y versátil, que presenta diversas características interesantes para la ingeniería de materiales y que puede ser aplicado a un amplio rango de materiales funcionales, incluyendo ferroeléctricos y compuestos cerámicos ferromagnéticos [1].

La deposición de la película mediante sputtering puede realizarse con un único blanco compuesto o con múltiples fuentes. El sputtering de blancos compuestos evita la variación geométrica de la composición (inherente a una configuración de fuentes múltiples) y elimina la necesidad de un buen control de la velocidad. Su principal inconveniente es la dificultad para obtener la composición deseada en la película (que no coincide necesariamente con la composición del blanco). Esto puede solucionarse ajustando la composición del blanco o variando las condiciones de sputtering, como la ubicación de los

sustratos. Esta dificultad para obtener la composición deseada se debe al bombardeo de la superficie de la película con iones de oxígeno negativos. El sputtering de blancos múltiples ofrece mayor flexibilidad para variaciones en la composición, pero presenta inconvenientes relacionados con la oxidación del blanco de bario y la necesidad de un mejor control de la velocidad. Al final, el sputtering compuesto parece tener la ventaja [2].

La técnica de sputtering se basa en la transferencia de momento y en el desprendimiento de los átomos a través de vaporización física, depositando películas delgadas en superficies bautizadas como “sustrato” que son bombardeadas con partículas altamente energizadas, usualmente iones de gas noble acelerado en un campo eléctrico [8], tal como se muestra en la **Figura 1-1** [1] y [7].

Figura 1-1: Interacción ion-blanco en el proceso de sputtering

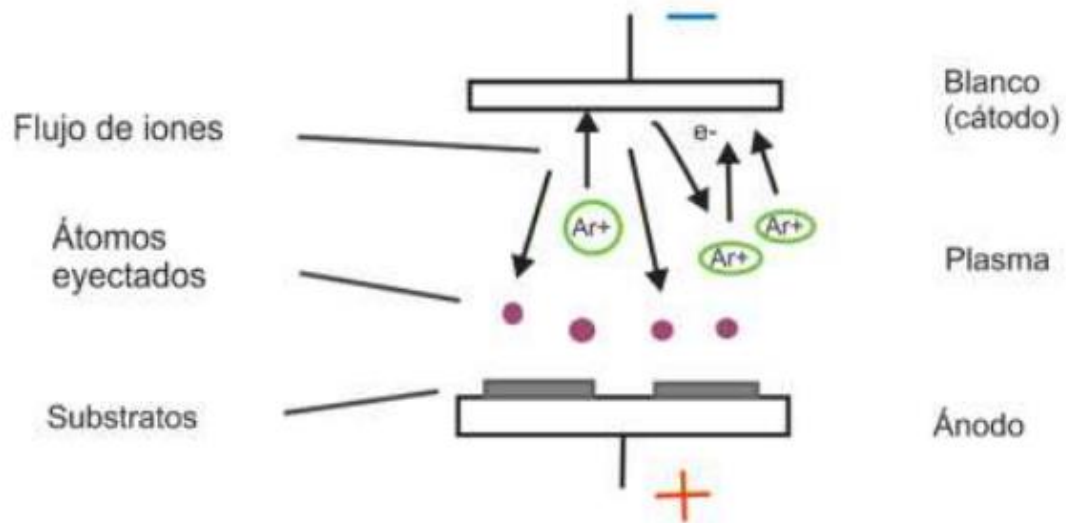


Fuente: tomada de [1] y [7]

En la **Figura 1-1** se ilustra esquemáticamente como el ion incidente es atraído por el campo eléctrico y golpea la superficie del material transfiriendo su momento. Este proceso de bombardeo puede resultar en la vaporización o expulsión de partículas atómicas de la superficie del blanco como electrones secundarios y átomos [1]. La expulsión depende de la energía, el ángulo de incidencia, la energía de enlace de los átomos superficiales y las masas de las partículas en colisión [10].

La configuración más simple para realizar sputtering consta de un ánodo y un cátodo dentro de un sistema al vacío. El vacío asegura la optimización del voltaje entre el ánodo y el cátodo, además de la presurización adecuada del gas noble para que se convierta en plasma gracias a la ionización [11]. Esos iones bombardean el blanco, que se convierte en el cátodo del sistema. Una vez los átomos son desprendidos del blanco, viajan hasta encontrarse con la superficie del sustrato y empiezan a condensarse, depositándose sobre su superficie, que se convierte a su vez en el ánodo del sistema. De esta manera, la película de recubrimiento comienza a crecer [5] y el espesor de la capa generada será mayor o menor dependiendo de la duración del proceso, tal como se muestra en la **Figura 1-2**.

Figura 1-2: Generación de recubrimientos por sputtering.



Fuente: adaptado de [3]

Adicionalmente, los siete factores importantes para el crecimiento de capas delgadas por sputtering a bajas presiones (<5 mTorr) se presentan en la **Tabla 1-3** conforme Mattox [8].

Tabla 1-3: Siete factores para el crecimiento de capas por sputtering

<ol style="list-style-type: none">1. La razón entre los átomos evaporados y el número de partículas incidentes de alta energía (rendimiento del sputtering) depende de la masa y la energía de las partículas incidentes;2. El rendimiento del sputtering es sensible al ángulo de incidencia de las partículas incidentes;3. Existe una energía de umbral debajo de la cual el sputtering no ocurre, sin importar cuán alto sea el bombardeo de iones;4. La energía cinética de gran parte de los átomos desprendidos es mucho mayor que la de aquellos térmicamente evaporados;5. Los átomos pulverizados de un material monocristalino tienden a ser eyectados a lo largo de la dirección de los planos de empaquetamiento del cristal;6. Cuando un material policristalino es pulverizado, algunos de los planos cristalográficos se pulverizan más rápido que otros;7. Los átomos pulverizados de una superficie aleada son depositados con la misma relación de la composición del material volumétrico.
--

Fuente: adaptado de [8]

Existen varias configuraciones de sputtering dispuestas para la generación de películas delgadas: diodo DC, magnetrón DC balanceado y desbalanceado, DC magnetrón pulsado, entre otras. El presente trabajo estudió resultados obtenidos en la configuración de magnetrón balanceado que se describe a continuación.

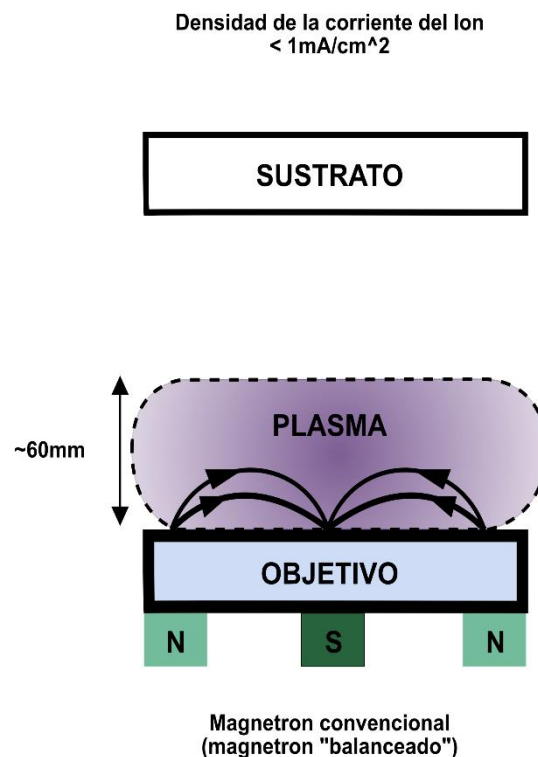
1.2.1. Sputtering con magnetrón balanceado

El sputtering con magnetrón balanceado es una de las técnicas más utilizadas para la generación de recubrimientos por sputtering. Esta técnica se basa en la generación de un campo magnético que acelera los electrones del cátodo, aumentando el número de colisiones. De esa forma, este proceso permite velocidades de depósito más altas y presiones de trabajo más bajas [12].

Para mantener los electrones cerca de la superficie del blanco, se aplica un campo magnético que causa que los electrones circulen en un camino cerrado, lo cual incrementa el flujo de electrones y forma un plasma muy denso, sin pérdida de energía producto de colisiones físicas [12].

Una comparación entre el confinamiento de plasma obtenido en diferentes modos de magnetron se muestra esquemáticamente en la **Figura 1-3**. Además, la corriente iónica dibujada en el sustrato es directamente proporcional a la corriente del blanco, y la tasa de deposición también es directamente proporcional.

Figura 1-3: Representación esquemática del confinamiento plasmático observado en magnetrones convencionales balanceados



Fuente: Traducido de [12]

El sputtering con magnetron ofrece ventajas importantes respecto a otras técnicas de recubrimientos al vacío, tal como se indica en la **Tabla 1-4**. Esas propiedades han permitido el desarrollo de un amplio número de aplicaciones comerciales, desde la fabricación de microelectrónicos, hasta recubrimientos decorativos simples [13].

Tabla 1-4: Ventajas del sputtering con magnetrón

Ventajas del sputtering con magnetrón	
<ul style="list-style-type: none">• Altas tasas de deposición;• Facilidad de pulverización de cualquier metal, aleación o compuesto;• Películas de alta pureza;• Adhesión extremadamente alta de películas;	<ul style="list-style-type: none">• Excelente cobertura de escalones y pequeñas características;• Capacidad para recubrir sustratos sensibles al calor;• Facilidad de automatización;• Excelente uniformidad en sustratos de gran área, por ejemplo, vidrio arquitectónico.

Fuente: adaptado de [14]

Una desventaja asociada con esta configuración es que el plasma no es uniforme sobre la superficie del blanco. Como consecuencia, el patrón de depósito está relacionado con la ubicación del sustrato visto desde el blanco. Adicionalmente, el plasma se concentra cerca del cátodo y no es posible activar los gases reactivos en el plasma cerca del sustrato [4].

1.2.2. Sputtering reactivo

La pulverización reactiva es otra variación práctica de la técnica de sputtering en la que se introduce un gas reactivo junto con el argón inerte para formar el plasma. El gas reactivo se activa y se combina químicamente con los átomos que se pulverizan desde el blanco para formar un nuevo compuesto. La pulverización reactiva es un proceso físico, eléctrico y químico combinado. En general, la cantidad de gas reactivo utilizado es pequeña en comparación con la del gas inerte, pero variando la proporción se pueden producir películas con propiedades que varían desde las de casi un metal hasta las de un semiconductor, aislante o resistencia. Dos gases reactivos ampliamente utilizados en esta técnica son el oxígeno (que produce óxidos de metales) y el nitrógeno (que produce nitruros de varios elementos). La pulverización reactiva se ha convertido en un valioso proceso comercial para depositar dieléctricos, resistencias y semiconductores. Por

ejemplo, la pulverización reactiva del nitruro de tantalio es uno de los procesos más utilizados para depositar resistencias de película delgada [15].

A pesar de su versatilidad, esta técnica presenta dos grandes desventajas: (i) una baja tasa de depósito, que se traduce en la formación de compuestos en la superficie del blanco cuando la tasa de remoción de átomos del blanco es inferior a la tasa de formación de los compuestos, y (ii) la presencia de histéresis en la presión parcial del gas, que se presenta cuando para un mismo valor de flujo existen dos valores distintos de presión parcial, debido al efecto del aumento o descenso en el flujo de gas del proceso. Ambas desventajas están relacionadas con la variación de la presión parcial del gas reactivo en el interior de la cámara, lo cual repercute en la eficiencia global del proceso. No obstante, a pesar de las desventajas del sputtering reactivo, se pueden lograr recubrimientos nanoestructurados con elementos metálicos que formen óxidos, nitruros y carburos con alta dureza y resistencia al desgaste. Del mismo modo, es un proceso de fácil escalado para aplicaciones industriales [9]. Otros ejemplos de sputtering reactivo son el depósito de nanocompuestos de carbón amorfo y metal en atmósfera Ar/CH₄ con blancos de Ti, W, Mo y Nb [16]; bicapas TiN/AlN a partir de dos blancos de Ti y Al puro en atmósfera Ar/N₂ [17].

1.2.3. Co-sputtering

El co-sputtering es ampliamente utilizado en las industrias del vidrio óptico, arquitectónico, paneles solares y pantallas. Ocurre cuando se pulverizan dos o más materiales blanco (o "fuente"), a la vez o en secuencia, en la cámara de vacío. Se usa a menudo con pulverización reactiva de magnetrón con el fin de producir películas delgadas combinatorias, como aleaciones metálicas o composiciones no metálicas, como cerámicas.

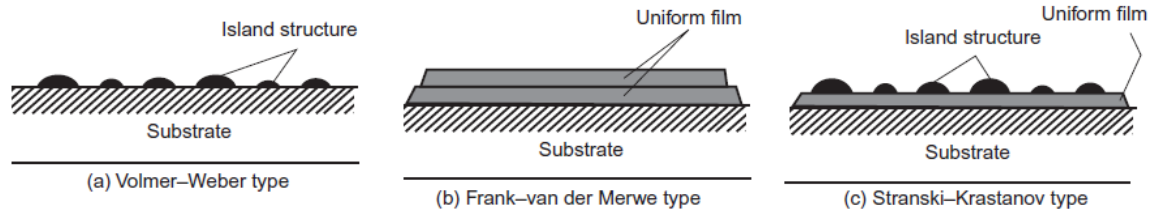
El co-sputtering utiliza más de un cátodo (típicamente dos o tres) en la cámara de proceso, y la potencia de cada cátodo se puede controlar de forma independiente. Estos cátodos pueden ser del mismo material objetivo, y operar al mismo tiempo para aumentar las tasas de deposición; o también pueden ser de materiales objetivo distintos, con el fin de crear composiciones y propiedades únicas en películas delgadas [18].

1.2.4. Efecto de la energía en los procesos de sputtering

La energía total entregada en el proceso de sputtering está ligada a los parámetros de depósito. Esto tiene efectos importantes en la composición, microestructura, morfología y demás propiedades físicas de los recubrimientos. La energía total del sputtering corresponde a la suma de cinco fuentes de energía: (i) energía térmica, utilizada en el calentamiento del sustrato; (ii) energía cinética, que se expresa como la suma de la energía de los iones incidentes, más la energía de las partículas neutras; (iii) energía térmica generada por reacciones químicas exotérmicas durante el proceso; (iv) energía térmica generada por el calentamiento de los blancos, que depende de la densidad de potencia de los blancos, el tiempo de depósito y la distancia entre el sustrato y el blanco; y (v) energía térmica producida por el calor irradiado del plasma, que depende del tiempo de depósito [19].

1.3. Fundamentos de crecimiento de recubrimientos

El proceso de crecimiento de una película atómica ocurre como resultado de la condensación de átomos móviles en la superficie denominados adatomos. El fenómeno puede considerarse como un proceso estadístico de nucleación, crecimiento por difusión superficial de los núcleos tridimensionales, formación de una estructura de red y el posterior llenado de esa estructura para crear una película continua. Dependiendo de los parámetros termodinámicos del depósito y la superficie del sustrato, las etapas iniciales de nucleación y crecimiento pueden describirse como: (a) tipo isla, también llamado tipo Volmer-Weber); (b) tipo capa, también conocido como tipo Frank-van der Merwe; y (c) tipo mixto también llamado tipo Stranski-Krastanov [1]. La **Figura 1-4** ilustra los tres modos de crecimiento de películas delgadas. Vale la pena resaltar que en casi todos los casos prácticos el crecimiento ocurre por formación de islas.

Figura 1-4: Tres tipos de crecimiento de películas delgadas

Fuente: traducido de [12]

El proceso de crecimiento de los recubrimientos puede resumirse en tres etapas:

1. De vapor a adátomo: los átomos vaporizados llegan a la superficie del sustrato y se adhieren cuando alcanzan la condición de equilibrio. Esos átomos adheridos (adátomo) pueden difundirse sobre la superficie del blanco o regresar a la fase de vapor, dependiendo de su energía. De esa forma, se da una interacción mutua y se forman grandes clústeres termodinámicamente inestables que pueden tender al desorden en el tiempo dependiendo de los parámetros de depósito.
2. Nucleación: comienza si la energía es lo suficientemente baja y un clúster colisiona con otra especie adsorbida antes de que sea absorbida, comenzando a crecer hasta un tamaño crítico en el que se vuelve termodinámicamente estable y se dice que la barrera de nucleación ha sido superada;
3. Crecimiento: los átomos pueden permanecer en su posición o moverse a posiciones vecinas sobre la superficie, lo cual se conoce como difusión superficial. En esta etapa, los defectos superficiales del sustrato juegan un papel importante, pues pueden convertirse en puntos de nucleación. Por lo tanto, una superficie idealmente plana contribuye a un crecimiento homogéneo de los recubrimientos, mientras que una superficie con muchos defectos promueve un crecimiento heterogéneo. De esta forma, el crecimiento del recubrimiento se da mediante la formación de enlaces entre los átomos, siguiendo uno de los tres modelos de crecimiento indicados anteriormente en la **Figura 1-4**

1.3.1. Modelo de estructura de zonas (SZM)

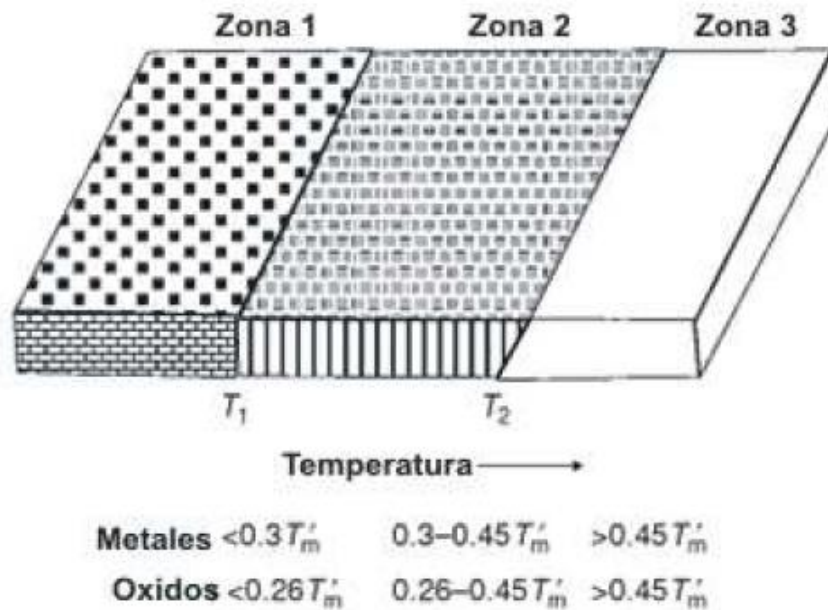
Este modelo relaciona la microestructura de un recubrimiento con los parámetros de depósito. Inicialmente fue desarrollado por Movchan y Demchishin en 1969, quienes depositaron películas delgadas en sustratos sobre los cuales se mantuvieron gradientes de temperatura. A partir de allí, la microestructura de las películas fue representada como **Tabla 1-5** [20] y representadas en **la Figura 1-5** [19].

Tabla 1-5: Estructuras de zonas de los granos en una película

Zona I ($T/T_f < 0.25$)	Los cristales son cónicos, con superficie en forma de domo y están separados por límites huecos. Los cristales son muy defectuosos y su tamaño aumenta conforme T/T_f aumenta, pues se genera un incremento en la energía de activación. Esto quiere decir que hay muy poca difusión superficial. El tamaño de los domos aumenta al aumentar el espesor de la película, con grandes vacíos en la cima de la película. Resistencia al desgaste de recubrimientos de VCrNbMoTaW producidos con el sistema de <i>co-sputtering</i> .
Zona II ($0.25 < T/T_f < 0.5$)	Los granos columnares se separan por límites densos e inter-cristalinos. La superficie de los granos es de apariencia suave. La energía de activación es de difusión superficial.
Zona III ($0.5 < T/T_f < 1$)	Los granos son equiaxiales y revelan una superficie brillante, el diámetro de los granos aumenta con T/T_f y hay energía de activación de difusión volumétrica.

Fuente: Movchan y Demchishin [19]

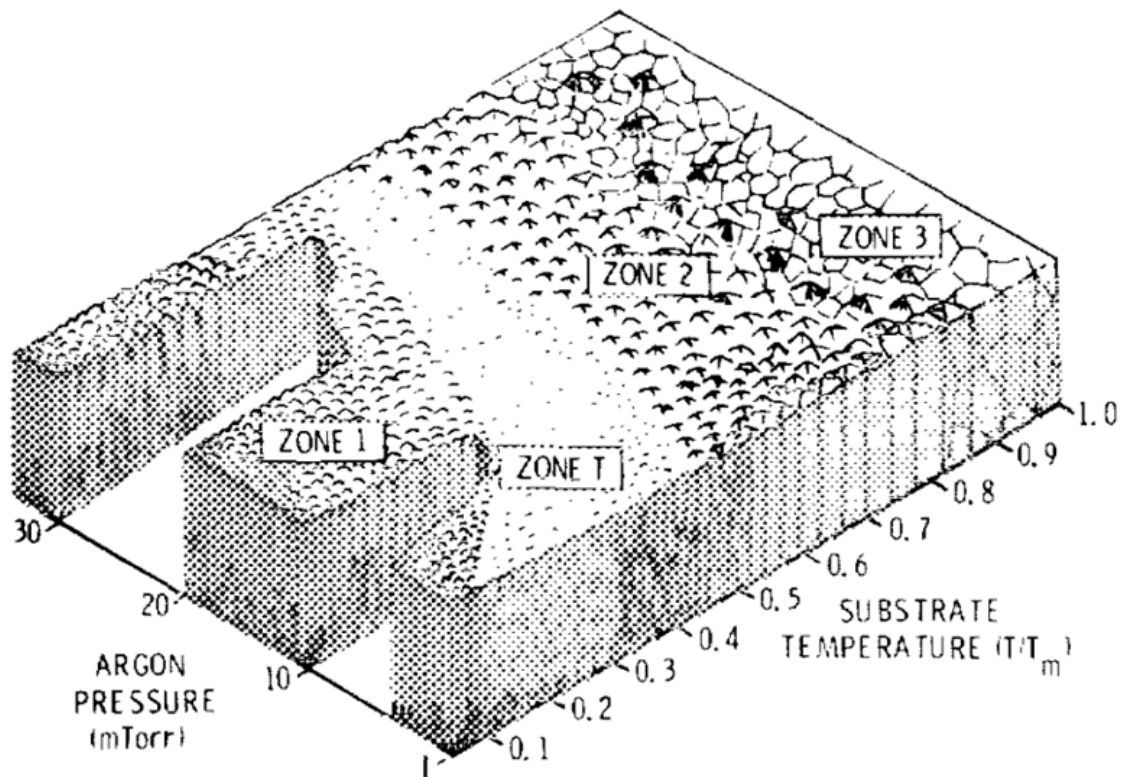
Figura 1-5: Esquema de la estructura de zonas de los granos en una película según Movchan y Demchishin



Fuente: adaptado de [19]

Adicionalmente, en 1975, Thornton extendió el modelo de zonas de estructura introduciendo otro parámetro además de la temperatura para los procesos de sputtering. Este se convirtió en uno de los modelos más aceptados [21]. Así, si la presión aumenta, aumentan las colisiones elásticas entre las especies bombardeadas y evaporadas y la atmósfera de gas inerte. Esa condición, aumenta el flujo de depósito resultando en una estructura Zona I más abierta, como se puede observar en la

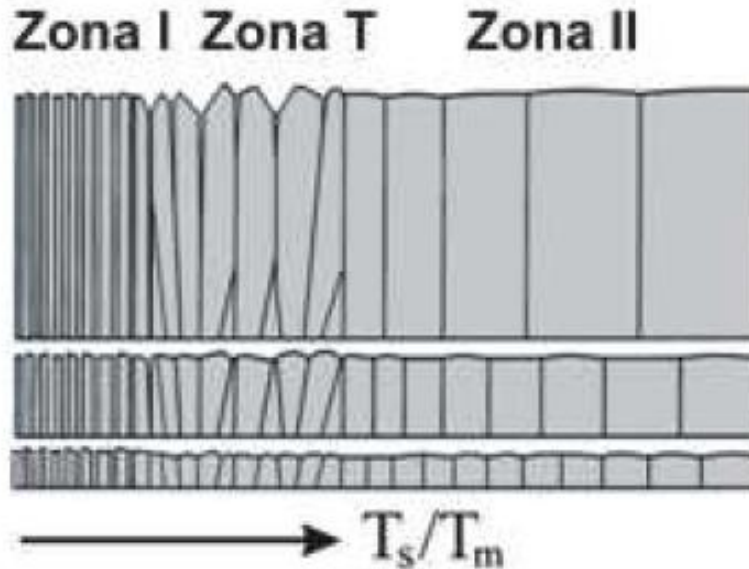
Figura 1-6. Por otro lado, si la presión disminuye, aumenta el bombardeo energético de partículas, densificando la película. Thornton [20] introdujo la Zona T, que es la transición entre las Zonas I y II. A altas temperaturas de sustrato, se aumenta la movilidad atómica, se forman más núcleos, pequeñas islas, que durante su coalescencia crecen hasta formar una estructura columnar densa con granos más gruesos.

Figura 1-6: Modelo de zonas de estructura de Thornton

Fuente: tomado de [20]

En la estructura de los granos en el modelo de Thornton, la morfología puede representarse con el gráfico de la **Figura 1-7**. Allí, se pueden diferenciar las tres zonas y se destaca la Zona T como una región de transición con una estructura columnar densa [20]. En el sputtering reactivo, el argón puede influenciar el crecimiento, la estructura, la morfología y las propiedades de los recubrimientos debido al cambio en la movilidad superficial de los adátomos.

Figura 1-7: Representación de la estructura de los granos en el modelo Thornton



Fuente: tomado de [20]

1.3.2. Esfuerzos residuales

Los esfuerzos residuales pueden ser de dos tipos: tensión y compresión. Estas magnitudes repercuten en las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos y obedecen a factores intrínsecos y extrínsecos presentes durante su fabricación. Dentro de los factores intrínsecos, se incluyen la diferencia entre los parámetros de red, la presencia de impurezas sustitucionales o intersticiales, y/o el modo de crecimiento del recubrimiento. En los factores extrínsecos, el principal causante de esfuerzos residuales es la diferencia de coeficiente de expansión térmica entre el sustrato y el recubrimiento.

Según Detor y colaboradores [22], existen dos mecanismos responsables por los esfuerzos residuales de compresión en recubrimientos de sputtering: (i) el relacionado con el bombardeo y la creación de defectos puntuales en la estructura cristalina, producto de condiciones que aumentan la energía cinética de los átomos, como altos voltajes y baja presión; y (ii) el relacionado con la difusión de átomos hacia las fronteras de grano que

provocan la alta densificación de estas zonas, provocado por condiciones que favorecen la movilidad de los átomos, como la alta temperatura.

1.4. Metales analizados

Esta sección describe las características principales de los metales presentes en los recubrimientos analizados en esta tesis: niobio, molibdeno, tantalio, tungsteno, cromo y vanadio. La información aquí presentada incluye datos sobre su producción, propiedades, estructura y aplicaciones.

Entre los metales estudiados en esta investigación se destacan los metales refractarios que incluyen niobio (conocido también como columbio), tantalio, molibdeno y tungsteno (wolframio). Por un lado, estos metales poseen las temperaturas más altas de fusión y las menores presiones de vapor de todos los metales¹ [2]. Además, se distinguen por su gran dureza. Sin embargo, cuentan con escasa conductividad eléctrica y térmica, y una escasa resistencia a la oxidación. Así, en su forma elemental pura, los metales refractarios se comportan bien sólo en condiciones de baja corriente.

Una salvedad importante frente a los metales refractarios es que se degradan fácilmente en entornos oxidantes a temperaturas moderadamente bajas, motivo que ha restringido su aplicabilidad a entornos de baja temperatura o de alta temperatura no oxidante. Antiguamente, el uso de metales refractarios se limitaba a filamentos de lámparas, rejillas de los tubos de electrones, elementos de calefacción y contactos eléctricos; sin embargo, como resultado, principalmente, de la experiencia adquirida en los programas aeroespaciales, las aplicaciones de los metales refractarios ahora abarcan todo tipo de industrias. De esta forma, se han encontrado aplicaciones amplias en la industria electrónica, en la física nuclear y de alta energía, en herramientas de corte y en gran variedad procesos químicos [2].

Los metales refractarios, excepto el niobio, se producen exclusivamente en forma de polvo metálico, que se consolida por sinterización y/o fusión. El proceso para el niobio difiere

¹ Con excepción de dos metales del grupo platino, osmio e iridio.

únicamente en que el metal se reduce más comúnmente por reducción aluminotérmica del óxido. En este proceso, las impurezas de óxido se desprenden del niobio fundido [2].

Las láminas de niobio y tantalio se conforman mediante diversas técnicas, como la hilatura de forma convencional (pero no de cizallamiento), el hidroconformado, el conformado de protuberancias y el fresado químico. Para la producción de una pieza compleja, el diseñador puede necesitar utilizar varias técnicas de conformación y unión antes de conseguir la forma final de la pieza. El comportamiento de conformación de estos metales es similar al del acero dulce, con la salvedad de que son más propensos al gripado, al agarrotamiento y al desgarró [2].

Todos los metales refractarios pueden unirse mediante soldadura por haz de electrones, soldadura por arco de gas tungsteno o soldadura por resistencia. Este tipo de unión presenta dos problemas principales: los cambios químicos debidos principalmente a la contaminación atmosférica y los cambios microestructurales producto de los ciclos térmicos [2].

1.4.1. Niobio (Nb)

El niobio es un metal refractario y dúctil que posee un punto fusión muy elevado, soportando temperaturas excepcionalmente altas de más de 2400°C, y una presión de vapor baja, motivos por los cuales no es un material fácil para preparar recubrimientos delgados. Además, en los procesos de generación de películas, es necesario que la concentración de oxígeno sea estricta para evitar la degradación de sus propiedades superconductoras [23].

Para obtener películas de niobio con calidad, por lo menos tres parámetros deben ser considerados: la temperatura del sustrato, la presión residual del gas y el espesor de la película. Se han desarrollado sistemas de revestimiento protector, sobre todo para las aleaciones de niobio, con el fin de permitir su uso en aplicaciones aeroespaciales oxidantes de alta temperatura [2].

El niobio, el tantalio y sus aleaciones son los metales refractarios más fáciles de fabricar. Pueden formarse, mecanizarse y unirse mediante métodos convencionales. Son dúctiles en estado puro y tienen altas solubilidades intersticiales para el carbono, el nitrógeno, el oxígeno y el hidrógeno. Debido a las elevadas solubilidades del niobio y el tantalio, estos contaminantes embriagadores no suelen plantear problemas de fabricación. Sin embargo, el tantalio y el niobio disuelven cantidades suficientes de oxígeno a temperaturas elevadas para destruir la ductilidad a temperaturas normales de funcionamiento. Por lo tanto, la fabricación a temperaturas elevadas de estos metales se utiliza sólo cuando es necesario. Los revestimientos o atmósferas protectoras son obligatorios, a menos que exista margen para cierta contaminación. El nivel de contaminación admisible, a su vez, determina el tiempo máximo de exposición admisible en el aire a temperatura elevada [2].

Se ha informado que en la Unión Soviética se produjeron cantidades comerciales de condensadores de niobio P/M. Aunque la constante dieléctrica del óxido de niobio es mayor que la del óxido de tantalio (41,4 frente a 25,3), el polvo de niobio no se utiliza mucho en condensadores. El problema del niobio es que la película amorfa de óxido anódico que se forma como dieléctrico cristaliza a una temperatura relativamente baja, lo que provoca una disminución del rendimiento del condensador [2].

Propiedades

El comportamiento general a la corrosión del niobio es de moderado a altamente resistente en la mayoría de los medios acuosos considerados altamente corrosivos, como los ácidos minerales diluidos, los ácidos y los líquidos orgánicos. Las excepciones notables son los álcalis fuertes diluidos, los ácidos minerales concentrados calientes y el ácido fluorhídrico, todos los cuales atacan el metal rápidamente.

También las atmósferas gaseosas a altas temperaturas atacan al niobio rápidamente, principalmente por oxidación, aunque el contenido de oxígeno puede ser muy bajo. El niobio y sus aleaciones son notablemente resistentes a la corrosión producto de ciertos metales líquidos, especialmente metales de litio y aleaciones de sodio-potasio, y a altas temperaturas (900 a 1010 °C). Esta resistencia, junto con una sección transversal de baja captura para neutrones térmicos, hace que los materiales de niobio sean atractivos para su aplicación en reactores.

El niobio se oxida y se contamina rápidamente con oxígeno absorbido por encima de aproximadamente 400 °C en atmósferas que contienen oxígeno, incluidas las atmósferas que normalmente se consideran neutras o reductoras. También, absorbe hidrógeno a temperaturas entre aproximadamente 250 y 950 ° C de atmósferas que contienen hidrógeno. La contaminación por elementos intersticiales causa una pérdida de ductilidad a temperatura ambiente. Las consecuencias de los altos niveles de impurezas incluyen alteración de la estructura, aumento de la temperatura de transición de dúctil a quebradizo, un fortalecimiento considerable a baja temperatura, con la consiguiente pérdida de ductilidad, efectos intensificados de envejecimiento por deformación a temperatura ligeramente elevada y ligero fortalecimiento a temperatura más alta.

El niobio forma un revestimiento de óxido en la mayoría de los entornos ácidos. Este revestimiento proporciona una excelente resistencia a la corrosión, especialmente frente a los ácidos nítrico y clorhídrico. Por otro lado, las soluciones alcalinas fuertes y el ácido fluorhídrico atacan gravemente al niobio [2].

Las propiedades físicas, químicas y mecánicas más relevantes se han resumido y se presentan en la **Tabla 1-6** y **Tabla 1-7** [2].

Tabla 1-6: Niobio: propiedades físicas y químicas

Parametro de red a (nm)	Diámetro Atómico (nm)	Plano de Deslizamiento	Estructura	Punto de Fusión (°C)	Punto de Ebullición (°C)
0,3294	0,294	(110)	BCC	2468	4927

Fuente: tomado de [2]

Tabla 1-7: Niobio: propiedades mecánicas.

Método de Conformado	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento (%)	Dureza (HV)
Forjado	585	5	160
Recocido	275	30	80

Fuente: tomado de [2]

Aplicación

El niobio se utiliza como elemento de aleación en superaleaciones a base de níquel y cobalto, así como en algunos grados de acero inoxidable y de baja aleación. También se utiliza como base de aleación para varias combinaciones con circonio, hafnio, tungsteno, tantalio y molibdeno, para aumentar las propiedades mecánicas del material a alta temperatura. Estas aleaciones han encontrado uso en aplicaciones aeroespaciales, pero invariablemente tienen que ser recubiertas, generalmente con un silicato, para su utilización a temperaturas elevadas. Se han encontrado aplicaciones de corrosión/abrasión para elementos de niobio aleado con elementos del grupo IV (titanio, circonio y hafnio) y del grupo VI (molibdeno y tungsteno) en los que la reacción posterior con carbono, oxígeno y nitrógeno forma una superficie muy dura, clave para el sustrato. El niobio, las aleaciones de niobio-titanio y las aleaciones de niobio-estaño se utilizan como superconductores.

Gran parte del niobio se consume como ferroaleación utilizada en la producción de aceros inoxidables y de baja resistencia; el consumo de metales y aleaciones a base de niobio representa aproximadamente el 6% del total de la producción de ferroaleaciones [2].

1.4.2. Molibdeno (Mo)

El molibdeno, el tungsteno y sus aleaciones requieren técnicas de fabricación especiales. La fabricación que implique un trabajo mecánico debe realizarse debajo de la temperatura de recristalización. Estos materiales tienen solubilidad limitada para el carbono, el nitrógeno, el oxígeno y el hidrógeno. Dado que los niveles residuales de estos elementos necesarios para evitar la fragilidad son poco prácticos, la microestructura debe controlarse para garantizar una temperatura de transición dúctil-frágil suficientemente baja [2]

La fabricación del molibdeno pasa por un proceso de consolidación a partir del polvo mediante compactación a presión, seguida de sinterización en el rango de 1650 a 1900 ° C. Parte del molibdeno se consolida mediante un método de fundición por arco al vacío en el que un electrodo realizado se funde mediante la formación de arco en un molde enfriado por agua. Este elemento y sus aleaciones se extruyen fácilmente para formar una

gran variedad de formas, como tubos, barras redondas, cuadradas y rectangulares. El molibdeno puro suele extruirse en un rango de temperatura de 1065 a 1090 °C (1950 a 1995 °F).

Propiedades

El comportamiento general a la corrosión del molibdeno es particularmente bueno, especialmente frente a ácidos minerales, siempre que no haya agentes oxidantes presentes. También es resistente a muchos metales líquidos y a la mayoría de los vidrios fundidos. En atmósferas inertes, no se ve afectado por óxidos refractarios hasta los 1760 °C. Además, el molibdeno es relativamente inerte en hidrógeno, amoníaco y nitrógeno hasta aproximadamente 1100 °C, pero se puede formar una capa superficial de nitruro en amoníaco o nitrógeno.

El molibdeno también tiene una excelente resistencia a la corrosión por vapor de yodo, bromo y cloro hasta límites de temperatura claramente definidos, y una buena resistencia al ataque de varios metales líquidos, como el bismuto, el litio, el magnesio, el potasio y el sodio. En atmósferas inertes, no se ve afectado por óxidos refractarios como la alúmina, la zirconia, el berilio y la magnesia, tolerando temperaturas de por lo menos 1750 °C (3180 °F).

Las propiedades mecánicas del molibdeno y sus aleaciones dependen en gran medida de la cantidad de trabajo realizado por debajo de la temperatura de recristalización y de la temperatura de transición de dúctil a frágil. La temperatura mínima de recristalización del molibdeno es de 900 °C (1650 °F).

Este elemento también se utiliza como elemento de aleación en fundiciones, aceros, aleaciones resistentes al calor y aleaciones resistentes a la corrosión para mejorar la templabilidad, la tenacidad, la resistencia a la abrasión, la resistencia a la corrosión y la resistencia a la fluencia a temperaturas elevadas de la aleación.

El molibdeno es una impureza de muy bajo nivel (0,1 a 1,0 ppm) en el aluminio. Se ha utilizado en una concentración del 0,3% como refinador de grano, pues el extremo de aluminio del diagrama de equilibrio es peritético, y también como modificador de los constituyentes del hierro, aunque no se utiliza frecuentemente para estos fines.

Aplicación

El molibdeno se utiliza como una adición de aleación en aceros, y sus aleaciones se utilizan para piezas eléctricas y electrónicas, piezas de aviones, piezas de hornos de alta temperatura, núcleos de fundición a presión, herramientas de trabajo en caliente, barras de mandrinado, termopares, aplicaciones de energía nuclear, equipos resistentes a la corrosión y equipos para hornos de fusión de vidrio y metalización. También se usa como catalizador en reacciones químicas. Como ya se mencionó, no es adecuado para el servicio continuo a temperaturas superiores a 500 °C en una atmósfera oxidante a menos que esté protegido por un recubrimiento adecuado.

En su forma pura o como aleación base, el molibdeno se utiliza en una amplia gama de industrias en herramientas y en componentes que pueden funcionar satisfactoriamente a altas temperaturas o bajo condiciones abrasivas o corrosivas severas.

En las industrias eléctrica y electrónica, el molibdeno se utiliza en cátodos, soportes de cátodos para dispositivos de radar, cables de corriente para cátodos de torio, sombreros de extremo de magnetrón y mandriles para enrollar filamentos de tungsteno. El molibdeno también se utiliza como metal de aportación para la soldadura fuerte del tungsteno. Las resistencias de molibdeno se utilizan en hornos eléctricos que funcionan a temperaturas de hasta 2205 °C (4000 °F).

Los puntos de ebullición y fusión del molibdeno, -5560 °C (10.040 °F) y 2610 °C (4730 °F), respectivamente, sólo son superados por los del tungsteno. En general, el molibdeno no se utiliza tanto como el wolframio porque se oxida más fácilmente y se erosiona más rápido. Sin embargo, dado que la densidad del molibdeno (10,2 Mg/m³ o 0,369 lb/pulg.³) es aproximadamente la mitad de la del tungsteno (19,3 Mg/m³ o 0,697 lb/pulg.³), el uso del molibdeno es ventajoso cuando la masa es un factor de interés. Asimismo, su costo por volumen es menor. Además de su uso en los contactos de ruptura, el molibdeno se

utiliza ampliamente para los interruptores de mercurio porque no es atacado, sino sólo mojado, por el mercurio. Al igual que el tungsteno, las tiras y láminas de molibdeno se fabrican mediante el estampado o el laminado de compactos de polvo sinterizado. Los discos fabricados con varillas o láminas se sueldan a piezas en bruto o a otros componentes estructurales.

En la industria metalúrgica, el molibdeno se utiliza para núcleos de fundición a presión, para herramientas de trabajo en caliente, como puntas de perforación y matrices de extrusión y forjado isotérmico; para barras de perforación, vástagos de herramientas y placas de enfriamiento; y para puntas de electrodos de soldadura por resistencia. También se utiliza para el revestimiento, para equipos de rectificación de muelas, para moldes y para termopares.

Por otro lado, el molibdeno también ha sido útil en las industrias nuclear, química, del vidrio y de la metalización, aunque las temperaturas de servicio de las aleaciones de molibdeno en aplicaciones estructurales están limitadas a un máximo de unos 1650 °C (3000 °F). El molibdeno puro tiene una buena resistencia al ácido clorhídrico y se utiliza para el servicio de ácido en las industrias de procesos químicos.

La mayor parte del molibdeno se utiliza como adición de aleación en aceros, hierros y superaleaciones. Los productos de molibdeno para molinos representan menos del 5% del consumo de aleaciones [2].

Los blancos de rayos X son componentes electrónicos que utilizan metales refractarios. Consisten de un sustrato de molibdeno forjado o hilado con una pista óptica de aleación de tungsteno y renio rociada con plasma. Además de esta aplicación, el molibdeno también está presente en los soportes catódicos de molibdeno para dispositivos de radar y los sombreros de extremo del magnetrón. En los equipos de metalización al vacío, las barcas de evaporación se fabrican habitualmente recubriendo sustratos de molibdeno formados con óxidos refractarios pulverizados por plasma [2].

1.4.3. Tantalio (Ta)

El tantalio proporciona una combinación de propiedades no muy usual en los metales refractarios: excelente capacidad de fabricación, una baja temperatura de transición de dúctil a quebradizo y un alto punto de fusión.

La producción de tantalio metálico se lleva a cabo mediante la extracción de tantalio a partir de minerales o de ciertas escorias de estaño, principalmente las procedentes de Tailandia y Malasia; es necesaria una mayor extracción para separar el tantalio de otros metales presentes. El extracto purificado se recupera por precipitación de $Ta(OH)_5$, que luego se calcina hasta obtener el pentóxido o por cristalización con fluoruro de potasio hasta obtener la sal intermedia, el fluorotantalato de potasio (K_2TaF_7) [2].

Propiedades

El tantalio tiene una excelente resistencia a la corrosión por la mayoría de los ácidos, la mayoría de las soluciones salinas acuosas y los productos químicos orgánicos, las principales propiedades físicas y mecánicas se presentan en la **Tabla 1-8**. También presenta una buena resistencia a muchos gases corrosivos y metales líquidos; sin embargo, el tantalio se oxida en el aire a temperaturas superiores a 300 °C (570 °F). Además, es atacado por el ácido fluorhídrico, el ácido sulfúrico fumante y los álcalis fuertes. Las sales que se hidrolizan para formar ácido fluorhídrico o álcalis fuertes también atacan al tantalio. Otros agentes que pueden atacarlo son el bromo, el metanol y los gases halógenos. Asimismo, el tantalio puede sufrir corrosión por hidrógeno si es el cátodo en una pareja galvánica expuesta a un ambiente ácido o a una atmósfera que contiene hidrógeno a temperatura elevada.

Tabla 1-8: Tantalio: propiedades físicas y químicas

Parametro de red a (nm)	Diámetro Atómico (nm)	Plano de Deslizamiento	Estructura	Punto de Fusión (°C)	Punto de Ebullición (°C)
-------------------------	-----------------------	------------------------	------------	----------------------	--------------------------

32 Caracterización tribológica de recubrimientos de alta entropía de VCrNbMoTaW, producidos por el proceso *co-sputtering* en acero AISI 4140

0,3303	0,22	(110)	BCC	2996	5427
--------	------	-------	-----	------	------

Fuente: Adaptado de [2]

Aplicación

El tantalio tiene múltiples aplicaciones industriales: como polvo y ánodos en condensadores electrónicos, o en equipos de procesos químicos (como intercambiadores de calor, condensadores, termo pozos y recipientes revestidos); particularmente, para el manejo de ácidos nítrico, clorhídrico, bromhídrico y sulfúrico, o combinaciones de estos ácidos con otros productos químicos. Las hilanderas para extruir fibras artificiales también constituyen otra aplicación importante del tantalio.

Además, el alambre de tantalio se utiliza mucho en la fabricación de condensadores y en aplicaciones quirúrgicas. Por otro lado, el tantalio y, en menor medida, el molibdeno se ha utilizado durante muchos años en las industrias de procesos químicos, pues, dado que la corrosión es una preocupación particular en estos procesos, existe un mayor uso de aleaciones refractarias [2]. Así, se han fabricado equipos químicos con placas de acero revestidas explosivamente con tantalio. Para esto, se han desarrollado métodos de conformación y soldadura para la fabricación de la placa revestida en recipientes de reactores, tanques y otros tipos de equipos químicos. La unión explosiva produce una unión metalúrgica en la interfaz tantalio/acero con una eficacia superior al 98% y una resistencia al cizallamiento superior al valor mínimo aceptable de la Sociedad Americana de Ingenieros Mecánicos (ASME) para el material revestido [2].

Por otro lado, debido a su alto punto de fusión, el tantalio se utiliza para elementos de calefacción, escudos térmicos y otros componentes en hornos de vacío de alta temperatura. Por esta misma razón, este metal y sus aleaciones se han utilizado en aplicaciones aeroespaciales y nucleares especializadas, sin mencionar su aplicación en componentes militares.

1.4.4. Tungsteno (W)

El tungsteno y las aleaciones de tungsteno pueden ser prensados y sinterizados en barras y posteriormente fabricados en barras, láminas o alambres forjados. Muchos productos de tungsteno son intrincados y requieren el mecanizado o el moldeado y la sinterización hasta alcanzar una forma casi neta y no pueden fabricarse a partir de productos estándar de la fábrica.

Poco antes de la Segunda Guerra Mundial, se desarrolló una familia de materiales a base de tungsteno relativamente dúctiles y fácilmente mecanizables que contenían una fase aglutinante relativamente blanda y dúctil. Estos materiales, comúnmente llamados metales pesados de tungsteno, son un ejemplo clásico de la aplicación de la sinterización en fase líquida a la producción de piezas de P/M. En este caso, el metal básico es el wolframio, y la fase líquida en la que el wolframio es parcialmente soluble es principalmente níquel. En las aleaciones originales de metales pesados, se descubrió que la adición de cobre era deseable porque disminuye la temperatura de fusión de la fase líquida, reduciendo así la temperatura de sinterización. La aleación resultante de tungsteno-níquel-cobre tenía buenas propiedades mecánicas, una ductilidad justa y una buena maquinabilidad.

Posteriormente, se desarrollaron aleaciones de tungsteno-níquel-hierro que tenían mayor ductilidad que los materiales de tungsteno-níquel-cobre. También se descubrió que las aleaciones de wolframio-níquel-hierro con mayores porcentajes de wolframio podían sinterizarse hasta alcanzar una densidad cercana a la teórica, produciendo así materiales con un peso específico aún mayor.

Los productos de tungsteno en molino pueden dividirse en tres grupos distintos sobre la base del comportamiento de recristalización. El primer grupo está formado por el tungsteno no aleado fundido por EB, refinado por zonas o fundido por arco; otras formas muy puras de tungsteno no aleado; o tungsteno aleado con renio o molibdeno. Estos materiales

presentan estructuras de grano equiáxicas tras la recristalización primaria. Tanto la temperatura de recristalización como el tamaño de grano disminuyen al aumentar la deformación.

El segundo grupo, formado por tungsteno P/M de grado comercial o no dopado, demuestra la sensibilidad del tungsteno a la pureza. Además, estos materiales no presentan necesariamente disminuciones en la temperatura de recristalización y en el tamaño del grano con el aumento de la deformación.

El tercer grupo de materiales consiste en tungsteno dopado con AKS (es decir, tungsteno dopado con aluminio-potasio-silicio). Estos materiales se caracterizan por tener temperaturas de recristalización más altas (>1800 °C, o 3270 °F) y estructuras de grano recristalizadas únicas. La estructura del alambre muy estirado o de la chapa laminada consiste en granos muy largos entrelazados.

En el mercado se producen diferentes aleaciones de tungsteno, entre las cuales, se destacan: tungsteno-ThO₂, tungsteno-molibdeno y tungsteno-renio. La aleación W-TO₂ contiene una segunda fase dispersa de 1 a 2% de thoria. La dispersión de thoria mejora la emisión de electrones termoiónicos, lo que a su vez mejora las características de arranque de los electrodos de soldadura por arco de tungsteno con gas. También aumenta la eficacia de los tubos de descarga de electrones y confiere resistencia a la fluencia al alambre a temperaturas superiores a la mitad de la fusión absoluta.

Las aleaciones de metales pesados suelen producirse a partir de una mezcla de polvos metálicos elementales de gran pureza y tamaño de partícula fina. El polvo de tungsteno tiene un tamaño medio de partícula de unos 2 a 3 μm (80 a 120 $\mu\text{in.}$) y tiene una pureza del 99,99%. Se utiliza polvo fino de níquel de alta pureza (como el níquel carbonilo), polvo fino de cobre electrolítico y polvo fino de hierro de alta pureza (como el hierro carbonilo). Los polvos se mezclan en un mezclador de polvos o en un molino de bolas durante el tiempo suficiente para producir una mezcla homogénea y lograr una densidad aparente compatible con la operación de moldeo. El compacto moldeado debe estar diseñado para permitir una contracción considerable durante la operación de sinterización, normalmente

del orden del 20% lineal o más del 50% en volumen. Debido a la elevada contracción, la mayoría de las piezas producidas con estas aleaciones requieren un mecanizado de acabado si se requieren tolerancias dimensionales estrechas.

Propiedades

A temperatura ambiente, el tungsteno es generalmente resistente a la mayoría de los productos químicos, pero puede disolverse fácilmente con una solución de ácidos nítrico y fluorhídrico. A temperaturas más altas, el tungsteno se vuelve más propenso a los ataques. A unos 250 °C (480 °F), el tungsteno reacciona rápidamente con el ácido fosfórico y el cloro, comienza a oxidarse fácilmente a 500 °C (930 °F); a 1000 °C (1830 °F), reacciona con muchos gases, incluyendo vapor de agua, yodo, bromo y monóxido de carbono, finalmente por encima de los 1000 °C (1830 °F), el wolframio empieza a formar compuestos con varios metales. Sus propiedades físicas y químicas más importantes se presentan en la **Tabla 1-9**.

Tabla 1-9: Wolframio: propiedades físicas y químicas

Parametro de red a (nm)	Diámetro Atómico (nm)	Plano de Deslizamiento	Estructura	Punto de Fusión (°C)	Punto de Ebullición (°C)
0,3509	0,21	(110)	BCC	3410	5700

Fuente: adaptado de [2]

El tungsteno forjado (trabajado en frío) tiene una alta resistencia, propiedades mecánicas fuertemente direccionales y cierta tenacidad a temperatura ambiente. Sin embargo, la recristalización se produce rápidamente por encima de 1370 °C (2500 °F) y produce una estructura de grano sensible a las grietas a cualquier temperatura.

La resistividad eléctrica y el coeficiente de temperatura del están fuertemente condicionados por la pureza y la deformación. La adición de renio, molibdeno o torio aumenta la resistividad del alambre de tungsteno, pero no tiene ningún efecto apreciable en su coeficiente de temperatura. El tungsteno resiste el arco eléctrico y el desgaste mecánico, pero tiene una escasa conductividad y poca resistencia a la oxidación. Las

propiedades de un material de contacto suelen mejorarse combinando metales, ya sea por aleación o por pulvimetalurgia, pero a menudo la mejora se consigue a expensas de otras propiedades.

La mayoría de los contactos de tungsteno y molibdeno se fabrican como compuestos, con plata o cobre como el otro componente principal. El tungsteno, uno de los primeros metales distintos al cobre y la plata adoptados para aplicaciones de contacto eléctrico, tiene el punto de ebullición (5930 °C, o 10.700 °F) y el punto de fusión (3110 °C, o 5625 °F) más altos de todos los metales. También tiene una dureza muy alta tanto a temperatura ambiente como a temperaturas elevadas. Por lo tanto, como material de contacto, ofrece una excelente resistencia al desgaste mecánico y a la erosión eléctrica.

Sus principales desventajas son la baja resistencia a la corrosión y la alta resistencia eléctrica. Así, tras un breve periodo de funcionamiento, es usual que se acumule una película de corrosión en los contactos de tungsteno, lo que provoca una resistencia de contacto muy elevada. Se necesita una fuerza considerable para atravesar la película, pero es poco probable que este impacto o presión causen daño al metal subyacente debido a su alta dureza.

Aplicaciones

El tungsteno es frecuentemente usado requieren aplicaciones que requieren un punto elevado de fusión. Se consume principalmente en cuatro formas: (i) carburos, (ii) adiciones de aleación, (iii) puro, y mediante (iv) productos químicos a base de tungsteno. El carburo de tungsteno se combina con cobalto como aglutinante para formar los llamados carburos cementados, que se utilizan en aplicaciones de corte y desgaste.

El tungsteno y las aleaciones de tungsteno dominan el mercado en aplicaciones para las que se requiere un material de alta densidad, como los penetradores de energía cinética, los contrapesos y los volantes. Otras aplicaciones son los escudos contra la radiación y los objetivos de rayos X. En forma de alambre, el tungsteno se utiliza en iluminación, dispositivos electrónicos y termopares.

El alto punto de fusión del tungsteno lo convierte en la opción preferente para aplicaciones estructurales expuestas a temperaturas muy altas. El tungsteno se utiliza a temperaturas más bajas para aplicaciones que puedan utilizar su alto módulo elástico, su densidad o su apantallamiento.

El principal uso final del tungsteno es el de los carburos cementados, que se utilizan para herramientas de corte y materiales resistentes al desgaste. Los carburos de tungsteno representan casi el 60% del consumo de tungsteno; los productos de molienda suponen aproximadamente el 25% [2].

La mayoría de los metales y aleaciones refractarios están disponibles en forma de alambre. El alambre de tungsteno, por ejemplo, que viene en diámetros tan pequeños como 0,0102 mm (0,0004 pulgadas), se utiliza como refuerzo de fibra en materiales compuestos en los que la matriz es cualquiera de las diversas aleaciones dúctiles [2].

En el ámbito nuclear, los crisoles de tungsteno prensados y sinterizados, centrifugados, depositados por vapor químico o pulverizados por plasma y sinterizados se utilizan para recuperar el uranio y el plutonio del combustible de los reactores gastados [2].

La deposición química de vapor ha demostrado ser útil para fabricar piezas metálicas refractarias independientes para aplicaciones electrónicas avanzadas. En los dispositivos de conversión termoiónica nuclear se utilizan emisores de tungsteno con orientación cristalina preferente, colectores de tungsteno y aislantes en sándwich (Nb-Al₂O₃- Nb, por ejemplo).

1.4.5. Cromo (Cr)

El cromo elemental (también conocido como cromo metálico o cromo electrolítico) se utiliza comercialmente como elemento de aleación en las aleaciones de titanio. Las primeras aleaciones de cromo contenían aluminio y se producían directamente a partir de aleaciones maestras con cromo.

Es posible encontrar cromo en el aire ambiente. Este procede fundamentalmente de fuentes industriales, especialmente de la producción de ferrocromo, el refinado de minerales, el procesamiento de productos químicos y refractarios y la combustión de combustibles fósiles. Las fábricas de cemento son otra importante fuente potencial de cromo atmosférico. Los precipitados y la precipitación de cromo se depositan en la tierra y en el agua; la precipitación en la tierra se lleva finalmente al agua por escorrentía, donde se deposita en los sedimentos. Una fuente controlable de cromo son las aguas residuales de las industrias de cromado y acabado de metales, las plantas textiles y las curtidorías.

Los efectos nocivos conocidos del cromo en los seres humanos se han atribuido a su forma hexavalente, y se ha especulado que los efectos biológicos del cromo hexavalente pueden estar relacionados con la reducción a cromo trivalente y la formación de complejos con macromoléculas intracelulares. Normalmente se encuentran altas concentraciones de cromo en el ácido ribonucleico (ARN), pero se desconoce su función.

En aleaciones, el cromo aparece como una impureza menor en el aluminio comercial. Tiene un gran efecto en la resistividad eléctrica de la aleación. El cromo es una adición común a muchas aleaciones de los grupos aluminio-magnesio, aluminio-magnesio-silicio y aluminio-magnesio-zinc, en las que se añade en cantidades que generalmente no superan el 0,35%. Por encima de estos límites, tiende a formar componentes muy gruesos con otras impurezas o adiciones como el manganeso, el hierro y el titanio. Este límite disminuye a medida que aumenta el contenido de metales de transición. En las aleaciones de fundición, el exceso de cromo producirá un lodo por precipitación peritética en la retención.

Propiedades

El cromo es resistente a los siguientes ácidos: acético, agua regia, benzoico (saturado), butírico, carbónico, cítrico, graso, fórmico, bromhídrico, hidródico, láctico, nítrico, oleico, oxálico, palmítico, fosfórico, píttrico, salicílico, esteárico y tartárico. Sin embargo, el cromo no es resistente al ácido clorhídrico ni a otros ácidos halógenos.

En cuanto a las propiedades mecánicas, el yoduro de cromo a temperatura ambiente tiene una resistencia a la tracción de 413 MPa; límite elástico del 0,2%, 362 MPa; elongación, 44%; reducción de superficie, 78%. El yoduro de cromo a temperatura ambiente, botado y recristalizado: resistencia a la tracción, 282 MPa; alargamiento, 0%; reducción de superficie, 0%.

Forjado, a temperatura ambiente, tiene una dureza de 125 HB; 700 °C, 70 HB. Electrodepositado, recocido: 500 a 1250 HB, dependiendo de la cantidad de hidrógeno en el depósito. Electrodepositado y recocido: 70 a 90 HB. Extruido, recocido a 1100 °C: 110 HV. Extruido, recocido, laminado a 400 °C: 160 HV. Resistencia al impacto., cromo electrolítico temperatura ambiente, 2 J; 400 °C, 160 J [2].

Aplicación

Dentro de las múltiples aplicaciones del cromo, el cromado es una que aprovecha su excelente resistencia a la corrosión del cromo. El cromo elemental (también conocido como cromo metálico o cromo electrolítico) es usado en cantidades comerciales como elemento de aleación en aleaciones de titanio. Además, el cromo se utiliza en forma de ferrocromo para producir aceros inoxidable y aleaciones resistentes al calor. En aluminio y cobre, controla la microestructura.

1.4.6. Vanadio (V)

El vanadio es un elemento omnipresente. Por ejemplo, el subproducto del refinado del petróleo y el pentóxido de vanadio se utiliza como catalizador en los distintos productos químicos, incluido el ácido sulfúrico. Se utiliza también en el endurecimiento del acero, en la fabricación de pigmentos, en la fotografía y en los insecticidas. Es común en muchos alimentos, así, se encuentran cantidades significativas en la leche, los mariscos, los cereales y las verduras. El vanadio tiene una afinidad natural por las grasas y los aceites; los aceites alimentarios tienen altas concentraciones de vanadio. Los suministros de agua municipales pueden contener vanadio, al igual que el aire urbano

La acción tóxica del vanadio se limita en gran medida al tracto respiratorio. La bronquitis y la bronconeumonía son más frecuentes en los trabajadores expuestos a compuestos de vanadio. Como síntoma de la exposición industrial al polvo de pentóxido de vanadio es

característica una decoloración negro-verdosa de la lengua. También es posible irritación en la piel y los ojos. Además, la exposición industrial al vanadio puede causar trastornos gastrointestinales, náuseas, vómito, dolores abdominales, palpitaciones cardíacas, temblores, depresión nerviosa y daños renales.

Propiedades

A temperatura ambiente, el vanadio y sus aleaciones tienen una excelente resistencia a la corrosión en agua salada y se diluyen en ácido clorhídrico; tienen buena resistencia a la corrosión en soluciones de hidróxido de sodio y baja resistencia a la corrosión en soluciones de ácido nítrico. Además, la resistencia al ataque de metales alcalinos líquidos es buena; en la **Tabla 1-10** se presentan las propiedades físicas y químicas más representativas del Vanadio

Tabla 1-10: Vanadio: Propiedades físicas y químicas

Parametro de red a (nm)	Radio Atómico (nm)	Plano de Deslizamiento	Estructura	Punto de Fusión (°C)	Punto de Ebullición (°C)
0,3030	0,171	(110)	BCC	1890	3380

Fuente: adaptado de [2]

Aplicación

El vanadio elemental se utiliza en cantidades comerciales en una aleación a base de titanio. La industria nuclear es una de las principales consumidoras de vanadio no aleado; cantidades menores se utilizan en las industrias de superconductores y electrónica. La industria del titanio utiliza aluminio-vanadio, la aleación maestra no ferrosa más común del vanadio. El vanadio metálico se produce por refundición por haz de electrones de aluminio-vanadio. La pureza del vanadio obtenido por estos procesos depende de la pureza inicial del óxido y del reductor utilizados.

1.5. Aleaciones de alta entropía

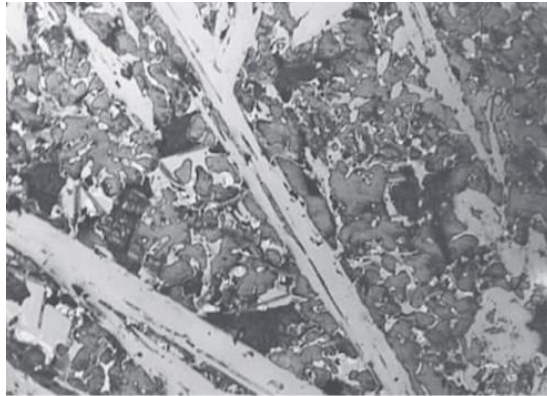
Las aleaciones de alta entropía también con sigla en inglés HEA (High Entropy Alloys), se conocen por ser aleaciones que se forman mezclando proporciones equitativas o relativamente grandes de cinco o más elementos [24]. Una de las expectativas con la creación de estos recubrimientos es generar la caracterización de elementos de alta entropía compuestos por vanadio, cromo, niobio, molibdeno, tantalio y wolframio, depositados sobre acero AISI 4140.

Este tipo de aleaciones se consideran como potenciales materiales estructurales de próxima generación [7], [8], es decir, estas son una nueva clase de materiales [9]. Estos materiales fueron bautizados como "aleaciones de alta entropía" por el científico taiwanés Jien-Wei Yeh.

El profesor B.Cantor en los años 80s sugirió a sus estudiantes, colegas y patrocinadores financieros de sus investigaciones, darle prioridad al estudio de los materiales multicomponentes; aleaciones creadas con mezclas de varios elementos de manera que la mezcla tenga una composición equiatómica [1]. Todos respondieron a él como respuesta unánime a sus peticiones: es una idea loca [1], entonces Cantor se encargó de convencer un estudiante de pregrado, Alain Vincent, de realizar un trabajo de grado con dos aleaciones: 16 y 20 elementos respectivamente, elaboradas en un crisol mediante una fundición individual de elementos, después de fundir los materiales la mezcla se colocó a enfriar a temperatura ambiente.

Ambas fundiciones se solidificaron con una estructura compleja de diferentes fases, el resultado de la micrografía practicada a la aleación de 20 componentes se presenta en la **Figura 1-8**, allí se observan diferentes geometrías, la aleación de 16 componentes también solidificó de manera compleja.

Figura 1-8: Micrografía óptica de la microestructura de la aleación equiatómica de 20 componentes MgAlSiMnCrFeCoNiCuZnGeNbMoAgCdSnSbWPbBi



Fuente: Multicomponent high-entropy Cantor alloys [1].

El material fue sometido a EDS y SEM, y sorprendió al equipo de investigadores porque se encontró una fase con cinco elementos predominantes: cromo, manganeso, hierro, cobalto y níquel en proporciones aproximada iguales, [1], [3]. Después se realizó XRD, al obtener los resultados quedaron mucho más sorprendidos porque la aleación de elementos predominantes tenía una sola fase de una estructura cubica centrada en las caras, FCC, y era lo menos esperado porque el único elemento predominante con esta estructura era el níquel [1], la estructura fue descubierta por Vicent y posteriormente fue llamada como la aleación de Cantor [10].

En 1995, Cantor convence a otro estudiante de pregrado, Peter Knight, para realizar la misma investigación, como trabajo de grado; Knight obtuvo los mismos resultados obtenidos por Vincent [11], la fundición se comportó de la misma manera y los elementos predominantes fueron los mismos que en la investigación de Vicent, con la misma estructura FCC, la única diferencia fue el método de conformado; en el caso de Knight se realizó una solidificación rápida por media de fundición con rotación [1].

El profesor J.Weih a mediados de los 90s desarrolló independientemente el concepto de las aleaciones que contienen proporciones similares de los mismo elementos. Hasta que finalmente público su investigación en 2004 [11], mismo año en el que público Cantor [1], por la misma época un grupo de diferentes colegas publicaron diferentes técnicas de manufactura: recubrimientos por spray [12] y sputtering reactivo DC [13], también se realizó adición de boro [14], adición de hierro, titanio y vanadio, estos mostraron un

impresionante rango de propiedades mecánicas y otros tipos de propiedades, como químicas y ópticas, entre otras.

Inicialmente, B.Cantor y J.Weih solamente lograron tener 8 citaciones en otros artículos entre 2004 y 2005, pero en 2020 logro casi 200.000 citaciones [1], en múltiples artículos relacionados con materiales, por lo que los dos autores se convirtieron en referentes de muchos investigadores a nivel mundial.

Científicos e investigadores han centrado sus estudios de ciencia e ingeniería de materiales en estos materiales en búsqueda de mejores propiedades que las que tienen los materiales que actualmente se comercializan y se encuentran en el mercado. La resistencia a estímulos mecánicos y químicos han sido el centro de atención de las pruebas realizadas en búsqueda de los mejores indicadores de respuesta a la acción de cargas o agentes externos. El inicio de las investigaciones sobre aleaciones de alta entropía se dio en los años 80, pero en 2010 incremento considerablemente el estudio de este tipo de materiales [8], [15]–[18].

Unos años atrás el profesor Yeh, manifestó que estos materiales presentarían y exhibirían cuatro características o efectos importantes [19], [20]: Alta entropía, Distorsión del parámetro de red, Difusión lenta y Efecto coctel [20].

Actualmente se han propuesto muchos enfoques de diseño de aleaciones para obtener aleaciones de alta entropía, en donde la ingeniería metaestable es indispensable para obtener excelentes propiedades como resistencia y ductilidad [21].

Generalmente estos materiales forman soluciones solidas de microestructuras FCC o BCC, esta transformación se describe matemáticamente a través de la ecuación de energía libre de Gibbs (1-1):

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

en la que ΔG_{mix} se define como el cambio de energía libre de Gibbs, mientras que ΔH_{mix} y $T\Delta S_{mix}$ corresponden a los cambios de entalpía y entropía respectivamente. Las aleaciones de alta entropía se estabilizan cuando la suma entre la entalpía de formación

(ΔH_f) y la entropía de formación (ΔS_f) son cercanos a cero inclusive negativos (baja energía de Gibbs).

La necesidad de exploración de nuevos materiales ha resultado sorprendiendo a científicos e investigadores debido al descubrimiento de resultados impensados [22]. Los compuestos Inter metálicos tienen una menor entropía de configuración comparados con los materiales de alta entropía, en consecuencia, los materiales de alta entropía tendrán una conducta más estable cuando son sometidos a altas temperaturas, esto a razón de su dependencia de $-T\Delta S_{mix}$. En el caso en donde la entalpía sea negativa y se aleje del cero, proliferará la formación de compuestos Inter metálicos [23]. Para generar soluciones sólidas totalmente miscibles se deben cumplir las siguientes reglas:

1. Los radios atómicos no deben tener una diferencia relativa mayor a 15% entre los radios atómicos de los elementos.
2. Similitud o igualdad en la estructura cristalina en los elementos a mezclar o alear.
3. Las electronegatividades lo más parecida posible.
4. Las valencias de los átomos deben ser similares.

1.6. Aleaciones de alta entropía de VCrNbMoTaW

En 2012 el Profesor X, Yang et al [24], realizó una mezcla de niobio, titanio, vanadio, tantalio y Aluminio, generando una novedosa aleación refractaria de alta entropía. Tres de los elementos de transición de esta tesis, niobio, vanadio y tantalio, se combinaron para generar nuevos componentes. Estos componentes fueron caracterizados por un difractómetro de rayos X y una máquina en la que se le realizaron pruebas de compresión, la morfología fue determinada mediante SEM y EDS. El objetivo era caracterizar la microestructura y las propiedades de compresión de las aleaciones de alta entropía de NbTiVTaAl_x. Se encontró que los elementos de la aleación tienen una excelente capacidad de generar soluciones sólidas BCC. Además, se observó que las aleaciones mostraban un

alto límite elástico y una ductilidad a la compresión, con deformaciones cercanas al 50% sin generar fracturas.

En 2016 At Poulia *et al* [25], investigaron la dureza y comportamiento al desgaste de la aleación de alta entropía de VNbMoTaW. La aleación se preparó por una fusión por arco al vacío y generada con patrones de formación empírica de solución sólida, la aleación quíntaria fue analizada mediante difracción de rayos X. Se determinó que el parámetro de red encontrado era del orden de 3.1867 Å. También se realizaron pruebas de microdureza Vickers, la cual fue transformada a Rockwell B y la dureza tomó el valor de 97 ± 4 HRB, superior a la dureza de cada uno de los elementos.

En 2022, G. C. Gruber *et al* [6], depositaron tres aleaciones de alta entropía de capa delgada en sustratos de zafiro, acetato de polivinilo PVA y láminas de silicio, utilizando *magnetron sputtering* de impulso de alta potencia (HIPIMS). Estas aleaciones se basaban en NbMoTaW, con adición de Cromo, Titanio o Vanadio y se obtuvieron las siguientes películas: CrNbMoTaW, TiNbMoTaW y VNbMoTaW. Para caracterizar estas películas se utilizó difracción de rayos X (XRD), y se encontró que tenían estructuras cúbicas centradas en el cuerpo [26], BCC. Adicionalmente, usaron otros métodos para determinar la estabilidad térmica de los materiales, que era el objetivo de su investigación [6].

Paralelamente en 2022, un grupo de investigadores de varios países realizaron la síntesis y caracterización de películas de alta entropía de los materiales de esta investigación VCrNbMoTaW [27]. Estas películas se depositaron sobre láminas delgadas de silicio mediante co-sputtering. Se descubrió que las películas de alta entropía generaban composiciones químicas cuasiequiatómicas. Además, se determinó el parámetro de red, el cual siguió una relación directa con la ley de Vegard, mostrando tamaños de grano de dimensiones nanométricas, alta dureza en algunas de las combinaciones realizadas y alta dureza, dependiendo el elemento químico predominante.

A finales del 2022, e inicios del 2023, Yu Gao *et al* [28], realizaron la publicación de su trabajo de síntesis y caracterización del comportamiento a la corrosión de la aleación de MoNbTaTiV. Esta aleación se creó mediante fundición por arco al vacío y se comparó la resistencia a la corrosión que posee el acero inoxidable AISI-316. La deposición de estas

películas generó diferentes óxidos que modificaron las propiedades en diversas proporciones.

Los trabajos realizados desde la creación de los términos “aleaciones de alta entropía” y “aleaciones multicomponente” [1], han sido una fuente de inspiración y base científica para el análisis y caracterización de las aleaciones de alta entropía de VCrNbMoTaW. Estas aleaciones presentan alta resistencia a la corrosión, a la alta temperatura y sus excelentes características de dureza. Es de vital importancia desarrollar materiales que sean capaces de resistir cargas mecánicas y de fricción, por lo tanto, es necesario estudiar el comportamiento de estas películas y/o aleaciones creadas y así establecer sus posibles aplicaciones.

Las investigaciones más recientes demuestran el interés de investigadores de todo el mundo por descubrir las posibles aplicaciones de estos, dado que sus características están por encima de aceros para herramientas y aceros refractarios. Esto ha centrado la atención de académicos y científicos por encontrar cuales son las técnicas de conformado y síntesis de materiales de alta entropía por diversos métodos, con el fin de crear piezas y/o elementos de máquinas, pequeñas piezas para dispositivos electrónicos o equipos tecnológicos, que sean más resistentes a las condiciones de trabajo, ya sean ambientales, de carga o de estabilidad térmica o química, entre otras sollicitaciones que exigen las piezas hoy en día.

Es importante destacar que la motivación más relevante al investigar las propiedades tribológicas de los materiales de alta entropía es determinar si la deposición de películas refractarias de alta entropía sobre un material altamente usado en la industria automotriz y manufacturera puede generar una alta compatibilidad entre la interfaz sustrato-película, proporcionando una adherencia adecuada y excelentes propiedades mecánicas.

Esto busca resolver problemas de desgaste y fricción, a los que actualmente se enfrentan las piezas y componentes de las máquinas en nuestra vida cotidiana. Por lo tanto, se pretende atribuir aplicaciones en función a la resistencia al desgaste, dureza y coeficiente de fricción, entre otros.

Por esta razón, se seleccionó el acero AISI 4140, ampliamente usado en la industria automotriz, manufacturera y otras industrias, debido a su alta tenacidad y resistencia mecánica. La segunda motivación al realizar esta investigación es ser el primer equipo de científicos en el país que lleva a cabo la caracterización de materiales de alta entropía sobre un acero comercial ampliamente utilizado. También somos el primer equipo 100% colombiano en realizar la síntesis y deposición de las películas de VCrNbMoTaW mediante de *co-sputtering*, así como el primero en el país en realizar el análisis y caracterización físico-químico y tribológico con el fin de identificar las posibles aplicaciones industriales.

En 2022 [26], G. C. Gruber *et al*, depositaron tres aleaciones de alta entropía de capa delgada depositadas en sustratos de zafiro, acetato de polivinilo PVA y láminas de silicio, mediante *magnetron sputtering* de impulso de alta potencia (HIPIMS) basadas en NbMoTaW, con adición de Cromo, Titanio o Vanadio, arrojando las tres siguientes películas: CrNbMoTaW, TiNbMoTaW y VNbMoTaW. Para caracterizar las películas se utilizó difracción de rayos X (*XRD*), obteniendo estructuras Cubicas centradas en el cuerpo, BCC [29], adicionalmente usaron otros métodos para determinar la estabilidad térmica de los materiales el cual fue el objetivo de su investigación [6].

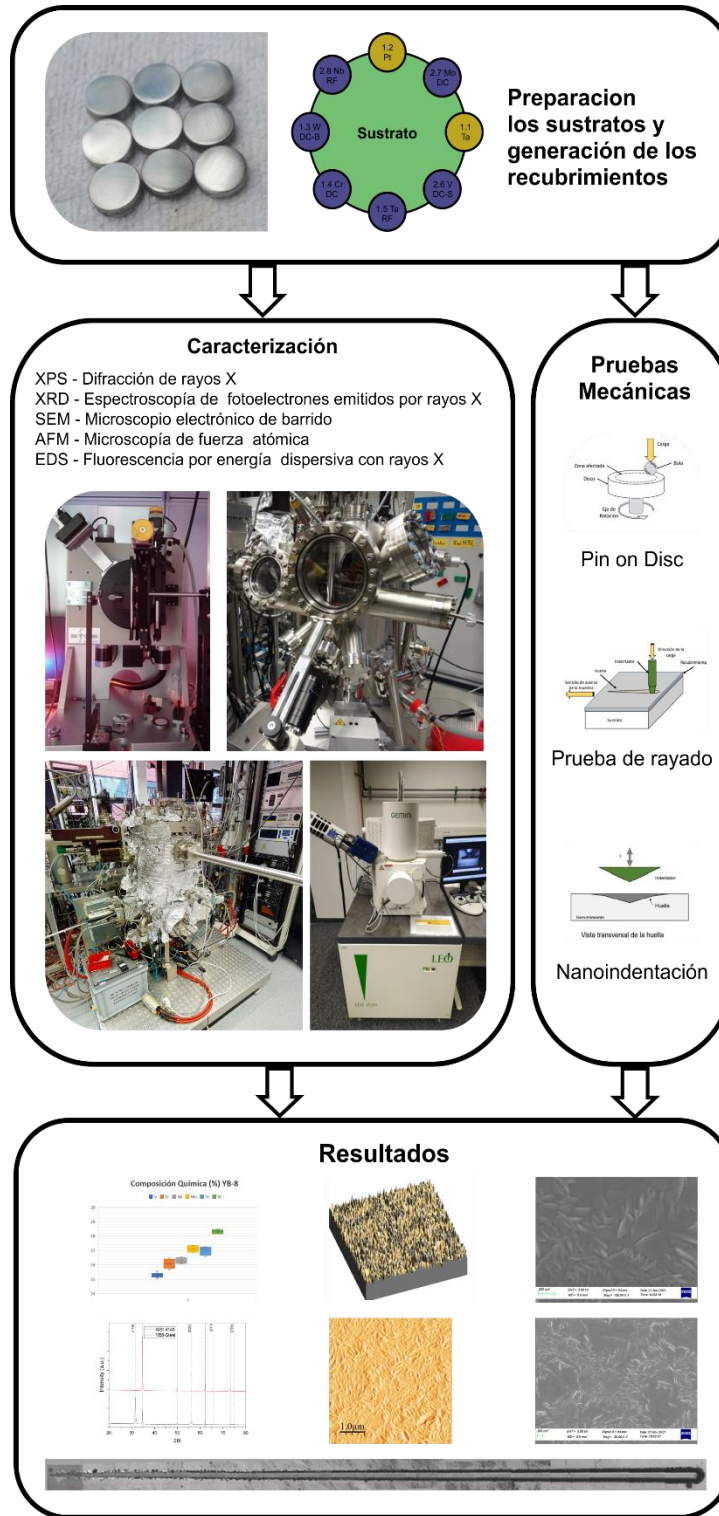
2. Procedimientos experimentales

Para llevar a cabo la fase experimental de este trabajo se desarrolló un procedimiento en tres etapas: la primera corresponde a la preparación de los sustratos y la generación de los recubrimientos; la segunda corresponde a la caracterización y la realización de pruebas mecánicas sobre los recubrimientos obtenidos; finalmente, en la tercera etapa se lleva a cabo la discusión y el análisis de resultados.

La **Figura 2-1**, muestra los pasos seguidos para llevar a cabo la investigación. Cabe mencionar que la preparación de los sustratos incluye todo el proceso de mecanizado y pulido necesario para dejar la superficie lista para la deposición de los recubrimientos. Una vez finalizada esta fase, los materiales generados fueron caracterizados mediante XPS, XRD, SEM, AFM y EDS; estos ensayos se realizaron con ayuda del KIT.

Además, para la caracterización tribológica se realizaron tres pruebas: pin-on-disc, prueba de rayado y nanoindentación, las cuales se realizaron en los laboratorios de materiales de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. En esta etapa se obtuvieron todos los resultados que se presentan en el capítulo 3 y se discuten en el capítulo 4.

Figura 2-1: Diagrama representativo del flujo de trabajo para la caracterización de las aleaciones de alta entropía depositadas en el acero AISI 4140



Fuente: elaborado por el autor.

2.1. Materiales

2.1.1. Acero AISI 4140

El acero AISI 4140 es un acero aleado al cromo-molibdeno con buenas propiedades mecánicas y de corrosión. También se caracteriza por su economía en el mercado, es de fácil acceso para la fabricación de partes mecánicas utilizadas en industrias que elaboran piezas de ingeniería para construcción o máquinas. También es ampliamente usado en la fabricación de cuchillos y palas, se utiliza en piezas de sacrificio para estructuras de aeronaves ligeras, barras de seguridad para autos de carreras, flechas de turbinas de vapor, pernos, engranajes, válvulas, acoples, resortes, cigüeñales, rodillos, herramientas de corte y eslabones de cadena, entre otros.

Dentro de sus propiedades más destacadas se encuentra una gran resistencia al impacto, alta resistencia a la fatiga y alta resistencia a la abrasión. Además, se endurece por tratamiento térmico de recocido y es un acero de templabilidad media. Respecto a su composición química, esta relaciona un carbono entre 0.38% y 0.43%, silicio al 0.35% manganeso entre el 0.75% y el 1.00%, azufre de 0.4%, cromo entre el 0.8% y el 1.10% y Molibdeno entre el 0.15% y el 0.25%; no se caracteriza como un acero inoxidable a pesar que su contenido de cromo puede llegar a ser el 1.10%.

En cuanto a la resistencia, el intervalo de dureza oscila entre 18 y 22 *rockwell C* de dureza y su módulo de elasticidad se encuentra entre 190GPa. y 210GPa.

2.1.2. Silicio

El silicio se encuentra en la tabla periódica como el elemento químico con el número 14, ubicado en el grupo de los metaloides. Es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre después del oxígeno y se puede encontrar en forma amorfa o cristalizada: la forma amorfa se presenta como un polvo y es más activa que la forma cristalina, la cual se encuentra en forma octaédrica de color azul grisáceo y presenta brillo metálico.

El silicio se ubica entre el carbono y el germanio en la tabla periódica, lo que permite asumir que sus propiedades son intermedios entre las de estos elementos. Por otro lado, la forma

cristalina es poco soluble y muy dura; es bastante resistente a la acción de un gran grupo de ácidos y reacciona con todos los elementos del grupo de los halógenos; también reacciona con los álcalis diluidos, como el hidróxido de potasio. Además de esto, una de las propiedades más interesantes del silicio es su gran capacidad para transmitir las longitudes de onda de la radiación infrarroja, transmitiendo alrededor del 95% de estas.

2.1.3. Preparación de los sustratos

Se obtuvo una barra de acero AISI 4140 de media pulgada de diámetro. La barra fue cilindrada, refrentada y cortada en el laboratorio de mecanizado de física de la Universidad Nacional de Colombia. Luego de esto, se realizó el desbaste de una de las caras de cada una de las muestras mediante el pulido en lija de agua 180, 220, 360, 440, y 600, para obtener una superficie suficientemente lisa. Una vez la superficie era plana y visualmente sin rayas, se pasó al pulido con paño textil humedecido con agua y solución de alúmina hasta lograr una superficie con acabado de espejo.

2.2. Generación de los recubrimientos

Los recubrimientos se realizaron en el Instituto de Nanotecnología del KIT (Karlsruhe Institute Of Technology) mediante la técnica de co-sputtering. El equipo se acondicionó para generar recubrimientos de 5 y 6 elementos. Las películas están hechas de una aleación de alta entropía de 6 elementos, en estas se realizó una variación en la cantidad de elementos para depositar un total de 7 películas: una de 6 elementos y seis de 5 elementos.

Se usó el acero AISI-4140 como sustrato, adicionalmente se utilizó silicio. Primero, se depositó en un acero aleado y el silicio se utilizó como sustrato en forma de lámina delgada. Por otro lado, los elementos usados para generar las películas delgadas fueron vanadio (V), cromo (Cr), niobio (Nb), molibdeno (Mo), tantalio (Ta) y tungsteno (W).

Con el fin de determinar las proporciones y repeticiones que, a realizar en la muestra, es importante definir las variables que se modifican, para ello se realizó la combinación de elementos químicos según la **Tabla 2-1**. Se tiene una muestra sexenaria de composición

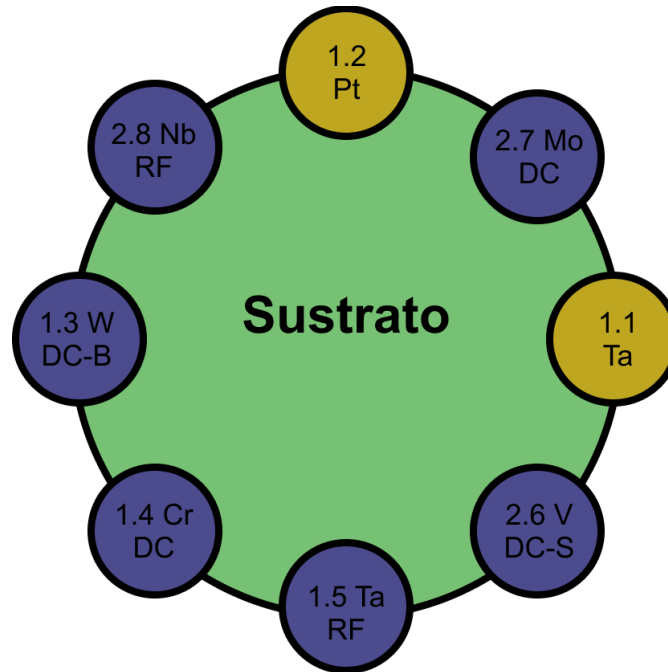
cuasiequiatómica con vanadio, cromo, niobio, molibdeno, tantalio y wolframio; adicionalmente, se tiene el espacio composicional de la muestra quinary con los mismos elementos, que generan seis materiales diferentes dado que esta es la máxima cantidad posible de combinación de muestras en este espacio. Adicionalmente, se presentan los nombres asignados a cada uno de los materiales generados.

Tabla 2-1: Combinación de elementos realizada para generar los materiales con proporción cuasiequiatómica de vanadio, cromo, niobio, molibdeno, tantalio y wolframio.

Nº Elementos	Recubrimiento	Elemento					
		1	2	3	4	5	6
6	YB-8	V	Cr	Nb	Mo	Ta	W
	YB-9	V	Cr	Nb	Mo	Ta	-
	YB-10	V	Cr	-	Mo	Ta	W
5	YB-11	-	Cr	Nb	Mo	Ta	W
	YB-12	V	Cr	Nb	Mo	-	W
	YB-13	V	Cr	Nb	-	Ta	W
	YB-14	V	-	Nb	Mo	Ta	W

Fuente: elaborado por el autor.

El equipo utilizado para realizar la deposición posee ocho magnetrones de cuatro pulgadas de diámetro. Estos están dispuestos de manera equidistante sobre una circunferencia que coincide con el centro del sustrato, esta disposición puede verse en la **Figura 2-2**, las posiciones en color morado son las que se utilizaron para la producción de las películas, mientras que aquellas en color amarillo son las que no se utilizaron. Por otro lado, el equipo está acondicionado con cuatro fuentes de corriente directa (DC) y dos de radiofrecuencia (RF), las cuales son suficientes para energizar los ocho blancos. Esto permite que se genere el crecimiento de las películas delgadas a través de la técnica de *co-sputtering*.

Figura 2-2: Configuración de blancos para la generación de los recubrimientos

Fuente: elaborado por el autor.

El calor generado permite elevar la temperatura del sustrato hasta 850°C, los cuales se monitorean a través de una termocupla; el equipo garantiza una distribución homogénea del calor, adicionalmente hace rotar la muestra a 20 RPM para que el espesor del recubrimiento sea uniforme. Los blancos del co-sputtering están separados 258 mm del sustrato, el flujo de iones de argón se bombardea contra la superficie del blanco y al posterior crecimiento del recubrimiento.

La muestra la configuración utilizada para generar las combinaciones de recubrimientos mencionadas en la **Tabla 2-1**. En ella se observa que se usaron seis de los ocho blancos disponibles, las posiciones 1 y 2 no fueron utilizadas, y las fuentes de energía se configuraron con los valores mostrados después de realizar varias pruebas con el personal más experimentado del laboratorio del KIT.

Tabla 2-2: Posición y fuente de cada uno de los elementos utilizados para producir los materiales de los recubrimientos

Elemento	Posición	Fuente
Cr	1,4	69 DC
Mo	2,7	87 DC
Ta	1,5	157 RF
V	2,6	143 DC small
Nb	2,8	225 RF
W	1,3	77 DC big

Fuente: elaborado por el autor.

Las fuentes mostradas en la **Tabla 2-2** se configuraron para obtener una rápida adhesión del sólido. Estos valores se establecieron con la ayuda de los científicos del KIT, quienes ya tienen amplia experiencia en el uso de *co-sputtering*.

Durante el ajuste de parámetros y variables se realizaron siete deposiciones sobre sustratos, las cuales no fueron exitosas y fueron de prueba para generar las condiciones adecuadas de deposición presentadas en la **Tabla 2-1** y **Tabla 2-2**.

Tabla 2-3: Nombramiento y designación de los recubrimientos de alta entropía generados

Recubrimiento	Combinación	V	Cr	Nb	Mo	Ta	W
YB-8	VCrNbMoTaW	✓	✓	✓	✓	✓	✓
YB-9 (W)	VCrNbMoTa	✓	✓	✓	✓	✓	-
YB-10 (Nb)	VCrMoTaW	✓	✓	-	✓	✓	✓
YB-11 (V)	CrNbMoTaW	-	✓	✓	✓	✓	✓
YB-12 (Ta)	VCrNbMoW	✓	✓	✓	✓	-	✓
YB-13 (Mo)	VCrNbTaW	✓	✓	✓	-	✓	✓
YB-14 (Cr)	VNbMoTaW	✓		✓	✓	✓	✓

Fuente: elaborado por el autor.

Por otro lado, con el fin de identificar los recubrimientos generados se realizó el nombramiento de los recubrimientos de acuerdo a la **Tabla 2-3**, adicionalmente se agregó

un paréntesis al lado derecho que muestra cuál es el elemento que no contiene la combinatoria, por ejemplo, YB-10 (Nb) es una muestra que no contiene niobio, en la **Tabla 2-3**, se presenta el nombramiento de las películas delgadas que se tendrá de aquí en adelante y durante el desarrollo de la presente investigación.

2.3. Técnicas y equipos de caracterización

Las técnicas de caracterización se utilizan para obtener los datos que construirán la información del material, desde la microestructura hasta la composición química, y con ellos determinar las propiedades mecánicas y tribológicas del material.

Al determinar las propiedades se establece el comportamiento de cada una de las capas de material generado. De esta manera se estima el comportamiento del material al desgaste con el fin de hallar las aplicaciones en las que se le puede dar uso. Enseguida, se hace una descripción de las técnicas que se realizaron para la implementación para la caracterización de los recubrimientos de VCrNbMoTaW. Adicionalmente se realiza una descripción de los equipos utilizados para caracterizar los materiales obtenidos.

Tabla 2-4: Distribución de técnicas utilizadas en las muestras preparadas.

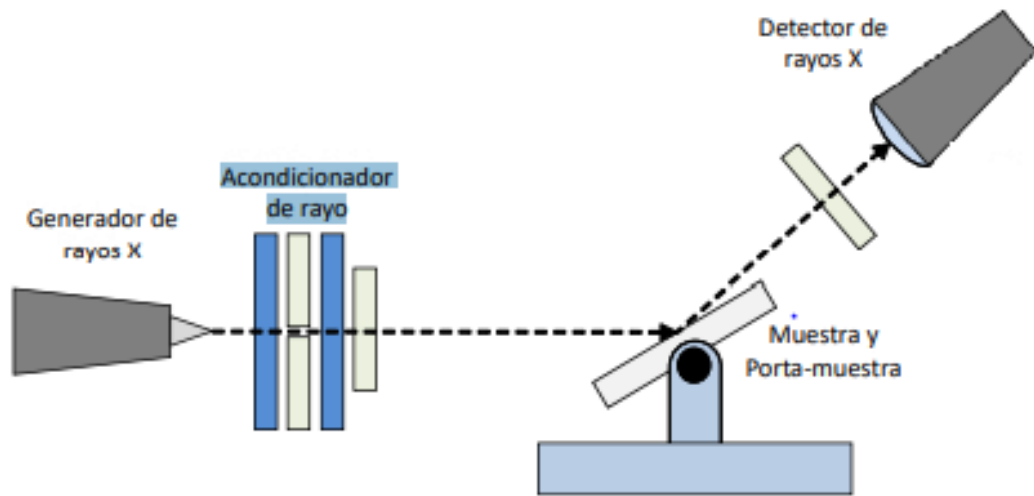
Recubrimiento	Ajuste de parámetros	EDS SEM XPS	XRD AFM	Pin on disc	Prueba de rayado	Nano indentación	Total
Defectuoso	7						7
YB-8		1	1	1	1	2	6
YB-9 (W)		1	1	1	2	1	6
YB-10 (Nb)		1	1	1	2	1	6
YB-11 (V)		1	1	2	1	1	6
YB-12 (Ta)		1	1	1	2	2	7
YB-13 (Mo)		1	1	1	1	2	6
YB-14 (Cr)		1	1	2	1	1	6
Total	7	7	7	9	10	10	50

Fuente elaboración propia

Los sustratos de acero AISI 4140 fueron recubiertos con las películas delgadas, pero para lograr las condiciones adecuadas de deposición se usaron 7 muestras, como se mencionó en el apartado 2.2, estas se relacionan en la **Tabla 2-4**, como ajuste de parámetros “defectuoso”. Por otro lado, se generaron 43 recubrimientos de las combinaciones mencionadas en la **Tabla 2-3** y la **Tabla 2-1**, las cantidades distribuidos en por técnica de caracterización y película delgada generada se presentan en la **Tabla 2-4**. Para la caracterización físico química se usaron 14 muestras, mientras que para la caracterización de propiedades mecánicas se usaron 29 muestras; al incluir las 7 que se usaron para ajuste de parámetros se tienen las 50 muestras que se les realizó la preparación para su posterior deposición.

2.3.1. Difracción de rayos X (XRD)

El equipo utilizado para evaluar los sustratos recubiertos fue un difractómetro STOE Stadi P equipado con una fuente de rayos X “Ga-Get”. El goniómetro de este equipo es de dos círculos y de alta precisión, lo cual lo hace muy fiable. La radiación de Ga-K β (1.20793 Å), tiene una emisión de rayos X con un diámetro de 200 μm aproximadamente, correspondientes a la sección transversal del haz emitido, usando el valor de la radiación y el grupo de resultados generados por el ensayo de rayos X se puede obtener la distancia entre los planos difractantes empleando la ley de Bragg, [34]. Por otro lado, el cálculo del tamaño de cristalito se realizó con la ecuación de Scherrer [35], La **Figura 2-3** presenta la configuración en mención.

Figura 2-3: XRD, Representación gráfica del ensayo de difracción de rayos X

Fuente: tomada de Macias, 2020 [9]

El montaje de las muestras se puede realizar de forma vertical u horizontal. El equipo se puede montar con dos goniómetros "Stadi P". Además, se puede utilizar en configuraciones iguales o diferentes en la misma cabina, de lo que se obtienen dos unidades completamente independientes. Los goniómetros están en capacidad de compartir una misma fuente de emisión de rayos X. Para esta investigación se utilizó el equipo en configuración horizontal.

2.3.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X, XPS.

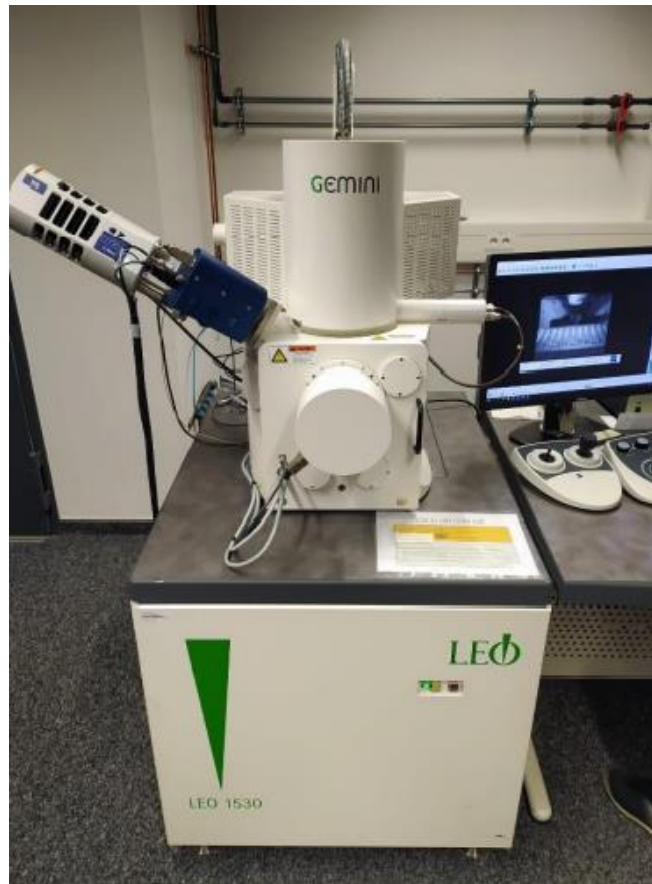
La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, también conocida como espectrometría fotoelectrónica X o X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) en inglés, se usa para medir los espectros de los fotoelectrones inducidos mediante fotones proyectados por medio de rayos X. Esta prueba ayuda a caracterizar las superficies entregando información de todos los elementos químicos con la excepción del hidrógeno y el helio.

El equipo utilizado para realizar el análisis por medio de espectroscopia XPS de los recubrimientos generados, es un equipo personalizado; es decir que es ensamblado con diferentes partes de proveedores. El analizador es marca SPECS HSA 3500 y la fuente de X-Ray S54 Omicron. El sistema de control del analizador SPECS HSA viene diseñado para varias aplicaciones y puede equiparse con diferentes fuentes de alimentación dependiendo del detector utilizado. Este equipo tiene un suministro de energía modular, lo cual permite que se puedan hacer actualizaciones y reparaciones con facilidad.

2.3.3. Microscópio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido se utiliza para caracterizar materiales y su microestructura. Su sigla, SEM, viene del inglés y corresponde al nombre Scanning Electronic Microscopy. Esta técnica se utiliza para obtener imágenes de gran aumento de la superficie de una muestra o material. Su resolución puede llegar al orden de algunos nanómetros y puede llegar a ampliar la superficie de una imagen de 10x hasta 300000x [25].

Figura 2-4: Microscópio electrónico de barrido SEM-LEO 1530, sonda EDS-Oxford



Fuente: tomada de Castillo Figueroa, J. (2021) [36]

El microscopio electrónico de barrido utilizado para obtener las imágenes de los recubrimientos depositados fue un FE-SEM LEO 1530, ver

Figura 2-4 el cual es un equipo de última generación que utiliza una fuente de electrones de emisión de campo tipo Schottky. El equipo usa un amplificador de haz para mantener un desempeño óptimo de los electrones en cualquier voltaje de aceleración; la columna óptica Gemini patentada por el fabricante no tiene cruces. Usa una lente magnética de objetivo que se caracteriza por ser electrostática, lo cual favorece la obtención de imágenes de alta calidad. La reducción de la aberración cromática permite obtener imágenes sobresalientes incluso a bajo voltaje. Este microscopio facilita una variedad de análisis de microestructura, morfología, composición química, identificación de fases, geometría de grano, límite de grano, textura, entre otros.

La característica principal del microscopio es el detector EDS para espectroscopia de dispersión de energía (EDS-Oxford), el cual también se utiliza para obtener los resultados de la composición química de los materiales producidos por el sputtering sobre cada uno de los sustratos. Para esta investigación, se utilizaron dos tensiones eléctricas en el equipo para generar el análisis de imagen y de composición química, 5 kV y 20 kV, con distancias entre la superficie del material de análisis y el lector del equipo de 5 y 8.5 mm, respectivamente.

El microscopio cuenta con el software AZTEC (Oxford), producido por el fabricante del equipo, el cual es determinante a la hora de establecer las composiciones químicas. Para todas las muestras se usó la misma configuración y con la ayuda del software se obtuvieron imágenes de los materiales producidos a diferentes escalas de aumento de 3.000x, 20.000x, 50.000x, y 150.000x.

2.3.4. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

En el microscopio de fuerza atómica, Atomic Force Microscopy (AFM), el cantiléver es una punta de exploración que recorre la superficie de la muestra en análisis [38]. En su recorrido, se presenta movimiento vibratorio, producto de las fuerzas de rechazo de los átomos que se encuentran en la superficie. Un brazo con una geometría determinada, el cual es parte del cantiléver, es estimulado con un haz de rayo láser, de acuerdo con su

geometría, se proyecta la refracción del rayo láser hacia un fotodetector, el cual es el receptor de la incidencia del rayo láser y su difracción. Este está conectado al sistema de control, que transmite los datos a un computador que traduce e interpreta los datos para generar una imagen.

El sistema de control también está acondicionado para realizar los movimientos de la pieza a través de un elemento posicionador de origen piezoeléctrico. Los equipos de fuerza atómica están en capacidad de generar perfiles superficiales de las muestras a alta resolución. Esta técnica permite producir imágenes tridimensionales de la superficie de la muestra del material en análisis. También es posible determinar la rugosidad superficial con respecto a la calidad cristalina y las propiedades ópticas y eléctricas de la superficie del material en análisis [39]. Es posible analizar especies biológicas, material celular y ADN, entre otros materiales biológicos.

El microscopio de fuerza atómica funciona con tres diferentes modos de operación. Estos están clasificados de acuerdo con el recorrido que realiza la punta de exploración sobre la superficie del material: modo de contacto, modo intermitente y modo sin contacto.

El equipo utilizado para la generación de imágenes de microscopía de Fuerza Atómica trabajo en modo intermitente, tapping mode, utilizando un sistema Dimension Icon (Bruker, Alemania). Se utilizaron sondas de silicio Tap300Al-G (Budget Sensors, Bulgaria) con una frecuencia de resonancia nominal de 300 KHz y una amplitud de oscilación típica de 10 nm. Para el análisis de datos se utilizó el software WSxM.1" [40].

2.3.5. Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

La técnica de espectroscopia de energía dispersiva, Energy-Dispersive Spectroscopy (EDS) en inglés, está integrada usualmente a otros equipos como el microscopio electrónico de barrido (SEM), el microscopio electrónico de transmisión (TEM) o el microanalizador de sonda de electrones (EPMA). Generalmente, esta técnica se utiliza para determinar la composición elemental de la muestra. Esto es posible debido a que los átomos de cada elemento emiten una cantidad determinada de rayos X, que posee una cantidad única de energía. Así, al realizar la medición de las cantidades de energía de

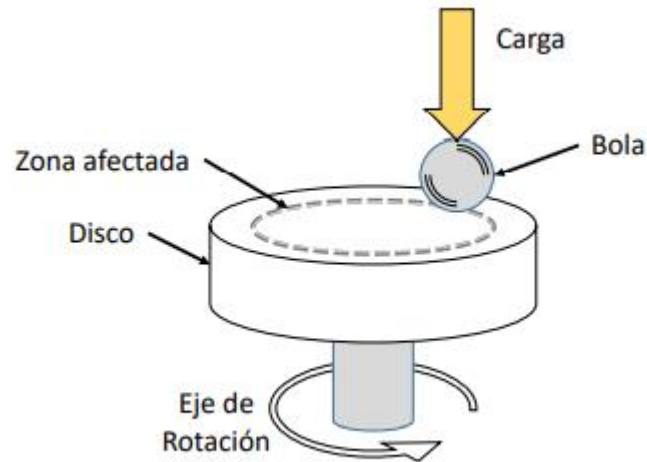
rayos X, se puede establecer cuáles son los elementos y átomos presentes en la superficie de la muestra analizada.

El análisis EDS de las muestras estudiadas se llevó a cabo en el mismo microscopio electrónico de barrido SEM utilizado para obtener las imágenes de los recubrimientos: un FE-SEM LEO 1530. Las especificaciones de este microscopio se pueden encontrar en el apartado 2.3.3.

2.3.6. Ensayo de desgaste y Fricción, (*pin on disc*)

El ensayo realizado para determinar el coeficiente de fricción se conoce como pin-on-disc debido a que se utiliza un indentador en forma de bola o de cilindro, llamado pin, y la muestra o probeta se coloca sobre un disco o disc, que gira a unas revoluciones por minuto determinadas. Esta prueba se rige por la norma ASTM G99 [29], que muestra el pin requerido debe tener la punta redondeada y estar en posición perpendicular con respecto al disco plano. En algunos experimentos se utiliza una bola sostenida rígidamente que funciona como pin. El equipo de prueba tiene un disco que causa la rotación de la probeta, sin embargo, también puede generar la rotación del pin alrededor del disco.

Un esquema sencillo de la prueba se muestra en la **Figura 2-5**. Allí se muestra la fuerza normal F que ejerce el pin sobre la probeta, el diámetro del disco D , el diámetro del pin o bola de indentación d y la velocidad de rotación del disco W .

Figura 2-5: Sistema de ensayo de desgaste *pin on disc*

Fuente: tomada de Macias, 2020 [9]

La tasa de desgaste de un sistema será dependiente de la carga ejercida, las especificaciones de la máquina de prueba, la velocidad y la distancia de deslizamiento, el ambiente y las propiedades del material.

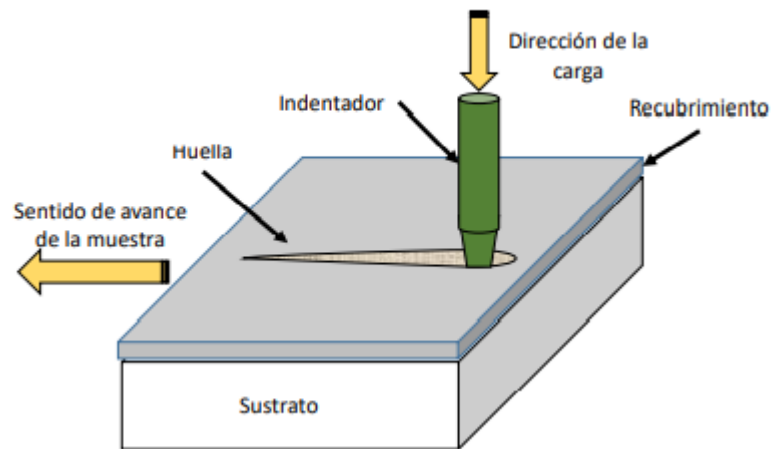
De acuerdo a la norma ASTM G99 [41], el pin debe tener un diámetro de 2 a 10 mm, mientras que el diámetro del disco debe ser de entre 30 y 100 mm, con un espesor entre 2 y 10 mm. Adicionalmente, la rugosidad promedio de la superficie debe ser menor o igual a 0.8 μm .

Para esta investigación, las pruebas de pin-on-disc sobre los recubrimientos generados se realizaron con el equipo de tribología CETR-UMT-2-110, que se encuentra en el Laboratorio de tratamientos térmicos de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. Las pruebas se realizaron utilizando un pin esférico de 6 milímetros de diámetro, el cual se sostiene estático en el soporte del indentador mientras la probeta giraba a la velocidad determinada para el ensayo. La carga aplicada se estableció entre 1N a 5N de acuerdo con las características del ensayo.

2.3.7. Prueba de rayado

Durante la fase de caracterización, es necesario evaluar la adherencia de todos los materiales sobre los cuáles se ha aplicado una capa de cualquier recubrimiento, pues esta propiedad influye sobre la vida útil de la pieza. Se puede decir que la adherencia está relacionada con la energía requerida para despegar el recubrimiento del sustrato.

Para valorar la adherencia entre dos materiales se utilizan equipos especialmente diseñados para realizar el ensayo de rayado o *Scratch test*, en el que la superficie es sometida a la acción de un indentador que genera una marca en forma de ranura sobre ella. En la **Figura 2-6** se presenta un esquema representativo del ensayo. Existen cuatro modos de falla de los recubrimientos [43]: agrietamiento del espesor, desprendimiento del recubrimiento, formación de esquirlas del recubrimiento y formación de esquirlas del sustrato.

Figura 2-6: Representación gráfica de la prueba de rayado

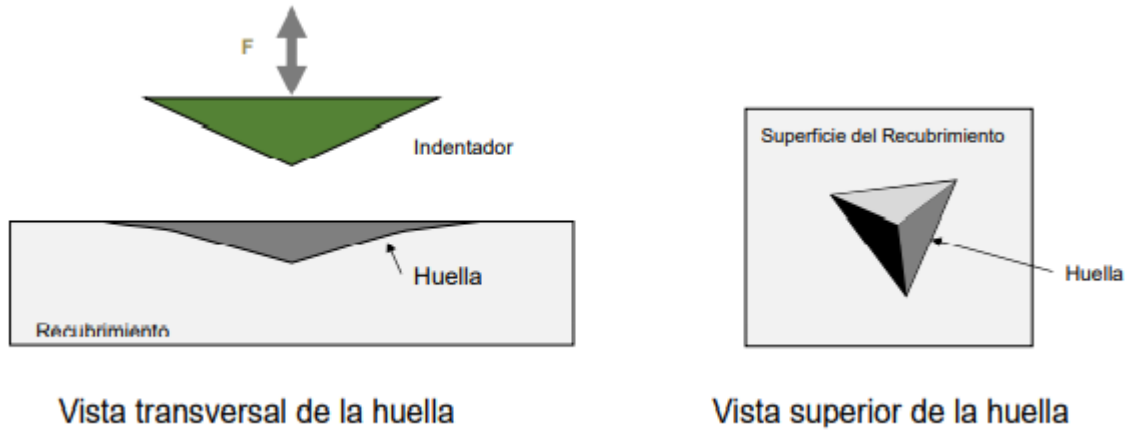
Fuente: tomada de Macias, 2020 [9]

En esta investigación, los ensayos de adherencia se realizaron con un equipo CSM Revetest Xpress equipado con un indentador de punta de diamante Rockwell C de 0.2 milímetros de radio. Se utilizó una carga de 1N que incrementó hasta 5N a razón de 0.5 N/mm. Las marcas del ensayo se analizaron por microscopía óptica en el Laboratorio de tratamientos térmicos de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá.

2.3.8. Nanoindentación

La dureza y el módulo de elasticidad de un recubrimiento o película delgada se determinan mediante equipos especializados de nanoindentación [44]. En el ensayo, se aplica una carga sobre la superficie del material de análisis a través de un indentador, la punta del indentador es de diamante y tiene forma de pirámide, (ver **Figura 2-7**) Este ejerce la carga, controlado por el computador del equipo, a una velocidad baja, tan baja que puede ser considerada nula. A medida que se aplica la carga, se genera deformación elástica y plástica. Después de esto, el indentador es removido y el material muestra una huella como rastro del paso del indentador [45].

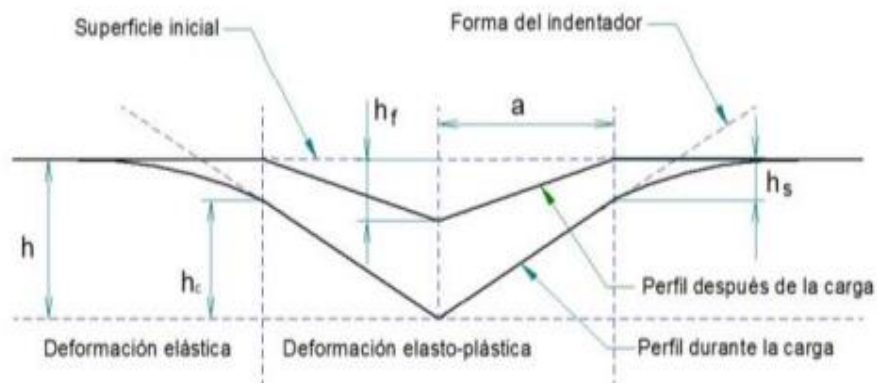
Figura 2-7: Representación de la prueba de nanoindentación según el método de Oliver-Pharr



Fuente: tomada de Macias, 2020 [9]

Uno de los métodos más aceptados para calcular el módulo elástico y la dureza es el método de Oliver Pharr [45]. En este se incluye la forma no lineal de la curva de descarga generada mientras se realiza el proceso de indentación. La representación esquemática de las variables utilizadas para calcular las propiedades se muestra en la **Figura 2-8**, allí se muestran h , que representa la profundidad de penetración total, h_c , que representa la profundidad de contacto real, y h_s , que corresponde al hundimiento elástico; a es el radio del círculo de contacto real y h_f es la profundidad de la impresión residual.

Figura 2-8: Representación esquemática del perfil de indentación según Oliver Pharr



Fuente: adaptado de Gómez, 2006 [46]

Para esta investigación, las pruebas de nanoindentación se realizaron en un equipo Hysitron Triboindenteer TI-950. Su punta de diamante Berkovich tiene un diámetro aproximado de 200 nm. Adicionalmente, se utilizó una carga máxima aplicada de 10 mN, la carga seleccionada busca mantener la profundidad de indentación en una medida menor al 10 % del espesor del recubrimiento; de esta manera, se busca evitar el contacto del indentador con el sustrato. El equipo toma 9 puntos de prueba en cada una de las muestras y aplica un método de indentación parcial de 30 ciclos por muestra.

Para determinar el módulo de elasticidad se utilizó la ecuación (2-1) [47], en donde E_r representa el módulo de elasticidad reducido, el cual es obtenido por nanoindentación. E_i y ν_i corresponden al módulo de elasticidad y la relación de Poisson del indentador Berkovich, 1140 GPa y 0,07, respectivamente.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_f^2)}{E_f} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad \text{Ecuación (2-1)}$$

Para realizar los cálculos, se determinó que la relación de Poisson de los recubrimientos fuera $\nu_f = 0.29$. Gracias a los valores de dureza y módulo de elasticidad también se determinó el límite de deformación elástica $\left(\frac{H}{E}\right)$ y la resistencia a la deformación plástica $\left(\frac{H^3}{E^2}\right)$, como se muestra en la ecuación (2-2), que fue utilizada para hallar la presión de fluencia, en donde r representa el radio de contacto de la esfera. El valor de presión de fluencia es un indicador de la resistencia del recubrimiento.

$$P_y = 0.78r^r \left(\frac{H^3}{E^2}\right) \quad \text{Ecuación (2-2)}$$

3. Discusión y Resultados

Los recubrimientos fueron depositados utilizando un equipo de co-sputtering de ocho blancos. Como se mencionó en el **capítulo 2, apartado 2.2**, se depositaron siete recubrimientos en total. Se utilizaron seis blancos para crear un recubrimiento de seis elementos. Posteriormente, los mismos seis blancos se usaron para crear los otros seis recubrimientos; estos recubrimientos son de cinco elementos y fueron creados habilitando sólo cinco de los seis blancos disponibles o, en otras palabras, dejando uno de los elementos fuera en cada deposición.

Todas las películas fabricadas fueron caracterizadas por difracción de rayos X (XRD), microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

Por otra parte, las propiedades asociadas al trabajo mecánico fueron determinadas y descritas en esta investigación. En los siguientes apartados se presenta el análisis de los resultados obtenidos y en el último apartado se realiza la correlación de las propiedades obtenidas en cada uno de los materiales.

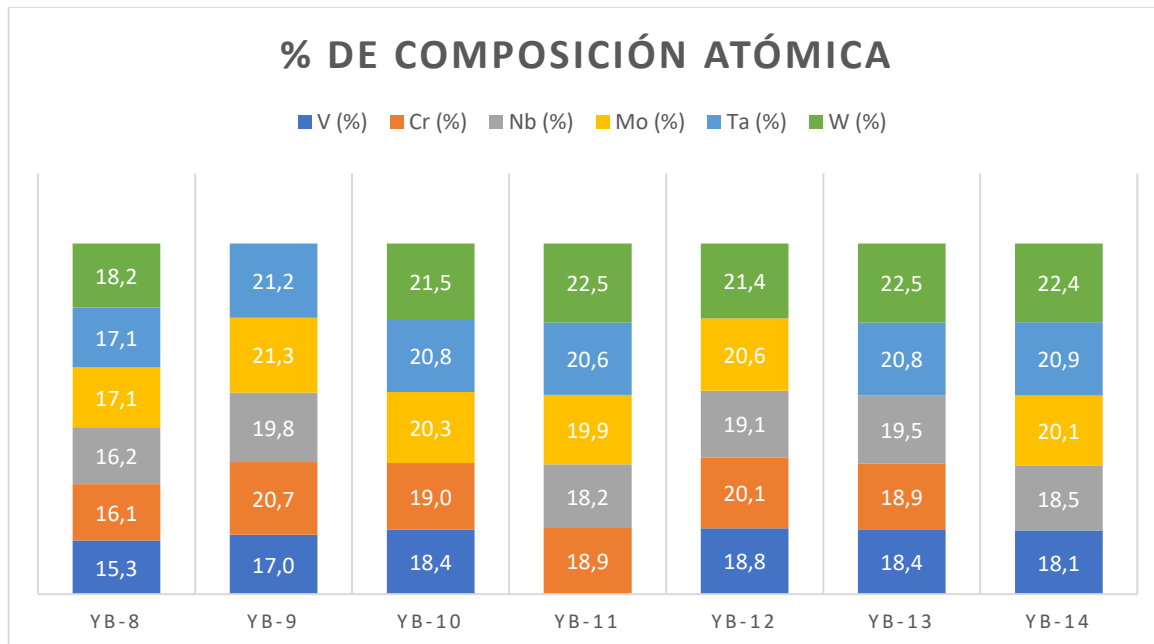
A lo largo de este capítulo se realizó una comparación y una correlación entre cada una de las propiedades obtenidas para cada uno de los siete materiales presentados en el **capítulo 2.2**, generación de recubrimientos; en donde se describen y muestran las principales diferencias entre la composición química, la microestructura, la morfología y las propiedades mecánicas de los recubrimientos analizados en esta investigación.

3.1. Composición Química

Los resultados obtenidos por medio de EDS para la composición química se representaron gráficamente en la **Figura 3-1**, los resultados del análisis estadístico por muestra se presentan en el anexo 3, de la **Tabla A3- 1 a la Tabla A3- 7**. Este ensayo se realizó para validar la presencia y la distribución de los componentes utilizados durante la deposición de los recubrimientos mediante co-sputtering, este generó resultados de composición cuasiequiatómica en cada uno de los 7 materiales generados, la cual es una característica particular de las aleaciones de alta entropía HEA [8].

La distribución cuasiequiatómica que se obtuvo en cada una de las muestras, se debe a la técnica de manufactura con la cual se generaron, también a la eficiencia de deposición de los elementos que se encontraban en los blancos, co-sputtering, en donde el flujo y la presión de trabajo, se mantuvieron constantes para la producción de cada uno de los elementos, durante las dos horas que estuvieron dentro de la cámara de deposición.

Figura 3-1: EDS: Comparación de porcentaje de composición química



Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

En la **Tabla 3-1** se resumen los resultados del % de composición atómica de cada uno, obtenida a través del ensayo de EDS, se evidencia a través de cada fila que las

composiciones son muy similares, se tienen diferencias porcentuales entre el porcentaje de cada elemento, las diferencias no son tan significativas, así como se argumentó en el capítulo 3.

Tabla 3-1: EDS análisis de composición química

	V (%)	Cr (%)	Nb (%)	Mo (%)	Ta (%)	W (%)
YB-8	15,3 ±0.18	16,1 ±0.29	16,2 ±0.2	17,1 ±0.21	17,1 ±0.32	18,2 ±0.21
YB-9	17,0 ±0.16	20,7 ±0.25	19,8 ±0.08	21,3 ±0.25	21,2 ±0.22	
YB-10	18,4 ±0.30	19,0 ±0.37		20,3 ±0.40	20,8 ±0.13	21,5 ±0.28
YB-11		18,9 ±0.65	18,2 ±0.92	19,9 ±0.93	20,6 ±0.50	22,5 ±0.72
YB-12	18,8 ±0.36	20,1 ±0.61	19,1 ±0.54	20,6 ±0.39		21,4 ±0.34
YB-13	18,4 ±0.19	18,9 ±0.12	19,5 ±0.33		20,8 ±0.20	22,5 ±0.15
YB-14	18,1 ±0.46		18,5 ±1.13	20,1 ±1.18	20,9 ±0.81	22,4 ±1.13

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio.

La esquetimetría de composición cuasiequiatómica lograda en cada una de las muestras YB-8, YB-9, YB-10, YB-11, YB-12, YB-13 y YB-14, puede ser explicada por las condiciones del *co-sputtering*, lo cual permitió que se lograra una sola fase de todos los elementos, en cada una de ellas bajo las condiciones de trabajo seleccionadas. Es importante resaltar que se obtuvieron muy bajos porcentajes de oxígeno y carbono, lo que indica que las muestras no tuvieron contacto con el aire o el medio ambiente. Adicionalmente Sheng-Bo et al, lograron una composición cuasiequiatómica similar a la del recubrimiento (YB-14), para una película delgada con los mismos elementos [6] allí se observa que la composición tiende a ser mayor para el wolframio y el tántalo, y menor para los elementos con menor número atómico y mayor energía de ligadura.

Adicionalmente, es interesante resaltar que a pesar de que las condiciones de depósito fueron iguales, se presentaron variaciones en la composición, por ejemplo: las 6 muestras de 5 elementos muestran cambios en su composición en los diferentes elementos; en este grupo de muestras se esperaba que la composición de cada uno de los elementos de 20 %, pero el molibdeno, el tántalo y el wolframio en promedio poseen composiciones superiores, mientras que el vanadio, el cromo y el Niobio mantienen composiciones promedio inferiores a este valor.

La composición química evaluada por A. Poulia *et al*, [25] muestra un patrón de comportamiento similar, en dónde el tántalo y el wolframio son los elementos demás elementos en su combinación quíntaria, aun así siguen siendo consideradas muestras cuasiequiatómicas o semiequiatómicas.

Cabe anotar que Sheng Bo Hung *et al* [6], hallaron composiciones equiatómicas en su investigación y que los elementos de mayor peso y radio atómico tienen tendencia a aparecer en mayor proporción en estas aleaciones debido a que por su tamaño y peso ocupan mayor volumen dentro de las redes cristalinas BCC.

S. Schweidler *et al*, en su investigación encontraron composiciones equiatómicas en sus recubrimientos de CrMoNbTaVW con estructura cristalina BCC, por lo tanto, investigaciones actuales presentan aleaciones de alta entropía con composiciones equiatómicas [27], al igual que los resultados presentados en el análisis de los recubrimientos generados en esta investigación.

Tabla 3-2: XPS, análisis de energía de ligadura (eV)

Energía Ligadura (eV) / Componente	YB-8	YB-9 (W)	YB-10 (Nb)	YB-11 (V)	YB-12 (Ta)	YB-13 (Mo)	YB-14 (Cr)
Cr 2p 3/2	575,2	574,9	575,6	575,7	575,3	574,9	-
Cr 2p 1/2	584,3	584,0	584,7	584,8	584,4	584,0	-
V 2p 1/2	513,6	513,3	514,0	-	513,6	513,3	513,1
V 2p 3/2	520,9	520,6	521,3	-	521,0	520,7	520,4
Mo 3d 5/2	228,7	228,4	229,1	229,7	228,7	-	228,1
Mo 3d 3/2	231,8	231,5	232,2	233,1	231,8	-	231,2
Nb 3d 5/2	203,5	203,2	-	204,0	203,6	203,3	203,0
Nb 3d 3/2	206,2	205,9	-	206,7	206,3	206,0	205,7
W 4f 7/2	32,0	-	32,4	32,5	32,1	31,7	31,5
W 4f 5/2	34,2	-	34,6	34,7	34,3	33,9	33,7
Ta 4f 7/2	23,1	22,7	23,4	23,5	-	22,8	22,5
Ta 4f 5/2	25,0	24,6	25,3	25,4	-	24,7	24,4

Fuente: resultados de las pruebas de laboratorio

Estas variaciones de elementos se atribuyen a las diferentes tasas de depósito de cada uno de los elementos y a la susceptibilidad de cada uno de los blancos, teniendo en cuenta que cada uno de ellos tiene diferente energía de ligadura, esto explica porque el porcentaje de wolframio y el tántalo se encuentren en mayor proporción **Figura 3-1** y **Tabla 3-1**.

Con las pruebas de XPS se generaron los espectros de alta resolución obtenidos para el vanadio, cromo, niobio, molibdeno, tántalo y wolframio, para cada una de sus componentes, como se muestran en el **Anexo A2 desde la Figura A2- 1 hasta Figura A2- 7** en donde se presentan los espectrogramas obtenidos por medio de espectroscopia de electrones emitidos por Rayos X, para cada uno de estos elementos. Los resultados del análisis de la deconvolución de cada uno de los picos, se presentan en la **Tabla 3-1**. Cabe resaltar que todas las curvas asociadas al ensayo se ajustaron con un modelo de producto Gausiano/ Lorentziano (70% Gausiano, 30% Lorentziano), la cual mostro los picos dobletes de cada uno de los elementos.

Los picos del doblete de cromo, Cr 2p $\frac{1}{2}$ y Cr 2p $\frac{3}{2}$, obtuvieron valores de energía de ligadura promedio de $575,3\pm 0.4\text{eV}$ y $584,4\pm 0.4\text{eV}$, respectivamente (véase **Tabla 3-1**). La ubicación de los picos encontrados es consistente con la reportada para el Cr2p [30]. Al mismo tiempo, el doblete de picos del vanadio V 2p $\frac{1}{2}$ y V 2p $\frac{3}{2}$, se ubicaron en una energía de ligadura de $513,5\pm 0.5\text{eV}$ y $520,8\pm 0.5\text{eV}$, respectivamente (véase **Tabla 3-1**). Los investigadores Ureña, Aurelian y Raskin [31], obtuvieron los valores similares de energía de ligadura para los picos del doblete de vanadio.

Por otro lado, los picos del doblete del molibdeno, Mo 3d $\frac{5}{2}$, y Mo 3d $\frac{3}{2}$, posicionaron sus energías de ligadura en $228,8\pm 0,9\text{eV}$ y $232,0\pm 0,8\text{eV}$, respectivamente (véase tabla 4x1). los valores obtenidos son consistentes con los reportados para el Mo 3d en diferentes investigaciones [32], [33], [34], [35]. Asimismo, el niobio presento los picos del doblete Nb 3d $\frac{5}{2}$ y Nb 3d $\frac{3}{2}$, en $203,4\pm 0.6\text{eV}$ y $206,1\pm 0.6\text{eV}$ (véase tabla 4x1), los cuales se ubicaron en valores cercanos a los encontrados previamente para este elemento [36], [37], [38], [39].

Por último, los picos del doblete de wolframio, W 4f $\frac{7}{2}$ y W 4f $\frac{5}{2}$, mostraron sus energías de ligaduras en $32,0\pm 0.5\text{eV}$ y $34,2\pm 0.5\text{eV}$, respectivamente (véase tabla 4x1), energías que fueron reportadas en investigaciones previos y es consistente para las energías de ligadura para el wolframio metálico [40], [34], [41]. Del mismo modo, los picos del doblete del tántalo, Ta 4f $\frac{7}{2}$ y Ta 4f $\frac{5}{2}$, posicionaron sus energías de ligadura en $23,1\pm 0.6\text{eV}$ y

25,0±0.6eV, respectivamente (véase tabla 4x1), el mismo comportamiento reportado para el tántalo metálico [42]–[44]. En el análisis de XPS se encontró que las películas presentaron un bajo contenido de oxígeno y adicionalmente todas ellas presentaron interferencia y/o solape con las señales de otros elementos, la relación más común presentada en todos los recubrimientos fue la interferencia entre el Molibdeno y el tántalo. Después de realizar el análisis en la superficie se determinó que los materiales están compuestos por elementos puros y el proceso fue un proceso de deposición exitosa que no presentó formación de óxidos o nitruros en la superficie de las películas producidas por el co-sputtering.

3.2. Microestructura

En la

Figura 3-2 se presenta la superposición de los espectros obtenidos por medio de XRD, (difracto-gramas), de cada una de las películas delgadas depositadas sobre el sustrato AISI 4140, las cuales fueron descritas a través del desarrollo de esta investigación. Todos los recubrimientos generaron nuevos picos en ángulos similares, en los planos (110), (200), (211), (220) y (310), los cuales son los planos representativos de la estructura cristalina BCC de VCrNbMoTaW para la muestra de seis elementos (YB-8), para las demás muestras también se encontró una fase con estructura cristalina BCC, lo cual es consistente con investigaciones previas, Sheng-Bo et al, encontró la estructura en los recubrimientos más parecidos que han sido sintetizados [6]. Los resultados de este ensayo fueron utilizados para calcular el tamaño del cristalito o tamaño de grano, y de parámetro de red para las películas en mención (véase **Tabla 2-1**). En otras investigaciones que contienen elementos algunos de los elementos relacionados en esta investigación arrojaron estructuras cristalinas BCC para la combinación de elementos que generan materiales de alta entropía de una sola fase [6].

En la parte inferior y en color negro se presenta el difractograma del acero AISI 4140 (véase

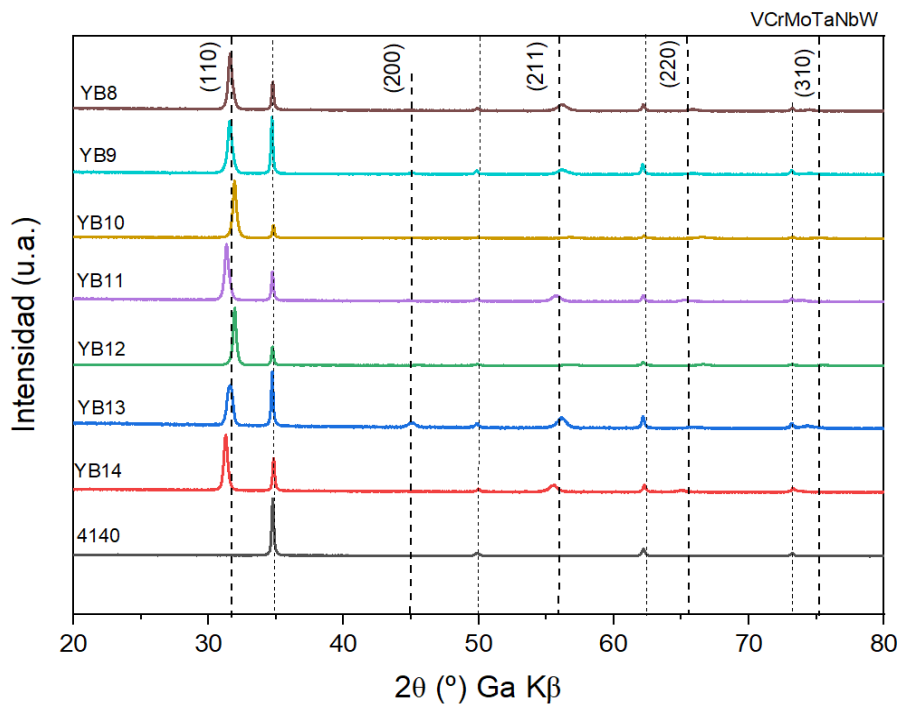
Figura 3-2), el cual es la variable de entrada para determinar cuáles son los picos existentes antes de la deposición de los recubrimientos sobre el sustrato, adicionalmente

para comparar los difractogramas de cada uno de los recubrimientos, con el del sustrato. El proceso de comparación se realizó individualmente, es decir, cada uno de los difractogramas de los nuevos recubrimientos se comparó en detalle con el del acero AISI 4140 y así determinar los nuevos picos. Estos picos son la base del análisis y cálculo del tamaño de grano, el cual se presenta en el Anexo A, el cual muestras los difractogramas desde la

Figura A1-1 hasta la **Figura A1-7**.

Después de realizar el cálculo de tamaño cristalito, también conocido como tamaño de grano, para cada uno de los picos se calculó el promedio para cada uno de los recubrimientos, exceptuando los valores de los picos correspondientes al sustrato, estos fueron removidos. Allí se observó que para los recubrimientos depositados se tienen un tamaño de grano promedio entre 9.3nm y 15.0nm.

Figura 3-2: XRD superposición de los difracto-gramas de cada uno de los recubrimientos comparados con el difracto-grama del sustrato



Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

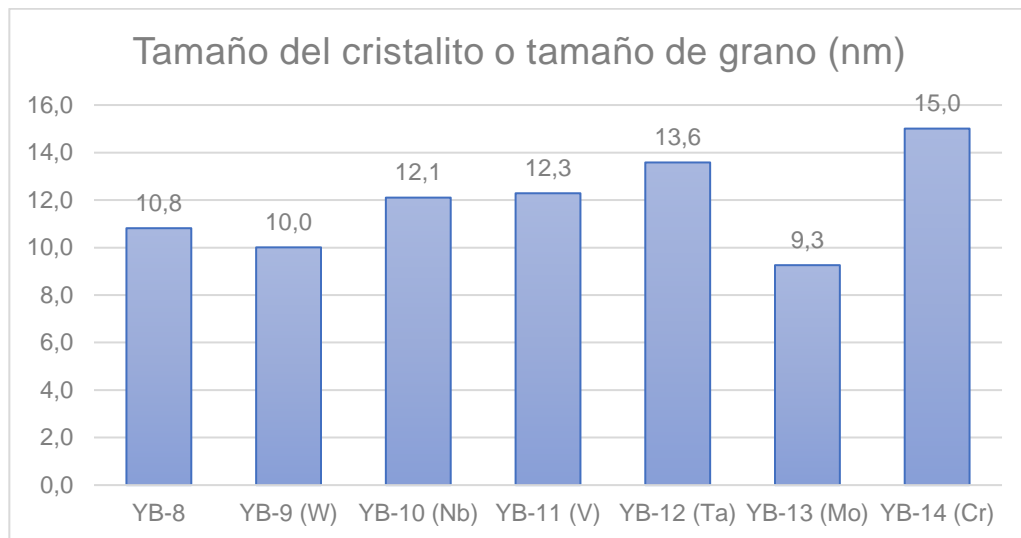
En la

Figura 3-2 se observan pequeñas diferencias entre los picos de cada uno de los recubrimientos, algunos se desplazan a la derecha o a la izquierda. En el recubrimiento YB-10 se retiró el Niobio, al retirarlo la red sufrió distorsión, el parámetro de red bajo y la gráfica se desplazó hacia la derecha, esto produjo un aumento en el coeficiente de fricción y en la dureza con respecto a los recubrimientos YB-8 y YB-9, mientras que en el recubrimiento YB-11, carente de vanadio tuvo un desplazamiento a la izquierda, lo cual generó un aumento, esto se obedece al aumento del parámetro de red, aunque este recubrimiento disminuyó levemente sus propiedades, con respecto al recubrimiento YB-10.

Los picos en los difractogramas son característicos de la estructura BCC y se presenta de la misma manera en la investigación de A Poulia *et al* [25], subsecuentemente se repite este patrón en cada uno de los difractogramas de este trabajo. La estructura BCC también se repitió en el análisis de térmico y de corrosión de las aleaciones de alta entropía, del científico Sheng Bo Hung *et al* [6]. Por otro lado, S. Schweidler *et al* en la síntesis de películas delgadas de alta entropía de CrMoNbTaVW hallaron estructuras BCC en las combinaciones realizadas en esa investigación. En consecuencia, la combinación de vanadio, cromo, niobio, molibdeno, tántalo y wolframio que generan soluciones de fase simple BCC [6].

En la **Figura 3-3** se presenta el resultado obtenido para el tamaño de grano promedio para cada uno de los recubrimientos generados, la diferencia en tamaño entre el recubrimiento que presentó el menor tamaño de grano promedio (YB-13), y el mayor (YB-14) es de 5.7 nm. Los resultados son congruentes con la investigación de Xingguo, Kaifeng, Yugang, Yugang, Hui y Zihua, en su investigación sobre las propiedades mecánicas y la microestructura de las películas multi-elemento [45], hallaron tamaños de grano para el grupo de películas generadas por sputtering con magnetron. La **Tabla A1- 1** a la **Tabla A1- 14** presentan los resultados de los tamaños de grano calculados.

Figura 3-3: XRD: Tamaño de grano de recubrimientos generados



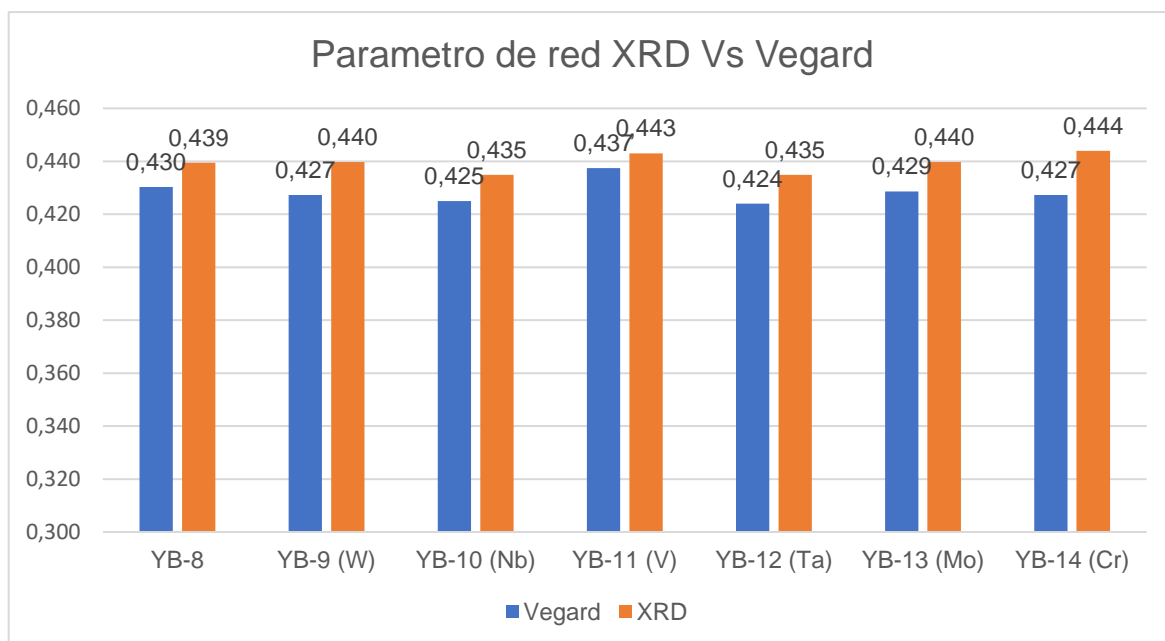
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio.

Se puede afirmar que el tamaño de grano tiene una media de 11nm de los cuales la mayoría de recubrimientos tienen valores muy cercanos a la media y los recubrimientos YB-8, YB-9, YB-10, YB-11 y YB-12 son recubrimientos con tamaño de grano similar, mientras que el recubrimiento YB-13 con menor tamaño de grano presentó la mayor dureza y el mayor módulo de elasticidad, por otro lado, la muestra YB-14 presentó el mayor tamaño de grano, presentó menor dureza que el YB-13 y un módulo de elasticidad intermedio. El tamaño de grano encontrado en la investigación de A poulia *et al*, es de aproximadamente 20 micrometros mucho mayor al encontrado, en las pruebas de nanodureza, se puede atribuir la dureza encontrada al cambio de tamaño de grano, donde los recubrimientos producidos por *co-sputtering* presentan un tamaño de grano menor, por tanto, mayor dureza, en específico el elemento YB-14 el cual es elemento en común de la investigación de A. Poulia *et al* [25]. A diferencia de la investigación de A Poulia, el investigador Sheng Bo Hung *et al* [6], encontraron tamaños de grano del orden de 11.8 nm, un valor muy similar al tamaño de grano promedio encontrado en este estudio. S. Schweidler encontró tamaños de grano entre de 10nm y 11 nm, tamaños similares a los encontrados en esta investigación [27].

Por otro lado, el parámetro de red fue calculado para cada uno de los recubrimientos usando ecuación de Scherrer [35], y la ley de Bragg, [34], los resultados se presentan

entre la tabla A1-1 y la tabla A1-7, estos parámetros de red se calcularon usando la ley de Vegard [46] y [47], la comparación entre el parámetro de red calculado y el obtenido por la ley de Vegard, se presenta en la **Figura 3-4**, en la que se presentan diferencias mínimas, mostrando que los recubrimientos de alta entropía producidos cumplen la ley de Vegard.

Figura 3-4: Comparación del parámetro de red calculado con el parámetro de red obtenido por la ley de Vegard



Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio.

El parámetro de red para los recubrimientos producidos por co-sputtering fue de 0.44 nm mientras que en el trabajo de A Poulia *et al*, se encuentra que el parámetro de red es menor, cercano a 0.32 nm [25], lo cual se atribuye al proceso de producción de la aleación de alta entropía que produjo el equipo de Poulia en la “Universidad de Loannina”

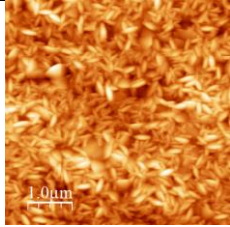
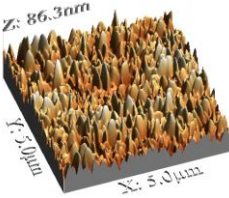
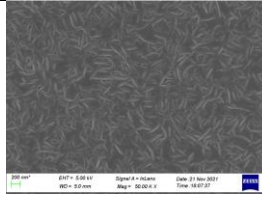
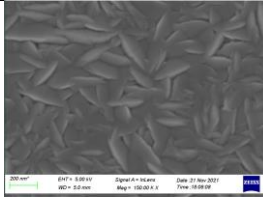
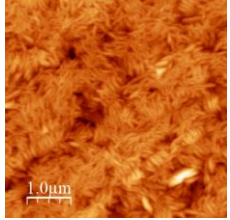
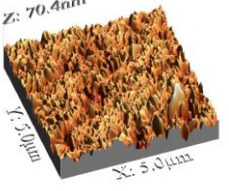
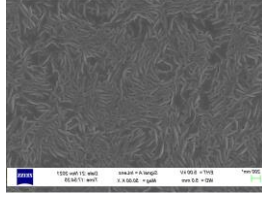
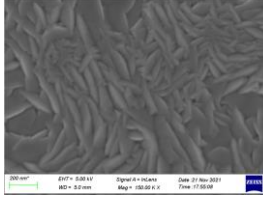
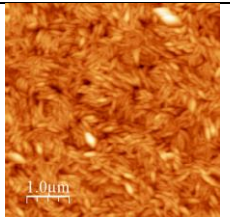
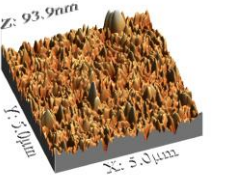
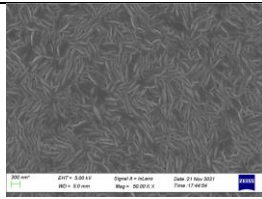
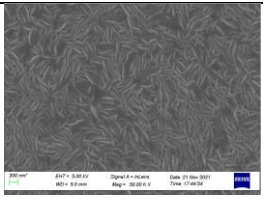
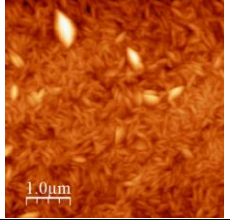
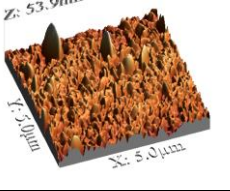
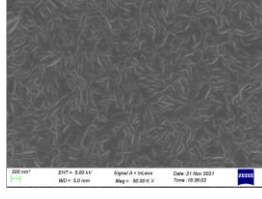
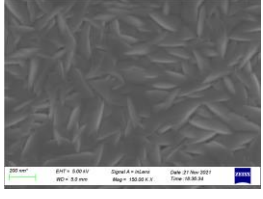
3.3. Morfología

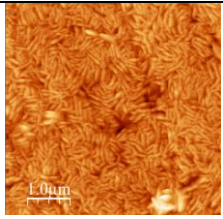
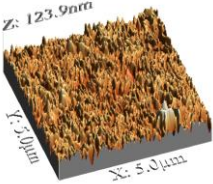
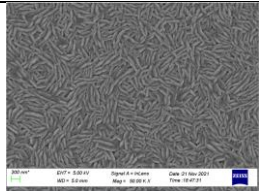
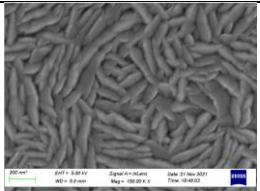
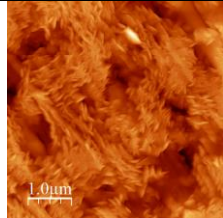
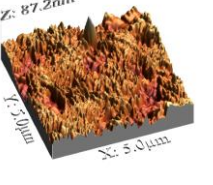
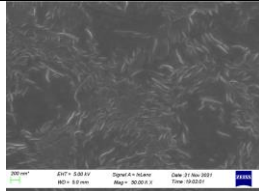
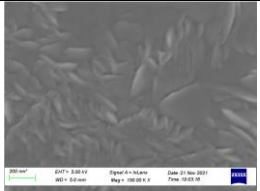
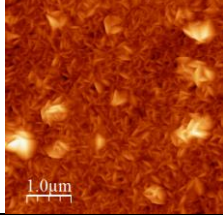
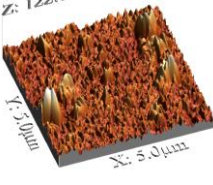
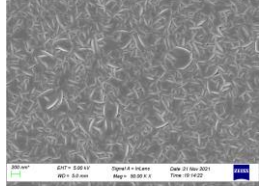
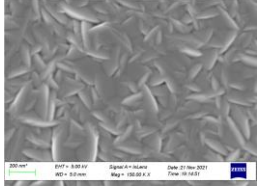
En la **Tabla 3-3** se realiza un comparativo entre las imágenes obtenidas a través de las dos técnicas microscópicas en donde se comparan la imagen de la microscopia de fuerza

78 Caracterización tribológica de recubrimientos de alta entropía de VCrNbMoTaW, producidos por el proceso *co-sputtering* en acero AISI 4140

atómica en dos de con las dos imágenes de SEM a 50.000x y 150.000x, en las muestras YB-8, YB-9, YB-10, YB-11, YB-12, YB-13y YB-14, presentaron una morfología con granos en forma de hojuelas. En el Anexo 4, se presentan en detalle las imágenes de morfología obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido SEM, de la **Figura A4- 1** a la **Figura A4- 7**. Por otro lado, el **Anexo A5** se presenta en detalle las imágenes de la morfología obtenida por microscopia de fuerza atómica, de la **Figura A5- 1** a la **Figura A5- 7**.

Tabla 3-3: Comparación entre resultados morfológicos, AFM y SEM.

YB	AFM 2D	AFM 3D	SEM zoom in 50000x	SEM zoom out 150.000x
8				
9				
10				
11				

YB	AFM 2D	AFM 3D	SEM zoom in 50000x	SEM zoom out 150.000x
12				
13				
14				

Fuente: resultados de las pruebas de laboratorio.

La morfología contrastada muestra una formación de granos alargados por difusión superficial en zona de transición de acuerdo al diagrama de Torthon, se encuentran formaciones similares en el trabajo de A Poulia [25] con la muestra sin cromo, mismos elementos que contienen la muestra YB-14 del trabajo en curso. En cuanto al trabajo de Sheng Bo Hung [6], se encuentra que la morfología de granos alargados coincide, aunque los granos de esa investigación son más cortos y menos definidos.

La morfología encontrada en la microscopia de la síntesis de películas delgadas de S. Schweidler, genero el mismo tipo de tamaño de grano, alargado en forma de hojuelas [27], el cual tiene la morfología que más se parece a la morfología establecida en este estudio para los recubrimientos de VCrNbMoTaW.

En la **Tabla 3-4** se presentan los resultados de rugosidad, curtosis y asimetría superficial de las películas delgadas, la cuales presentaron rugosidades bastante bajas, a razón del acabado superficial del sustrato, adicionalmente, los resultados tienen rugosidades menores a acabados realizados en rectificadora plana y cilíndrica especial para la reparación de motores [48] la cual se encuentra entre $1\mu\text{m}$ y $2\mu\text{m}$, en contraste, el

promedio de rugosidad de las películas generadas es de 7.2 nm. El detalle de los cálculos se presenta en el **Anexo 5**, desde la **Tabla A5- 1** a la **Tabla A5- 7**.

Tabla 3-4: AFM, resultados de rugosidad, curtosis y asimetría superficial

Muestra	RMS (nm)	Rugosidad Promedio (nm)	Altura promedio	Asimetría superficial	Curtosis superficial
YB-8	11,6 ±0.2	9,20 ±0.1	42,4	0,2	3,1
YB-9 (W)	6,8 ±0.3	5,29 ±0.2	28,5	-0,3	4,5
YB-10 (Nb)	9,2 ±0.2	7,19 ±0.5	40,2	0,2	4,7
YB-11 (V)	5,2 ±1.2	3,89 ±0.1	18,2	1,2	8,4
YB-12 (Ta)	11,3 ±0.1	8,79 ±0.7	56,3	0,0	4,3
YB-13 (Mo)	9,6 ±0.1	7,89 ±0.2	30,2	-0,1	3,0
YB-14 (Cr)	12,8 ±2.0	8,79 ±0.1	33,6	2,0	9,7

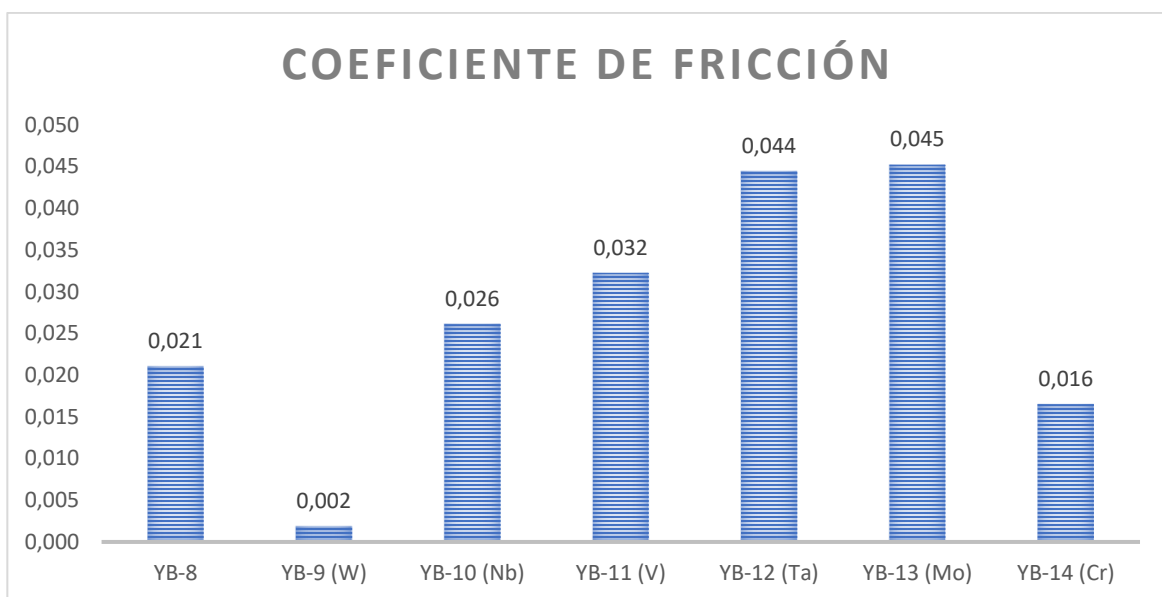
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Por otro lado, los resultados de la rugosidad se evaluaron y se encontró que sólo la muestra YB-13, carente de molibdeno presenta una distribución mesocúrtica, y las demás muestras presentan una distribución leptocúrtica. Adicionalmente, al evaluar la asimetría de cada una de las distribuciones se encuentra que la única distribución simétrica es la que pertenece a la película delgada YB-12, mientras que las muestras YB-9 y YB-13 presentaron una asimetría hacia la izquierda de -0.3 y -0.1, respectivamente. Por otro lado, las muestras YB-8, YB-10, YB-11 y YB-14 son asimétricas hacia la derecha; es importante resaltar que la muestra YB-14 tiene la mayor parte de los datos hacia la derecha de la media con un coeficiente de asimetría superficial de 2.0. Esto se atribuye a que las condiciones de depósito fueron las mismas para cada una de las muestras.

3.4. Propiedades mecánicas

El coeficiente de fricción promedio obtenido se encuentra entre 0.002 y 0.045, en donde el menor valor corresponde al recubrimiento YB-9 y el mayor coeficiente de fricción lo presenta el recubrimiento YB-13. En la **Figura 3-5** se presentan los resultados del coeficiente de fricción obtenidos para cada uno de los recubrimientos en análisis. En el Anexo 7 se presentan las marcas de desgaste desde la **Figura A7- 1** hasta la **Figura A7- 7**. Estas imágenes fueron por medio de microscopía óptica.

Figura 3-5: *Pin on disc*, comparación de coeficiente de fricción



Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio.

En la **Tabla 3-5** se presentan los datos de coeficiente de fricción, y las tasas de desgaste con relación a la carga aplicada, estos datos son producto de comparar los resultados obtenidos en *pin on disc*. En el anexo 7, entre la **Tabla A7- 1** y la **Tabla A7- 7**, se presentan los detalles de los cálculos y datos estadísticos del coeficiente de fricción obtenidos para cada una de las películas delgadas.

El recubrimiento YB-8 presentó la mayor tasa de desgaste con un valor de $6.59E-15$ mm³/Nmm mientras que la menor tasa de desgaste se encontró en el recubrimiento YB-14 con un valor de $3.08E-3$ mm³/Nmm.

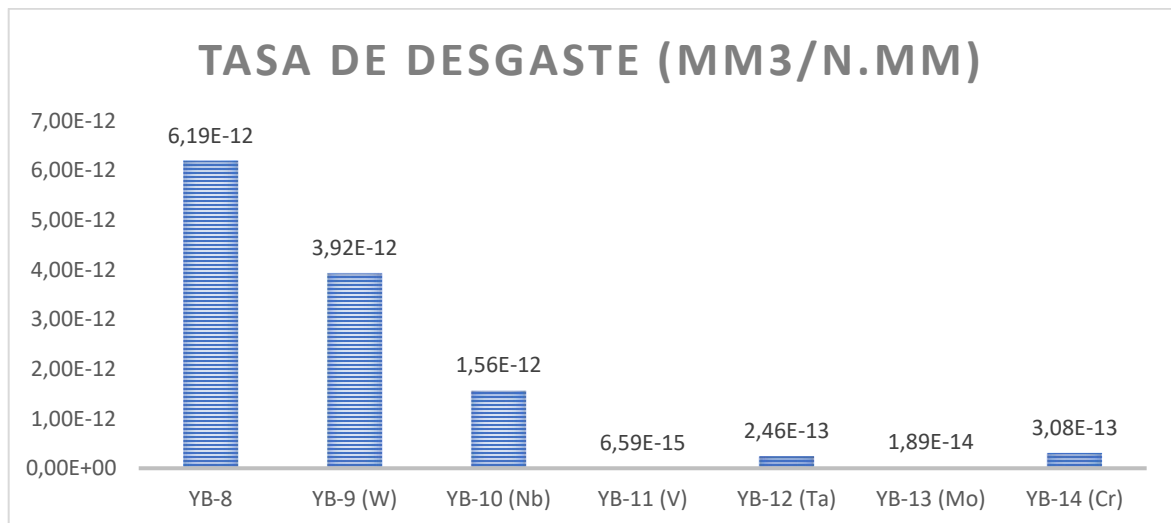
Tabla 3-5: *Pin on Disc*: resultados coeficiente de fricción y tasa de desgaste

Recubrimiento	COF	WR (mm ³ /Nmm)	Elementos	No contiene
YB-8	0,021 ±0.001	6,19E-12	V Cr Nb Mo Ta W	-
YB-9 (W)	0,002 ±0.001	3,92E-12	V Cr Nb Mo Ta	W
YB-10 (Nb)	0,026 ±0.004	1,56E-12	V Cr Mo Ta W	Nb
YB-11 (V)	0,032 ±0.004	6,59E-15	Cr Nb Mo Ta W	V
YB-12 (Ta)	0,044 ±0.005	2,46E-13	V Cr Nb Mo W	Ta
YB13 (Mo)	0,045 ±0.009	1,89E-14	V Cr Nb M Ta W	Mo
YB14 (Cr)	0,016 ±0.002	3,08E-13	V Nb Mo Ta W	Cr

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio.

En la **Figura 3-6** se realiza la representación gráfica de las tasas de desgaste calculada y obtenidas gracias a los ensayos de *pin on disc* realizado en cada una de las superficies de las aleaciones de alta entropía depositadas, en donde se evidencia que el recubrimiento de seis elementos YB-8 presenta la mayor tasa de desgaste.

Figura 3-6: *Pin On Disc*: comparación tasa de desgaste



Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio.

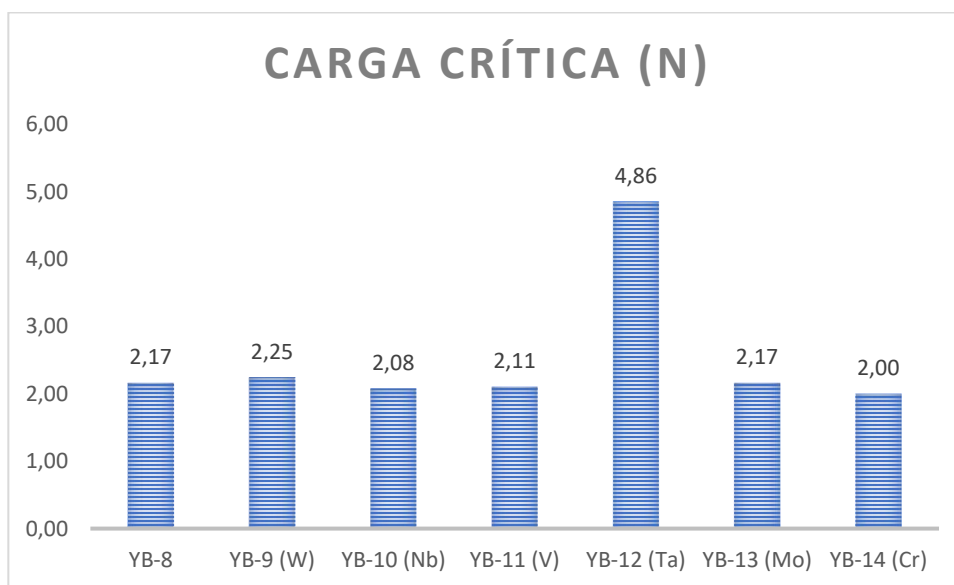
En la **Figura 3-7** se presenta la representación gráfica de la carga crítica de falla por prueba de rayado se evidencia que seis de las siete muestras presentan una carga crítica de falla

muy similar la cual se encuentra entre 2 N y 2.25 N. Las huellas de desgaste obtenidas durante el ensayo se presentan en el **Anexo 6, de la Figura A6- 1 a la Figura A6- 7.**

Los resultados de tasas de desgaste muestran que las películas producidas por *co-sputtering*, comparadas con las generadas por fusión de arco eléctrico de la investigación de A Poulia, son mucho menores mientras que la tasa de desgaste en las muestras producidas por fusión de arco eléctrico son del orden de $2.3E-4 \text{ mm}^3/\text{N}^*\text{mm}$ [25] mientras que las producidas por *co-sputtering* son del orden de $6E-12 \text{ mm}^3/\text{N}^*\text{mm}$, teniendo en cuenta que este valor es el de la mayor tasa de desgaste presentada en la película YB-8.

Por otro lado, la muestra YB12 tienen una carga crítica de 4.86N la cual es la carga crítica más alta que resiste el grupo de materiales, por lo tanto, el recubrimiento YB-12 es el recubrimiento con mayor adherencia de los siete recubrimientos producidos, los demás recubrimientos presentan baja adherencia y el valor de carga crítica es muy cercana a la precarga del equipo de *Scratch*.

Figura 3-7: *Pin on disc*: comparación tasa de desgaste



Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio.

A continuación, en la **Tabla 3-6** se relacionan los resultados de la con los que se generó el gráfico de la **Figura 3-7**, el cual permite comparar la carga crítica en cada uno de los

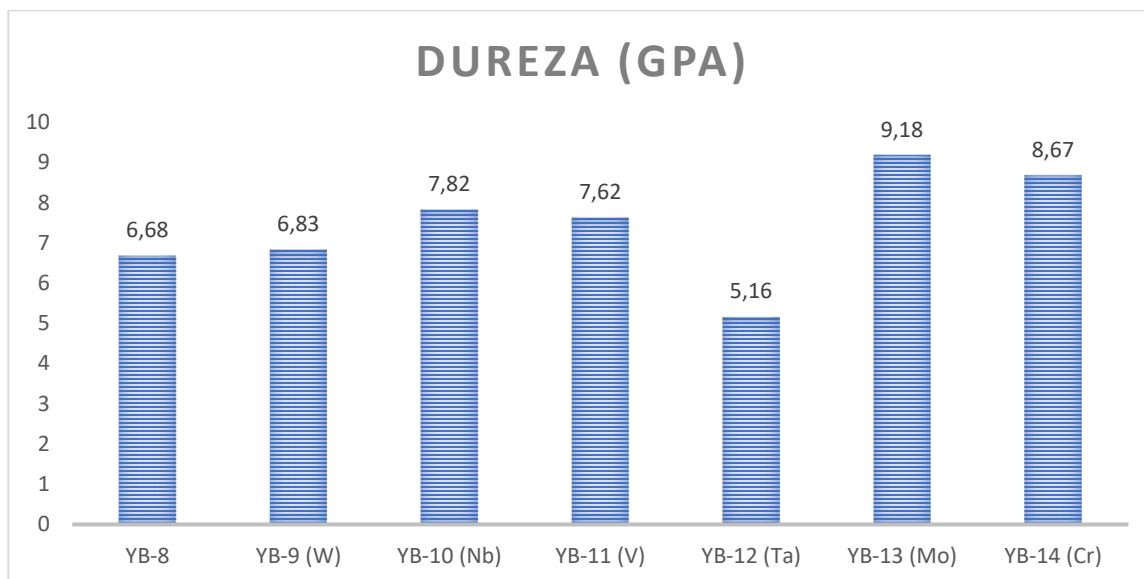
recubrimientos, adicionalmente se proveen cuáles son los elementos asociados a cada película. Los resultados de cálculo de carga crítica por película se presentan en el **Anexo 6, desde la Tabla A6- 1a la Tabla A6- 7.**

Tabla 3-6: *Scratch Test:* resultados carga crítica de falla

Recubrimiento	Lc1 (N)	Lc2 (N)	Elementos	No contiene
YB-8	2,17	2,42	V Cr Nb Mo Ta W	-
YB-9 (W)	2,25	2,50	V Cr Nb Mo Ta	W
YB-10 (Nb)	2,08	2,15	V Cr Mo Ta W	Nb
YB-11 (V)	2,11	2,21	Cr Nb Mo Ta W	V
YB-12 (Ta)	4,86	5,03	V Cr Nb Mo W	Ta
YB-13 (Mo)	2,17	2,50	V Cr Nb M Ta W	Mo
YB-14 (Cr)	2,00	2,00	V Nb Mo Ta W	Cr

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio.

En la **Figura 4-7** se encuentra la representación gráfica de los resultados obtenidos en el ensayo de nano indentación realizado a cada uno de los recubrimientos generados, las durezas obtenidas se encuentran en el intervalo de 5.16 GPa a 9.18 GPa, el recubrimiento con la menor dureza es el YB-12 y el que tiene la mayor dureza es el YB-13, la diferencia entre ellos es de 4 GPa aproximadamente.

Figura 3-8: Nano-indentación: comparación de resultados obtenidos

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio.

La dureza promedio de los recubrimientos en promedio es similar a la obtenida por A Poulia et al, en donde encuentran que la dureza del recubrimiento producido por fusión de arco eléctrico fue de aproximadamente 7.6 ± 0.2 GPa [25], entrando en el detalle particular del material producido con los mismos elementos del material YB-14, se encuentra que la muestra que se generó en esta investigación posee una dureza mayor aproximadamente 8.67 ± 0.91 Gpa. La dureza excepcional presentada se atribuye a la combinación propia de cada uno de los elementos en una solución sólida de fase simple altamente desordenada con una microestructura cubica de cuerpo centrado BCC, que también crearon aleaciones refractarias. Aunque está dureza obtenida es menor a la obtenida por Sheng Bo Hung *Et al*, [6] en la película HEA1 que es la película más parecida a las películas depositadas para esta investigación, la dureza obtenida para estas películas es del orden de $18.4 \pm$ GPa.

Los resultados obtenidos en el ensayo de nano dureza para cada una de las películas de alta entropía en estudio se presentan en la **Tabla 3-7** con los cuales se generó el gráfico presentado en la **Figura 4-7**; en ella también se presentan los resultados de profundidad de contacto, módulo de Young, relación entre dureza y módulo de Young y el límite de deformación plástica representado por la columna que se encuentra en el extremo derecho de la tabla, la dureza obtenida para todas las películas es menor a la dureza obtenida en la investigación de Sheng-Bo [6], esto se debe a que películas cuasiequiatómicas de alta

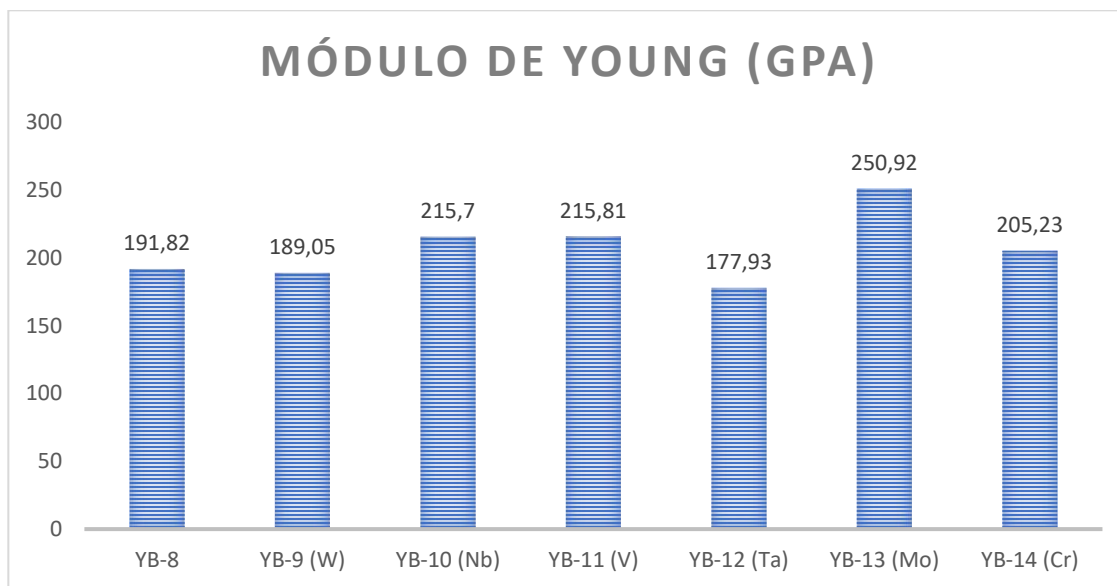
entropía presentaron baja adherencia sobre el acero AISI 4140. En el **Anexo 8**, en la **Tabla A8-1** se presentan los resultados de nanoindentación obtenidos, adicionalmente se calculó la desviación estándar para el módulo de elasticidad E, la dureza H, la tenacidad de fractura H/E y la resistencia a la deformación plástica H3/E2.

Tabla 3-7: Nanoindentación: resultados coeficiente de dureza y módulo de Young

Recubrimiento	Prof. Contacto (nm)	Módulo (GPa)	Hardness (GPa)	H/E (10 ⁻²)	H3/E2 (GPa)
YB-8	44,90 ±5.26	191,82 ±24.69	6,68 ±1.06	3,48	0,0081
YB-9 (W)	43,75 ±2.94	189,05 ±14.22	6,83 ±14.22	3,61	0,0089
YB-10 (Nb)	39,51 ±2.31	215,7 ±19.79	7,82 ±0.58	3,63	0,0103
YB-11 (V)	40,58 ±3.95	215,81 ±27.01	7,62 ±1.01	3,53	0,0095
YB-12 (Ta)	54,31 ±7.15	177,93 ±15.54	5,16 ±0.99	2,90	0,0043
YB-13 (Mo)	35,19 ±2.38	250,92 ±28.06	9,18 ±0.82	3,66	0,0123
YB-14 (Cr)	36,83 ±2.73	205,23 ±14.45	8,67 ±0.91	4,22	0,0155

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

La representación gráfica del módulo de Young de la **Tabla 4-4** se presenta en la gráfica de la **Figura 3-9**, en la que se observa que el menor valor lo tiene la muestra YB-12 con 178 GPa y el mayor valor corresponde al módulo de Young del recubrimiento YB13 con 251 GPa, se encuentra una diferencia de 73 GPa entre ellos.

Figura 3-9: Nano indentación: comparación de resultados obtenidos

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

En su investigación Sheng Bo hung, encontró que el módulo elástico o módulo de Young de la muestra HEA 1 es del orden de 216 ± 30 GPa, [6] valores similares a los obtenidos en los recubrimientos elaborados para esta investigación como se evidencia en la **Figura 3-9** y en la **Tabla 3-7**.

S.Gorsse et al [49], recopilan las propiedades más importantes de algunas aleaciones de alta entropía complejas y las consolidan allí se encuentra la película de alta entropía de VNbMoTaWm. Película que presentó un módulo elástico mucho más alto del orden de 232 GPa aproximadamente casi 30 GPa de diferencia.

3.5. Correlación entre estructura y sus propiedades mecánicas.

En la **Tabla 3-8** se presenta la relación entre la estructura, la resistencia y los mecanismos de desgaste de cada una de las películas producidas por medio del *co-sputtering*, en ella se encuentra la composición química en at%, el parámetro de red, el tamaño del cristalito, dureza.

Tabla 3-8: Composición química y microestructura relacionada a las propiedades mecánicas y a los mecanismos de desgaste.

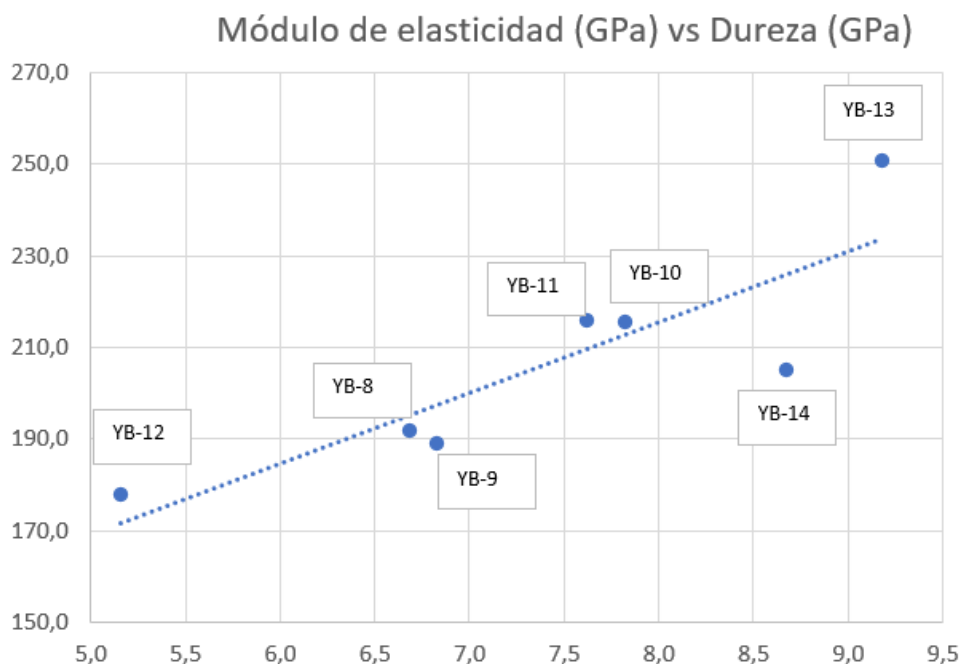
Muestra	YB-8	YB-9 (W)	YB-10 (Nb)	YB-11 (V)	YB-12 (Ta)	YB-13 (Mo)	YB-14 (Cr)	
Composición Química at%	V	15,3	17,0	18,4		18,8	18,4	18,1
	Cr	16,1	20,7	19,0	18,9	20,1	18,9	
	Nb	16,2	19,8			19,1	19,5	18,5
	Mo	17,1	21,3	20,3	19,9	20,6		20,1
	Ta	17,1	21,2	20,8	20,6		20,8	20,9
	W	18,2		21,5	22,5	21,4	22,5	22,4
Parámetro de red a (nm)	0,4394	0,4398	0,4349	0,4430	0,4349	0,2220	0,2241	
Tamaño de grano (nm)	10,8	10,0	12,1	12,3	13,6	9,3	15,0	
Dureza (GPa)	6,7	6,8	7,8	7,6	5,2	9,2	8,7	
Módulo elástico (GPa)	191,8	189,1	215,7	215,8	177,9	250,9	205,2	
Adhesión	Lc1 (N)	2,2	2,3	2,1	2,1	4,9	2,2	2,0
	Lc2 (N)	2,4	2,5	2,2	2,2	5,0	2,5	2,0
Coefficiente de fricción	0,021	0,002	0,026	0,032	0,044	0,045	0,016	
tasa de desgaste (mm ³ /Nmm)	6,2E-12	3,9E-12	1,6E-12	6,6E-15	2,5E-13	1,9E-14	3,1E-13	

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Al relacionar los datos de cada uno de los recubrimientos se realizó el análisis entre el comportamiento presentado entre algunos de ellos, de los cuales son los más representativos para obtener una correspondencia entre las variables relacionadas a las propiedades físicas y las propiedades mecánicas.

La **Figura 3-10** muestra la relación entre el módulo de elasticidad y la dureza, se evidencia que tienen un comportamiento directamente proporcional, a medida que la dureza aumenta, también aumenta el módulo de elasticidad, en este caso, el recubrimiento YB-13 presentó los mejores resultados de dureza y módulo de elasticidad entre los recubrimientos generados, también se puede decir que es uno de los recubrimientos más frágiles, por el contrario, el recubrimiento YB-12 presentó los menores valores de dureza y módulo de la elasticidad, además fue el recubrimiento que presentó la mayor ductilidad, en las pruebas de fricción y desgaste. Por otro lado, los recubrimientos YB-10 y YB-11, presentan módulos de elasticidad similares, aunque la dureza del material YB-10 es mayor que la del YB-11. Al comparar el recubrimiento YB-14 con los recubrimientos YB-10 y YB-11, se observa que su módulo de elasticidad es un poco menor y su dureza es mayor, lo cual es atípico y se aleja de la curva de comportamiento de los demás recubrimientos.

Figura 3-10: Relación entre el módulo de elasticidad y dureza

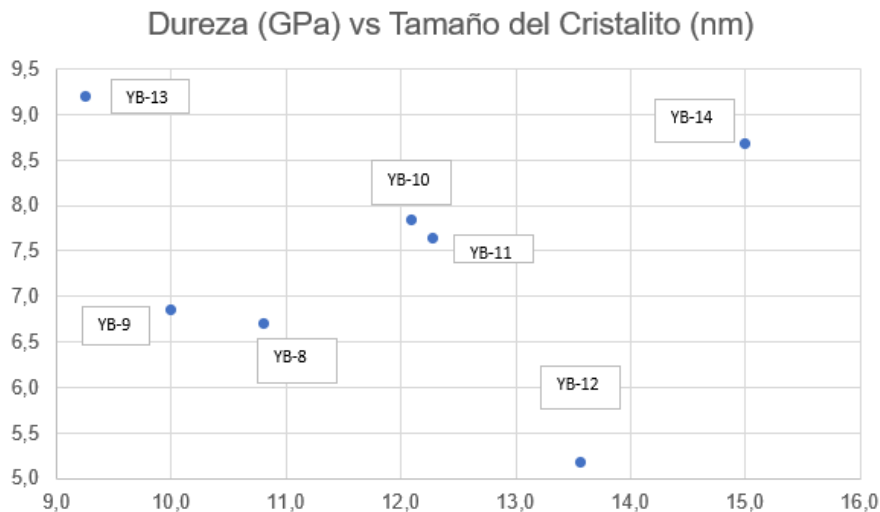


Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Otra relación que se analizó fue la de las variables de dureza y tamaño de cristalito, esta se presenta en la **Figura 3-11**, allí se muestra que no hay tendencia, sólo se observa dispersión de puntos con los cuales no se puede definir una relación entre las dos propiedades. Las muestras presentan una dispersión notoria, en el gráfico se observa que la mayor dureza la presenta el recubrimiento con menor tamaño de grano, el recubrimiento YB-13. Por otro lado, la dureza de los recubrimientos YB-8, YB9, YB-10 y YB-11 se encuentran entre 6.5 GPa y 8 GPa, estas durezas, son bastante similares entre ellas, aunque el tamaño de grano varía de 10 a 12 nm entre ellas.

La muestra con la menor dureza, YB-12, presenta un tamaño de grano mayor que las mencionadas anteriormente, aun así, su dureza no sigue el comportamiento mostrado por las demás muestras. Además, se debe tener en cuenta que este fue el recubrimiento que presentó la mayor ductilidad.

Figura 3-11: Relación entre Dureza y tamaño del cristalino

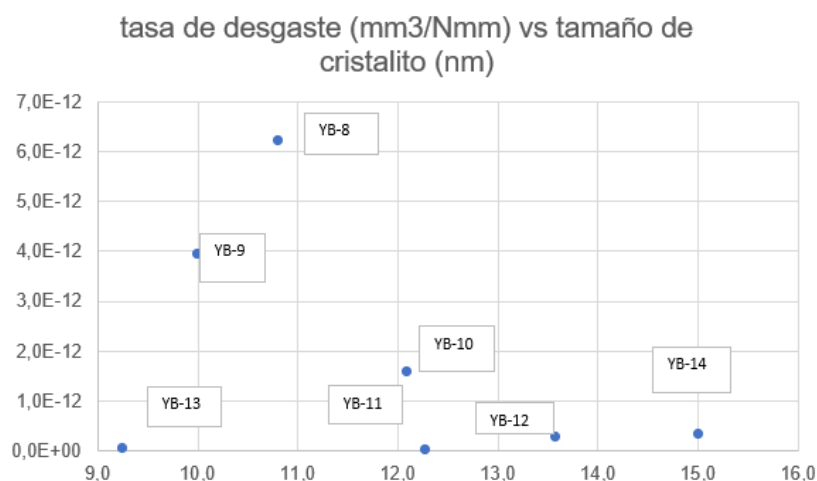


Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Por otra parte, se realizó el análisis de la tasa de desgaste y el tamaño del cristalito, (véase **Figura 3-12**), el comportamiento entre las dos no tiene una tendencia determinada, sino que se observa una dispersión entre los puntos. Al revisar el gráfico se observa que las muestras YB8 y YB-9 presentaron la mayor tasa de desgaste y comparadas con las demás,

son las muestras atípicas del conjunto de datos, teniendo en cuenta que la tasa de desgaste es menor y son valores cercanos a $1\text{E-}12$ mm³/Nmm. De lo cual se concluye que la adherencia de los recubrimientos con comportamiento atípico, tienen una baja adherencia del material depositado sobre la superficie del sustrato.

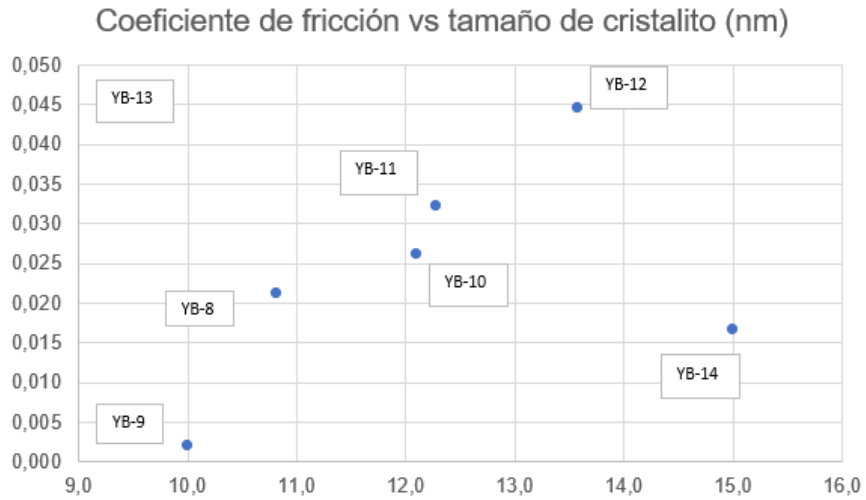
Figura 3-12: Relación entre la tasa de desgaste y tamaño de cristalito



Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Adicionalmente, se presenta la relación del coeficiente de fricción y el tamaño del cristalito, tampoco se encuentra una relación directa entre las dos variables. Los coeficientes de fricción más alto lo presentan el recubrimiento con menor tamaño de cristalito YB-13 (véase **Figura 3-13**). Por otro lado, el coeficiente de fricción del recubrimiento con mayor tamaño de grano YB-14 presenta un valor intermedio de coeficiente de fricción entre los recubrimientos analizados.

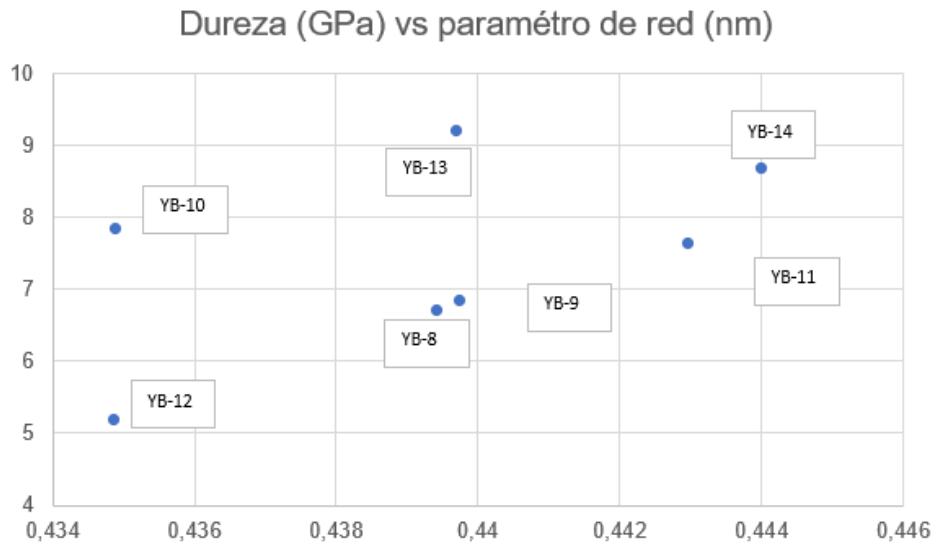
Figura 3-13: Relación entre el coeficiente de fricción y tamaño de cristalito



Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Por otra parte, el coeficiente de fricción del recubrimiento YB-8 y el YB-10 presentan valores similares, a pesar de tener diferentes tamaños de grano, mientras que el recubrimiento YB-9 presenta el menor coeficiente de fricción y tiene un tamaño de grano similar al del recubrimiento YB-13, que por el contrario tiene un coeficiente de fricción mayor.

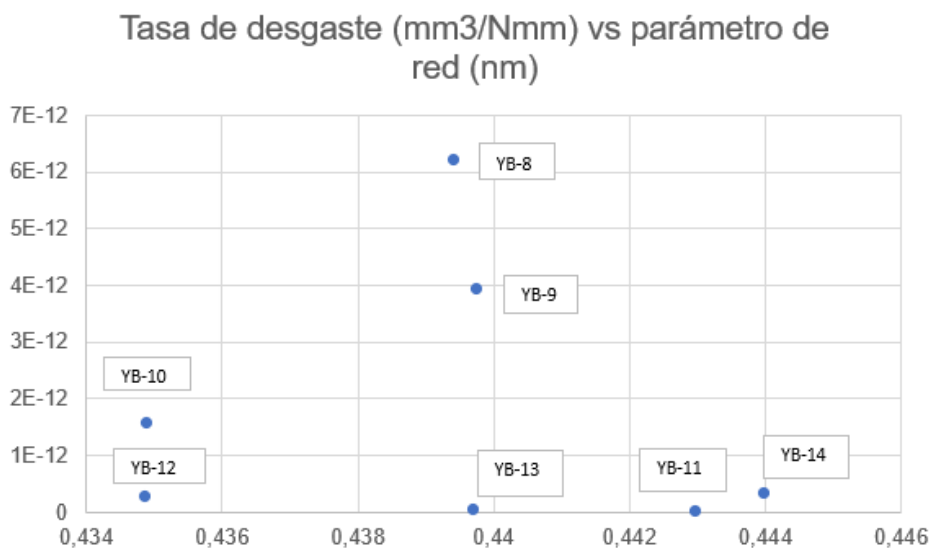
Figura 3-14: Relación entre dureza y parámetro de red



Fuente: Resultados de las pruebas de laboratorio

La **Figura 3-14** muestra que el recubrimiento YB-12 presenta la menor dureza, pero un parámetro de red igual a YB-10. Mientras que el parámetro de red de las muestras YB-8, YB-9 y YB-13 tienen un parámetro de red similar, pero tasas de desgaste diferentes, esto obedece a la composición química de cada una de las muestras. Por último, los recubrimientos YB-11 y YB-14 presentan los mayores parámetros de red, pero se encuentran dentro de las menores tasas de desgaste.

Figura 3-15: Relación entre la tasa de desgaste y el parámetro de red

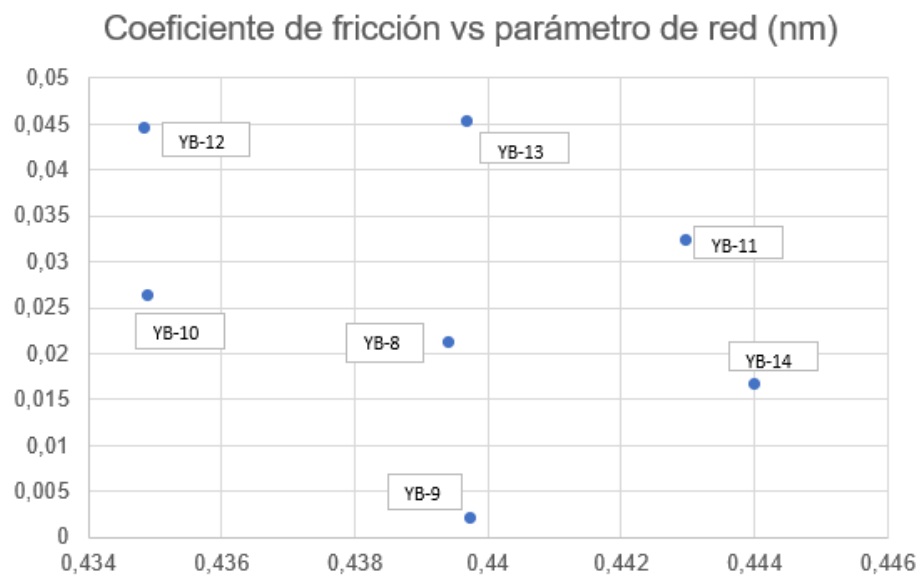


Fuente: Resultados de las pruebas de laboratorio

En la **Figura 3-15** se presenta el coeficiente de fricción en función del parámetro de red, allí se observa que como en los casos anteriores, no se tiene una tendencia que relacione a las dos variables. Se encuentran tres grupos de muestras, las de bajo parámetro: YB-10 y YB-12 presentan el menor parámetro de red, aun así, su coeficiente de fricción es bajo, lo cual muestra que se tienen superficies extremadamente lisas. Por otro lado, el siguiente grupo está compuesto por los recubrimientos YB-8, YB9 y YB-13, estos mostraron un parámetro similar, presentaron diferentes coeficientes de fricción en donde los menores son el YB-8 y el YB9, esto se debe a que estos recubrimientos presentan diferentes composiciones químicas y en su proceso de depósito los átomos se ubicaron en la superficie con rugosidades promedio diferentes, 9.2 nm y 5.2 nm, adicionalmente las

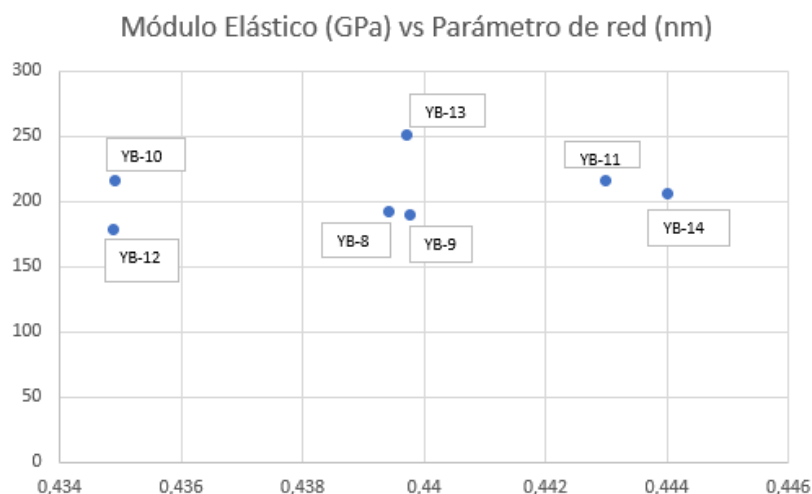
cargas críticas de adherencia son 2.2N y 2.3N, mientras que el recubrimiento YB-13 presentó un coeficiente mayor a los dos mencionados anteriormente su diferencia, sigue siendo un coeficiente de fricción bajo el cual está por el orden de 0.045. Por último, los recubrimientos YB-11 y YB-14 tienen un parámetro de red similar 0.222nm y 0.224nm, también su coeficiente de fricción presenta una relación cercana 0.032 y 0.016, esto a razón que las películas presentan buenas condiciones de fricción y desgaste ante estímulos variables de carga y velocidad de desplazamiento.

Figura 3-16: Relación entre el coeficiente de fricción y el parámetro de red



Fuente: Resultados de las pruebas de laboratorio

La **Figura 3-16** presenta el módulo de elasticidad en función del parámetro de red, no se encuentra una función directa que los relacione. Los recubrimientos YB-8, YB-9, YB-10, YB-11, YB-12 y YB-14, presentaron módulos de elasticidad entre 189 GPa y 216 GPa, mientras que el recubrimiento YB-13 presentó un módulo de elasticidad de 250 GPa, esto se debe a que presentó un menor tamaño de cristalito, por tanto, una dureza mayor y su morfología en forma de coliflor también hacen de este recubrimiento el más resistente.

Figura 3-17: Relación entre el módulo de elasticidad y el parámetro de red

Fuente: Resultados de las pruebas de laboratorio

Como se mostró anterior mente se graficaron diferentes variables a fin de encontrar una relación entre ellas, aunque las dispersiones de puntos en cada figura no mostraron una relación directa entre ellas, por el contrario, presentaron diferentes dispersiones atribuibles a las diferentes distorsiones de red que presentaron cada una de las películas en estudio. Para establecer una correlación entre los materiales generados se realizó una comparación de todas sus propiedades promedio, con la muestra generada de 6 elementos YB-8, esta correlación se presenta en la **Tabla 3-9**.

Tabla 3-9: Correlación de propiedades físico-químicas y mecánicas

Columna	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Muestra	No contiene	Parametro de red a (nm)	Rugosidad	Tamaño de Cristalito (nm)	Dureza (Gpa)	Módulo elastico (Gpa)	H/E (10-2)	H3/E2 (Gpa)	Coefficiente de fricción	tasa de desgaste (mm3/Nm m)
YB-8		0,4394	9,2	10,8	6,7	191,8	3,5	0,0081	0,021	6,2E-12
YB-9 (W)	W	↑ 0,4398	↓ 5,2	↓ 10,0	↑ 6,8	↓ 189,1	↑ 3,6	↑ 0,0089	↓ 0,002	↓ 8,9E-12
YB-10 (Nb)	Nb	↓ 0,4349	↓ 7,1	↑ 12,1	↑ 7,8	↑ 215,7	↑ 3,6	↑ 0,0103	↑ 0,026	↓ 1,6E-12
YB-11 (V)	V	↑ 0,4430	↓ 3,8	↑ 12,3	↑ 7,6	↑ 215,8	↑ 3,5	↑ 0,0095	↑ 0,032	↓ 6,6E-15
YB-12 (Ta)	Ta	↓ 0,4349	↓ 8,7	↑ 13,6	↓ 5,2	↓ 177,9	↓ 2,9	↓ 0,0043	↑ 0,044	↓ 2,5E-13
YB-13 (Mo)	Mo	↑ 0,4397	↓ 7,8	↓ 9,3	↑ 9,2	↑ 250,9	↑ 3,7	↑ 0,0123	↑ 0,045	↓ 1,9E-14
YB-14 (Cr)	Cr	↑ 0,4440	↓ 8,7	↑ 15,0	↑ 8,7	↑ 205,2	↑ 4,2	↑ 0,0155	↓ 0,016	↓ 8,1E-13

Fuente: Resultados de las pruebas de laboratorio

A partir de los datos encontrados puede establecer que el parámetro de red presenta pequeñas variaciones y en general es similar para los siete materiales analizados, y al comparar los parámetros de red con los del recubrimiento YB-8, se puede concluir que todos se aproximan a 0.44 nm (véase **Tabla 3-9**, columna 2).

En cuanto a la rugosidad, se observa que la mayor rugosidad la obtuvo la muestra de comparación YB-8, por tanto, todas las rugosidades de las películas de combinación quinaria, cuando se le retira un elemento a cada composición, la rugosidad decrece en diferentes proporciones de acuerdo al elemento que se retire, (véase **Tabla 3-9**, columna 3).

Por otra parte, el tamaño de cristalito o tamaño de grano, (véase **Tabla 3-9**, columna 4), aumenta en todas las muestras a excepción de las muestras YB-9 y YB-13, las cuales carecen de wolframio y molibdeno respectivamente, esto se atribuye a las diferentes tasas de deposición de cada elemento y las diferentes distorsiones de red generadas. Aun así, las rugosidades obtenidas son muy similares y bastante bajas, es decir, que los materiales de alta entropía depositados tienen tamaños de grano parejos y en promedio se encuentran alrededor de los 11.9 nm.

Al evaluar la dureza, se observa que la dureza de todas las películas aumenta a excepción de la película YB-12, (véase **Tabla 3-9**, columna 5), la cual carece de tántalo; presuntamente el tántalo al ser el elemento con mayor peso atómico y no estar en la red, las posiciones que estaba ocupando son ocupadas por el wolframio que tiene mayor composición química en la película y genera una distorsión que genera un material más dúctil, menor dureza y menor módulo de Young, pero con mayor adherencia a las demás películas en estudio, (véase **Tabla 3-6**). La película YB-12 también tuvo el menor módulo de Young el cual tiene un comportamiento directamente proporcional a la dureza, las demás películas presentaron un módulo de Young similar o mayor (véase **Tabla 3-9**, columna 6), lo que nos lleva a concluir que retirar el tántalo de las combinaciones se produce una caída de dureza y módulo de elasticidad que llevan a la película a ser más dúctil que las demás, también la ausencia de tántalo mejora la adherencia entre el sustrato de acero AISI 4140 y la película depositada de VCrNbMoW (YB-12).

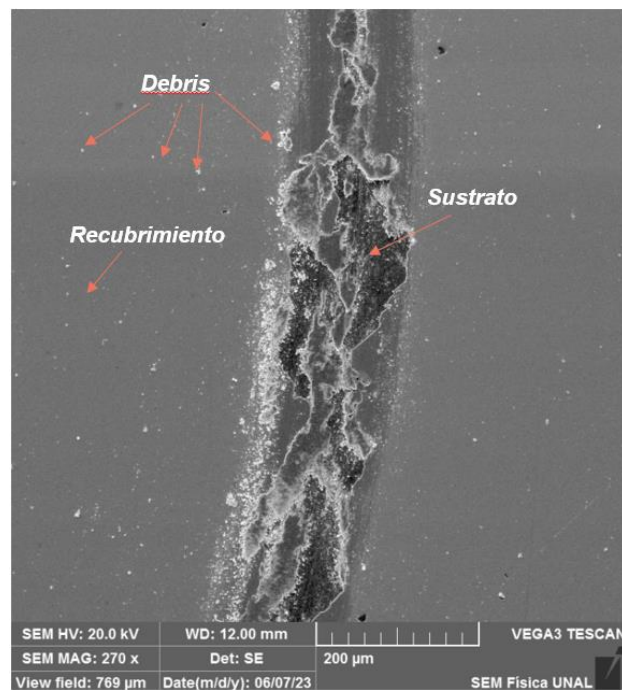
A su vez, la tenacidad a la fractura y la resistencia a la deformación plástica, debido a su estrecha relación con el módulo de elasticidad y la dureza, tuvieron el mismo comportamiento que la muestra YB-12, ante la ausencia de tántalo los valores de estas propiedades caen ante las demás películas generadas, (véase **Tabla 3-9**, columna 7 y 8).

Por otro lado, con el análisis del coeficiente de fricción se evidencian unas películas con coeficientes de fricción entre 0.002 y 0.045, (véase **Tabla 3-9**, columna 9), los cuales son coeficientes de fricción menores a los obtenidos mediante el proceso de rectificado de motores, generando así unas películas con coeficientes de fricción muy bajos, atribuyendo en parte esta propiedad a la preparación del sustrato con superficie especular generada en la preparación. Al comparar los recubrimientos quinarios con la muestra de seis elementos, se encuentra que las muestras que carecen de wolframio y cromo, YB-9 y YB-14 presentan los coeficientes de fricción más bajos. Por el contrario, las demás muestras quinarias presentaron un aumento considerable, aun así se evidencian excelentes propiedades y acabado superficial en las superficies de las películas.

Por último, las tasas de desgaste encontradas son bastante bajas, se hallaron en magnitudes, de $6.6E-15 \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{mm}$ a $6.2 E-15 \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{mm}$. La mayor tasa de desgaste se encontró en la película YB-8, por consiguiente, las muestras quinarias presentaron una menor tasa de desgaste, un comportamiento similar al encontrado en la rugosidad al compararla con la muestra de seis elementos, al retirar uno de los elementos de la muestra YB-8 la tasa de desgaste disminuye (véase **Tabla 3-9**, columna 10), lo cual es un deseado, debido a que se requiere que las tasas de desgaste sean bajas en aplicaciones de alto contacto.

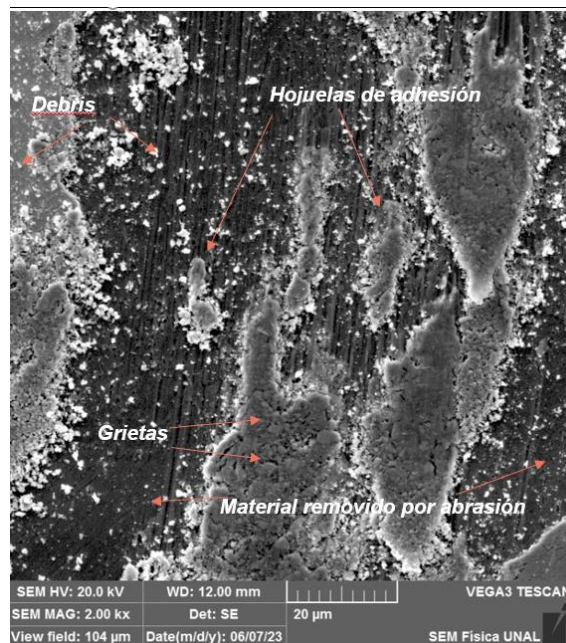
Para cerrar este estudio, se realiza microscopia de barrido superficial a las huellas de desgaste de la técnica de *pin on disc*, donde se encuentra que los mecanismos de desgaste son tres: adhesión, abrasión y fatiga superficial. Todos ellos están presentes en las muestras a las que se les ejecuto la prueba de desgaste. (véase **Figura 3-18** y **Figura 3-19**)

Figura 3-18: Mecanismos de desgaste, recubrimientos de alta entropía a 270 aumentos



Fuente: Resultados de las pruebas de laboratorio

Figura 3-19: Mecanismos de desgaste, recubrimientos de alta entropía a 2000 aumentos



Fuente: Resultados de las pruebas de laboratorio

4. Conclusiones y recomendaciones

Acto seguido a la generación de resultados y teniendo en cuenta los objetivos planteados para el desarrollo de la presenta investigación se concluye lo siguiente:

Los recubrimientos de alta entropía VCrNbMoTaW producidos por el proceso de co-sputtering fueron estudiados de acuerdo con lo proyectado, en este proceso se obtuvo la microestructura, la morfología y la composición química. Adicionalmente se evaluó la resistencia al desgaste y la adherencia de para cada uno de los materiales generados. Por último, se condensaron todas las propiedades en una tabla que correlaciona las propiedades físicas, químicas y mecánicas adquiridas durante el desarrollo de este proyecto investigativo.

La composición química es homogénea en todas las muestras debido a que los materiales generados son aleaciones de alta entropía, aun así, se presentan diferencias mínimas, relacionadas a la composición que adquirió cada una, los elementos con mayor peso atómico como el wolframio y el tántalo tienden a estar en mayor proporción que los elementos con menor número atómico como el cromo, vanadio, niobio y molibdeno. Se puede decir que las muestras son cuasiequiatómicas y presentan una proporción equitativa del porcentaje atómico entre los elementos presentes en cada uno de los recubrimientos. Adicionalmente en los resultados de los rayos X se encontró que las estructuras cristalinas de los siete recubrimientos generados son cúbicas de fase cristalina BCC, centrada en el cuerpo. En cuanto a la morfología se presentan granos globulares alargados en cada uno de los recubrimientos parecidos, con tamaños de grano que se ubican en el intervalo de 9.3 nm a 15 nm.

La microscopia de absorción atómica mostró que los recubrimientos YB-8, YB-9, YB-10, YB-11, YB12- y YB-14 tienen una morfología conformada por granos en hojuelas, mientras que el recubrimiento YB-13 presentó una morfología con granos en forma de coliflor. Adicionalmente con este ensayo se consiguió obtener la rugosidad de las películas con valores entre 3.8nm y 9.2nm, el menor valor correspondió al recubrimiento YB-11 el cual carece de vanadio y la mayor rugosidad se encontró en el recubrimiento YB-8, que tiene los 6 elementos presentados en esta investigación.

En general los recubrimientos generados presentaron baja adherencia, el material que presentó la adherencia de mayor calidad fue el YB-12, presentó una carga crítica de aproximadamente 5N. Los recubrimientos YB-8, YB-9, YB-10, YB-11, YB-13 y YB-14, presentaron un comportamiento frágil con fallas prematuras, desprendimiento del recubrimiento y grietas en el inicio de la acción del indentador especializado de la prueba.

En cuanto a las propiedades mecánicas: el recubrimiento YB-12 tiene la menor dureza 5.16 GPa y el menor Módulo de Young, 177.93 GPa, lo cual es congruente con la ductilidad mostrada en el ensayo de rayado. Mientras que los recubrimientos que mostraron falla frágil tienen una dureza que oscila entre 6.7 GPa y 9.2 GPa y el módulo de Young se encontró en el intervalo de 190 GPa y 251 GPa lo cual se encuentra alineado con la dureza que se determinó.

Todos los recubrimientos generados con VCrNbMoTaW presentaron una estructura cristalina BCC, por tanto, la resistencia, la adherencia, el coeficiente de fricción, la dureza y el módulo de Young, están directamente relacionados a la composición química, el acabado superficial del sustrato y a las condiciones de *co-sputtering* utilizadas para generar la combinación de elementos con los que se crearon las películas delgadas.

Por otro lado, al evaluar el desgaste se encuentra que tiene una relación inversamente proporcional con el tamaño de cristalito y el parámetro de red, los valores obtenidos se encuentran entre $6.95E-15$ mm³/Nmm y $6.19E19$ mm³/Nmm. En adición se calculó el coeficiente de fricción de cada una de las muestras, se obtuvieron valores entre 0.002 y 0.044.

La dureza encontrada para las películas delgadas se les realizó nanoindentación para determinar su dureza, la cual se encontró entre 5.16 GPa y 9.18 GPa, el recubrimiento con menor dureza fue el YB-12 y el YB-13 presentó la menor dureza. Mientras que la deformación elástica es del 2.9% para el recubrimiento YB-12, el cual fue el recubrimiento con la menor dureza, y la mayor deformación elástica la presentó el recubrimiento YB-14 con un 4.22%, la dureza para este recubrimiento es de 8.67 GPa, la cual es menor que la dureza del recubrimiento YB-13.

En cuanto a la tasa de desgaste se encuentra que es inversamente proporcional al tamaño del cristalito y del parámetro de red, mayor tasa de desgaste la presenta el recubrimiento YB-8 el cual posee todos los elementos relacionados a esta investigación, mientras que la menor tasa de desgaste la presenta el recubrimiento YB-13, material que presentó la mayor dureza y el mayor módulo de elasticidad.

Por último, el módulo elástico tiene una relación directamente proporcional al parámetro de red y a la dureza, es decir, a medida que aumenta el parámetro de red y/o la dureza aumenta el módulo de elasticidad del material, cabe resaltar que a mayor parámetro de red mayores son los esfuerzos residuales, por tanto, los recubrimientos YB-10 y YB-14 presentan altos esfuerzos residuales en la superficie debido a que son los recubrimientos con mayor parámetro de red.

4.1. Recomendaciones

Durante el proceso de desarrollo de la investigación se logró establecer las propiedades físicas y químicas de los materiales creados, generando resultados acordes con la investigación, correlacionando los datos entre sí y encontrando que algunas propiedades mecánicas corresponden a los datos encontrados en otras investigaciones. Aun así, se sugiere usar en próximas investigaciones un método de verificación microscópico o estetoscopio para mejorar encontrar defectos de pulido en la superficie especular de los sustratos antes de generar los recubrimientos, debido a que hay defectos que nos son visuales a la vista, estos pueden interferir en la calidad del recubrimiento y cambiar las variables.

De igual manera, se sugiere realizar una investigación en donde se varíen las condiciones de carga y velocidad en un número de probetas mayor al evaluado en este trabajo, con el fin de establecer un mapa de desgaste detallado, realizando variaciones en las velocidades, cargas y pares tribológicos, a fin de establecer cuáles son las mejores condiciones de operación para cada una de las películas de alta entropía desarrolladas. Adicional a esto, es necesario realizar una investigación con el fin de variar los tiempos de deposición de las películas con el fin de obtener una serie de espesores y diseñar un experimento que relacione el espesor contra las propiedades mecánicas y su comportamiento ante los diferentes ensayos de desgaste.

En el alcance de este trabajo se propuso realizar la correlación de los recubrimientos generados sobre acero AISI 4140, aun así, se recomienda realizar una investigación usando varios sustratos con el fin de revisar cuál de ellos entrega los mejores parámetros de adhesión, adherencia y desgaste.

Adicionalmente se recomienda realizar un número de recubrimientos considerable para hacer más ensayos destructivos y encontrar las posibles tendencias de comportamiento de las propiedades mecánicas.

Por último, se recomienda generar los recubrimientos en diferentes familias de aceros con el fin de establecer la compatibilidad de la interfaz sustrato y películas delgadas con los diferentes aceros usados en la industria.

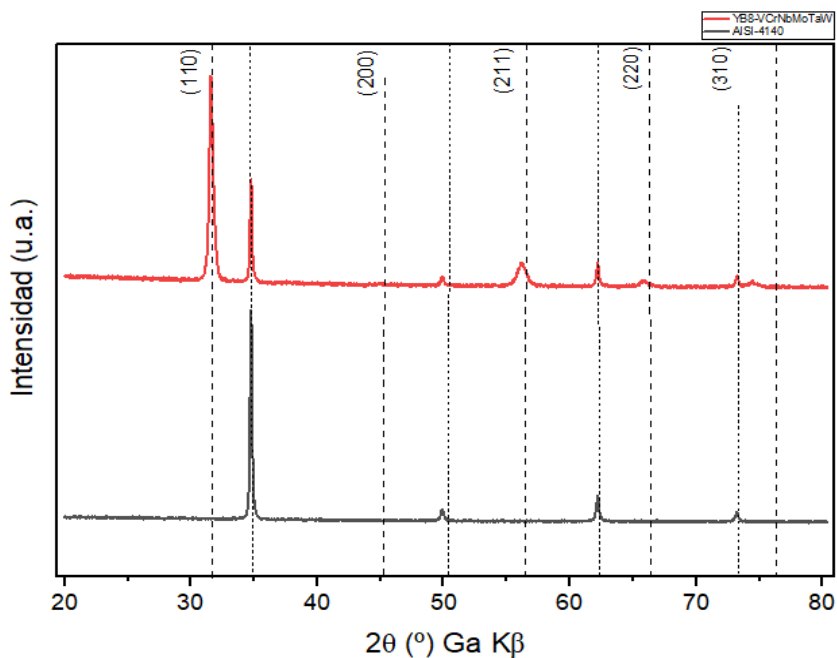
Anexos

Propiedades físico-químicas

A1 Difractogramas y Resultados, Difracción de rayos X XRD

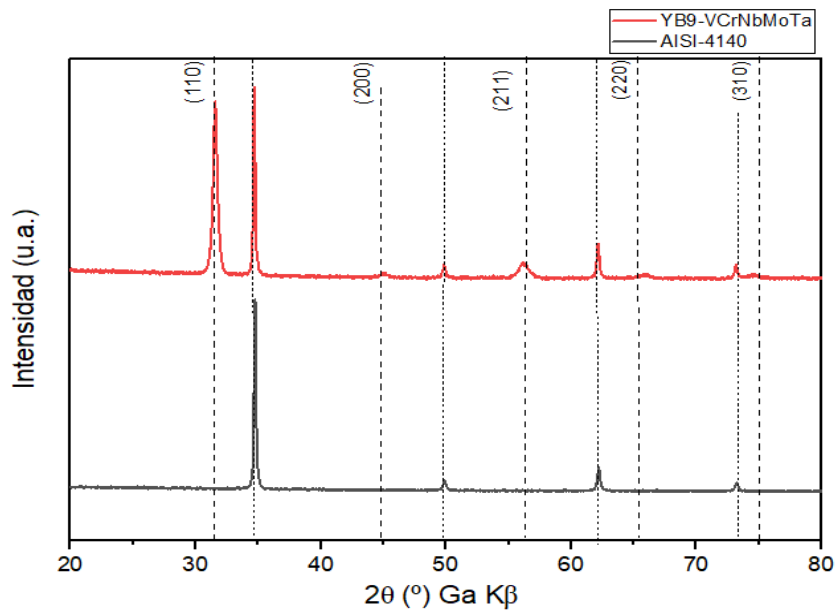
Este anexo presenta los difractogramas y tablas con los resultados obtenidos mediante la técnica de XRD la cual se realizó a cada uno de los recubrimientos generados. En los difractogramas se encuentran dos líneas, la roja correspondiente al resultado obtenido para el recubrimiento, este se compara el diagrama del acero AISI 4140, el cual está representado mediante la línea de color negro.

Figura A1-1: Difractograma YB-8, VCrNbMoTaW



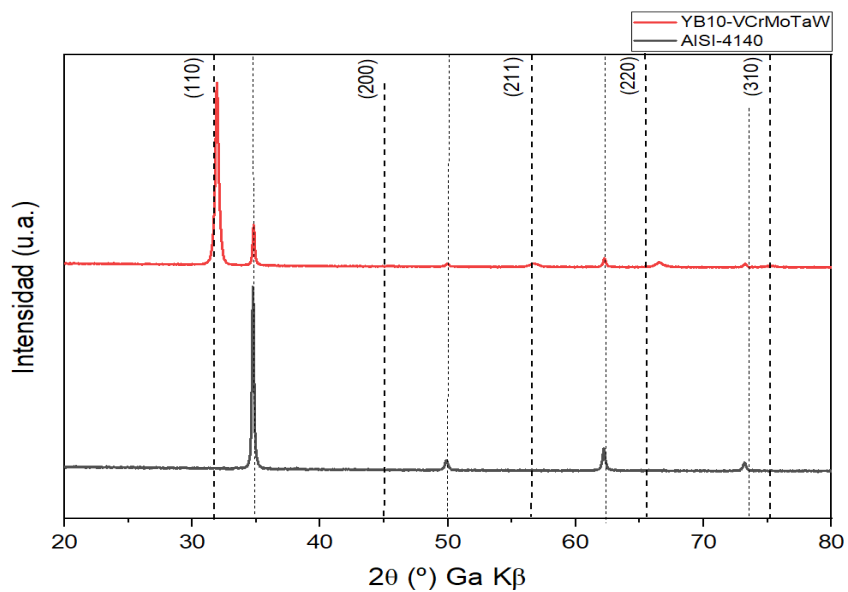
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A1-2: Difractograma YB-9, VCrNbMoTa

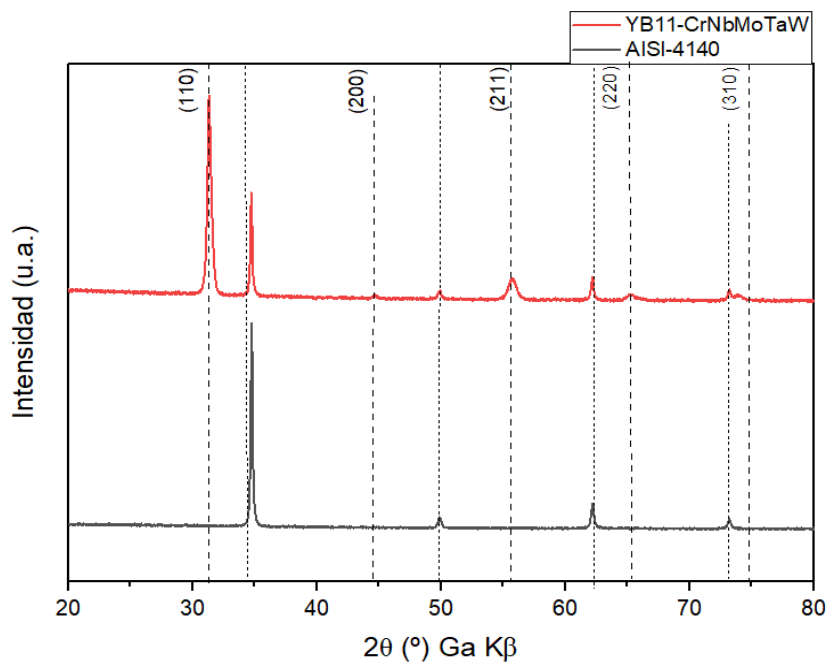


Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

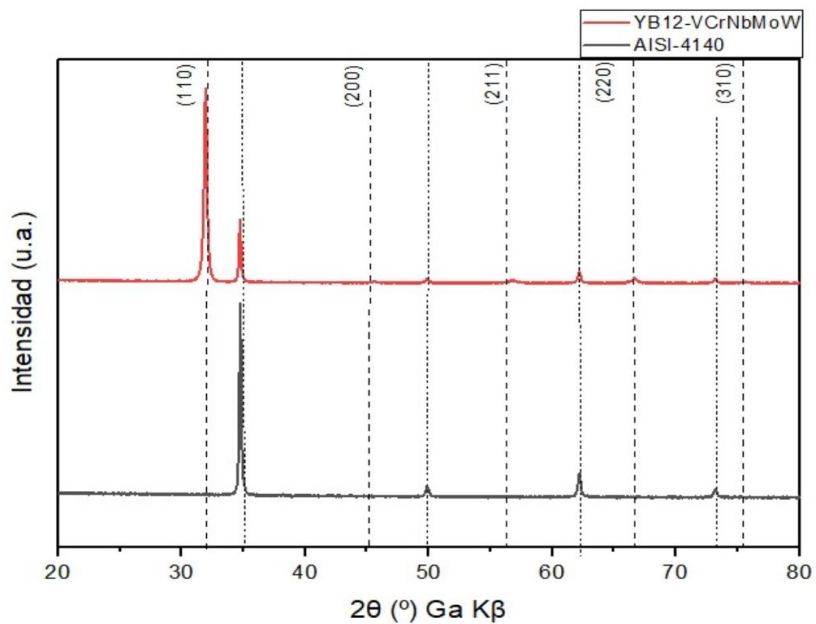
Figura A1-3: Difractograma YB-10, VCrMoTaW



Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

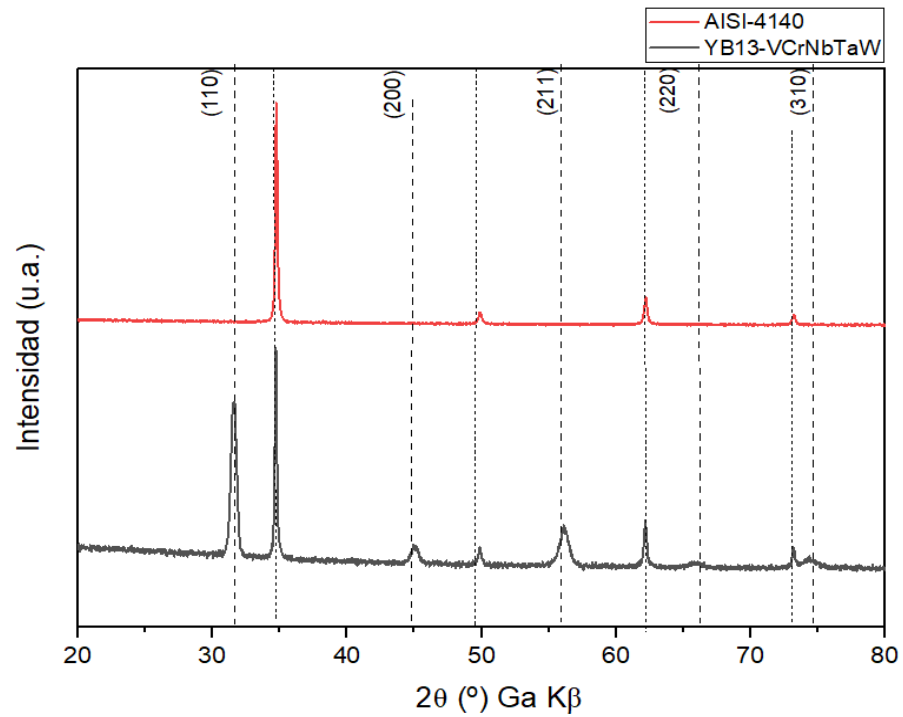
Figura A1-4: Difractograma YB-11, CrNbMoTaW

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A1-5: Difractograma YB-12, VCrNbMoW

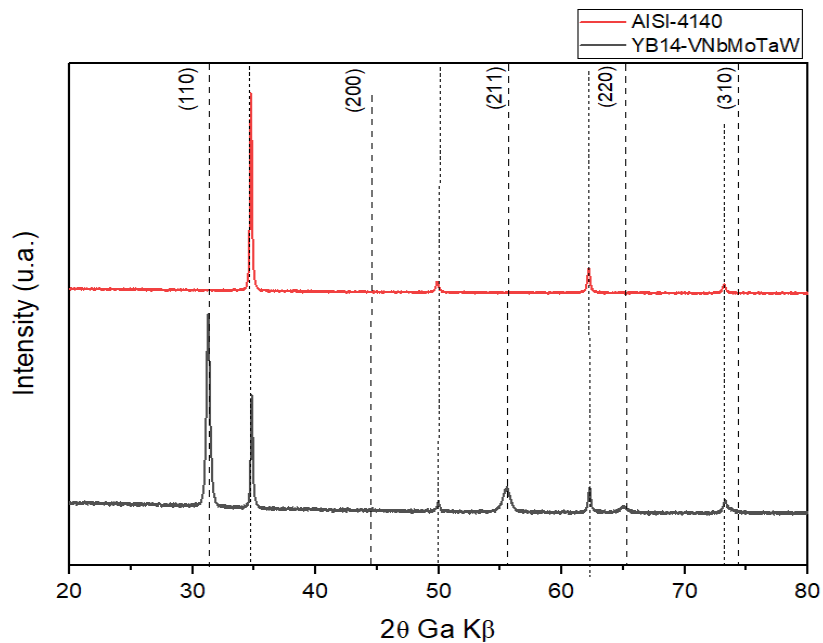
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A1-6: Difractograma YB-13, VCrNbTaW



Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A1-7: Difractograma YB-14, VNbMoTaW



Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Adicionalmente se presentan las tablas A1-1 a A1-7, con los resultados de la distancia entre planos d_{hkl} los ángulos de refracción y los parámetros de red (a) calculados posterior a la ejecución de la técnica de difracción de rayos X.

Tabla A1- 1: XRD, parámetro de red YB-8, VCrNbMoTaW

(hkl)	2θ (grad)	θ (rad)	d_{hkl} (nm)	a(nm)
(100)	31,6	0,28	0,44	0,44
(200)	56,2	0,49	0,25	0,50
(211)	65,9	0,57	0,21	0,52
(220)	74,4	0,65	0,19	0,54

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A1- 2: XRD, parámetro de red YB-9, VCrNbMoTa

(hkl)	2θ (grad)	θ (rad)	d_{hkl} (nm)	a(nm)
(100)	31,6	0,28	0,44	0,44
(200)	45,1	0,39	0,31	0,62
(211)	56,2	0,49	0,25	0,61
(220)	65,9	0,57	0,21	0,60
(310)	74,5	0,65	0,19	0,60

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A1- 3: XRD, parámetro de red YB-10, VCrMoTaW

(hkl)	2θ (grad)	θ (rad)	d_{hkl} (nm)	a(nm)
(100)	31,9	0,28	0,43	0,4349
(200)	56,8	0,50	0,25	0,49
(211)	66,5	0,58	0,21	0,52
(220)	75,3	0,66	0,19	0,53

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A1- 4: XRD, parámetro de red YB-11, CrNbMoTaW

(hkl)	2θ (grad)	θ (rad)	d _{hkl} (nm)	a(nm)
(100)	31,3	0,27	0,44	0,44
(200)	44,7	0,39	0,31	0,62
(211)	55,7	0,49	0,25	0,61
(220)	65,3	0,57	0,21	0,61
(310)	73,9	0,64	0,19	0,60

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A1- 5: XRD, parámetro de red YB-12, VcrNbMoW

(hkl)	2θ (grad)	θ (rad)	d _{hkl} (nm)	a(nm)
(100)	31,9	0,28	0,43	0,4349
(200)	45,6	0,40	0,31	0,61
(211)	56,8	0,50	0,25	0,60
(220)	66,6	0,58	0,21	0,60
(310)	75,5	0,66	0,19	0,59

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A1- 6: XRD, parámetro de red YB-13, VCrNbTaW

(hkl)	2θ (grad)	θ (rad)	d _{hkl} (nm)	a(nm)
(100)	31,6	0,28	0,44	0,44
(200)	45,0	0,39	0,31	0,62
(211)	56,1	0,49	0,25	0,61
(220)	65,9	0,57	0,21	0,60
(310)	74,3	0,65	0,19	0,60

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A1- 7: XRD, parámetro de red YB-14, CrNbMoTaW

(hkl)	2θ (grad)	θ (rad)	d _{hkl} (nm)	a(nm)
(100)	31,3	0,27	0,44	0,44
(200)	44,6	0,39	0,31	0,63
(211)	55,5	0,48	0,25	0,62
(220)	65,0	0,57	0,22	0,61
(310)	76,1	0,66	0,19	0,59

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Por último, en las tablas de la A1-8 a la A1-14 se presentan los resultados del cálculo del tamaño de cristalito o tamaño de granos para cada uno de los recubrimientos generados.

Tabla A1- 8: XRD, tamaño de grano YB-8, VCrNbMoTaW

(hkl)	$\beta(^{\circ})$	$\beta(\text{radianes})$	$2\theta (^{\circ})$	$\theta (\text{rad})$	D(nm)	D (nm)
(100)	0,39	0,003	31,6	0,28	17,5	
(200)	0,86	0,007	56,2	0,49	8,6	10,8
(211)	0,86	0,007	65,9	0,57	9,0	
(220)	1,00	0,009	74,4	0,65	8,2	

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A1- 9: XRD, tamaño de grano YB-9, VCrNbMoTa

(hkl)	$\beta(^{\circ})$	$\beta(\text{radianes})$	$2\theta (^{\circ})$	$\theta (\text{rad})$	D(nm)	D (nm)
(100)	0,43	0,004	31,6	0,28	15,7	
(200)	0,71	0,006	45,1	0,39	10,0	
(211)	0,97	0,008	56,2	0,49	7,6	10,01
(220)	0,92	0,008	65,9	0,57	8,4	
(310)	0,99	0,009	74,5	0,65	8,3	

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A1- 10: XRD, tamaño de grano YB-10, VCrMoTaW

(hkl)	$\beta(^{\circ})$	$\beta(\text{radianes})$	$2\theta (^{\circ})$	$\theta (\text{rad})$	D(nm)	D (nm)
(100)	0,36	0,003	31,9	0,28	18,8	
(200)	0,82	0,007	56,8	0,50	9,1	12,10
(211)	0,75	0,007	66,5	0,58	10,4	
(220)	0,81	0,007	75,3	0,66	10,1	

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

110 Caracterización tribológica de recubrimientos de alta entropía de VCrNbMoTaW, producidos por el proceso *co-sputtering* en acero AISI 4140

Tabla A1- 11: XRD, tamaño de grano YB-11, CrNbMoTaW

(hkl)	$\beta(^{\circ})$	$\beta(\text{radianes})$	$2\theta (^{\circ})$	$\theta (\text{rad})$	D(nm)	D (nm)
(100)	0,41	0,004	31,3	0,27	16,6	
(200)	0,41	0,004	44,7	0,39	17,1	
(211)	0,79	0,007	55,7	0,49	9,4	12,29
(220)	0,98	0,009	65,3	0,57	7,9	
(310)	0,78	0,007	73,9	0,64	10,5	

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A1- 12: XRD, tamaño de grano YB-12, VcrNbMoW

(hkl)	$\beta(^{\circ})$	$\beta(\text{radianes})$	$2\theta (^{\circ})$	$\theta (\text{rad})$	D(nm)	D (nm)
(100)	0,31	0,003	31,9	0,28	21,7	
(200)	0,46	0,004	45,6	0,40	15,4	
(211)	0,97	0,008	56,8	0,50	7,6	13,58
(220)	0,61	0,005	66,6	0,58	12,7	
(310)	0,79	0,007	75,5	0,66	10,5	

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A1- 13: XRD, tamaño de grano YB-13, VCrNbTaW

(hkl)	$\beta(^{\circ})$	$\beta(\text{radianes})$	$2\theta (^{\circ})$	$\theta (\text{rad})$	D(nm)	D (nm)
(100)	0,49	0,004	31,6	0,28	13,8	
(200)	0,62	0,005	45,0	0,39	11,3	
(211)	0,83	0,007	56,1	0,49	8,9	9,26
(220)	1,20	0,010	65,9	0,57	6,4	
(310)	1,40	0,012	74,3	0,65	5,9	

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A1- 14: XRD, tamaño de grano YB-14, CrNbMoTaW

(hkl)	$\beta(^{\circ})$	$\beta(\text{radianes})$	$2\theta (^{\circ})$	$\theta (\text{rad})$	D(nm)	D (nm)
(100)	0,36	0,003	31,3	0,27	18,8	
(200)	0,30	0,003	44,6	0,39	23,8	
(211)	0,75	0,007	55,5	0,48	9,8	13,30
(220)	0,69	0,006	65,0	0,57	11,2	
(310)	2,77	0,024	76,1	0,66	3,0	

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio.

A2 Espectrogramas, Espectroscopia de electrones emitidos por Rayos X, XPS

En las Figuras A2-1 a A2-7 se presentan los espectrogramas obtenidos para los recubrimientos generados, obtenidos mediante la espectroscopia de electrones emitidos por Rayos X, XPS.

Figura A2- 1: XPS, Resultados YB-8: a) espectro general, b) Cr 2p, c) V 2p, d) Mo 3d, e) Nb 3d, f) W 4f y Ta 4f.

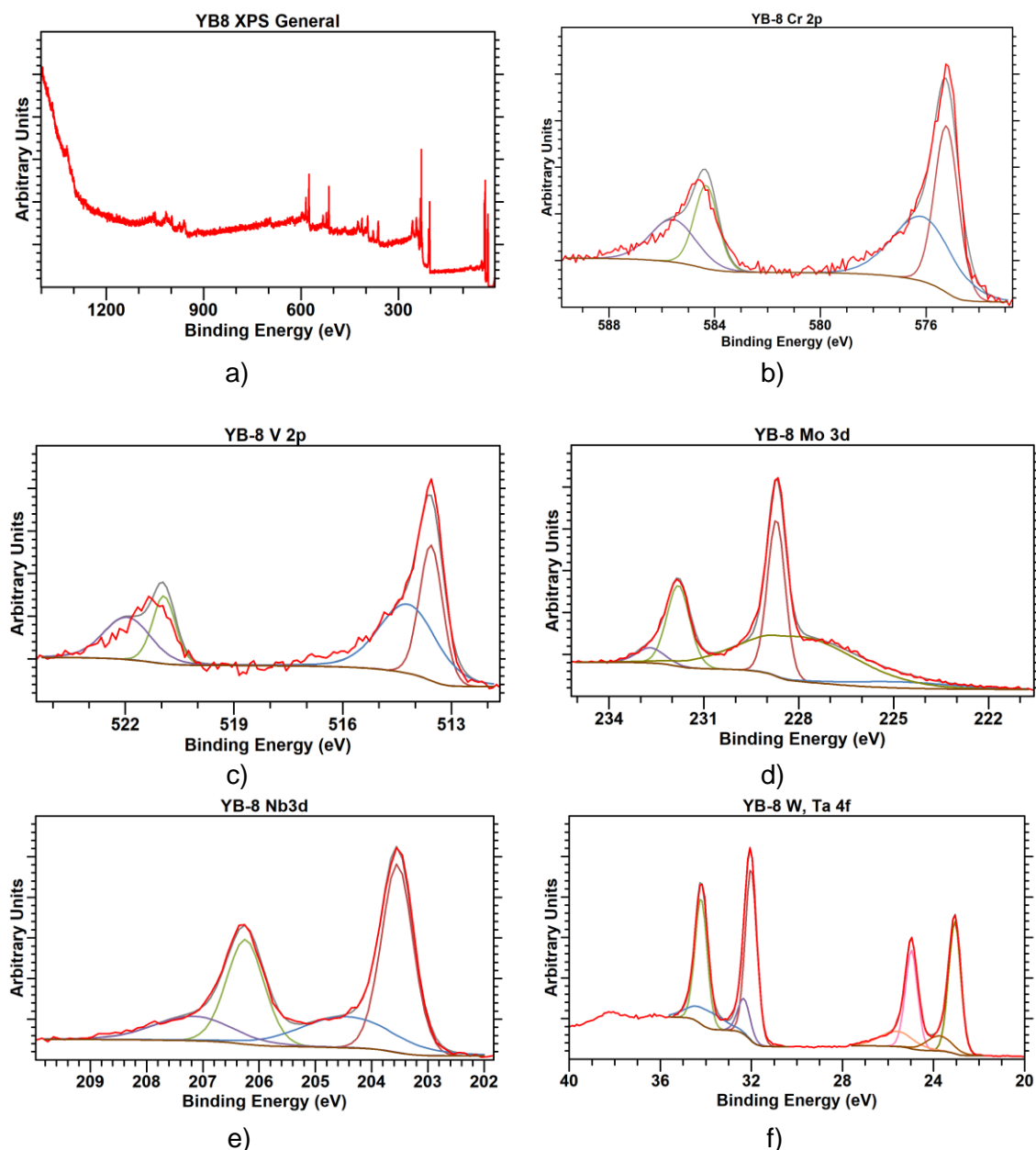


Figura A2- 2: XPS, Resultados YB-9: a) espectro general, b) Cr 2p, c) V 2p, d) Mo 3d, e) Nb 3d, f) Ta 4f.

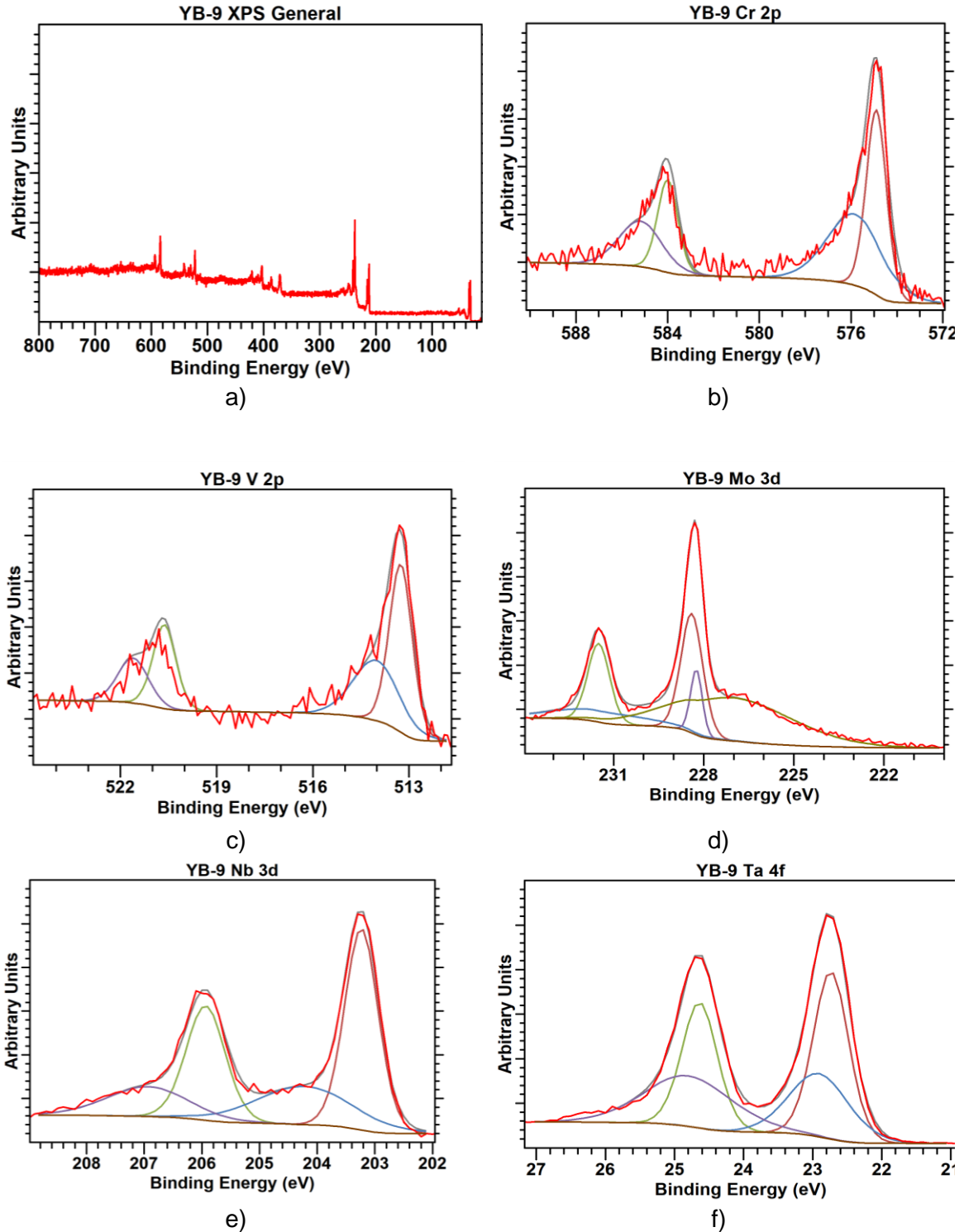
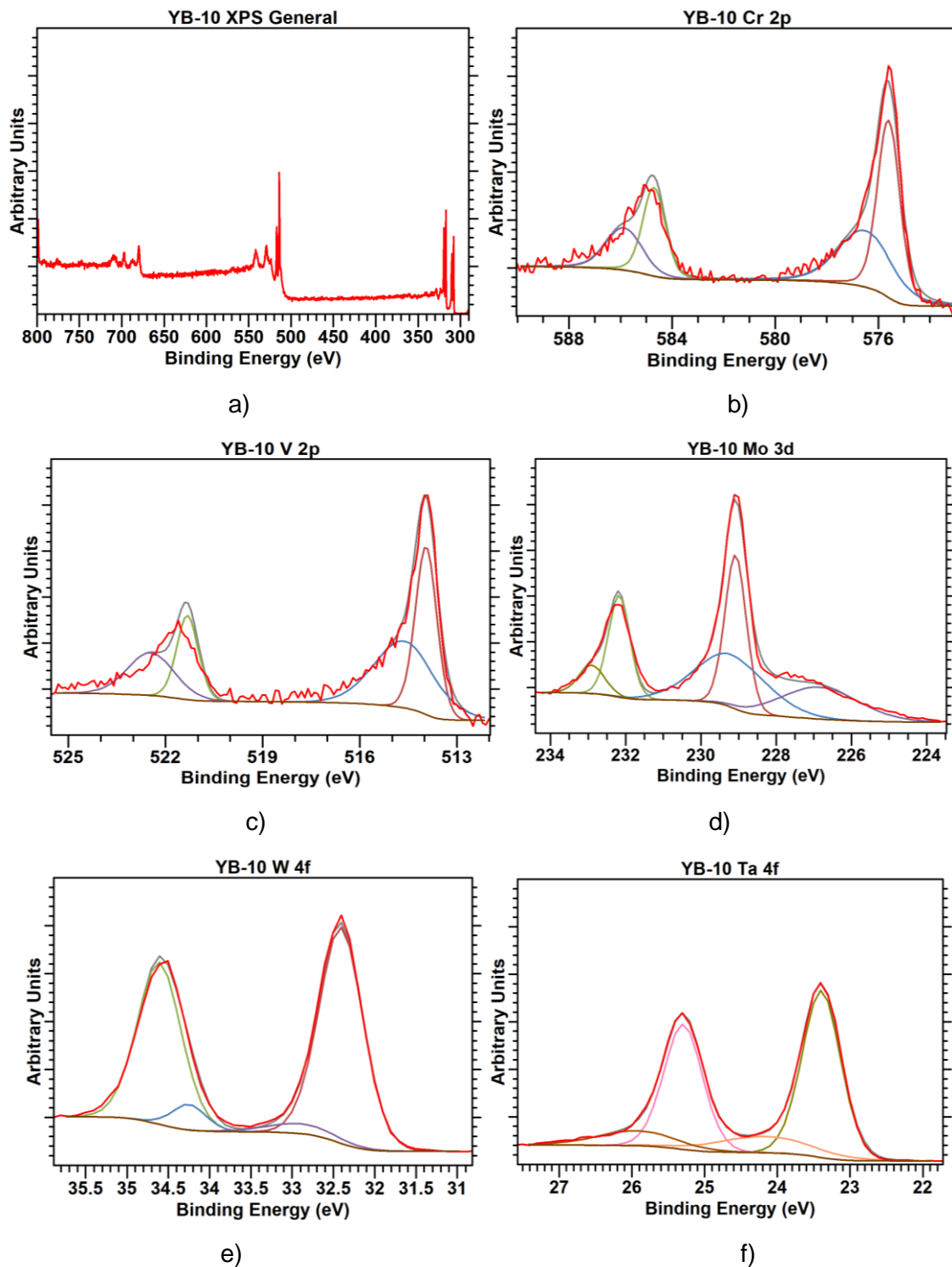
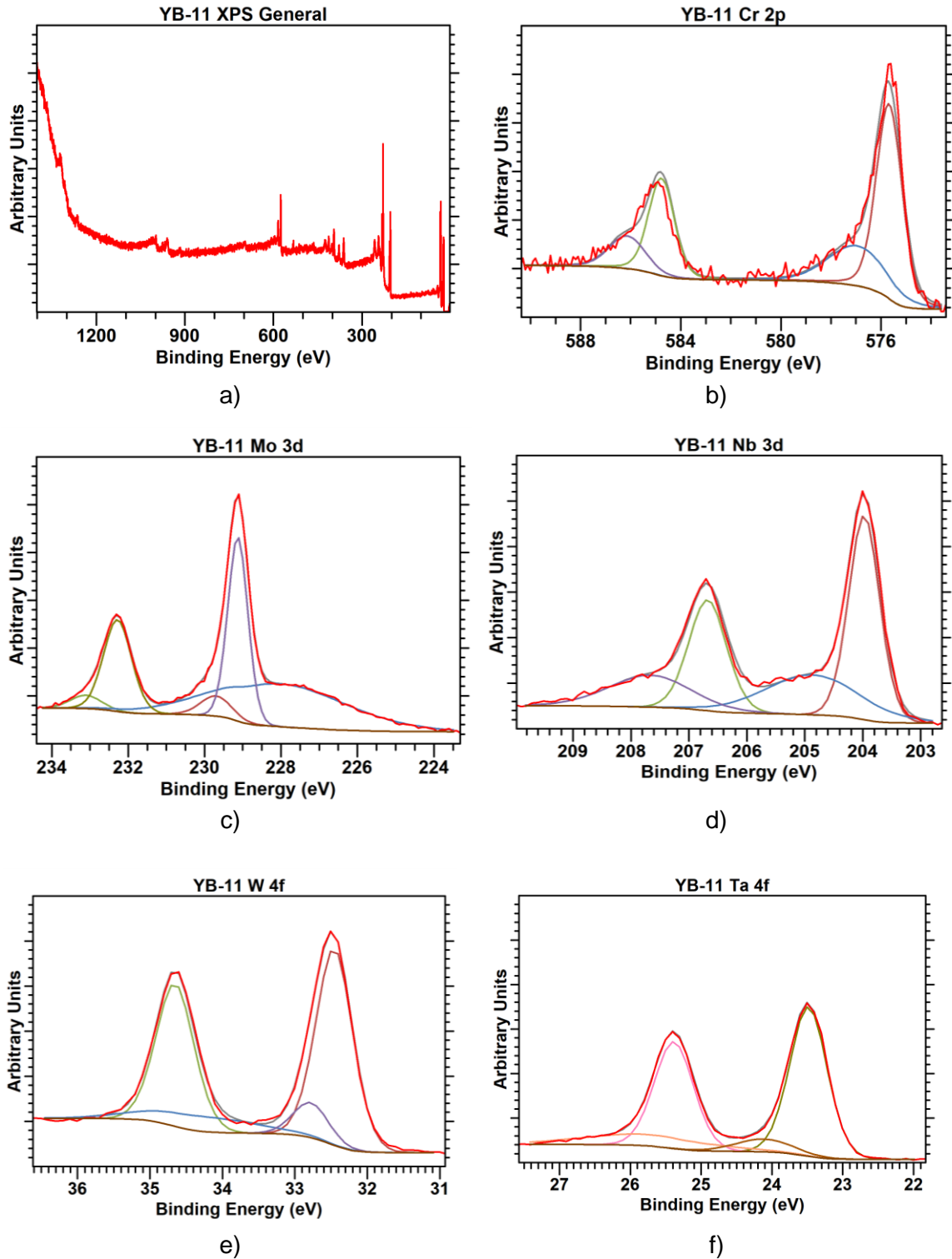


Figura A2- 3: XPS, Resultados YB-10: a) espectro general, b) Cr 2p, c) V 2p, d) Mo 3d, e) W 4f, f) y Ta 4f.



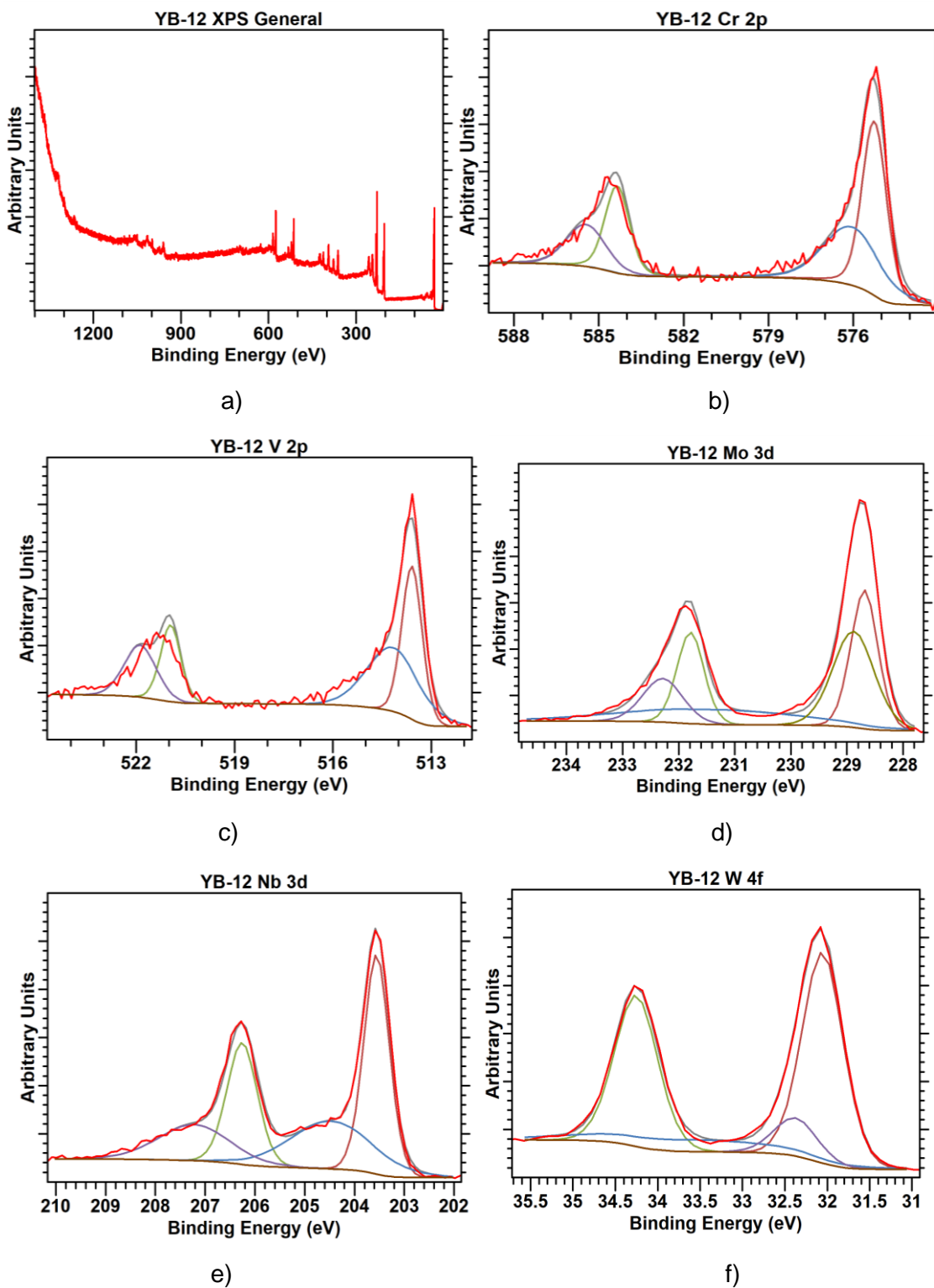
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A2- 4: XPS, resultados YB-11: a) espectro general, b) Cr 2p, c) V 2p, d) Mo 3d, e) W 4f, f) y Ta 4f.



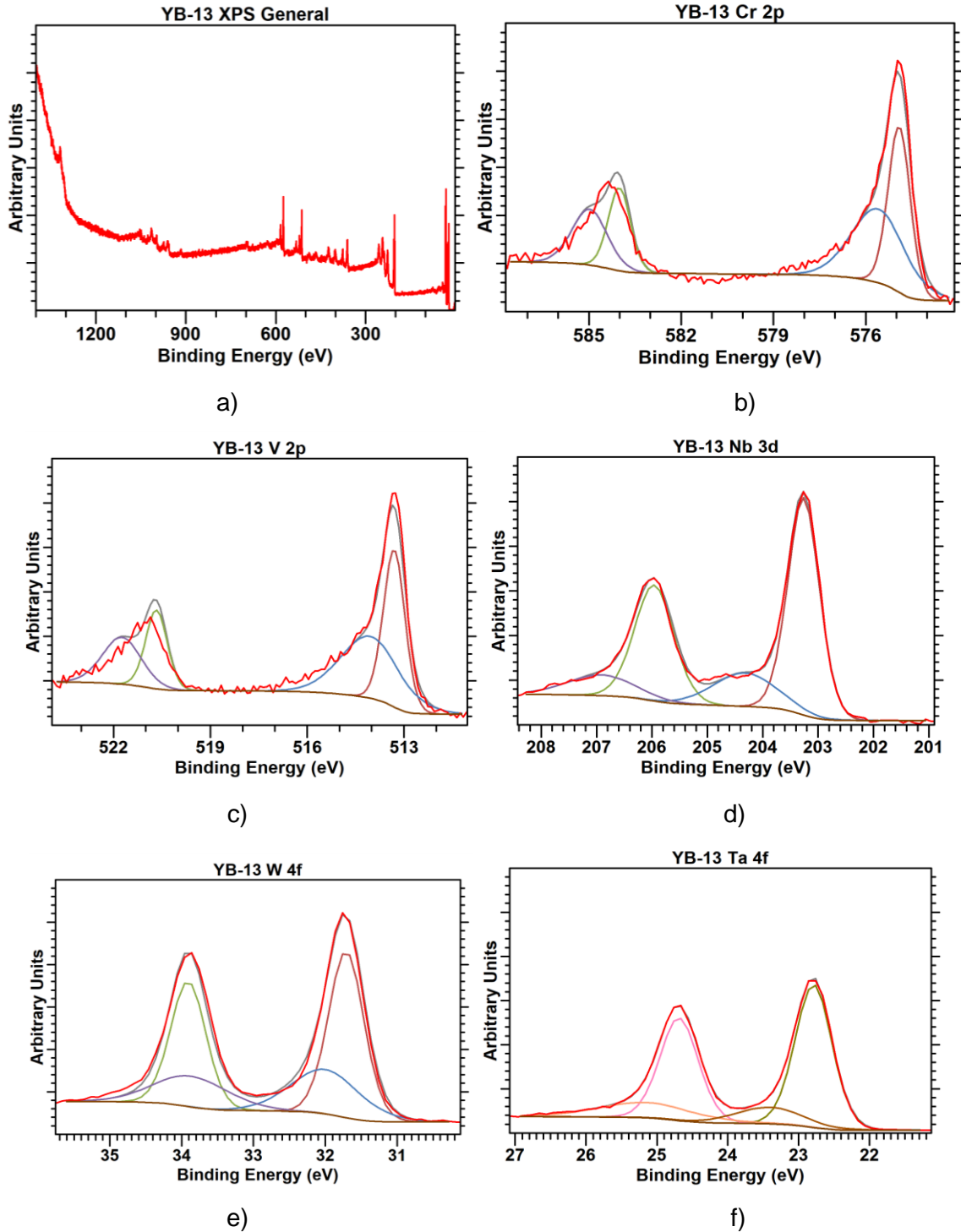
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A2- 5: XPS, Resultados YB-12: a) espectro general, b) Cr 2p, c) V 2p, d) Mo 3d, e) Nb 3d, f) y W 4f.



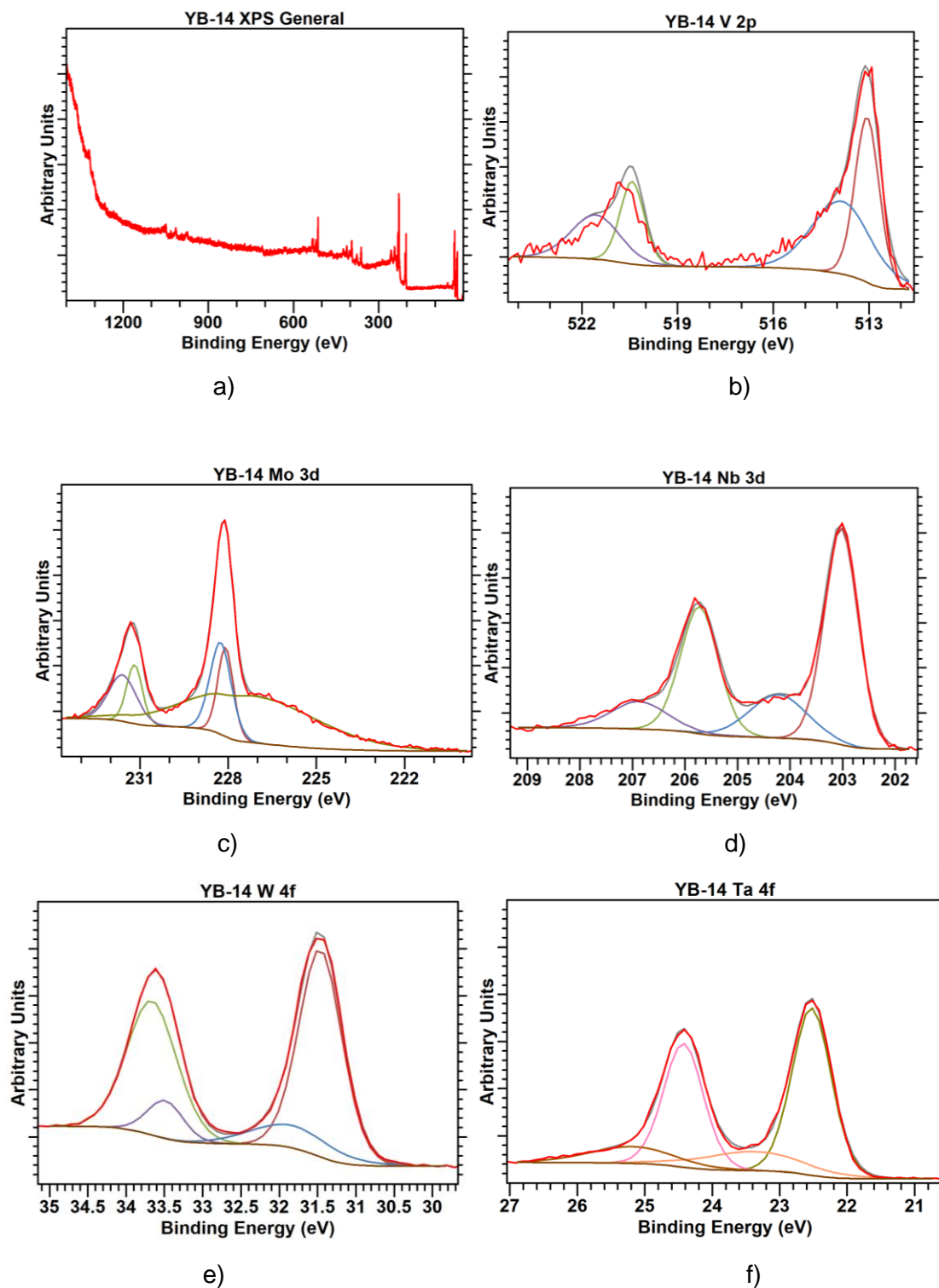
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A2- 6: XPS, Resultados YB-13: a) espectro general, b) Cr 2p, c) V 2p, d) Nb 3d, e) W 4f, f) y Ta 4f.



Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A2- 7: XPS, Resultados YB-14: a) espectro general, b) V 2p, c) Mo 3d, d) Nb 3d e) W 4f, f) Ta 4f.



Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

A3 Tablas y Resultados estadísticos, Espectroscopia de Energía Dispersiva EDS.

En las tablas A3-1 a A3-7 se presentan los resultados estadísticos obtenidos para el análisis de composición química por medio de espectroscopia de energía dispersiva EDS, en cada una de ellas se encuentra el máximo, el mínimo obtenido, el promedio y la desviación estándar.

Tabla A3- 1: Composición química (en at. %) YB-8, VCrNbMoTaW

	V	Cr	Nb	Mo	Ta	W
Máximo	15,56	16,48	16,55	17,37	17,36	18,48
Mínimo	15,05	15,67	16,07	16,83	16,58	17,94
Promedio	15,27	16,08	16,24	17,11	17,07	18,23
Desviación estándar	0,18	0,29	0,2	0,21	0,32	0,21

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A3- 2: Composición química (en at. %) YB-9, VCrNbMoTa,

	V	Cr	Nb	Mo	Ta
Máximo	17,13	21,04	19,91	21,56	21,4
Mínimo	16,72	20,41	19,73	20,96	20,94
Promedio	16,95	20,73	19,84	21,30	21,17
Desviación estándar	0,16	0,25	0,08	0,25	0,22

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A3- 3: Composición química (en at. %) YB-10, VCrMoTaW,

	V	Cr	Mo	Ta	W
Máximo	18,96	19,6	20,74	20,97	21,81
Mínimo	18,23	18,6	19,64	20,66	21,12
Promedio	18,43	18,98	20,29	20,80	21,50
Desviación estándar	0,3	0,37	0,4	0,13	0,28

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A3- 4: Composición química (en at. %) YB-11, CrNbMoTaW,

	Cr	Nb	Mo	Ta	W
Máximo	20,01	19,1	20,69	21,69	24,05
Mínimo	17,97	16,31	17,93	20,16	21,98
Promedio	18,85	18,15	19,88	20,58	22,54
Desviación estándar	0,65	0,92	0,93	0,5	0,72

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A3- 5: Composición química (en at. %) YB-12, VCrNbMoW,

	V	Cr	Nb	Mo	W
Máximo	19,36	20,76	19,39	21,1	21,87
Mínimo	18,47	19,42	18,02	20,19	20,95
Promedio	18,81	20,14	19,12	20,58	21,36
Desviación estándar	0,36	0,61	0,54	0,39	0,34

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A3- 6: Composición química (en at. %) YB-13, VCrNbTaW,

	V	Cr	Nb	Ta	W
Máximo	18,59	19,05	19,79	21,11	22,69
Mínimo	18,14	18,74	18,95	20,57	22,3
Promedio	18,36	18,87	19,47	20,79	22,51
Desviación estándar	0,19	0,12	0,33	0,2	0,15

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

120 Caracterización tribológica de recubrimientos de alta entropía de VCrNbMoTaW, producidos por el proceso *co-sputtering* en acero AISI 4140

Tabla A3- 7: Composición química (en at. %) YB-14, VNbMoTaW,

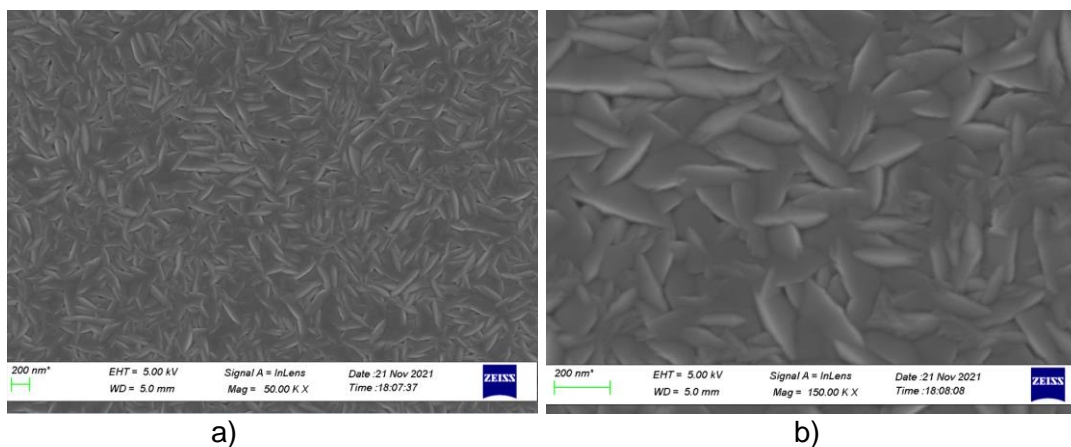
	V	Nb	Mo	Ta	W
Máximo	18,85	19,11	21,16	22,65	24,95
Mínimo	17,36	15,97	17,59	20,36	21,71
Promedio	18,10	18,52	20,06	20,89	22,43
Desviación estándar	0,46	1,13	1,18	0,81	1,13

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

A4 Morfología, Microscopia electrónica de Barrido, SEM.

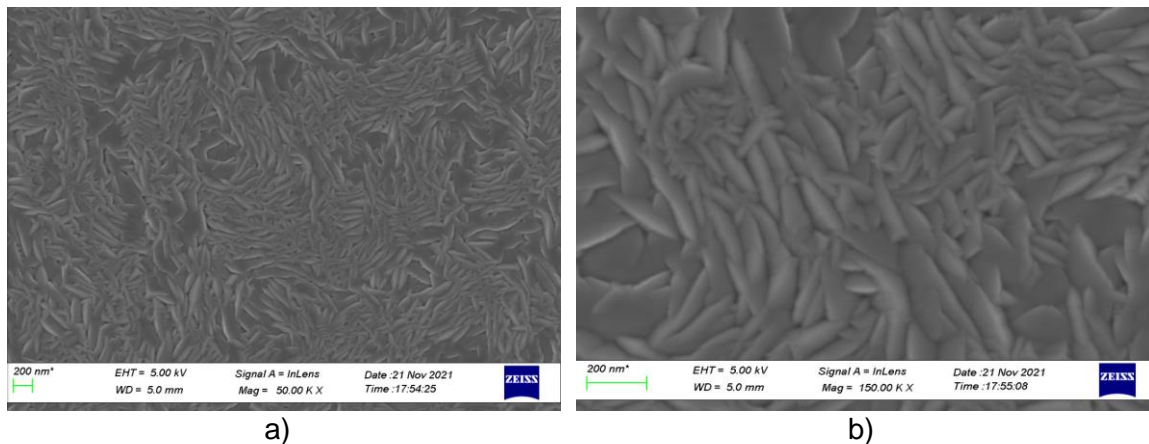
Las figuras A4-1 a A-4-7 muestran las imágenes obtenidas en la microscopia electrónica de barrido, SEM, cada figura presenta dos imágenes, vistas a 50.000 y 150.000 aumentos

Figura A4- 1: SEM, vista en a) *zoomed out 50.000x* y b) *zoomed in 150.000x*, YB-9, VCrNbMoTaW



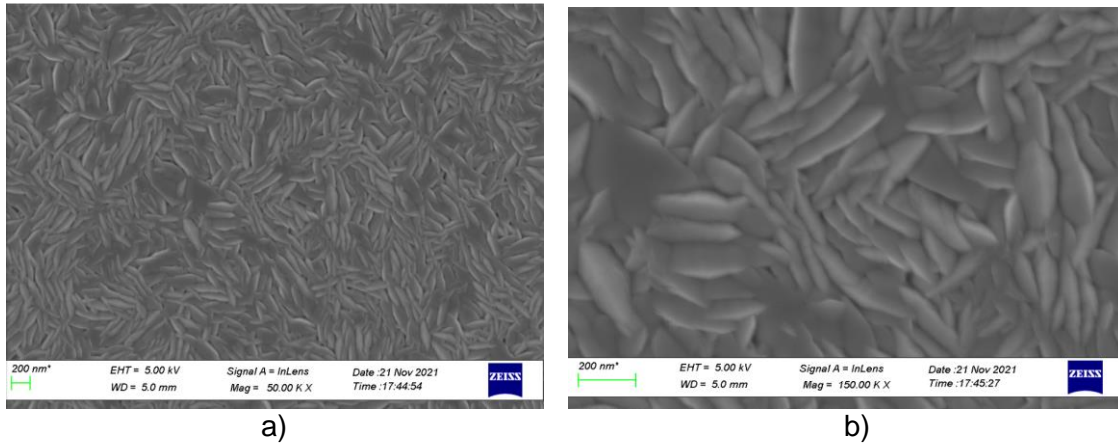
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio.

Figura A4- 2: SEM, vista en a) *zoomed out 50.000x* y b) *zoomed in 150.000x*, YB-9, VCrNbMoTa



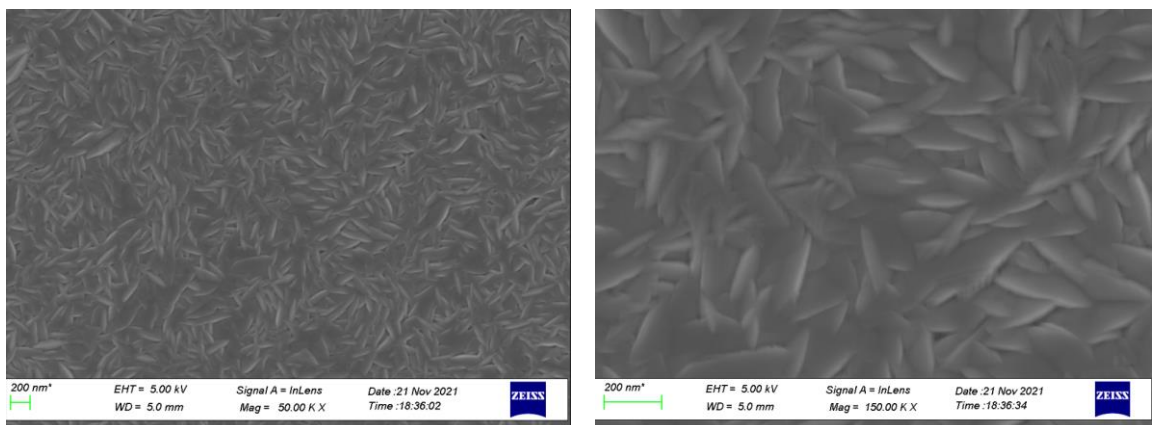
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A4- 3: SEM, vista en a) *zoomed out 50.000x* y b) *zoomed in 150.000x*, YB-9, VCrMoTaW



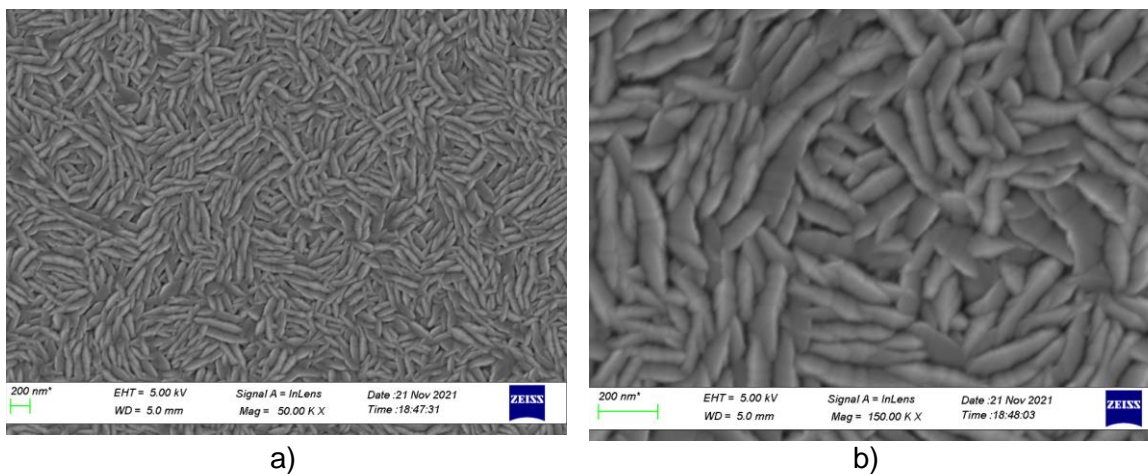
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A4- 4: SEM, vista en a) *zoomed out 50.000x* y b) *zoomed in 150.000x*, YB-9, CrNbMoTaW



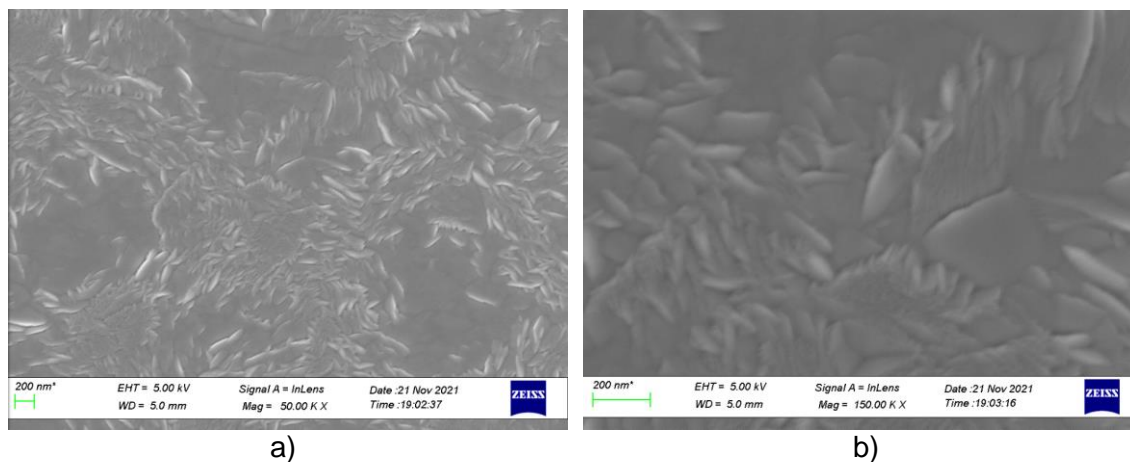
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A4- 5: SEM, vista en a) *zoomed out 50.000x* y b) *zoomed in 150.000x*, YB-9, VCrNbMoW



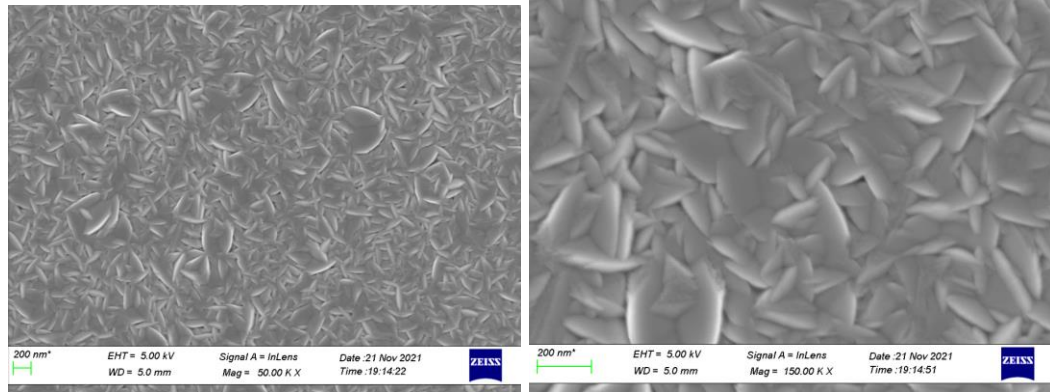
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A4- 6: SEM, vista en a) *zoomed out 50.000x* y b) *zoomed in 150.000x*, YB-9, V VCrNbTaW



Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A4- 7: SEM, vista en a) *zoomed out 50.000x* y b) *zoomed in 150.000x*, YB-9, VNbMoTaW



a)

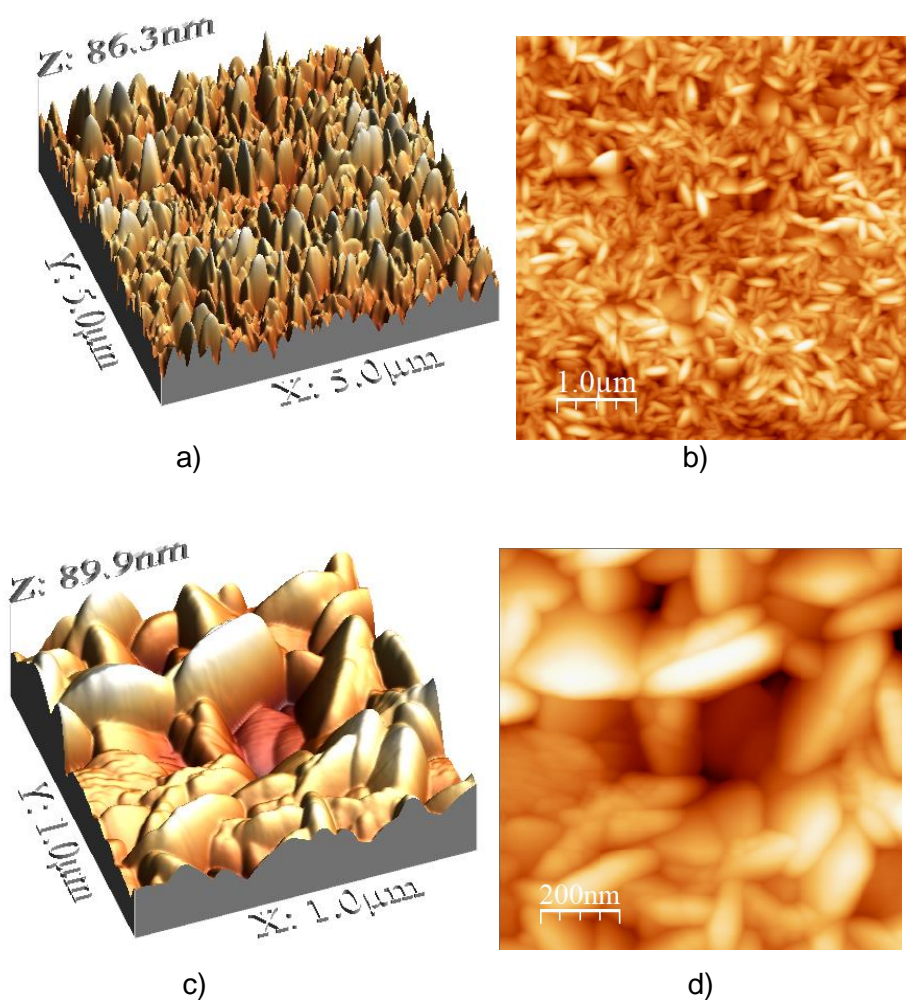
b)

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

A5 Morfología, Microscopia de fuerza atómica AFM.

En este anexo se presentan las figura A5-1 a la figura A5-7 con las imágenes obtenidas mediante la técnica de microscopia de fuerza atómica AFM. Estas fueron obtenidas en vista 3d y 2d en marcos de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ y $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$. Adicionalmente se presentan las tablas A5-1 a A5-7 con la rugosidad calculada en cada una de las áreas, estas tablas también contienen la rugosidad cuadrática media RMS, el calor máximo en altura de pico, la rugosidad promedio y la curtosis superficial.

Figura A5- 1: AFM YB-8, VCrNbMoTaW, a) vista 3d $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, b) vista 2d $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, c) vista 3d $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, d) vista 3d $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$



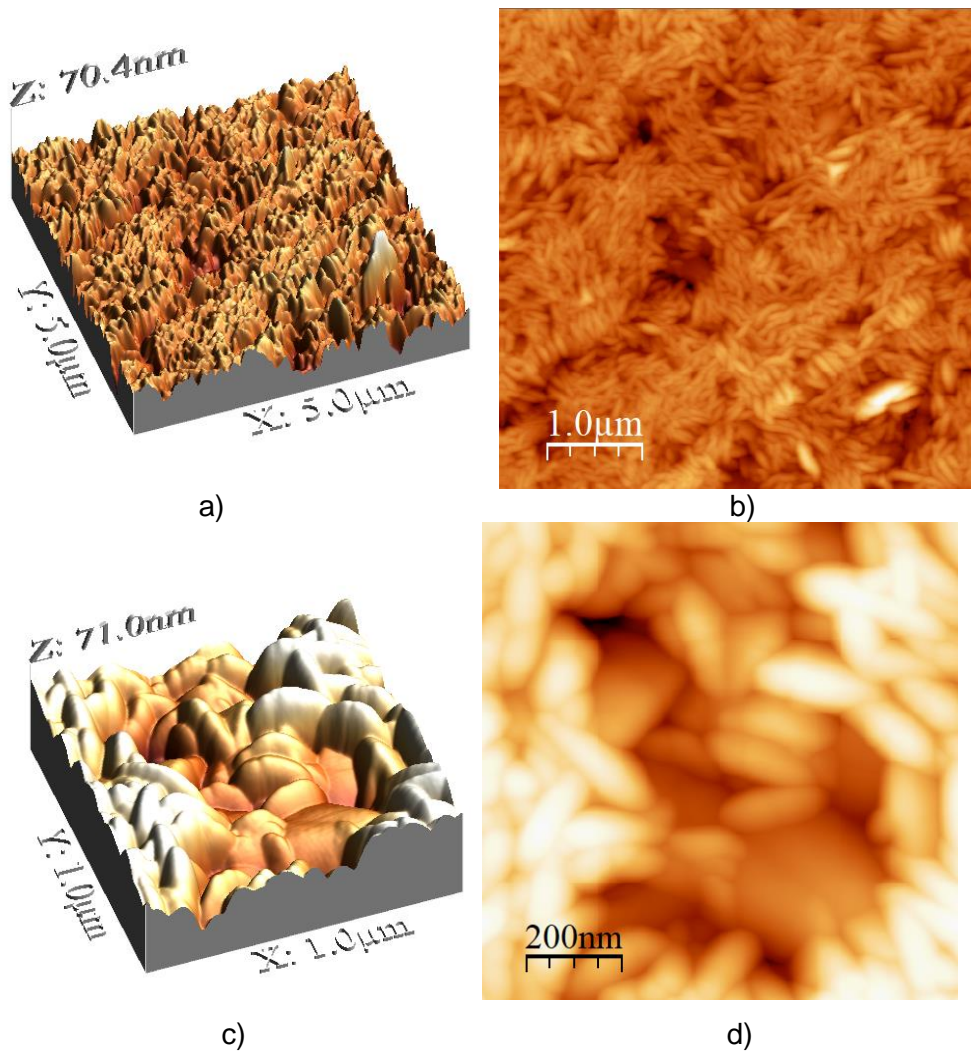
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A5- 1: AFM YB-8, rugosidad para las muestras a $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ y $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$

Muestra	Área de Análisis	RMS (nm)	Valor máximo (nm)	Rugosidad Promedio (nm)	Curtosis superficial
YB8	$5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$	11,6	86,3	9,2	3,1
YB8	$1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$	16,2	89,9	12,7	2,9

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A5- 2: AFM YB-9 VCrNbMoTa, a) vista 3d $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, b) vista 2d $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, c) vista 3d $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, d) vista 3d $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$

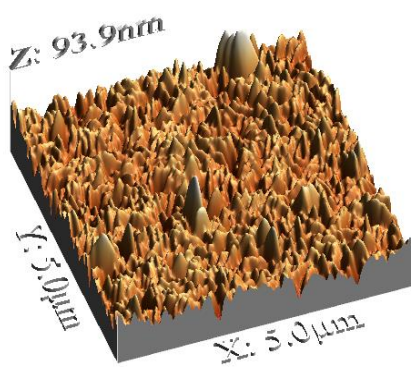


Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

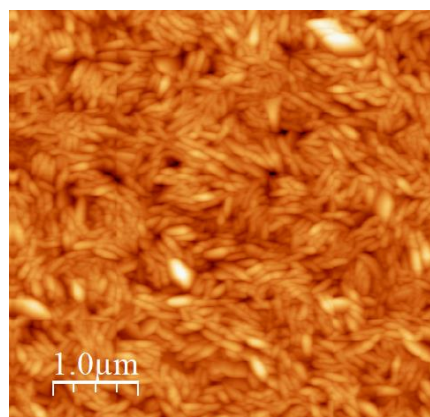
Tabla A5- 2: AFM YB-9, rugosidad a $5\mu\text{m}$ x $5\mu\text{m}$ y $1\mu\text{m}$ x $1\mu\text{m}$

Muestra	Área de Análisis	RMS (nm)	Valor máximo (nm)	Rugosidad Promedio (nm)	Curtosis superficial I
YB9	$5\mu\text{m}$ x $5\mu\text{m}$	6,8	70,4	5,2	4,5
YB9	$1\mu\text{m}$ x $1\mu\text{m}$	14,1	71,0	11,9	2,2

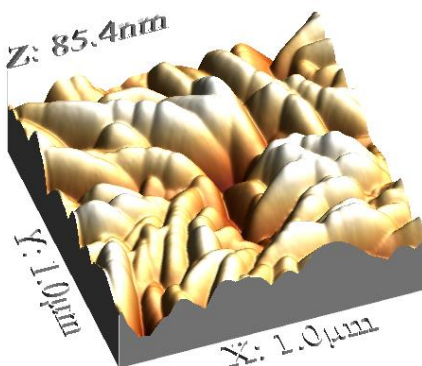
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A5- 3: AFM YB-10, VCrMoTaW, a) vista 3d $5\mu\text{m}$ x $5\mu\text{m}$, b) vista 2d $5\mu\text{m}$ x $5\mu\text{m}$, c) vista 3d $1\mu\text{m}$ x $1\mu\text{m}$, d) vista 3d $1\mu\text{m}$ x $1\mu\text{m}$ 

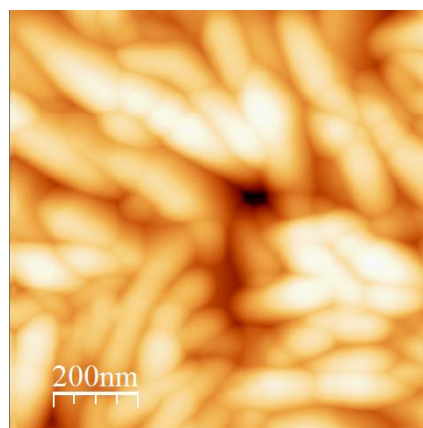
a)



b)



c)



d)

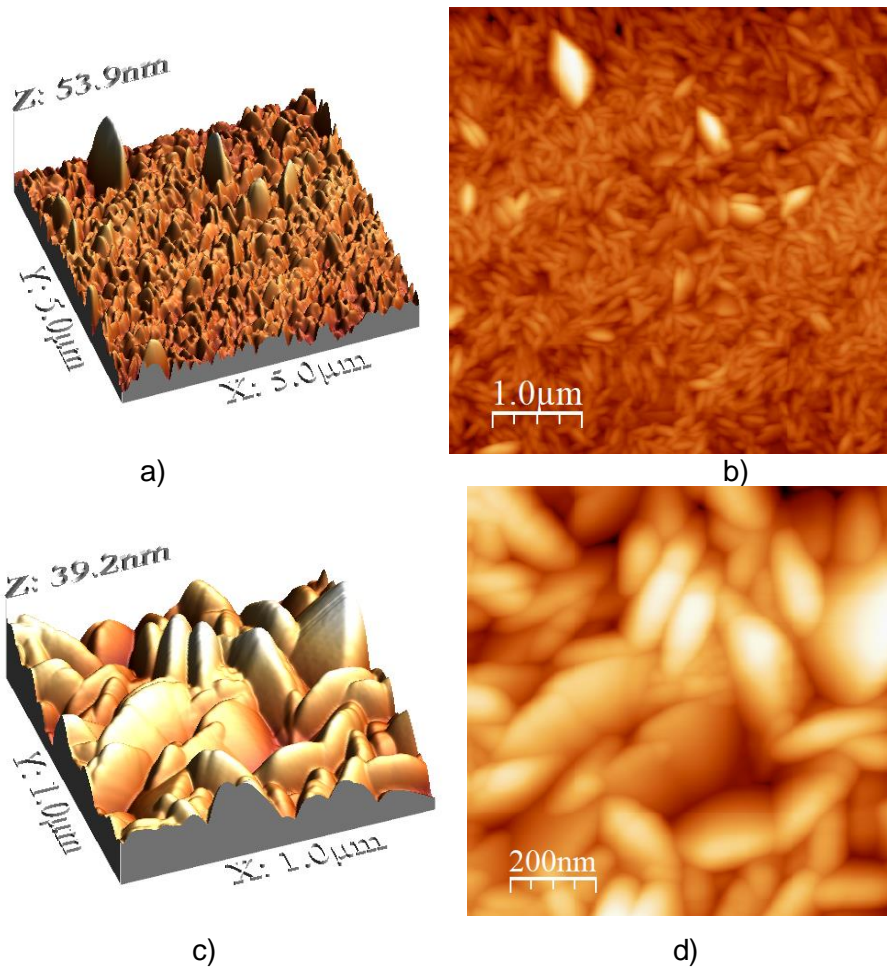
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A5- 3: AFM YB-10, rugosidad a $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ y $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$

Muestra	Área de Análisis	RMS (nm)	Valor máximo (nm)	Rugosidad Promedio (nm)	Curtosis superficial
YB10	$5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$	9,2	93,9	7,1	4,7
YB10	$1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$	12,5	85,4	9,8	3,5

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A5- 4: AFM YB-11, CrNbMoTaW, a) vista 3d $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, b) vista 2d $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, c) vista 3d $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, d) vista 3d $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$

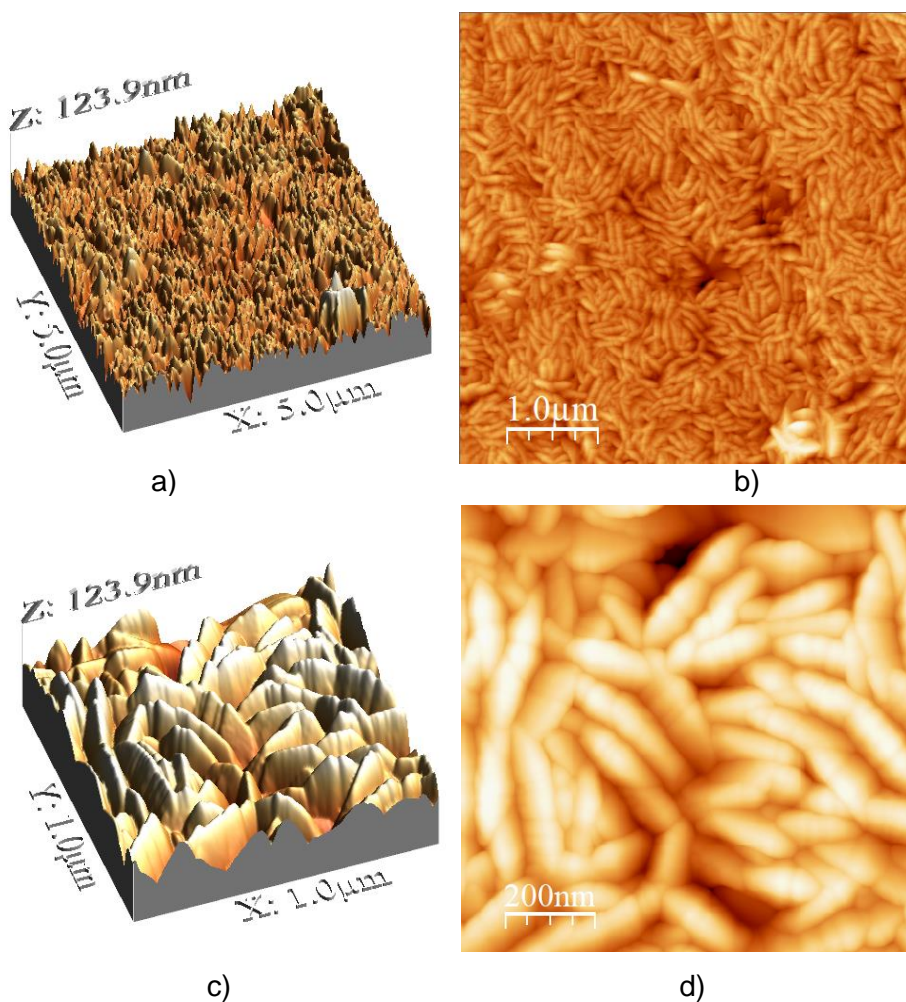


Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A5- 4: AFM YB-11, rugosidad a $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ y $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$

Muestra	Área de Análisis	RMS (nm)	Valor máximo (nm)	Rugosidad Promedio (nm)	Curtosis superficial I
YB11	$5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$	5,2	53,9	3,8	8,4
YB11	$1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$	6,7	39,2	5,3	2,8

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A5- 5: AFM YB-12, VcrNbMoW, a) vista 3d $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, b) vista 2d $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, c) vista 3d $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, d) vista 3d $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 

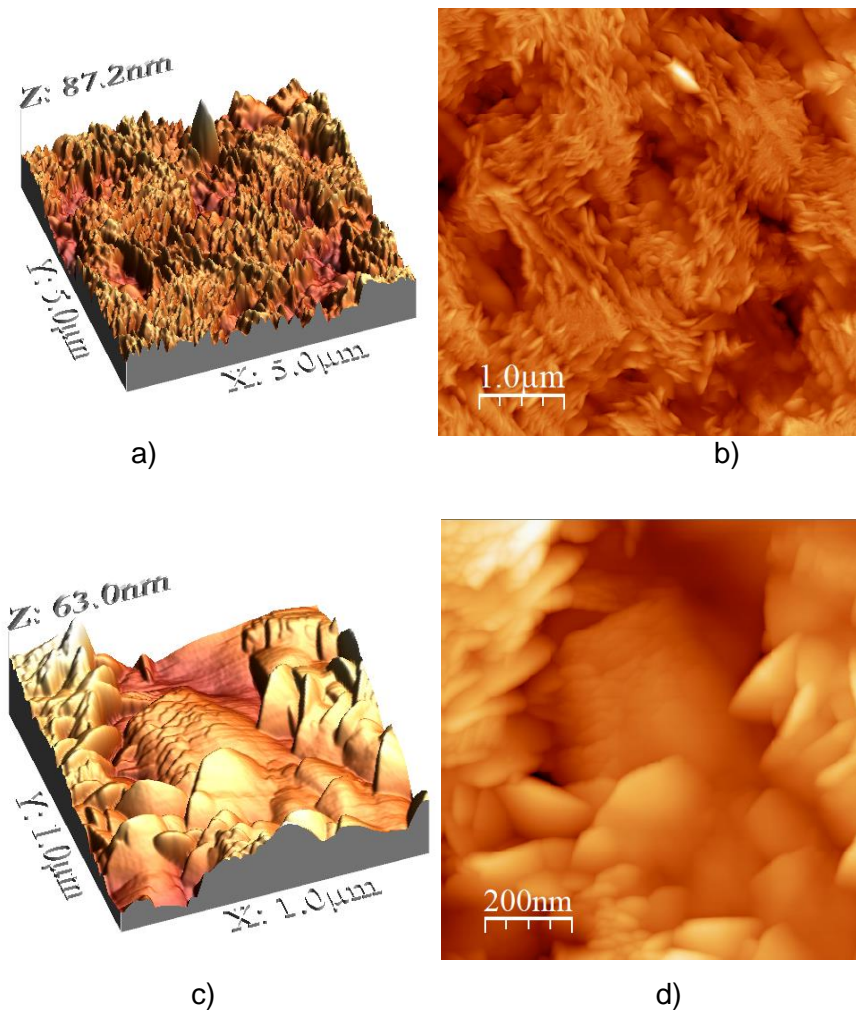
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A5- 5: AFM YB-12, a $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ y $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$

Muestra	Área de Análisis	RMS (nm)	Valor máximo (nm)	Rugosidad Promedio (nm)	Curtosis superficial
YB12	$5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$	11,3	123,9	8,7	4,3
YB12	$1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$	19,7	123,9	15,7	3,4

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A5- 6: AFM YB-13, VCrNbTaW, a) vista 3d $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, b) vista 2d $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, c) vista 3d $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, d) vista 3d $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$

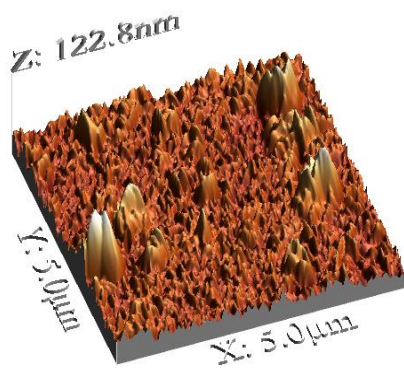


Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

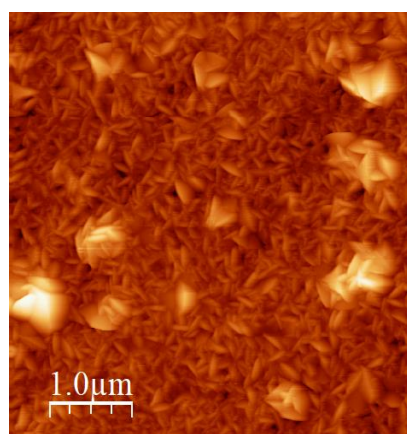
Tabla A5- 6: AFM YB-13, rugosidad a $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ y $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$

Muestra	Área de Análisis	RMS (nm)	Valor máximo (nm)	Rugosidad Promedio (nm)	Curtosis superficial I
YB13	$5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$	9,6	87,2	7,8	3,0
YB13	$1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$	9,1	63,0	7,2	3,0

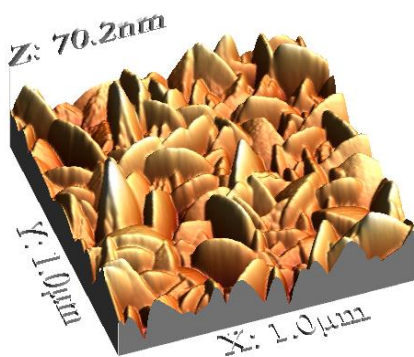
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A5- 7: AFM, YB-14, VNbMoTaW, a) vista 3d $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, b) vista 2d $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, c) vista 3d $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, d) vista 3d $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 

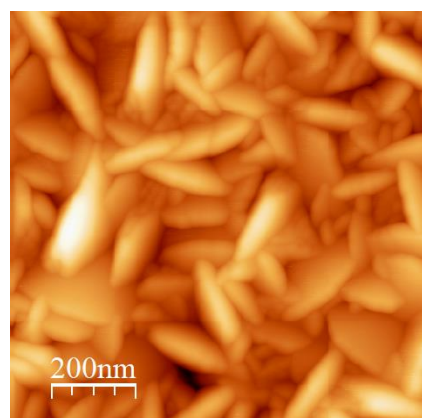
a)



b)



c)



d)

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A5- 7: AFM YB-14, rugosidad para las muestras a 5 μ m x 5 μ m y 1 μ m x 1 μ m

Muestra	Área de Análisis	RMS (nm)	Valor máximo (nm)	Rugosidad Promedio (nm)	Curtosis superficial I
YB14	5 μ m x 5 μ m	12,8	122,8	8,7	9,7
YB14	1 μ m x 1 μ m	9,2	70,2	7,4	3,3

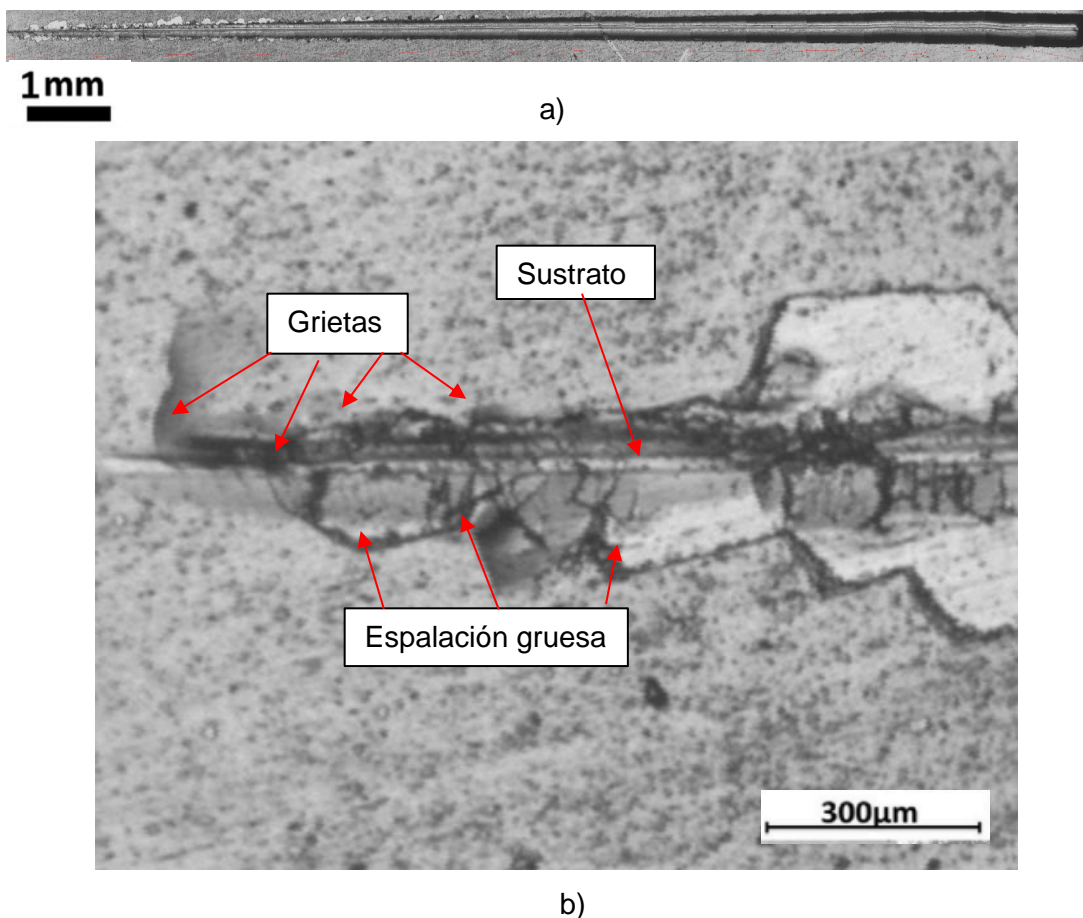
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Propiedades mecánicas

A6 Adherencia, Prueba de Rayado, *Scratch Test*.

Las fallas presentadas durante la prueba de rayado fueron clasificadas con base en el *Scratch Atlas*, incluido en la norma ASTM C1624 [48]. En las Figuras A6-1 a A6-7 se presentan las huellas de desgaste dejadas por el elemento de indentación; las imágenes se obtuvieron gracias a la unión de varias imágenes tomadas a 100x de la huella generada durante el ensayo. Adicionalmente en las tablas A6-1 a la A6-7 se muestran los resultados de los cálculos de las cargas críticas halladas para cada uno de los recubrimientos.

Figura A6- 1: *Scratch test*, a) vista a 100 X Microscopio Óptico, b) detalle inicio de marca de desgaste, YB-8 VCrNbMoTaW



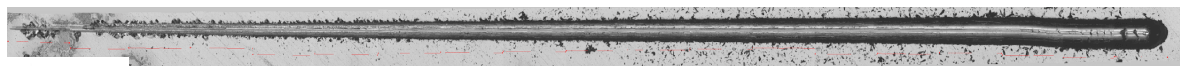
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A6- 1: *Scratch test*, cargas críticas YB-8 VCrNbMoTaW

Lc1 (N)	Lc2 (N)	Elementos	No contiene
2,17	2,42	V Cr Nb Mo Ta W	-

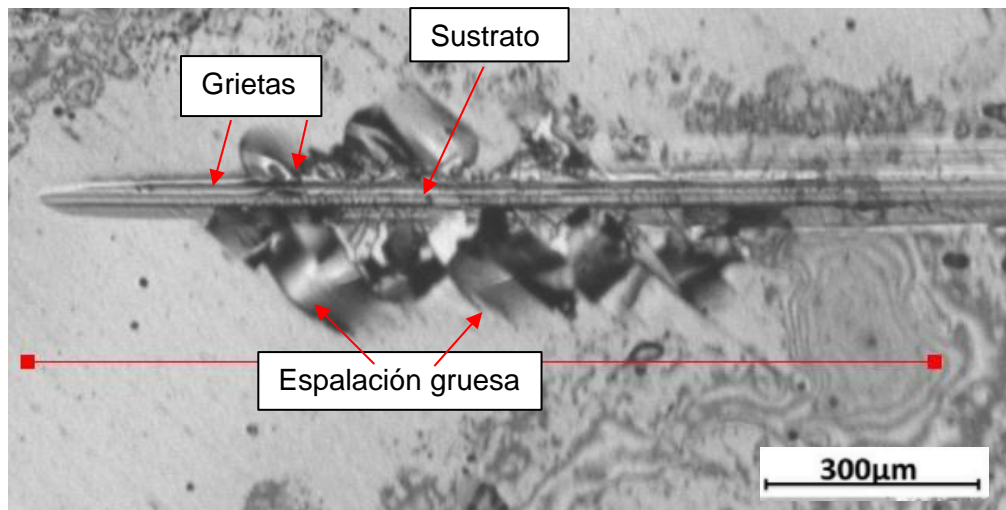
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A6- 2: *Scratch test*, a) vista a 100 X Microscopio Óptico, b) detalle inicio de marca de desgaste YB-9 VCrNbMoTa



1 mm

a)



b)

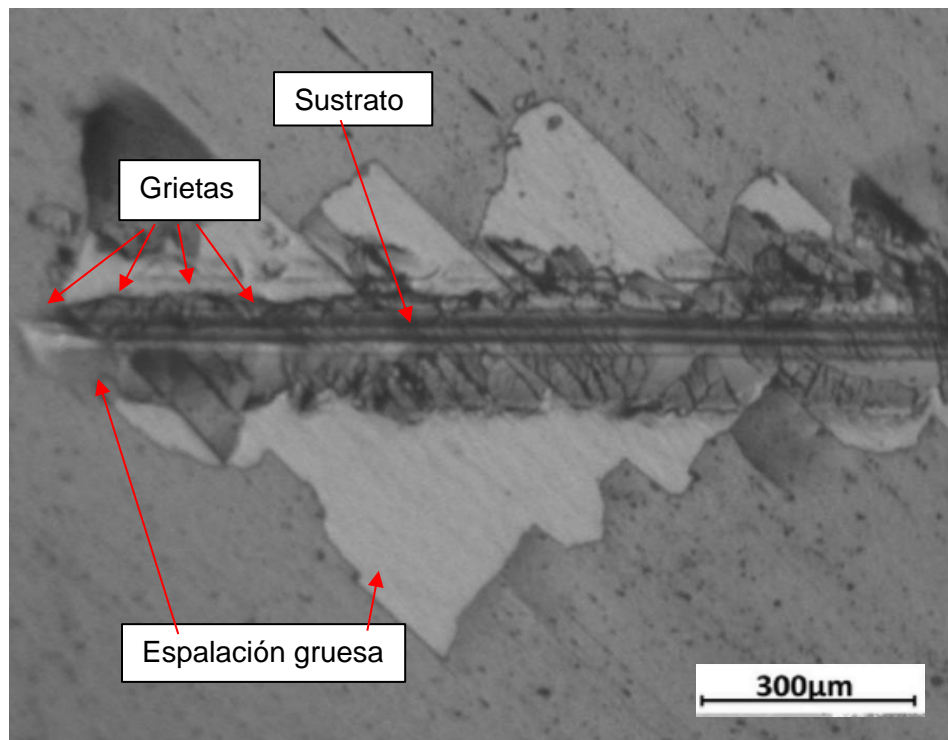
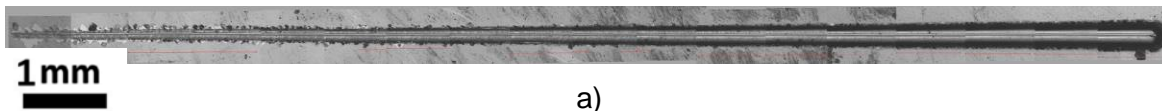
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A6- 2: *Scratch test*, cargas críticas YB-9 VCrNbMoTa.

Lc1 (N)	Lc2 (N)	Elementos	No Contiene
2,25	2,50	V Cr Nb Mo Ta	W

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A6- 3: *Scratch test*, a) vista a 100 X Microscopio Óptico, b) detalle inicio de marca de desgaste YB-10, VCrMoTaW



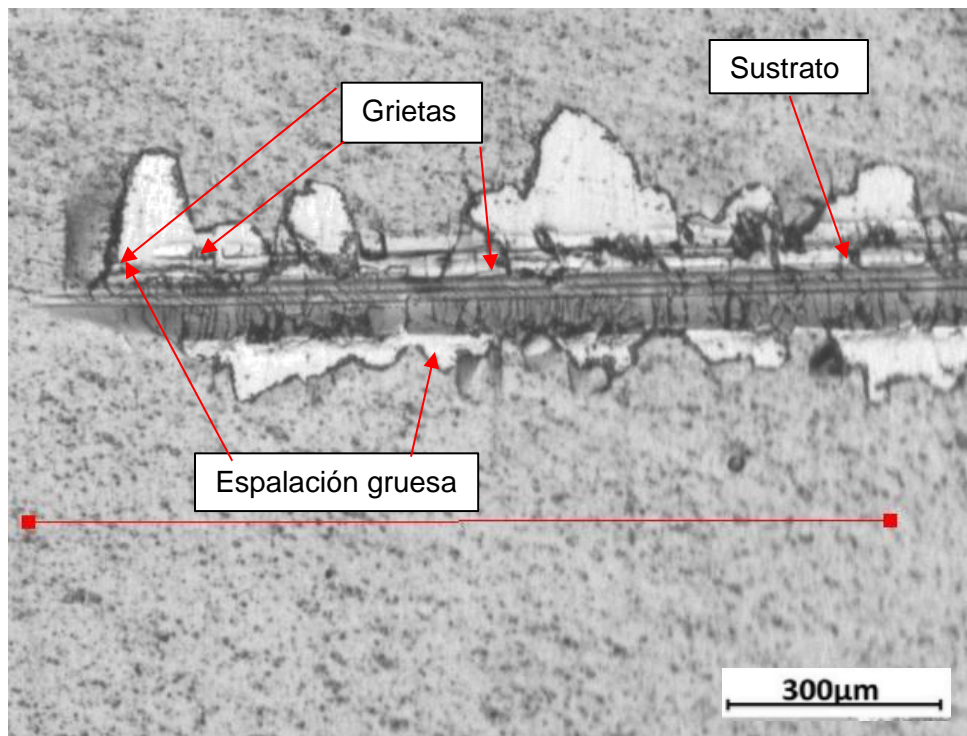
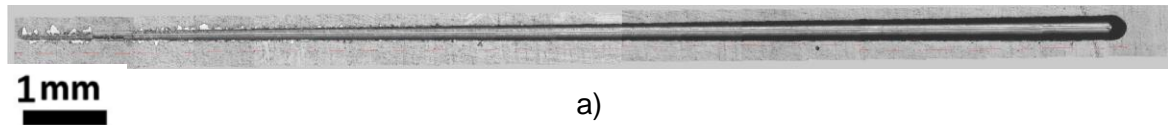
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A6- 3: *Scratch test*, cargas críticas YB-10 VCrMoTaW.

Lc1 (N)	Lc2 (N)	Elementos	No contiene
2,08	2,15	V Cr Mo Ta W	Nb

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A6- 4: *Scratch test*, a) vista a 100 X Microscopio Óptico, b) detalle inicio de marca de desgaste YB-11 CrNbMoTaW



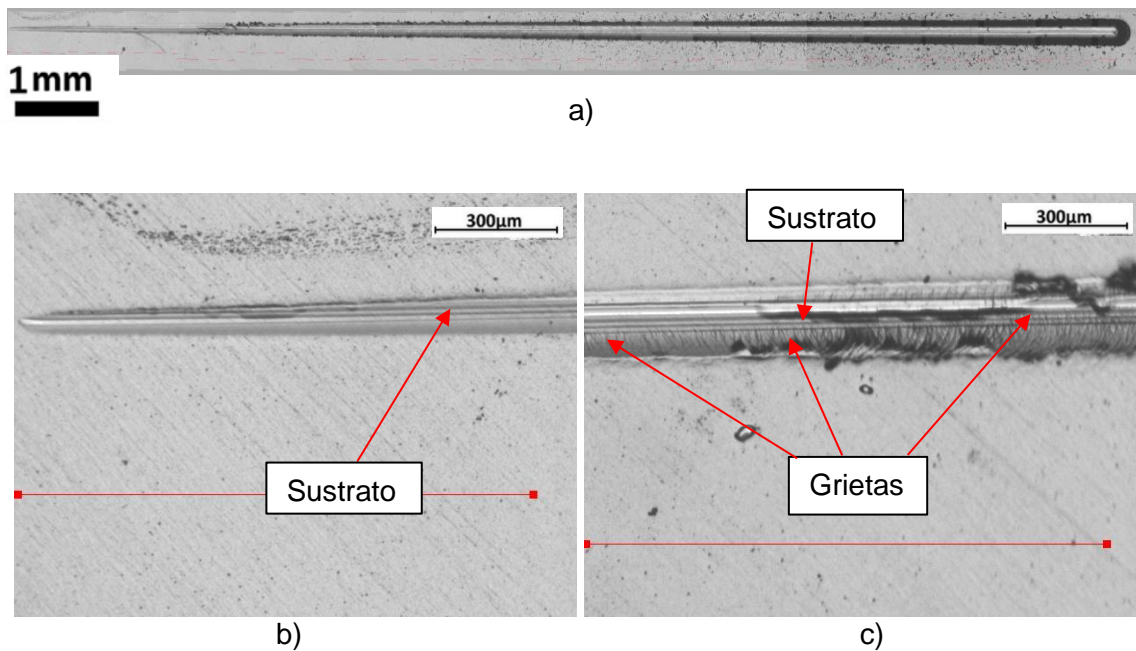
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A6- 4: *Scratch test*, cargas críticas YB-11 CrNbMoTaW.

Lc1 (N)	Lc2 (N)	Elementos	No contiene
2,11	2,21	Cr Nb Mo Ta W	V

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A6- 5: *Scratch test*, a) vista a 100 X Microscopio Óptico, b) detalle inicio de marca de desgaste, c) inicio de la falla YB-12 VCrNbMoW



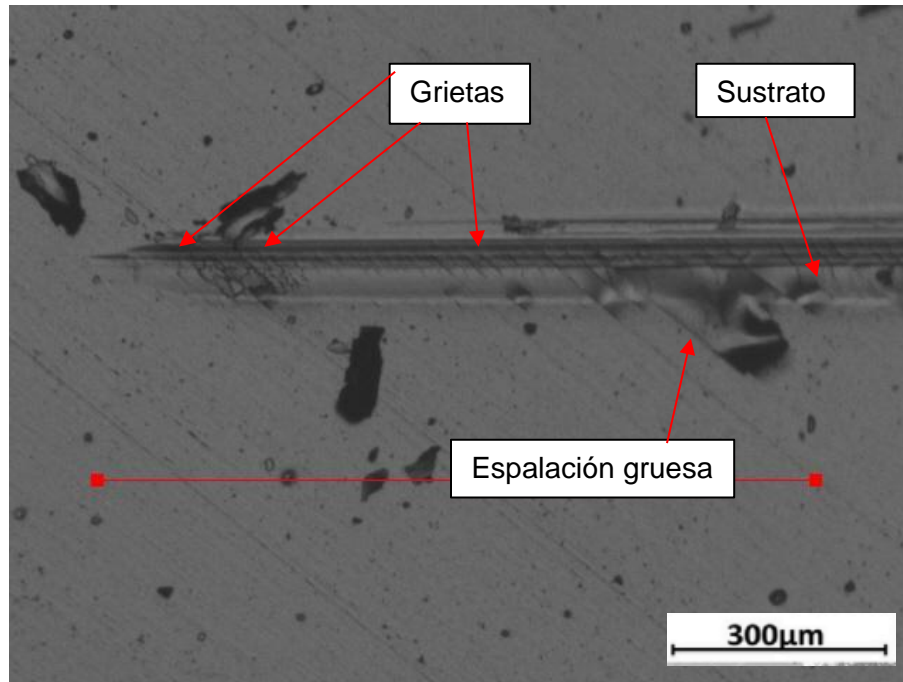
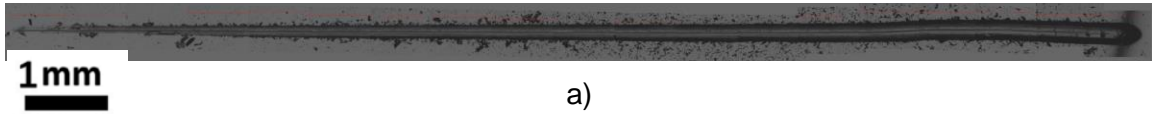
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A6- 5: *Scratch test*, cargas críticas YB-12 VCrNbMoW.

Lc1 (N)	Lc2 (N)	Elementos	No contiene
4,86	5,03	V Cr Nb Mo W	Ta

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A6- 6: *Scratch test*, a) vista a 100 X Microscopio Óptico, b) detalle inicio de marca de desgaste YB-13 VCrNbTaW



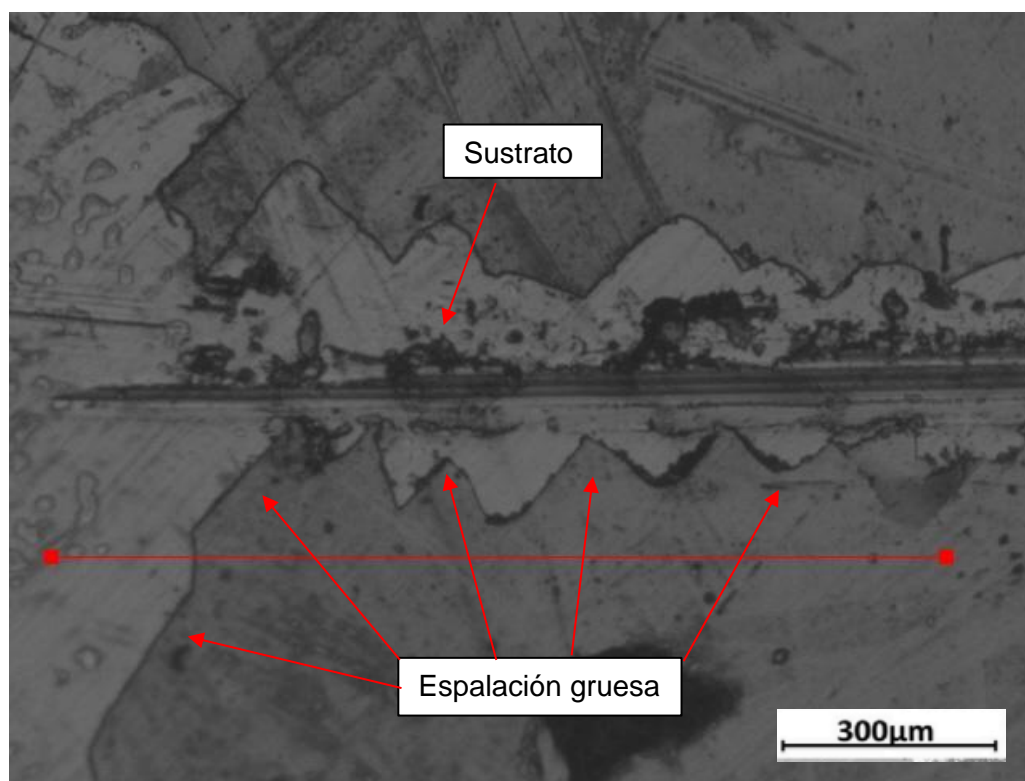
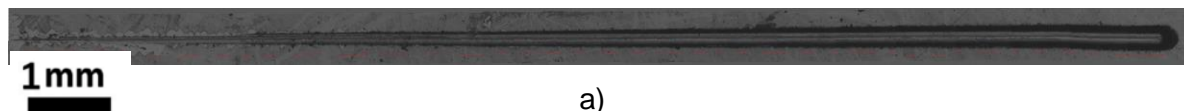
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A6- 6: *Scratch test*, cargas críticas YB-13 VCrNbTaW.

Lc1 (N)	Lc2 (N)	Elementos	No Contiene
2,17	2,50	V Cr Nb M Ta W	Mo

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A6- 7: *Scratch test*, a) vista a 100 X Microscopio Óptico, b) detalle inicio de marca de desgaste YB-14 VNbMoTaW



Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Tabla A6- 7: *Scratch test*, cargas críticas YB-14 VNbMoTaW.

Lc1 (N)	Lc2 (N)	Elementos	No Contiene
2,00	2,00	V Nb Mo Ta W	Cr

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

A7 Desgaste, Imágenes, estadísticas y resultados, *Pin on Disc*.

Las imágenes de las marcas de desgaste y el coeficiente de fricción en el tiempo se presentan en las figuras A7-1 a la A7-7, en estas se encuentran cuatro puntos de la huella y un gráfico del coeficiente de fricción en el tiempo. El cálculo del coeficiente de fricción se realizó con base en la norma ASTM G99 [29],

Figura A7- 1: *Pin on disc*, marcas de desgaste YB-8 VCrNbMoTaW, a) punto extremo a la izquierda, b) punto extremo a la derecha, c) punto extremo superior, d) punto extremo inferior, e)

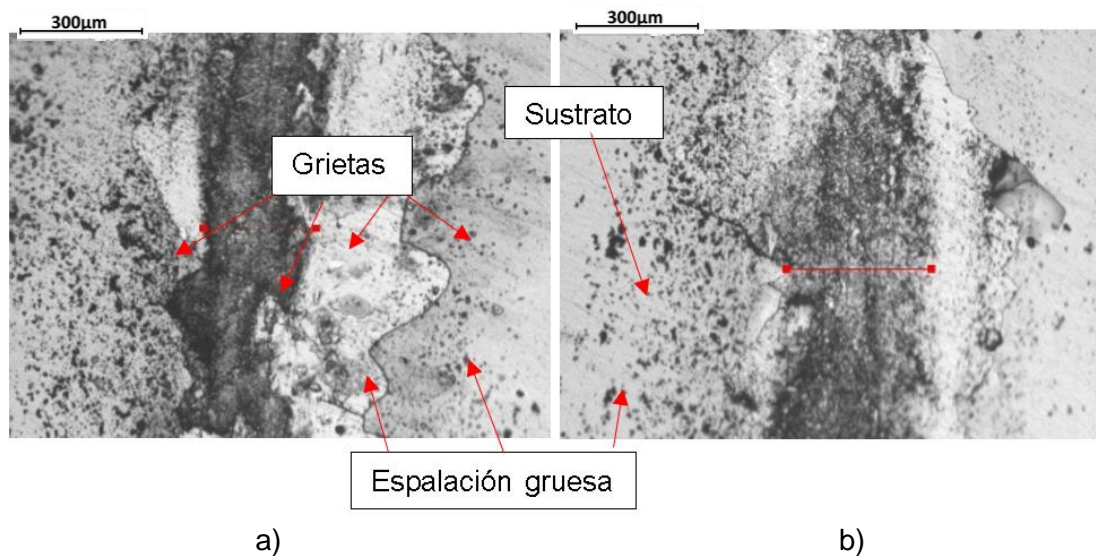
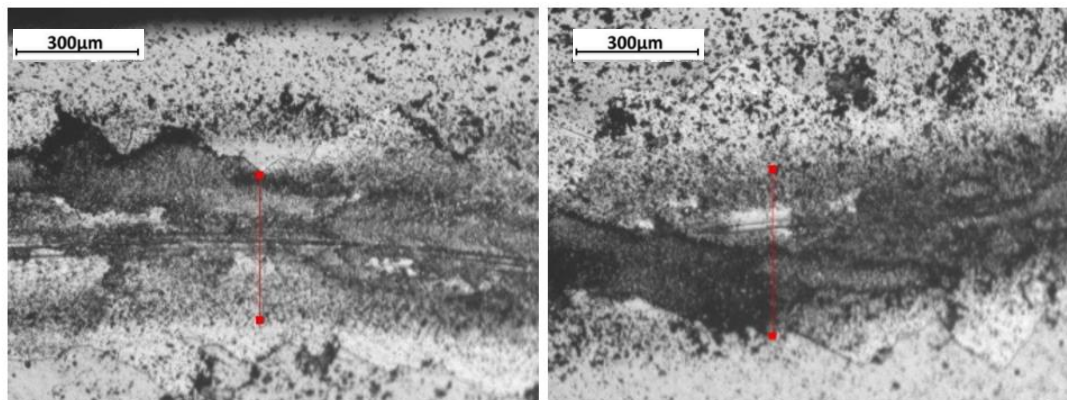


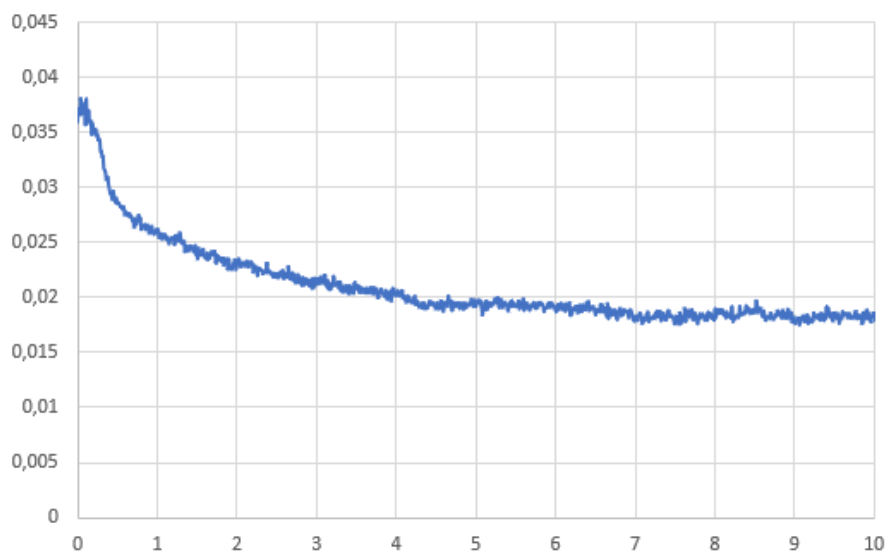
Figura A7- 1: *Pin on disc*, marcas de desgaste YB-8 VCrNbMoTaW, a) punto extremo a la izquierda, b) punto extremo a la derecha, c) punto extremo superior, d) punto extremo inferior, e)



c)

d)

Coeficiente de Fricción vs tiempo, YB-8



e)

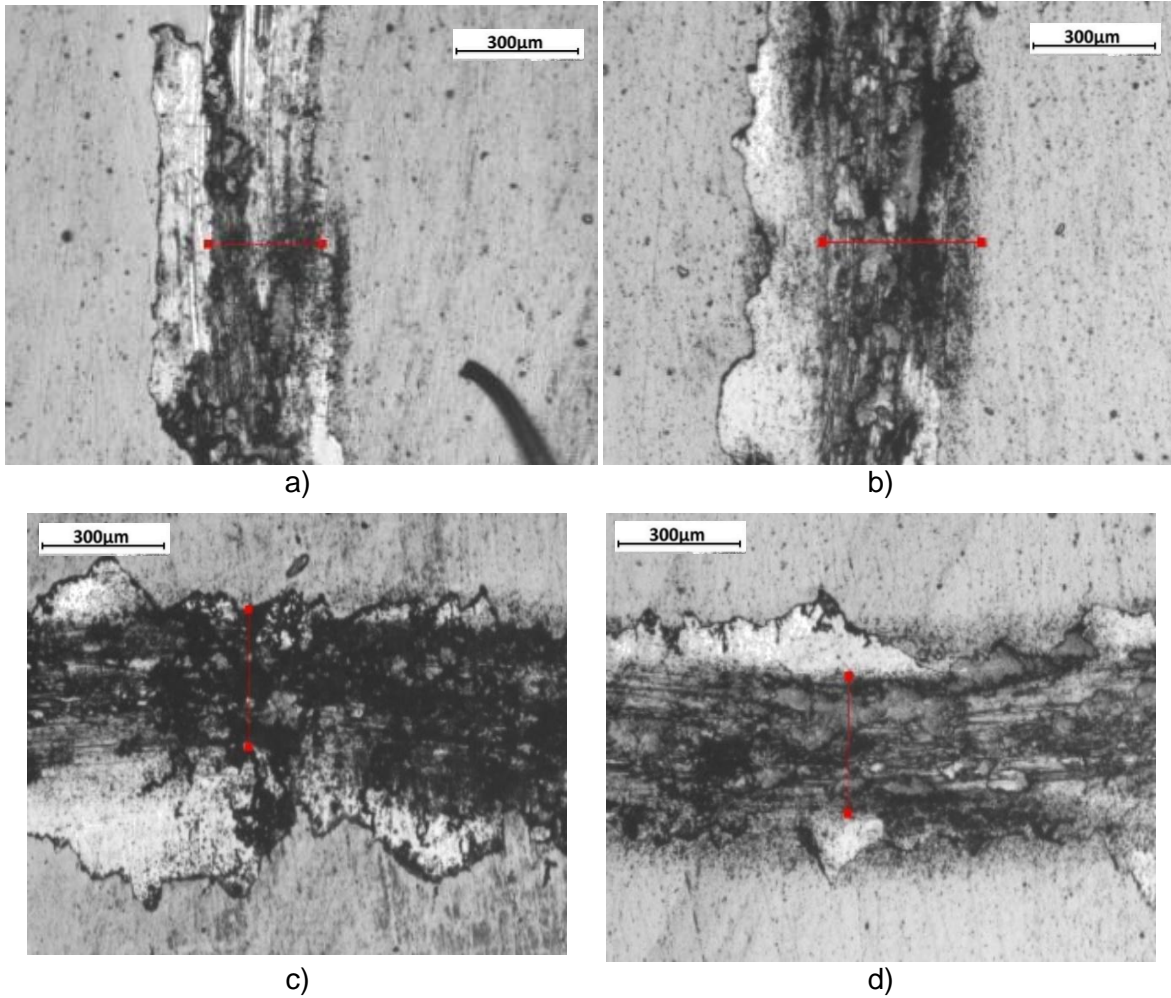
Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

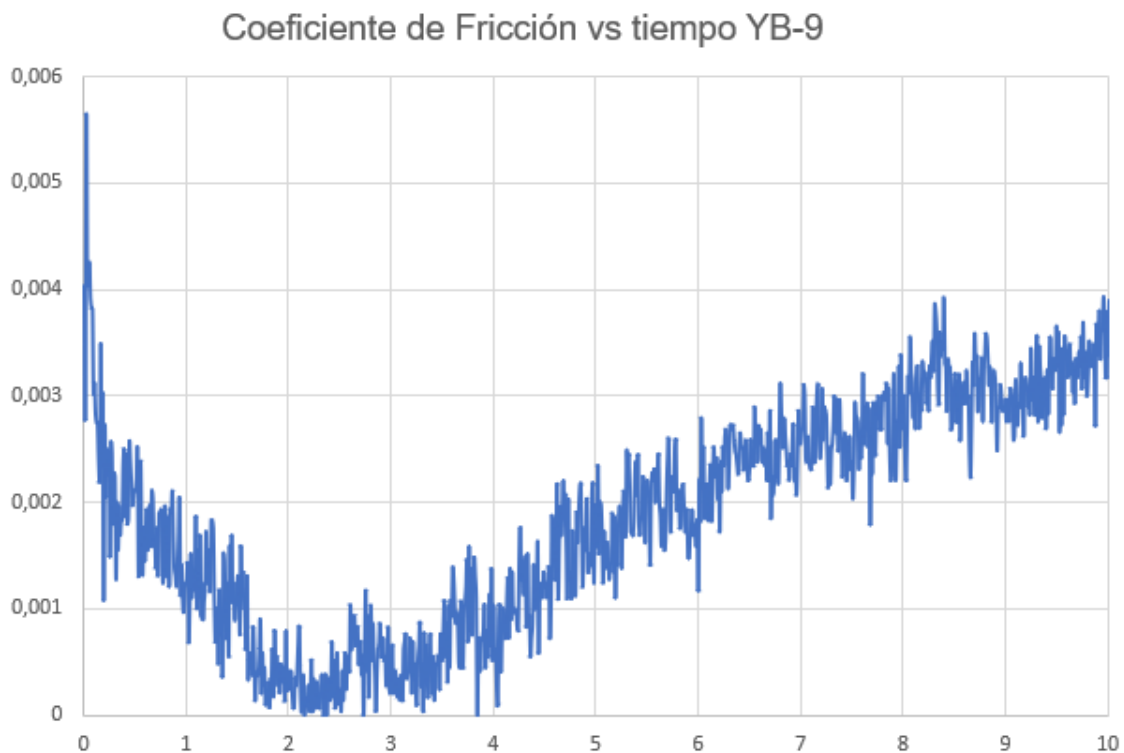
Tabla A7- 1: *Pin on disc*, coeficiente de fricción YB-8 VCrNbMoTaW

Tiempo (s)	Datos	COF	Des. Estándar
10,11	1012	0,021	0,0039

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A7- 2: Marcas de desgaste realizadas sobre el recubrimiento YB-9 VCrNbMoTa, mediante el ensayo de *pin on disc*. a) punto extremo a la izquierda, b) punto extremo a la derecha, c) punto extremo superior, d) punto extremo inferior y e) coeficiente de fricción durante el ensayo.





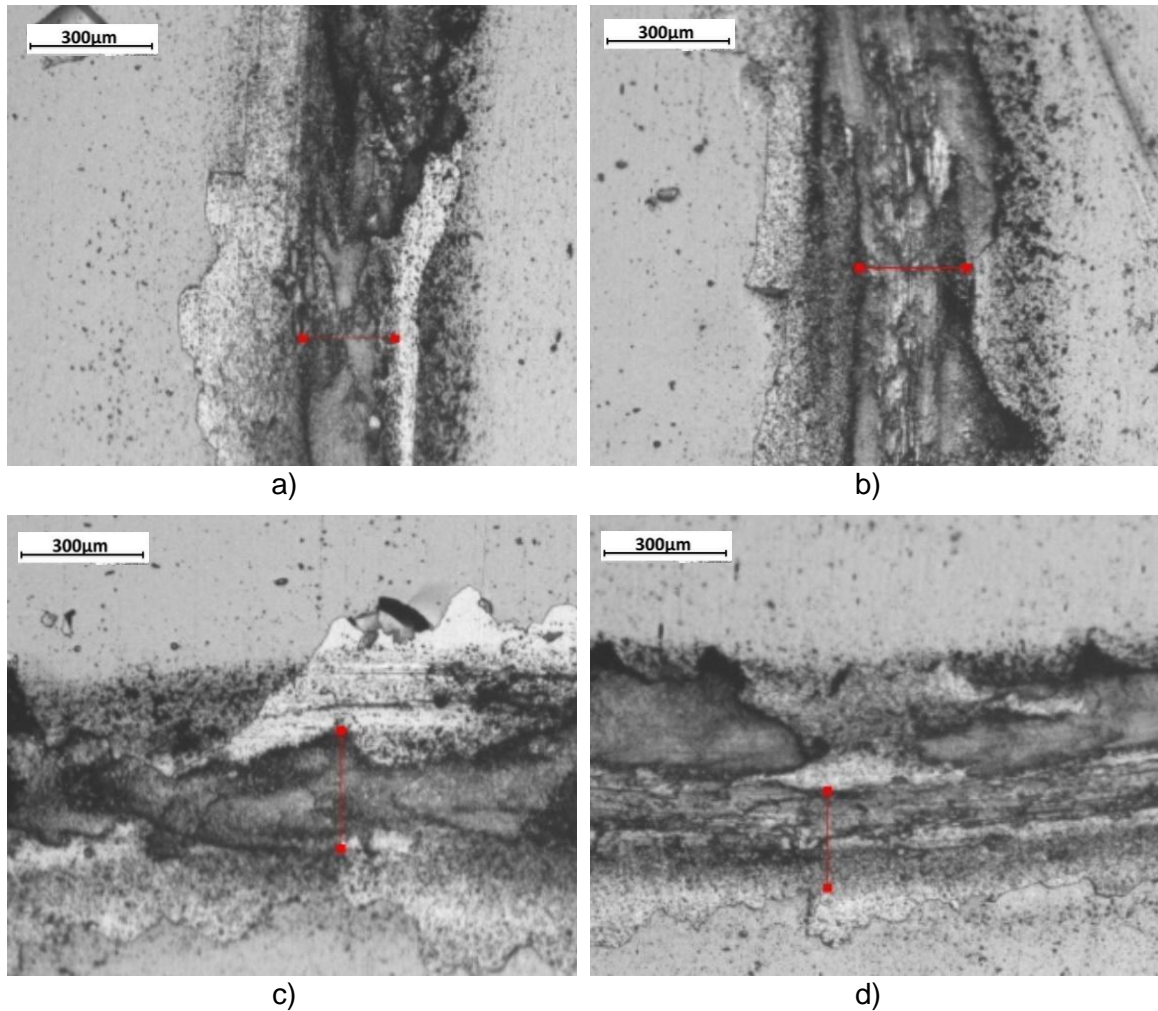
e)

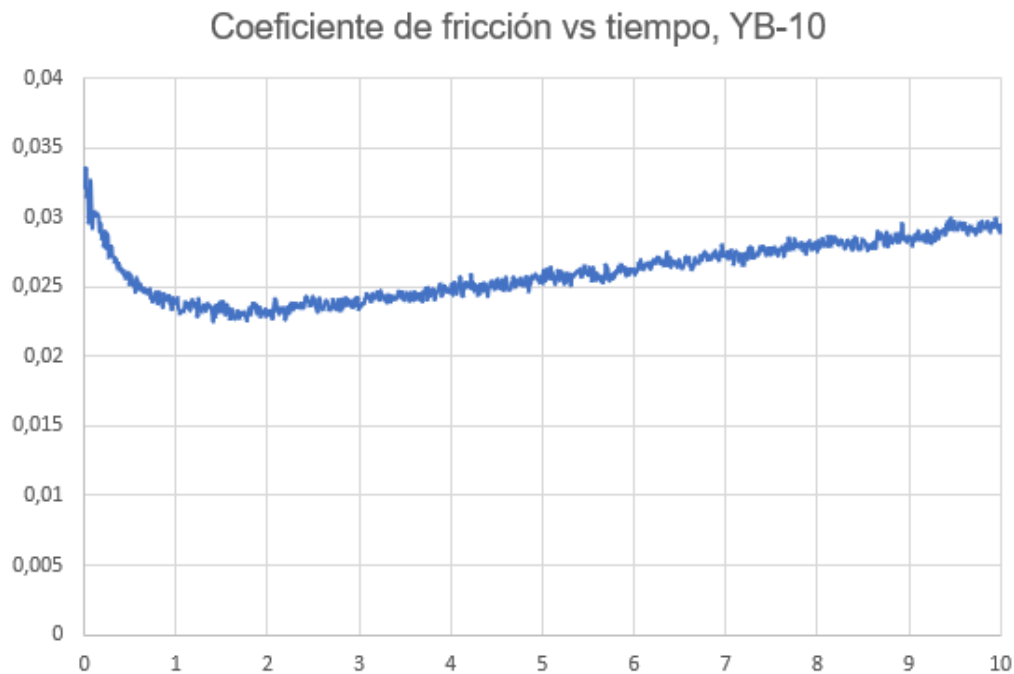
Tabla A7- 2: *Pin on disc*, resultados obtenidos del análisis de resultados de los recubrimientos de alta entropía YB-9 VCrNbMoTa

Tiempo (s)	Datos	COF	Des. Estándar
10,09	1010	0,002	0,0011

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A7- 3: Marcas de desgaste realizadas sobre el recubrimiento YB-10 VCrMoTaW, mediante el ensayo de *pin on disc*. a) punto extremo a la izquierda, b) punto extremo a la derecha, c) punto extremo superior, d) punto extremo inferior e) coeficiente de fricción durante el ensayo.





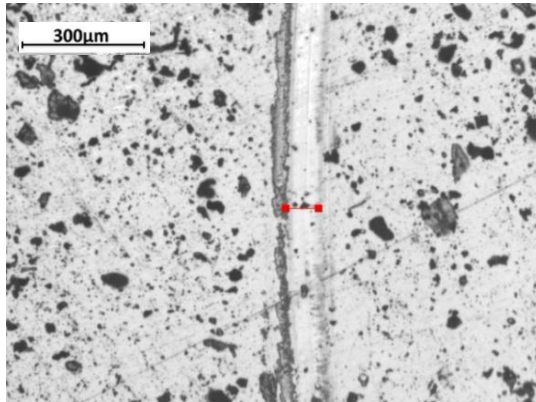
e)

Tabla A7- 3: *Pin on disc*, resultados obtenidos del análisis de resultados de los recubrimientos de alta entropía YB-10, VCrMoTaW

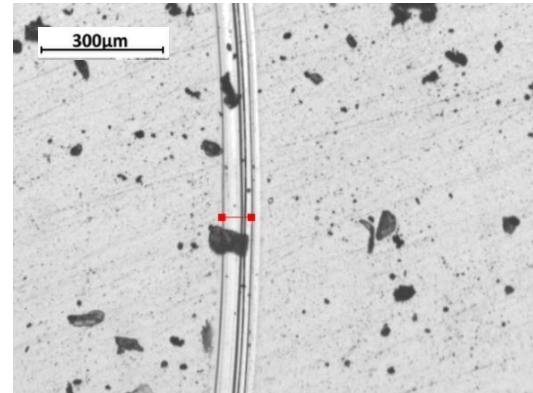
Tiempo (s)	Datos	COF	Des. Estándar
10,08	1009	0,026	0,0020

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

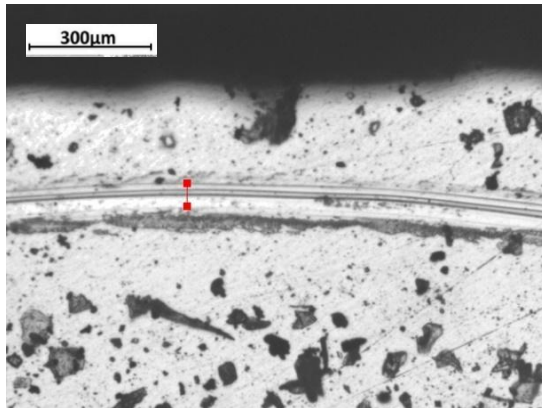
Figura A7- 4: Marcas de desgaste realizadas sobre el recubrimiento YB-11 CrNbMoTaW mediante el ensayo de *pin on disc*. a) punto extremo a la izquierda, b) punto extremo a la derecha, c) punto extremo superior, d) punto extremo inferior y e) coeficiente de fricción durante el ensayo.



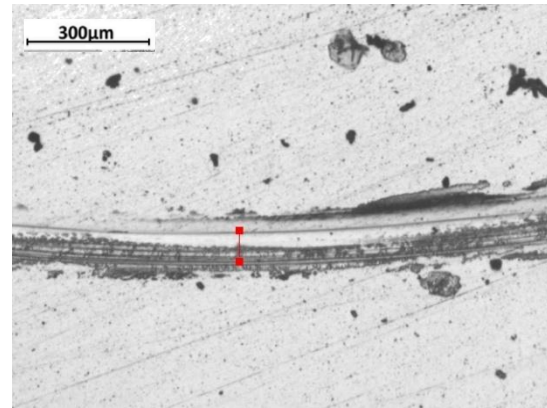
a)



b)



c)



d)

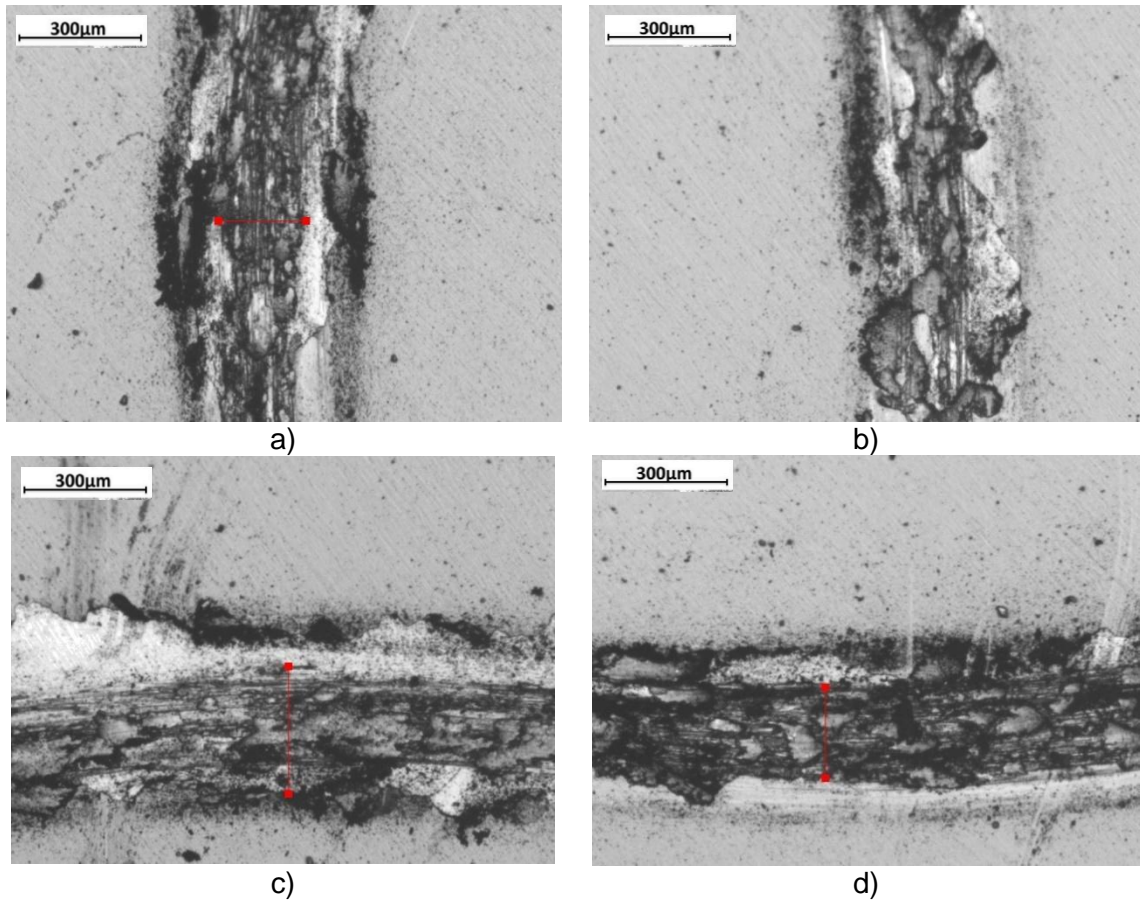


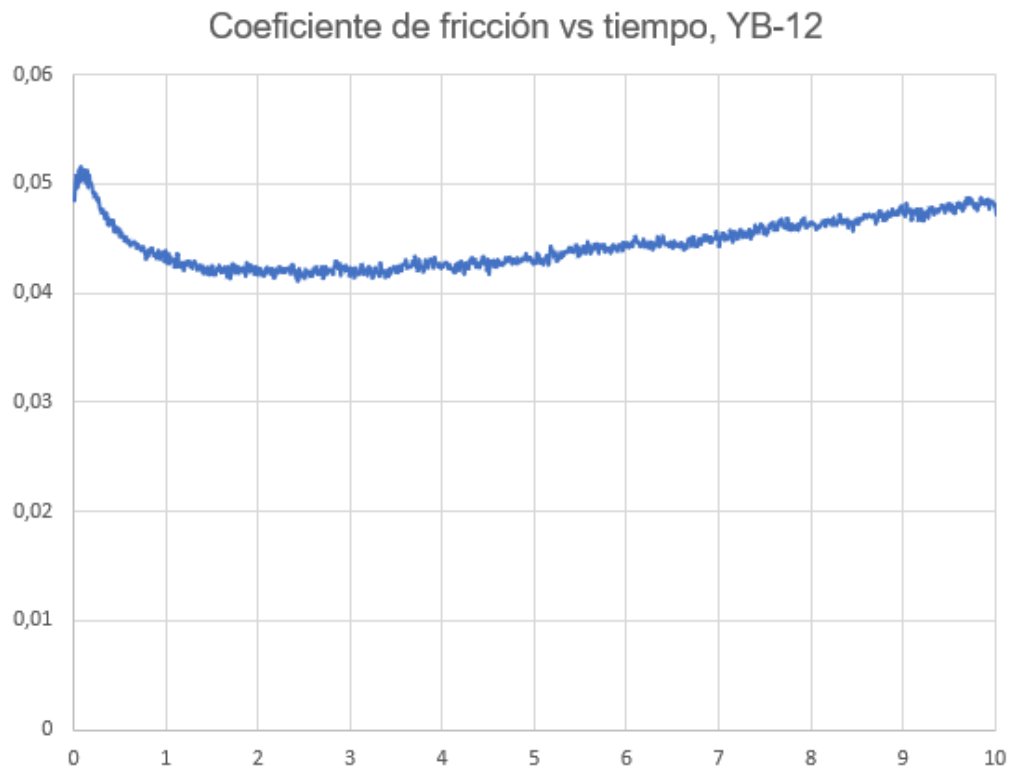
Tabla A7- 4: *Pin on disc*, resultados obtenidos del análisis de resultados de los recubrimientos de alta entropía YB-11 CrNbMoTaW

Tiempo (s)	Datos	COF	Des. Estándar
10,09	1010	0,032	0,0021

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A7- 5: Marcas de desgaste realizadas sobre el recubrimiento YB-12 VCrNbMoW mediante el ensayo de *pin on disc*. a) punto extremo a la izquierda, b) punto extremo a la derecha, c) punto extremo superior, d) punto extremo inferior y e) coeficiente de fricción durante el ensayo.





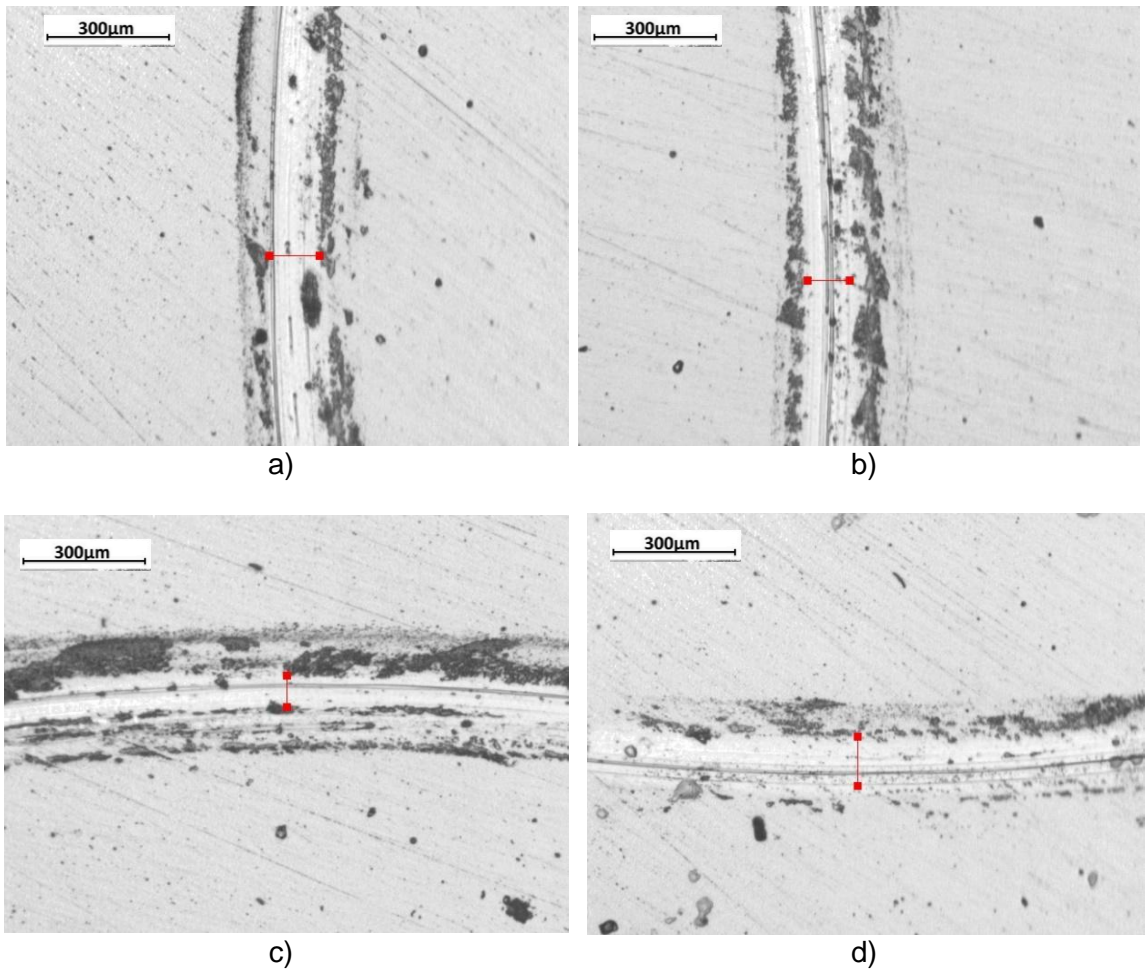
e)

Tabla A7- 5: *Pin on disc*, resultados obtenidos del análisis de resultados de los recubrimientos de alta entropía YB-12 VCrNbMoW

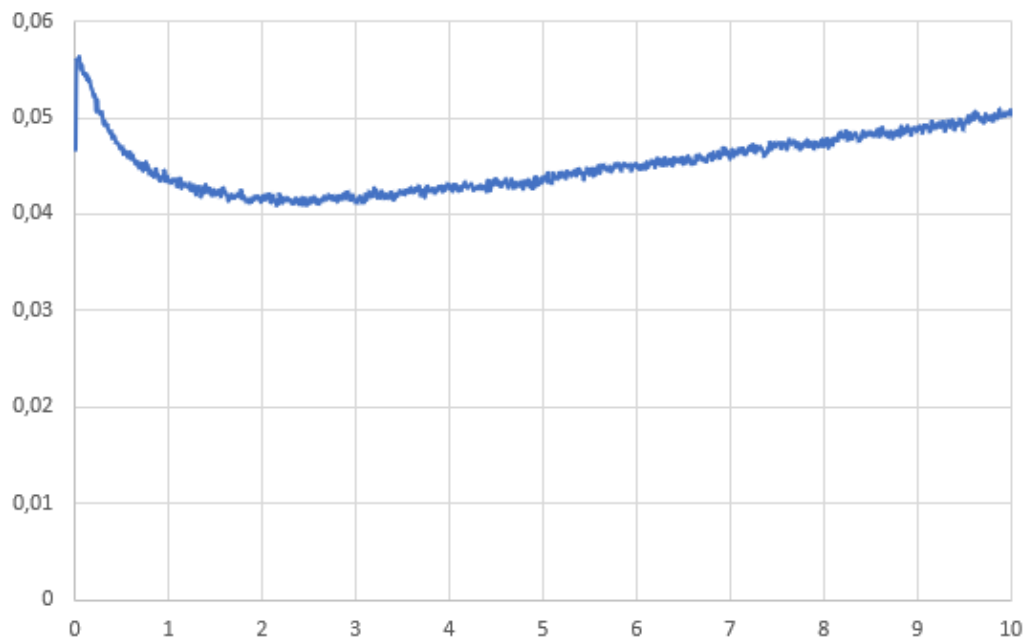
Tiempo (s)	Datos	COF	Des. Estándar
10,09	1010	0,044	0,0022

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A7- 6: Marcas de desgaste realizadas sobre el recubrimiento YB-13 VCrNbTaW mediante el ensayo de *pin on disc*. a) punto extremo a la izquierda, b) punto extremo a la derecha, c) punto extremo superior d) punto extremo inferior y e) coeficiente de fricción durante el ensayo.



Coeficiente de fricción vs tiempo, YB-13



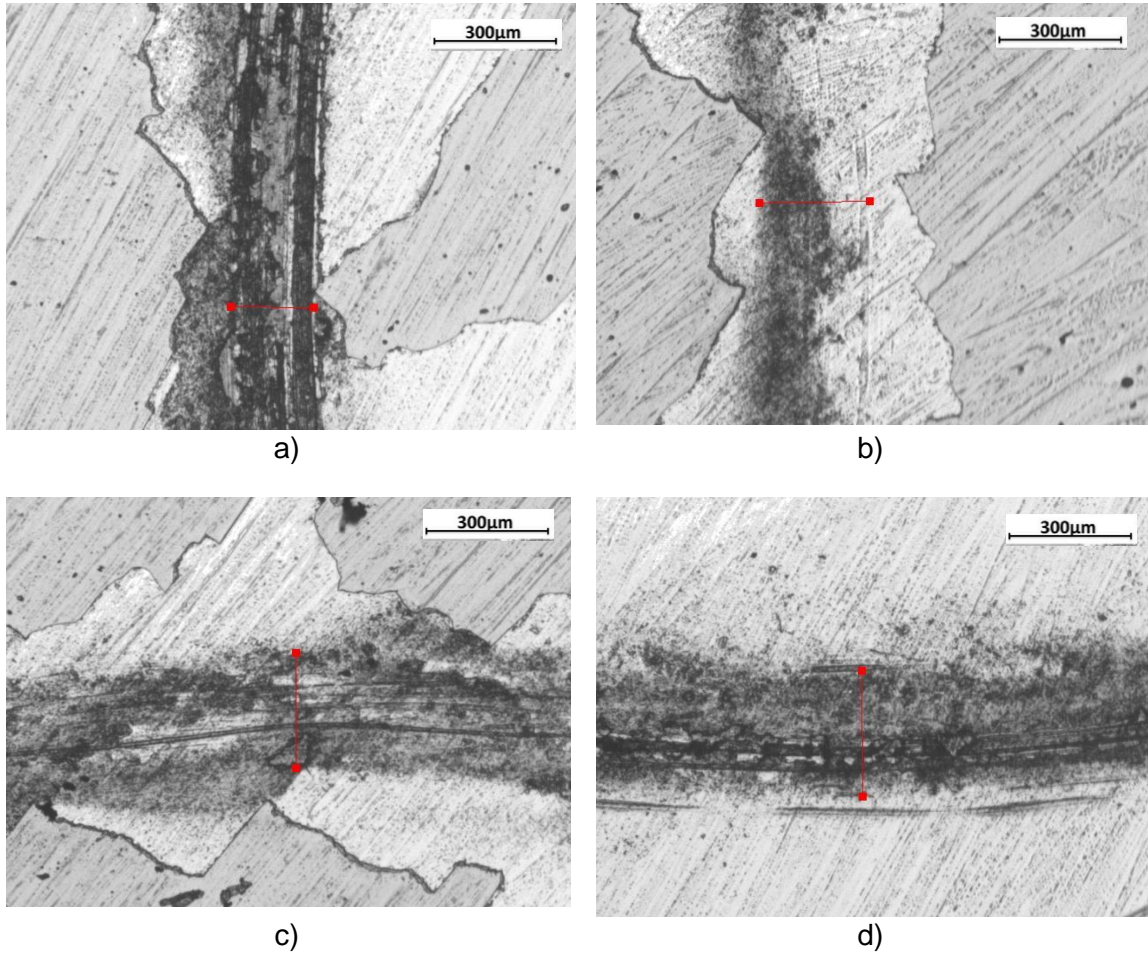
e)

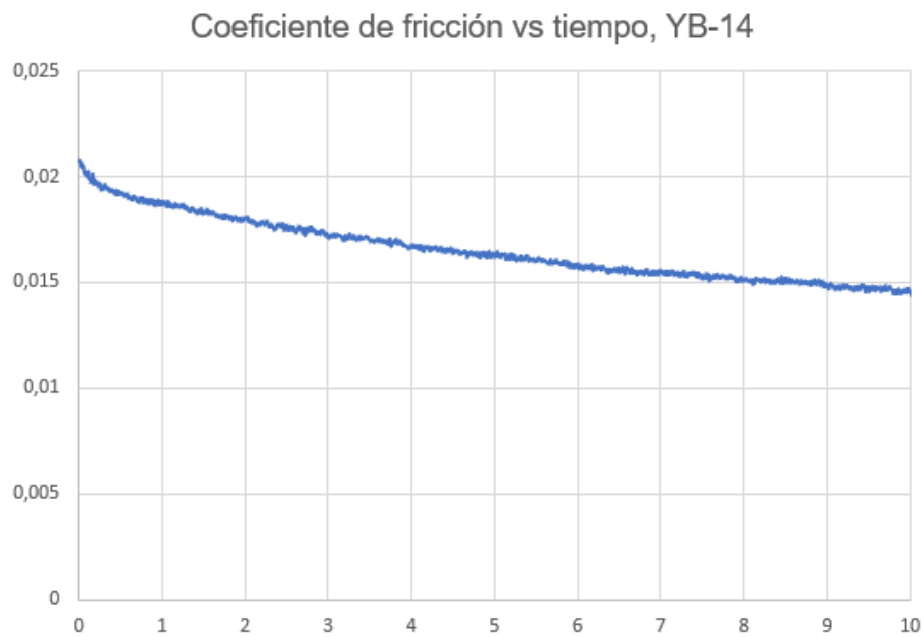
Tabla A7- 6: *Pin on disc*, resultados obtenidos del análisis de resultados de los recubrimientos de alta entropía YB-13 VCrNbTaW

Tiempo (s)	Datos	COF	Des. Estándar
10,09	1010	0,045	0,0031

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Figura A7- 7: Marcas de desgaste realizadas sobre el recubrimiento YB-14 VNbMoTaW mediante el ensayo de *pin on disc*. a) punto extremo a la izquierda, b) punto extremo a la derecha, c) punto extremo superior d) punto extremo inferior, e) coeficiente de fricción durante el ensayo.





e)

Tabla A7- 7: *Pin on disc*, resultados obtenidos del análisis de resultados de los recubrimientos de alta entropía YB-14 VNbMoTaW

Tiempo (s)	Datos	COF	Des. Estándar
10,08	1009	0,016	0,0015

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

A8 Nano indentación, Resultados y estadísticas, Dureza.

En la tabla A8-1 se presentan los resultados de nanoindentación obtenidos, adicionalmente se calculó la desviación estándar para el módulo de elasticidad E, la dureza H, la tenacidad de fractura H/E y la resistencia a la deformación plástica H3/E2.

Tabla A8-1: Resultados de nano indentación.

Recubrimiento	Descripción	Prof. Contacto (nm)	E (GPa)	H (GPa)	H/E (10-2)	H3/E2 (GPa)
YB-8	Promedio	44,9	191,82	6,68	3,48	0,0081
	Des. Estándar	5,26	24,69	1,06	0,43	0,0020
YB-9	Promedio	43,75	189,05	6,83	3,61	0,0089
	Des. Estándar	2,49	14,22	0,52	0,37	0,0007
YB-10	Promedio	39,51	215,7	7,82	3,63	0,0103
	Des. Estándar	2,31	19,79	0,58	0,29	0,0005
YB11	Promedio	40,58	215,81	7,62	3,53	0,0095
	Des. Estándar	3,95	27,01	1,01	0,37	0,0014
YB-12	Promedio	54,31	177,93	5,16	2,90	0,0043
	Des. Estándar	7,15	15,54	0,99	0,64	0,0041
YB-13	Promedio	35,19	250,92	9,18	3,66	0,0123
	Des. Estándar	2,38	28,06	0,82	0,29	0,0007
YB-14	Promedio	36,83	205,23	8,67	4,22	0,0155
	Des. Estándar	2,73	14,45	0,91	0,63	0,0036

Fuente: resultado de las pruebas de laboratorio

Bibliografía

- [1] B. Cantor, "Multicomponent high-entropy Cantor alloys", *Prog. Mater. Sci.*, vol. 120, núm. July 2020, p. 100754, 2021.
- [2] J.-W. Yeh y S.-J. Lin, "Breakthrough applications of high-entropy materials", *J. Mater. Res.*, vol. 33, núm. 19, pp. 3129–3137, 2018.
- [3] D. B. Miracle y O. N. Senkov, "A critical review of high entropy alloys and related concepts", *Acta Mater.*, vol. 122, pp. 448–511, 2017.
- [4] M.-H. Tsai y J.-W. Yeh, "High-Entropy Alloys: A Critical Review", *Mater. Res. Lett.*, vol. 2, núm. 3, pp. 107–123, jul. 2014.
- [5] Y. Zhang *et al.*, "Microstructures and properties of high-entropy alloys", *Prog. Mater. Sci.*, vol. 61, pp. 1–93, 2014.
- [6] S. B. Hung, C. J. Wang, Y. Y. Chen, J. W. Lee, y C. L. Li, "Thermal and corrosion properties of V-Nb-Mo-Ta-W and V-Nb-Mo-Ta-W-Cr-B high entropy alloy coatings", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 375, núm. April, pp. 802–809, 2019.
- [7] P. Wang, Y. Bu, J. Liu, Q. Li, H. Wang, y W. Yang, "Atomic deformation mechanism and interface toughening in metastable high entropy alloy", *Mater. Today*, vol. 37, pp. 64–73, 2020.
- [8] J.-W. Yeh *et al.*, "Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes", *Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, núm. 5, pp. 299–303, may 2004.
- [9] S. Wang, "Atomic Structure Modeling of Multi-Principal-Element Alloys by the Principle of Maximum Entropy", *Entropy*, vol. 15, núm. 12, pp. 5536–5548, 2013.
- [10] C. S. Barrett y T. B. Massalski, *Structure of Metals*. Wiley, 1980.
- [11] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, y A. J. B. Vincent, "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375–377, pp. 213–218, 2004.
- [12] P. K. Huang, J. W. Yeh, T. T. Shun, y S. K. Chen, "Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating", *Adv. Eng. Mater.*,

vol. 6, núm. 1–2, pp. 74–78, 2004.

- [13] T. K. Chen, M. S. Wong, T. T. Shun, y J. W. Yeh, “Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, núm. 5–6, pp. 1361–1365, 2005.
- [14] C.-Y. Hsu, J.-W. Yeh, S.-K. Chen, y T.-T. Shun, “Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl0.5Fe alloy with boron addition”, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 35, núm. 5, pp. 1465–1469, 2004.
- [15] E. P. George, D. Raabe, y R. O. Ritchie, “High-entropy alloys”, pp. 1–54.
- [16] M. Shipman, “New ‘high-entropy’ alloy is as light as aluminum, as strong as titanium alloys”, 2014.
- [17] K. M. Youssef, A. J. Zaddach, C. Niu, D. L. Irving, y C. C. Koch, “A Novel Low-Density, High-Hardness, High-entropy Alloy with Close-packed Single-phase Nanocrystalline Structures”, *Mater. Res. Lett.*, vol. 3, núm. 2, pp. 95–99, abr. 2015.
- [18] Y. Lynn, “A Metallic Alloy That is Tough and Ductile at Cryogenic Temperatures”, *News from Berkeley Lab*, 2014.
- [19] J.-W. Yeh, “Recent progress in high-entropy alloys”, *Eur. J. Control - EUR J Control*, vol. 31, pp. 633–648, dic. 2006.
- [20] S. Ranganathan, “Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails”, *Curr. Sci.*, vol. 85, nov. 2003.
- [21] R. S. Mishra y S. S. Nene, “Some Unique Aspects of Mechanical Behavior of Metastable Transformative High Entropy Alloys”, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 52, núm. 3, pp. 889–896, 2021.
- [22] A. Sarkar *et al.*, “High-Entropy Oxides: Fundamental Aspects and Electrochemical Properties”, *Adv. Mater.*, vol. 31, jun. 2019.
- [23] W. Zhijun, S. Guo, y C. Liu, “Phase Selection in High-Entropy Alloys: From Nonequilibrium to Equilibrium”, *JOM*, vol. 66, oct. 2014.
- [24] X. Yang, Y. Zhang, y P. K. Liaw, “Microstructure and compressive properties of

- NbTiVTaAlx high entropy alloys”, *Procedia Eng.*, vol. 36, pp. 292–298, 2012.
- [25] A. Poulia, E. Georgatis, A. Lekatou, y A. E. Karantzalis, “Microstructure and wear behavior of a refractory high entropy alloy”, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 57, pp. 50–63, 2016.
- [26] G. C. Gruber, A. Lassnig, S. Zak, C. Gammer, M. J. Cordill, y R. Franz, “Synthesis and structure of refractory high entropy alloy thin films based on the MoNbTaW system”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 439, núm. April, p. 128446, 2022.
- [27] S. Schweidler *et al.*, “Synthesis and Characterization of High-Entropy CrMoNbTaVW Thin Films Using High-Throughput Methods”, *Adv. Eng. Mater.*, vol. 25, núm. 2, p. 2200870, 2023.
- [28] Y. Gao *et al.*, “Synthesis and Corrosion behavior of Mo₁₅Nb₂₀Ta₁₀Ti₃₅V₂₀ refractory high entropy alloy”, *Mater. Des.*, vol. 228, p. 111820, 2023.
- [29] G. C. Gruber, A. Lassnig, S. Zak, C. Gammer, M. J. Cordill, y R. Franz, “Thermal stability of MoNbTaTiW, MoNbTaVW and CrMoNbTaW thin films deposited by high power impulse magnetron sputtering”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 454, núm. October 2022, p. 129189, 2023.
- [30] Z. Ren *et al.*, “FTIR, Raman, and XPS analysis during phosphate, nitrate and Cr(VI) removal by amine cross-linking biosorbent”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 468, pp. 313–323, 2016.
- [31] F. Ureña-Begara, A. Crunteanu, y J. P. Raskin, “Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films with temperature”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 403, pp. 717–727, 2017.
- [32] V. F. D. Soares *et al.*, “Structure and high temperature oxidation of Zr(1-x)Mo(x)N thin films deposited by reactive magnetron sputtering”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 485, núm. April, pp. 490–495, 2019.
- [33] P. V. Kiryukhantsev-Korneev *et al.*, “Effects of doping with Zr and Hf on the structure and properties of Mo-Si-B coatings obtained by magnetron sputtering of composite targets”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 442, núm. January, 2022.
- [34] P. Phadke, J. M. Sturm, R. W. E. van de Kruijs, y F. Bijkerk, “Sputtering and nitridation of transition metal surfaces under low energy, steady state nitrogen ion

- bombardment”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 505, núm. November 2019, p. 144529, 2020.
- [35] P. Tiwari, J. Jaiswal, y R. Chandra, “Optical and electrical tunability in vertically aligned MoS₂ thin films prepared by DC sputtering: Role of film thickness”, *Vacuum*, vol. 198, núm. September 2021, p. 110903, 2022.
- [36] X. Y. Li, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, y K. Hashimoto, “Electrochemical and XPS studies of the passivation behavior of sputter-deposited Cr-Ta alloys in 12 M HCl”, *Corros. Sci.*, vol. 40, núm. 9, pp. 1587–1604, 1998.
- [37] I. N. Demchenko, Y. Melikhov, Y. Syryanyy, I. Zaytseva, P. Konstantynov, y M. Chernyshova, “Effect of argon sputtering on XPS depth-profiling results of Si/Nb/Si”, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 224, pp. 17–22, 2018.
- [38] J. Zhang *et al.*, “A novel surface design for preparing a Mo-10%Nb sputtering target with ultra-low oxygen content: Coating a NbC layer on Nb powder particles via chemical vapour reaction under CH₄ atmosphere”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 400, núm. May, p. 126213, 2020.
- [39] A. A. El-Moneim, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, y K. Hashimoto, “XPS and electrochemical studies on the corrosion behaviour of sputter-deposited amorphous Mn-Nb alloys in a neutral chloride solution”, *Corros. Sci.*, vol. 40, núm. 9, pp. 1513–1531, 1998.
- [40] P.-C. Jiang, J. Chen, y Y. Lin, “Structural and electrical characteristics of W–N thin films prepared by reactive rf sputtering”, *J. Vac. Sci. Technol. A - J VAC SCI TECHNOL A*, vol. 21, may 2003.
- [41] A. P. Shpak, A. M. Korduban, L. M. Kulikov, T. V. Kryshchuk, N. B. Konig, y V. O. Kandyba, “XPS studies of the surface of nanocrystalline tungsten disulfide”, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 181, núm. 2–3, pp. 234–238, 2010.
- [42] J. A. Wilks, N. P. Magtoto, J. A. Kelber, y V. Arunachalam, “Interfacial reactions during sputter deposition of Ta and TaN films on organosilicate glass: XPS and TEM results”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, núm. 14, pp. 6176–6184, 2007.
- [43] V. R. R. Medicherla, S. Majumder, D. Paramanik, y S. Varma, “Formation of self-organized Ta nano-structures by argon ion sputtering of Ta foil: XPS and AFM

-
- study”, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 180, núm. 1–3, pp. 1–5, 2010.
- [44] Y. Su, W. Huang, T. Zhang, C. Shi, R. Hu, y Z. Wang, “Tribological properties and microstructure of monolayer and multilayer Ta coatings prepared by magnetron sputtering”, *Vacuum*, vol. 189, núm. September 2020, p. 110250, 2021.
- [45] X. Feng, K. Zhang, Y. Zheng, H. Zhou, y Z. Wan, “Chemical state, structure and mechanical properties of multi-element (CrTa NbMoV)_{Nx} films by reactive magnetron sputtering”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 239, p. 121991, 2020.
- [46] L. Vegard, “Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome”, *Zeitschrift für Phys.*, vol. 5, núm. 1, pp. 17–26, 1921.
- [47] A. R. Denton y N. W. Ashcroft, “Vegard’s law.”, *Phys. Rev. A, At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 43, núm. 6, pp. 3161–3164, mar. 1991.
- [48] W. Henández Muñoz, “Caracterización de la microestructura y resistencia a la corrosión de las multicapas de nitruro de niobio y niobio depositadas con el sistema sputtering magnetrón desbalanceado”, p. 123, 2011.
- [49] S. Gorsse, M. H. Nguyen, O. N. Senkov, y D. B. Miracle, “Database on the mechanical properties of high entropy alloys and complex concentrated alloys”, *Data Br.*, vol. 21, pp. 2664–2678, 2018.