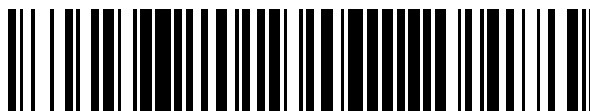


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 127**

51 Int. Cl.:

C23C 8/36

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2006** **E 06290963 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2015** **EP 1743952**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de una pieza de titanio o aleación de titanio y pieza obtenida**

30 Prioridad:

13.07.2005 FR 0507542

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

16.11.2015

73 Titular/es:

**NITRUVID (100.0%)
9, RUE JEAN POULMARCH - ZONE
INDUSTRIELLE DU VAL
95100 ARGENTEUIL, FR**

72 Inventor/es:

**LEBRUN, JEAN PAUL y
POIRIER, LAURENT**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 551 127 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de tratamiento de una pieza de titanio o aleación de titanio y pieza obtenida

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de superficie de una pieza de titanio o de aleación a base de titanio.

[0002] Los tratamientos de superficie de piezas de titanio o de aleación de titanio destinados a endurecer la superficie de estas piezas de forma que se mejore su comportamiento en servicio, en particular su resistencia al
10 desgaste o su resistencia al agarrotamiento o cualquier otra propiedad relacionada con el contacto con la superficie con otros medios u otras piezas, son bien conocidos. Estos tratamientos consisten principalmente en tratamientos de nitruración iónica de las piezas. Los tratamientos de nitruración iónica tienen como fin formar en la superficie de las piezas de titanio o de aleación a base de titanio, una capa muy enriquecida con nitrógeno cuyas propiedades de
15 empleo están adaptadas a los usos contemplados. En estos tratamientos de nitruración iónica convencional, la pieza o las piezas de titanio se colocan en un recipiente que contiene un gas rico en nitrógeno que es excitado, por ejemplo por una descarga eléctrica, de manera que se forma un plasma que contiene iones nitrógeno que reaccionan con la superficie de la pieza y la enriquecen con nitrógeno. Cada pieza se mantiene a una temperatura adaptada para que el nitrógeno pueda penetrar por difusión en el interior de ésta en una profundidad que depende del tiempo durante el cual se la somete al contacto con el plasma.

20 **[0003]** Esta técnica presenta un cierto número de inconvenientes, en particular porque, para obtener un tratamiento uniforme de las superficies de las piezas, las piezas deben mantenerse a una cierta distancia unas de otras. Por otra parte las superficies de apoyo de las piezas en su soporte están pobremente enriquecidas con nitrógeno. Además, existen riesgos importantes de provocar quemaduras por arcos de soldadura que producen
25 fusiones localizadas de las piezas. Finalmente, las piezas son tratadas en hornos que no siempre son suficientemente homogéneos en temperatura, lo que produce dispersiones en las propiedades de las diferentes piezas obtenidas.

[0004] Además, el tratamiento de nitruración de las piezas de titanio o de aleación a base de titanio conduce
30 a una coloración de las mismas, función de la naturaleza química de la capa en el extremo de la superficie. Sin embargo esta coloración es irregular, en particular cerca de cualquier discontinuidad de la superficie de las piezas. Las irregularidades se traducen en efectos de aureolas o de bordes que impiden el uso de esta técnica para piezas de acabado.

35 **[0005]** Finalmente, cuando las piezas incluyen partes huecas tales como escariados, pueden generarse defectos por un fenómeno denominado "cátodo hueco". Este fenómeno procede de la formación en las partes huecas de electrones secundarios generados por el bombardeo iónico, que genera nuevas especies. Como consecuencia se produce una reacción en cadena que transforma la energía cinética en energía calorífica y que puede conducir a la fusión de la pieza.

40 **[0006]** Para resolver los inconvenientes de la nitruración iónica convencional de las piezas de titanio o de aleación a base de titanio, se ha propuesto, principalmente en la solicitud de patente europea EP-1.274.873, un procedimiento de tratamiento de una pieza, principalmente de una pieza de titanio o de aleación a base de titanio, según el cual se dispone la pieza o un conjunto de piezas en un contenedor cerrado por una tapa que deja un
45 intersticio de baja dimensión, que a su vez está dispuesto en el interior de una cámara de reacción que contiene un gas en el que se generan especies reactivas por medio por ejemplo de un plasma o de una descarga eléctrica. El contenedor incluye una ranura de grosor suficientemente bajo para impedir la ignición del plasma en el interior del contenedor, pero suficientemente grande para permitir la difusión a través de esta ranura, de especies activadas.

50 **[0007]** Además, en este procedimiento, los gases se eligen específicamente para que las especies activadas formadas suministren a la superficie de las piezas para tratar, dos elementos distintos seleccionados entre nitrógeno, carbono, oxígeno y boro.

[0008] Con este procedimiento, se obtiene una capa endurecida por enriquecimiento en dos elementos
55 intersticiales distintos seleccionados entre nitrógeno, carbono, oxígeno y boro. En particular, se realizan superficies endurecidas por enriquecimiento simultáneo con nitrógeno y carbono.

[0009] Este procedimiento tiene la ventaja de permitir el tratamiento de las piezas seleccionadas en volumen manteniendo un tratamiento bien uniforme del conjunto de la superficie de las piezas. Sin embargo presenta el

inconveniente de no permitir obtener capas superficiales que tengan durezas tan elevadas como las que pueden obtenerse por un tratamiento de nitruración del titanio o de una aleación de titanio.

[0010] Además, el tratamiento que consiste en introducir simultáneamente nitrógeno y carbono y que se realiza en general usando una mezcla de gases constituida por nitrógeno y metano, presenta el inconveniente de generar una cantidad muy importante de hollines que terminan por contaminar el recipiente de tratamiento así como las piezas que se tratan. Se han realizado ensayos para determinar si no sería posible obtener mejores calidades de tratamiento con ayuda de este procedimiento usando sólo nitrógeno, es decir, suprimiendo el metano. Sin embargo, estos ensayos han mostrado que los resultados no eran satisfactorios. Se obtiene un cierto endurecimiento, pero este endurecimiento es sustancialmente inferior al que se obtiene mediante los tratamientos de nitruración clásicos.

[0011] El objeto de la presente invención es resolver estos inconvenientes proponiendo un medio de endurecer la superficie de las piezas de titanio o de aleación a base de titanio, principalmente de aleación del tipo Ti_6Al_4V , Ti_6Al_7Nb , o de aleación que contiene principalmente niobio y una alta proporción de titanio tal como la aleación del tipo $Nb_{30}Ti_{20}W$, o está constituida por cualquier otra aleación del mismo tipo, que permita obtener durezas de superficie tan adecuadas como las obtenidas por los tratamientos de nitruración iónica clásicos, sin los inconvenientes de estos tratamientos, permitiendo asimismo obtener tratamientos uniformes en las superficies de las piezas, y permitiendo finalmente tratar un conjunto de piezas en volumen sin que existan irregularidades de tratamiento de las piezas principalmente en las zonas de contacto de las piezas que están en volumen.

[0012] Para este fin, la invención tiene por objeto un procedimiento de tratamiento de superficie de al menos una pieza de titanio o de aleación a base de titanio según el cual:

- se coloca la o las piezas en un contenedor que se dispone en un recipiente de tratamiento que contiene un medio gaseoso,
- se calienta la o las piezas a una temperatura de tratamiento,
- se genera al menos una especie química activada por activación del medio gaseoso en el exterior del contenedor, estando la pared del contenedor cerrada con excepción de al menos un intersticio cuya dimensión de abertura impide la ignición del plasma en el interior del contenedor pero permite el paso de al menos una especie activada,
- se deja la o las especies activadas en contacto con la superficie de la pieza o las superficies de las piezas durante un tiempo de tratamiento, y
- se deja enfriar la pieza o las piezas.

Según este procedimiento, el medio gaseoso está constituido por una mezcla de un gas que contiene nitrógeno y del 1% al 99% de al menos un gas de dilución neutro de tal manera que la composición química del medio gaseoso está constituida exclusivamente por nitrógeno y uno o varios elementos seleccionados entre hidrógeno y elementos neutros tales como argón.

[0013] El gas de dilución está constituido, por ejemplo, por hidrógeno o argón o una mezcla de hidrógeno y argón.

[0014] El gas que contiene nitrógeno es, por ejemplo, nitrógeno molecular o un derivado gaseoso de nitrógeno.

[0015] Después de la activación, el gas contiene especies activadas seleccionadas principalmente entre las especies ionizadas N^+ y N_2^+ y las especies neutras excitadas, N , N_2 , NH y H .

[0016] La temperatura de tratamiento está adaptada para permitir la difusión de nitrógeno en la pieza y, puede estar comprendida entre 400°C y 1.000°C, y preferentemente entre 550°C y 850°C.

[0017] La temperatura y el contenido de nitrógeno de la atmósfera de tratamiento pueden ajustarse para que la superficie de las piezas esté constituida únicamente por una capa de difusión cuyo color es gris metálico cercano al de la aleación no tratada.

[0018] La temperatura y el contenido de nitrógeno de la atmósfera de tratamiento pueden ajustarse también para que la superficie de las piezas esté constituida por una capa de difusión y una capa de combinación de color dorado.

[0019] Cuando el medio gaseoso contiene hidrógeno, el enfriamiento de la pieza o las piezas, al final del

tratamiento, se realiza preferentemente al vacío.

[0020] Para generar al menos una especie activada, se puede crear, en el medio gaseoso, en el exterior del contenedor, un plasma por descarga eléctrica.

[0021] Preferentemente, la presión del medio gaseoso es inferior a 100 mbar.

[0022] Preferentemente, el contenedor incluye al menos una abertura cerrada por un medio que proporciona con el borde de la abertura una holgura suficientemente importante para dejar pasar al menos una especie activa, pero suficientemente baja para impedir que penetre un plasma en el interior del contenedor.

[0023] El contenedor está constituido por ejemplo por una caja que comprende una pared que tiene al menos una abertura cerrada de forma no estanca por uno de los medios siguientes: tapa colocada en la parte superior de la pared que forma el contorno de la abertura, tapón acoplado con holgura en la abertura y soporte en el que descansa la caja invertida, según el borde de la abertura.

[0024] El contenedor puede estar a su vez horadado por numerosos intersticios que permiten el paso de especies activadas pero impiden la ignición del plasma en el interior del mismo.

[0025] Se puede tratar simultáneamente una pluralidad de piezas que se han dispuesto en al menos un contenedor.

[0026] Al menos una pieza puede incluir al menos una cavidad que tiene una dimensión de abertura comprendida entre 0,01 mm y 1 mm, cuya superficie incluye una capa endurecida por nitrógeno.

[0027] Al menos una pieza puede formar uno de los objetos siguientes: tornillo, tuerca, instrumento auxiliar, implante ortopédico, válvula, biela, segmento de motores, eje, elemento óptico, palo de golf, piezas de turbina, piezas de servocontrol tales como un palier, tubo, engranaje, elementos de reloj, elementos de válvula, válvula macho, obturador metálico, grifo, pistón, cilindro, pieza de bomba (centrífuga, de paletas, de engranaje, de lóbulos), pieza de regulador de flujo, pieza de regulador de presión, pieza de electroválvula, lápiz de grupo de control de reactor nuclear de agua a presión, bobina, troquel.

[0028] La invención permite obtener una pieza de titanio o de aleación de titanio susceptible de ser obtenida por el procedimiento según la invención, que incluye al menos una superficie endurecida por nitrógeno, teniendo dicha superficie endurecida un color dorado o un color gris metálico cercano al de la aleación no tratada, uniforme sin efecto de borde.

[0029] La pieza puede incluir al menos una cavidad que tiene una dimensión de abertura comprendida entre 0,01 mm y 1 mm, estando la superficie interna de la cavidad endurecida por nitrógeno.

[0030] La pieza es, por ejemplo, de uso biomédico.

[0031] A continuación se describirá la invención de forma más precisa pero no limitativa en relación con las figuras adjuntas en las que:

- la figura 1 es una vista esquemática en alzado y en sección transversal de una instalación de tratamiento que permite poner en práctica el procedimiento según la invención,
- la figura 2 es una vista en alzado y en sección transversal de una caja o contenedor que puede usarse para la puesta en práctica del tratamiento según la invención.

[0032] El procedimiento de tratamiento según la invención es un procedimiento en el que se dispone una pieza o un conjunto de piezas en un contenedor cerrado de forma que se dejan intersticios de baja dimensión que permiten el paso de especies activadas a la vez que impiden la ignición de un plasma a través de estos intersticios que están dispuestos en una atmósfera constituida por un gas o una mezcla de gases que incluye los elementos siguientes, nitrógeno y uno o varios elementos seleccionados entre hidrógeno y elementos neutros tales como argón o más generalmente gases raros. Se observará que, principalmente cuando son relativamente importantes, los intersticios pueden prenderse pero el plasma no puede encenderse en el interior del contenedor. Para realizar el tratamiento, por una parte, se crean especies químicas excitadas en el gas situado en el exterior del contenedor, por ejemplo, por medio de una descarga eléctrica o por procedimientos de generación de plasma con ayuda de

microondas o más generalmente de ondas electromagnéticas. Simultáneamente, se calientan las piezas para mantenerlas a una temperatura que es una temperatura de tratamiento, se deja el conjunto durante un tiempo suficiente para que las especies excitadas penetren en el interior del contenedor y lleguen a reaccionar con la superficie de las piezas dispuestas en el interior del contenedor y formen en la superficie de estas piezas una capa endurecida que tiene el grosor deseado.

[0033] La atmósfera gaseosa en la que se generan las especies activas que por una parte son especies ionizadas tales como los iones N^+ y N_2^+ y especies neutras excitadas tales como N, N_2 , NH y/o H, está constituida preferentemente por una mezcla del tipo nitrógeno y gas de dilución, siendo el gas de dilución hidrógeno, argón, o más generalmente un gas neutro o incluso una mezcla de todos estos gases. En esta atmósfera gaseosa, las proporciones de gases de dilución están comprendidas entre el 1% y el 99%.

[0034] En efecto, los autores de la invención han constatado de forma muy sorprendente que, cuando se lleva a cabo el tratamiento con ayuda de una atmósfera gaseosa constituida por un gas que contiene esencialmente nitrógeno diluido por un gas de dilución neutro en una proporción comprendida entre el 1% y el 99%, se obtiene un tratamiento de nitruración de la superficie de las piezas de titanio o de aleación de titanio que tiene a la vez durezas equivalentes a las que se obtienen por la nitruración iónica clásica y las calidades de uniformidad de superficie que se obtienen por los tratamientos del tipo carbonitruración realizados en contenedores.

[0035] Para efectuar este tratamiento, las piezas se calientan bien indirectamente por medio de la superficie del contenedor que se calienta a su vez, por ejemplo por medio del plasma, de forma que la superficie del contenedor calienta las piezas por radiación, o bien por cualquier otro medio de calentamiento anexo dispuesto en el recipiente y/o el contenedor.

[0036] En función de la temperatura de mantenimiento de las piezas y del contenido de nitrógeno de la atmósfera, se obtienen capas endurecidas de naturalezas diferentes. De una forma general, cuando la temperatura de mantenimiento de las piezas y/o la concentración de nitrógeno son relativamente bajas, se obtiene una capa superficial de difusión de nitrógeno en el titanio o en la aleación de titanio, y en este caso la superficie de las piezas toma un bonito color gris uniforme. En cambio, cuando la temperatura y/o la concentración en nitrógeno son elevadas, se obtiene una capa más compleja que incluye una capa externa, denominada capa de combinación, constituida por una mezcla de nitruro de titanio $TiN-Ti_2N$, bajo la cual se encuentra una capa de difusión de nitrógeno en el titanio o en la aleación de titanio. En este caso, la pieza toma un color dorado muy característico que en el caso del procedimiento puesto en práctica se distribuye uniformemente en la superficie de la pieza. Las condiciones particulares de temperatura y de concentración en nitrógeno para obtener o no una capa de combinación dependen además de la naturaleza de la aleación. El experto en la materia sabe determinar las condiciones de tratamiento que se aplicarán para obtener el resultado que desea. Más en general, la temperatura a la cual deben mantenerse las piezas es una temperatura que debe ser suficiente para permitir la difusión de nitrógeno en el interior de las aleaciones de titanio y esta temperatura está comprendida preferentemente entre 400° y 1.000° , y más preferentemente entre 550° y 850° . En efecto, por encima de 850° las piezas son propensas a deformarse por fluencia, y por debajo de 550° , la difusión puede ser insuficiente. De forma más precisa, las temperaturas deben adaptarse por una parte en función de la naturaleza de la capa que se desea obtener en superficie y por otra parte, en función de la naturaleza de la aleación. El experto en la materia sabe elegir estas temperaturas en función de lo que desea obtener. Los tiempos de mantenimiento son también variables en función del grosor de las capas que se quiere obtener, y estos tiempos pueden estar comprendidos entre una hora y varias decenas de horas, o incluso más. Finalmente, la atmósfera gaseosa del aparato en el que se realiza el tratamiento se mantiene a una presión baja que permite la ignición del plasma en el exterior del contenedor, esta presión es en general inferior a 100 mbar.

[0037] Finalmente, cuando se termina el tratamiento, las piezas deben enfriarse. En particular, cuando la atmósfera en la que se realiza el tratamiento contiene hidrógeno, conviene desgasificar el hidrógeno que hubiera podido ser absorbido por las piezas de titanio durante el enfriamiento, para evitar que el hidrógeno reaccione con el titanio y forme hidruros de titanio. Para asegurar esta desgasificación, se procede a un enfriamiento de las piezas después del tratamiento, al vacío.

[0038] A continuación se describirá más en detalle una forma de realización del tratamiento haciendo referencia a las figuras 1 y 2 que representan de forma esquemática equipos en los que se lleva a cabo el tratamiento de las piezas.

[0039] Como puede verse en la figura 1, la instalación de tratamiento está constituida por un recipiente de horno 1, por ejemplo realizado en dos partes 1a y 1b, separables una de la otra para realizar la carga del horno y

ensambladas manera sí con interposición de juntas, de forma que el recipiente 2 del horno sea prácticamente estanco a los gases, de forma que impida la entrada de aire en el horno durante el tratamiento.

5 [0040] El recipiente del horno puede ser evacuado y llenado con una mezcla gaseosa como $N_2 + H_2 + Ar$, por ejemplo por medio de una boquilla de evacuación 3' y de una boquilla de llenado 3.

[0041] El recipiente 1 del horno de tratamiento contiene un soporte 4 en el que pueden disponerse las piezas para tratar 5.

10 [0042] Como se explicará más adelante, en el caso de la puesta en práctica del procedimiento de la invención, se puede disponer ventajosamente, en el soporte 4, uno o varios contenedores no estancos que contienen las piezas para tratar.

15 [0043] El soporte 4 está conectado con un borne catódico de un generador eléctrico 6 cuyo segundo borne, anódico, está conectado eléctricamente con el recipiente de horno 1.

[0044] El soporte 4 y las piezas o contenedores 5 dispuestos en el soporte 4 son así llevados a un potencial catódico con respecto al recipiente 1 que está a un potencial anódico.

20 [0045] Después de haber realizado la evacuación del recipiente 2 del horno 1 y su llenado con la mezcla gaseosa $N_2 + H_2 + Ar$, a una presión inferior a 100 mbar, se pone en funcionamiento el generador 6 de forma que se crea una descarga luminiscente anormal entre el cátodo constituido por la placa 4 y los contenedores 5 y la pared 1 del horno de tratamiento.

25 [0046] Se genera un plasma alrededor de los contenedores 5, en la descarga luminiscente.

[0047] La descarga se controla de manera que se producen especies activadas en la mezcla gaseosa y en particular las especies neutras excitadas N, N_2 , NH características de la puesta en práctica del procedimiento de la invención en una mezcla gaseosa que contiene nitrógeno.

30 [0048] Las piezas son calentadas además y su temperatura se regula, durante todo el tiempo del tratamiento, como se describirá a continuación.

35 [0049] Durante todo el tratamiento, se efectúa igualmente una renovación de los gases contenidos en el recipiente 2, de forma continua, para regular la presión en el interior del recipiente 2 y suministrar constantemente el nitrógeno necesario para generar las especies activadas utilizadas durante el tratamiento.

40 [0050] Una característica extremadamente importante del procedimiento según la invención se obtiene gracias a la excepcional reactividad con respecto al titanio de las especies neutras excitadas que contienen nitrógeno, y en particular las especies neutras excitadas N, N_2 , NH, conservando estas especies neutras excitadas su reactividad incluso después de su paso a través de un espacio que no permite la ignición de un plasma.

45 [0051] En la técnica de plasmas, se sabe que un plasma no puede propagarse a través de un intersticio cuya dimensión de abertura es inferior a una longitud denominada longitud de Debye que depende en particular de la naturaleza y de la presión del medio gaseoso del plasma.

[0052] En el caso de la mezcla gaseosa y de la presión mencionadas anteriormente, la longitud de Debye es del orden de unas décimas de milímetro.

50 [0053] Por tanto no es posible realizar la ignición de un plasma en una parte de una pieza o en el volumen interior de un contenedor separado de la zona de descarga en el recipiente de tratamiento por una abertura de una dimensión mínima, por ejemplo de un grosor inferior a unas décimas de milímetro.

55 [0054] Los autores de la invención han observado que, de forma extremadamente sorprendente, en el caso de un plasma obtenido a partir de una mezcla gaseosa que contiene nitrógeno e hidrógeno o elementos neutros, se realizaba el tratamiento de superficie de piezas de titanio o de aleación de titanio en superficies no expuestas al plasma y separadas de la zona sometida al plasma por un intersticio que tenía una abertura de una dimensión que no permitía la ignición de un plasma.

[0055] Los autores de la invención han podido demostrar que este efecto se debía a la reactividad con respecto al titanio o la aleación de titanio totalmente excepcional y duradera de las especies activadas que incluyen nitrógeno y, en particular las especies neutras excitadas N, N₂, NH.

5 **[0056]** En las piezas no expuestas al plasma, la aportación de nitrógeno es realizada por las especies neutras excitadas N, N₂, NH.

[0057] Los autores de la invención han podido observar igualmente que se obtiene un efecto de aumento de la actividad del plasma asimismo en el caso de plasmas producidos por microondas o radiofrecuencia, en un medio
10 gaseoso que contiene nitrógeno.

[0058] Estas observaciones han permitido poner en práctica un procedimiento de tratamiento de superficie de piezas en el interior de contenedores no estancos colocadas en el interior del recipiente de tratamiento.

15 **[0059]** En la figura 2, se ha representado un contenedor 5 que incluye un cuerpo 5a, por ejemplo de forma cilíndrica cerrado por un fondo, en un primer extremo, y abierto en un segundo extremo, así como una tapa 5b constituida por una simple placa metálica colocada en el extremo abierto del cuerpo cilíndrico 5a del contenedor 5. El contenedor 5 está constituido así en la forma de una simple caja cilíndrica que tiene una tapa plana añadida y colocada en el borde de extremo del cuerpo cilíndrico 5a.

20 **[0060]** El contenedor del tipo 5 se ha usado para realizar, en el interior de la cámara de tratamiento 2 del horno 1, el tratamiento de superficie de piezas 7 dispuestas en volumen en el interior del contenedor. Las piezas 7 son por ejemplo tuercas o tornillos de aleación a base de titanio tal como Ti₆Al₄V.

25 **[0061]** De forma ventajosa, el cuerpo 5a y la tapa 5b de la caja cilíndrica pueden ser preferentemente de aleación de titanio. La superficie interna del cuerpo 5a de la caja y en su caso de la tapa 5b puede estar revestida de un material aislante como, por ejemplo, una cerámica.

[0062] Se ha podido demostrar que la puesta en práctica del procedimiento, es decir, el tratamiento de
30 superficie de las piezas 7 en el interior del contenedor 5, era prácticamente independiente del grosor de la pared del cuerpo de caja 5a. En cambio, el tratamiento de las piezas 7 en el interior del contenedor 5 sólo es posible si la holgura entre la tapa 5b y el borde superior del cuerpo 5a de la caja, cuando la tapa 5b se coloca en el cuerpo 5a, es al menos igual a una longitud baja del orden de una centésima de milímetro.

35 **[0063]** En lugar de un contenedor 5 que incluye una pared maciza o un cuerpo 5a cerrado por una tapa 5b colocado en un extremo de la pared, se puede usar un contenedor 5 que incluye una pared horadada por una pluralidad de aberturas en el interior de las cuales se acoplan elementos de obturación con una holgura baja que no permite la ignición de un plasma a través de las aberturas de la pared. Asimismo se puede colocar el contenedor 5 realizado en forma de una caja, por ejemplo cilíndrica, en una disposición invertida de forma que descansen siguiendo
40 el borde de su abertura en un soporte que asegure un cierre no estanco de la caja. El contenedor puede estar a su vez también horadado por numerosos intersticios que permiten el paso de especies activadas pero impiden la ignición del plasma en su interior.

[0064] De forma general, el contenedor presenta al menos una abertura cerrada por un medio de cierre que
45 proporciona con el borde de la abertura una holgura no nula en el sentido mecánico pero suficientemente importante para dejar pasar la o las especies activadas y suficientemente baja para impedir que entre un plasma en el interior del contenedor.

[0065] Como puede verse en la figura 1, se dispone una o varias cajas 5 en el soporte 4 y se llevan a un
50 potencial catódico en el interior del recipiente de tratamiento. Se ha asegurado que la holgura residual entre la tapa 5b y el cuerpo 5a de los contenedores 5 es inferior a la longitud de Debye. De hecho, se han llevado a cabo diferentes experiencias con una holgura e variable, comprendida entre 1 centésima y diez décimas de milímetro, entre la tapa 5b y el cuerpo 5a de los contenedores debido a la rugosidad de las superficies y a una fuerza de apoyo o de apriete variable aplicada en la tapa 5b.

55 **[0066]** En ningún caso se produce ignición del plasma en el interior del contenedor 5 cuando se produce una descarga eléctrica entre los contenedores 5 y la pared 1 del horno.

[0067] Se ha podido observar que el tratamiento de endurecimiento de las piezas 7 podía realizarse en el

interior del contenedor 5 hasta holguras e del orden de la centésima de milímetro. En cambio, si se realiza un apriete hermético de la tapa 5b contra el cuerpo 5a, las piezas 7 no reciben tratamiento.

[0068] Para las temperaturas de tratamiento del titanio y las aleaciones a base de titanio, tal como se han definido anteriormente, y en particular por encima de 550°C, las especies neutras excitadas tales como N, N₂, NH pueden encontrarse en estado activo en el interior de los contenedores, dada su suficiente duración. Estas especies excitadas que tienen una reactividad muy elevada con respecto al titanio o las aleaciones de titanio, pueden realizar la aportación de nitrógeno a las piezas 7. Además, un intersticio de algunas décimas de milímetro permite por ejemplo impedir la ignición del plasma en el interior del contenedor a la vez que garantiza el paso de las especies neutras excitadas activas.

[0069] Debe resaltarse que, en el caso de la puesta en práctica de la invención, un intervalo de dimensión de abertura del intersticio que permite el tratamiento sin contacto con el plasma, por ejemplo comprendido entre 0,01 y 1 mm, no constituye una condición absoluta, de manera que ciertos valores superiores a 1 mm permiten por ejemplo impedir la ignición del plasma a la vez que aseguran el paso de las especies neutras excitadas. Principalmente para los orificios de diámetro importante, la presión del gas es un factor que debe tenerse en cuenta. El experto en la materia puede determinar, sin dificultad, por ejemplo, mediante algunos ensayos, las condiciones operativas que permiten obtener un resultado satisfactorio.

[0070] Valores inferiores a 0,01 mm permiten también el tratamiento aunque con una menor eficacia.

[0071] En la figura 2, se ha representado una boquilla 8 de un contenedor 5 que puede conectarse con un medio de evacuación de la mezcla gaseosa hacia el exterior de la cámara de tratamiento 2 del horno. Se favorece así la introducción de la mezcla gaseosa que contiene especies neutras activadas en el interior de los contenedores 5, cuando se usa dicho modo de evacuación por medio de los contenedores.

[0072] El tratamiento de las piezas 7 en el interior del contenedor 5 se realiza a una temperatura que permite obtener una difusión de nitrógeno en el interior de la pieza y la formación de una capa de difusión de nitrógeno en la aleación de titanio y en su caso en el extremo superficial de la pieza una capa denominada capa de combinación constituida por nitruro de titanio.

[0073] Para ello, el tratamiento se realiza a una temperatura que está comprendida preferentemente entre 400°C y 1.000°C, y preferentemente entre 550°C y 850°C, con un tiempo de tratamiento que está adaptado para obtener una difusión de nitrógeno en una profundidad suficiente. Este tiempo de tratamiento puede estar comprendido por ejemplo entre 1 hora y 24 horas, o más según la naturaleza de las piezas y el grosor de la capa que se desea obtener.

[0074] La temperatura de tratamiento es preferentemente superior a 550°C, de forma que se obtenga una difusión suficientemente rápida del nitrógeno. Preferentemente es inferior a 850°C, porque por encima de 850°C, las piezas son susceptibles de fluir bajo su propio peso, dado lo elevado de la temperatura.

[0075] Además, la temperatura y la mezcla gaseosa pueden ajustarse tal vez según se desee obtener una superficie que no incluya capa de combinación o, por el contrario, que incluya una capa de combinación.

[0076] A una temperatura suficientemente baja y con una mezcla gaseosa pobre en nitrógeno (por ejemplo a la temperatura de 550°C; y con un porcentaje de nitrógeno del 15%) no se forma capa de combinación, y el extremo superficial de la pieza es de titanio o un aleación de titanio con simplemente una alta concentración de nitrógeno. Dicha superficie es de color gris metálico cercano al de la aleación no tratada.

[0077] En cambio, cuando la temperatura es más elevada y la mezcla gaseosa más rica en nitrógeno (por ejemplo a la temperatura de 750°C; y con un porcentaje de nitrógeno del 90%), se forma en el extremo superficial una capa de combinación constituida por una mezcla TiN-Ti₂N, formada por nitruro de titanio extremadamente duro en un bajo grosor. Dicha capa se prolonga en el interior de la pieza mediante una capa de difusión. Cuando se forma una capa de combinación a la superficie de la pieza, la pieza adopta un atractivo color dorado. De forma muy evidente las temperaturas de 550°C y 750°C así como los contenidos en nitrógeno de los gases se ofrecen a modo de ejemplo indicativo y pueden depender también en su caso de la naturaleza exacta de la aleación.

[0078] Las capas endurecidas que se pueden obtener son capas cuyo grosor puede estar comprendido entre 1 µm y 200 µm, según al mismo tiempo la duración del tratamiento y la temperatura del tratamiento.

- [0079]** Cuando la superficie de la pieza está constituida por una capa de difusión que contiene nitrógeno en contenidos que pueden estar comprendidos entre el 3% en átomos y el 50% en átomos, la dureza de la capa obtenida en el extremo superficial es del orden de 600 Vickers, más generalmente está comprendida entre 500 y 700 Vickers (HV01) medidos con una carga de 100 gramos. La dureza disminuye regularmente cuando la profundidad bajo la superficie aumenta para alcanzar la dureza normal de la aleación considerada.
- [0080]** En cambio, cuando el tratamiento se realiza en condiciones tales en que se forma una capa de combinación en extremo superficial, cuyo grosor está comprendido entre 2 y 4 μm , en general, la dureza en el extremo superficial está comprendida entre 600 Vickers y 1.000 Vickers (HV01) medidos con una carga de 100 gramos. La mayor dureza corresponde a la capa de combinación. Bajo esta capa, la dureza corresponde a la de una capa de difusión. Esta dureza disminuye regularmente cuando la profundidad bajo la superficie aumenta. Se observará que el valor intrínseco de la capa de combinación medida bajo una carga inferior a 100 g es de por sí superior a 1.000 Vickers y alcanza por ejemplo, aproximadamente 3.500 Vickers bajo 1 g.
- [0081]** Para realizar este tratamiento, y en particular para realizar el calentamiento, se puede efectuar un calentamiento de las piezas, por ejemplo con ayuda de resistencias calefactoras dispuestas en el recipiente de tratamiento. Se puede asimismo efectuar el calentamiento por un medio de calentamiento indirecto en el que las paredes del recipiente que contiene las piezas son calentadas por el plasma generado en el exterior para crear las especies activas. En este caso, es la radiación de la pared del recipiente la que calienta las piezas que se desea tratar. Evidentemente, es posible combinar los medios de calentamiento, es decir, prever por una parte un calentamiento por las paredes del recipiente, ellas mismas calentadas por el plasma, y un calentamiento complementario realizado, por ejemplo, por resistencias eléctricas.
- [0082]** El tratamiento que se realiza en piezas de titanio o de aleación de titanio tiene la ventaja de otorgar a estas piezas propiedades de uso interesantes. A modo de ejemplo, se ha efectuado un tratamiento en el interior de un contenedor de piezas constituidas por tornillos en aleación de tipo Ti6Al4V , a una temperatura de aproximadamente 750°C durante aproximadamente 18 horas. Los tornillos así tratados tenían características antibloqueo muy notables. También a modo de ejemplo, se ha realizado el tratamiento de lotes de piezas de aleación de titanio a una temperatura del orden de 750°C, durante un tiempo del orden de una decena de horas. Se han obtenido así capas de difusión en piezas de un grosor comprendido entre 20 μm y 100 μm , que tienen una dureza superior a 600 Vickers (HV01) medidos con una carga de 100 gramos y características de rozamiento y desgaste muy mejoradas con respecto a las piezas no tratadas.
- [0083]** En los ejemplos ofrecidos anteriormente, las piezas estaban en contenedores tales como el contenedor que se ha descrito, dispuesto en un recipiente en el que se había introducido una mezcla de nitrógeno y de hidrógeno o de nitrógeno, de hidrógeno y de argón, a una presión inferior a 100 mbar, y en el que se habían generado especies activas creando un plasma mediante cargas eléctricas.
- [0084]** El procedimiento que se acaba de describir presenta la ventaja de permitir tratar un conjunto de piezas sin generar plasma o arcos eléctricos en las proximidades de la superficie de las piezas. Esto evita deteriorar la superficie de las piezas.
- [0085]** Este tratamiento que presenta numerosas ventajas ya que evita el contacto directo de las piezas con el plasma, permite tratar piezas dispuestas de forma unitaria o en volumen en el interior del contenedor, piezas apiladas unas sobre otras, en este caso, con las superficies en contacto de las piezas del apilamiento sometidas al tratamiento de la misma forma que las superficies aparentes, o incluso bobinas arrolladas cuyo intersticio entre espiras sucesivas permite el paso de la especie activada.
- [0086]** El tratamiento permite igualmente efectuar un tratamiento de superficie mediante especies activadas de nitrógeno en el interior de cavidades de muy pequeñas dimensiones, y por ejemplo superficies interiores de un canal de inyección de un inyector de carburante o de los canales de una rampa de inyección de un vehículo automóvil.
- [0087]** Además, el procedimiento permite tratar en buenas condiciones las piezas que tienen cavidades o ranuras cuyas dimensiones permitirían, en las condiciones de tratamiento de nitruración iónica clásica, la ignición del plasma. En efecto, dada la presencia del contenedor, en el caso la invención, un plasma no puede prenderse en las cavidades, y por tanto no hay riesgo de deterioro de la superficie de estas cavidades, al contrario que en el caso de la nitruración iónica clásica.

[0088] La superficie interna del contenedor puede ser conductora o al contrario no conductora de la electricidad de manera que las piezas sean polarizadas, o no polarizadas durante el tratamiento. Por ejemplo se puede realizar el tratamiento de piezas de contenedor revestido interiormente con un material aislante, por ejemplo con una cerámica.

[0089] La reactividad de las especies activadas que permite tratar cavidades de pequeñas dimensiones permite tratar piezas de longitud muy grande que poseen escariados en el eje muy largos. Estas piezas pueden ser por ejemplo tubos.

[0090] De forma general, la invención puede aplicarse a piezas muy diversas y principalmente a cualquier pieza mecánica sometida al desgaste en un medio corrosivo. Por ejemplo, la invención puede aplicarse de forma ventajosa para preparar materiales usados en el marco de la industria biomédica, la industria aeronáutica, la industria relojera, la industria nuclear, la industria automovilística, la industria alimentaria, la industria deportiva de placer y de competición, la industria química o incluso piezas utilizadas en el medio marino.

[0091] La invención tiene aplicaciones especialmente interesantes en el marco de las aleaciones de titanio sometidas a esfuerzos de rozamiento, o a presiones de contacto moderadamente elevadas y que deben resistir estrías, desgaste o agrietamiento

[0092] Sin que resulte limitativo, la invención puede aplicarse de forma ventajosa a tornillos o a elementos de fijación, usados por ejemplo en la industria biomédica o en la industria aeronáutica. En particular en la industria biomédica, la invención puede aplicarse a cualquier elemento de implante ortopédico.

[0093] La invención se aplica a válvulas, a inyectores de carburante de vehículos automovilísticos, a segmentos de motores que pueden ser tratados en estado apilado o a piezas de turbina sometidas a la corrosión por picaduras. La invención se aplica a todo tipo de piezas tales como válvulas, válvulas macho, obturadores metálicos, grifos, pistones, cilindros, piezas de bomba, (centrífuga, de paletas, de engranajes, de lóbulos), piezas de regulador de flujo, piezas de regulador de presión, piezas de electroválvulas, piezas de servocontroles tales como palieres.

[0094] El tratamiento puede realizarse en una cinta que puede enrollarse o en un troquel metálico implementado después del tratamiento.

[0095] Se observará que el tratamiento de superficie según la invención puede ser realizado con otro objeto que garantizar un endurecimiento. De forma general, puede contemplarse cualquier tratamiento dirigido a modificar al menos una propiedad de la superficie de la pieza por interacciones con las especies activadas. En particular, el tratamiento de superficie según la invención puede ser realizado incluso en una superficie sometida a pasivación.

[0096] Finalmente, el tratamiento según la invención es un tratamiento en el que se introduce en las piezas sólo nitrógeno. Así pues se realiza con una mezcla de gases cuya composición química está constituida exclusivamente por nitrógeno y elementos neutros. Sin embargo, para realizar el tratamiento, se pueden usar gases industriales que contienen impurezas. Estas impurezas, que pueden contener principalmente carbono, oxígeno o boro, deben estar en cantidad suficientemente baja para no tener efectos significativos en el tratamiento. Se pueden usar principalmente los gases industriales de pureza clásica, por ejemplo nitrógeno industrial de pureza superior o igual al 99,8% en volumen, hidrógeno industrial de pureza superior o igual al 99,8% en volumen, argón industrial de pureza superior o igual al 99,99% en volumen.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de superficie de al menos una pieza de titanio o de aleación a base de titanio según el que:
5
 - se dispone la o las piezas en un contenedor que se coloca en un recipiente de tratamiento que contiene un medio gaseoso,
 - se calienta la o las piezas a una temperatura de tratamiento,
 - se genera al menos una especie química activada por activación del medio gaseoso en el exterior del contenedor,10 estando la pared del contenedor cerrada con excepción de al menos un intersticio cuya dimensión de abertura impide la ignición del plasma en el interior del contenedor pero permite el paso de al menos una especie activada,
 - se deja la o las especies activadas en contacto con la superficie de la pieza o las superficies de las piezas durante un tiempo de tratamiento, y
 - se deja enfriar la pieza o las piezas,15
- caracterizado porque** el medio gaseoso está constituido por una mezcla de un gas que contiene nitrógeno y del 1% al 99% de al menos un gas de dilución neutro de tal manera que la composición química del medio gaseoso está constituida exclusivamente por nitrógeno y por uno o varios elementos seleccionados entre hidrógeno y gases raros tales como argón.
- 20
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el gas de dilución está constituido por hidrógeno o argón o por una mezcla de hidrógeno y de argón.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** el gas que contiene nitrógeno es
25 nitrógeno molecular o un derivado gaseoso de nitrógeno.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque**, después de la activación, el gas contiene especies activadas seleccionadas entre las especies ionizadas N^+ y N_2^+ y las especies neutras excitadas, N, N_2 , NH y H.
- 30
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la temperatura de tratamiento está adaptada para permitir la difusión de nitrógeno en la pieza.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado porque** la temperatura de tratamiento está
35 comprendida entre 400°C y 1.000°C, y preferentemente entre 550°C y 850°C.
7. Procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, **caracterizado porque** la temperatura de tratamiento y el contenido de nitrógeno de la atmósfera de tratamiento están ajustados para que la superficie de la o las piezas, después del tratamiento, esté constituida por una capa de difusión de color gris.
- 40
8. Procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, **caracterizado porque** la temperatura de tratamiento y el contenido de nitrógeno de la atmósfera de tratamiento están ajustados para que la superficie de la pieza o las piezas, después del tratamiento, incluya una capa de difusión y una capa de combinación de color dorado.
- 45
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque**, cuando el medio gaseoso contiene hidrógeno, el enfriamiento de la pieza o las piezas, al final del tratamiento, se realiza al vacío.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** para
50 generar al menos una especie activada, se crea, en el medio gaseoso, en el exterior del contenedor, un plasma por descarga eléctrica.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** la presión del medio gaseoso es inferior a 100 mbar.
- 55
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el contenedor incluye al menos una abertura cerrada por un medio que proporciona con el borde de la abertura una holgura suficientemente importante para dejar pasar al menos una especie activa, pero suficientemente baja para impedir que un plasma entre en el interior del contenedor.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado porque** el contenedor está constituido por una caja que comprende una pared que tiene al menos una abertura cerrada de forma no estanca por uno de los medios siguientes: una tapa colocada en la parte superior de la pared que forma el entorno de la abertura, un tapón
5 acoplado con holgura en la abertura, soporte en el cual descansa la caja invertida, según el borde de la abertura, comprendiendo el contenedor una pluralidad de intersticios de tamaño adaptado para impedir la ignición del plasma en el interior del contenedor a la vez que permite el paso de las especies activadas.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** se trata
10 simultáneamente una pluralidad de piezas que se han colocado en al menos un contenedor.
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** al menos una pieza incluye al menos una cavidad que tiene una dimensión de abertura comprendida entre 0,01 mm y 1 mm y cuya superficie incluye una capa endurecida por nitrógeno.
- 15 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** al menos una pieza constituye uno de los objetos siguientes: tornillo, tuerca, instrumento auxiliar, implante ortopédico, válvula, biela, segmento de motores, piezas de turbina, piezas de servocontrol tales como un palier, eje, árbol, palo de golf, tubo, engranaje, elementos de reloj, elementos de válvula, válvula macho, obturador metálico, grifo, pistón,
20 cilindro, pieza de bomba (centrífuga, de paletas, de engranajes, de lóbulos), pieza de regulador de flujo, pieza de regulador de presión, pieza de electroválvula, bobina, troquel.
17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicación 1 a 16, **caracterizado porque** la o las piezas obtenidas incluyen al menos una superficie endurecida por nitrógeno que tiene un color dorado o un color gris
25 metálico próximo al de la aleación, uniforme, sin efecto de borde.

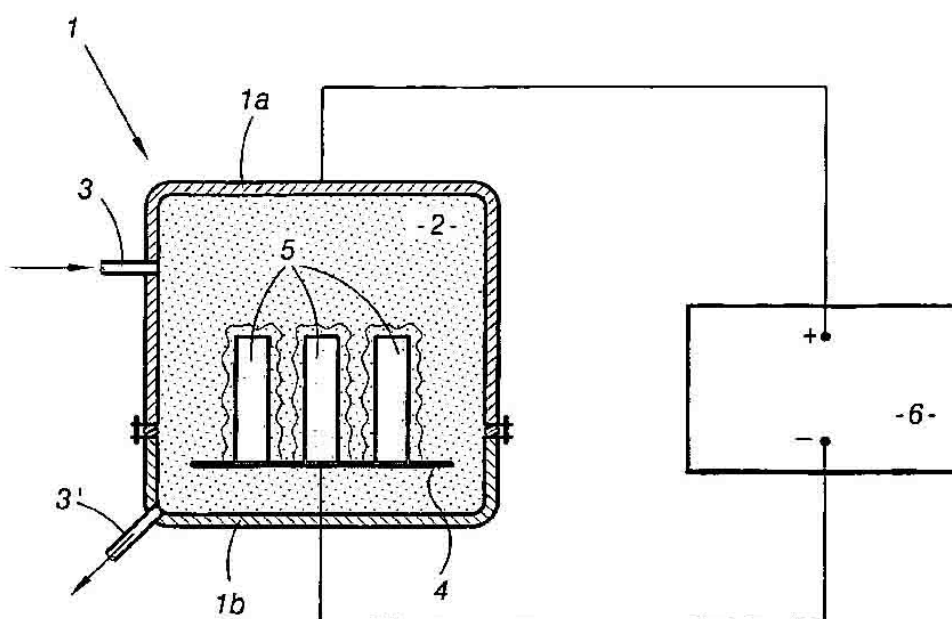


FIG. 1

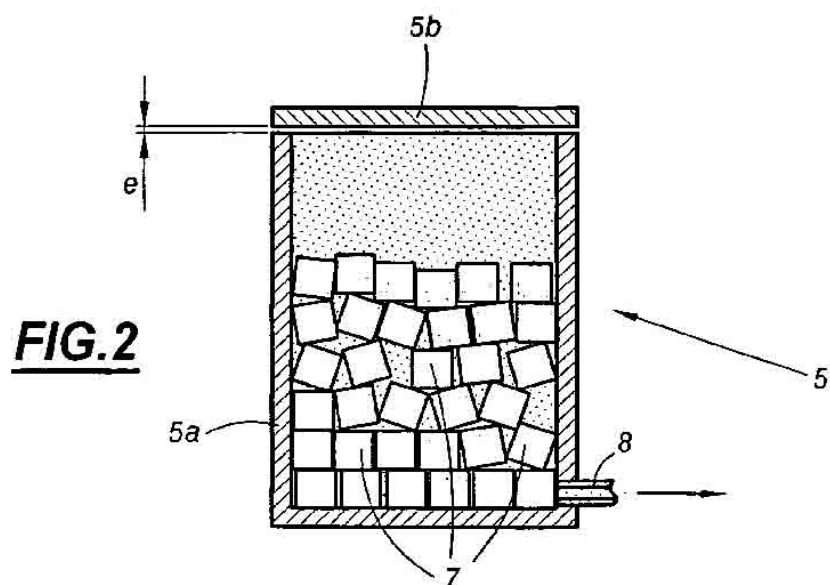


FIG. 2