

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 666**

51 Int. Cl.:

C25D 5/18	(2006.01) <i>H01L 23/14</i>	(2006.01)
C25D 11/00	(2006.01) <i>H01L 23/367</i>	(2006.01)
C25D 11/02	(2006.01) <i>H01L 23/373</i>	(2006.01)
C25D 11/04	(2006.01) <i>H05K 1/05</i>	(2006.01)
C25D 11/26	(2006.01)	
C25D 11/30	(2006.01)	
C25D 11/32	(2006.01)	
C25D 13/02	(2006.01)	
C25D 21/12	(2006.01)	
C25D 11/06	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.02.2012 PCT/GB2012/050268**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.08.2012 WO12107754**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2012 E 12706092 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 2673402**

54 Título: **Recubrimiento no metálico y método de su producción**

30 Prioridad:

08.02.2011 GB 201102174
03.10.2011 GB 201117002

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.10.2017

73 Titular/es:

CAMBRIDGE NANOLITIC LIMITED (50.0%)
3B Homefield Road Haverhill Suffolk
CB9 8QP, GB y
CAMBRIDGE NANOTHERM LIMITED (50.0%)

72 Inventor/es:

SHASHKOV, PAVEL;
KHOMUTOV, GENNADY;
YEROKHIN, ALEKSEY y
USOV, SERGEY

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 638 666 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

Recubrimiento no metálico y método de su producción

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a recubrimientos no metálicos y a métodos de formación de recubrimientos no metálicos sobre las superficies de sustratos metálicos.

10 **Antecedentes**

Los recubrimientos no metálicos en forma de capas cerámicas de óxido aplicadas sobre las superficies de componentes metálicos se usan ampliamente en aplicaciones de ingeniería modernas, normalmente cuando se requiere que los componentes tengan una alta resistencia al desgaste o resistencia a la corrosión. Los recubrimientos no metálicos también muestran importantes perspectivas en aplicaciones emergentes de alta tecnología.

Como ejemplo, las capas superficiales cerámicas a base de alúmina formadas sobre componentes de aluminio o aleación de aluminio proporcionan protección y mejoran la funcionalidad de los componentes. Esto se debe a las excelentes propiedades físicas y químicas de la alúmina, tales como la alta dureza, alta resistividad eléctrica y estabilidad química. Dichas capas superficiales se usan ampliamente como recubrimientos resistentes al desgaste y resistentes a la corrosión en componentes mecánicos (en especial, para piezas móviles que experimentan altas cargas y tensiones de contacto), recubrimientos aislantes en ingeniería eléctrica y electrónica, recubrimientos decorativos en construcción y como recubrimientos químicamente inertes en aplicaciones de ingeniería química.

Los recubrimientos cerámicos de óxido pueden formarse sobre sustratos metálicos mediante una serie de métodos diferentes. Por ejemplo, los recubrimientos pueden formarse por deposición a partir de óxidos precursores, por cepillado, pulverización o condensación desde una fase de vapor o líquida. Los recubrimientos también pueden formarse por conversión térmica o electroquímica de una parte de la superficie del sustrato metálico en un óxido.

Las técnicas de recubrimiento por deposición permiten el uso de una amplia selección de materiales de óxido, pero no siempre proporcionan una buena adhesión, uniformidad y acabado superficial.

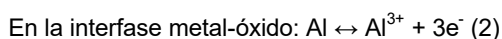
Las técnicas de conversión proporcionan una mejor adhesión, pero la selección de materiales de óxido disponibles como recubrimiento está limitada por la composición del metal base.

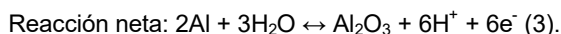
Los métodos de conversión activados térmicamente no son adecuados para el tratamiento de sustratos metálicos endurecidos y de bajo punto de fusión, que se recubren preferentemente mediante técnicas electroquímicas. Los métodos de conversión electroquímica pertinentes se basan en la oxidación anódica de la superficie metálica en electrolitos acuosos y se clasifican en procesos de anodización convencionales de baja tensión y procesos asistidos por plasma de alta tensión, como la oxidación electrolítica por plasma (PEO). La PEO también se conoce como oxidación por microarco o microplásmica o anodización de chispas. Estos métodos electroquímicos se pueden usar para el tratamiento de una amplia selección de materiales, incluyendo metales valvulares (por ejemplo, Mg, Al, Ti, Zr, Nb y Ta), así como semimetales y semiconductores (por ejemplo, Si, Ge y GaAs).

La anodización es la técnica de conversión electroquímica más común y versátil, y se puede escalar y automatizar fácilmente, de manera que se pueden procesar simultáneamente hasta 100 m² de área superficial. El método usado para anodizar un componente incluye en general las etapas de (i) inmersión del componente en un tanque que contiene una solución electrolítica y que está dotado de un contraelectrodo; (ii) aplicación de una diferencia de potencial entre el componente y el contraelectrodo para producir corriente eléctrica a través del electrolito e (iii) mantener la diferencia de potencial durante un período de tiempo para obtener un espesor deseable de la capa de óxido.

Para la anodización se usan soluciones electrolíticas tanto ácidas como alcalinas (electrolitos), pero solo pueden formarse óxidos genuinos en las primeras. En soluciones alcalinas, la anodización da lugar a la formación de depósitos de hidróxido porosos o de tipo gel (como se describe en el documento US 7.780.838), con malas propiedades protectoras y funcionales. El uso de algunos procesos basados en ácido (por ejemplo, la anodización con ácido crómico) está actualmente limitado por la ley debido a la naturaleza peligrosa de los componentes que participan.

Durante la anodización, se forma una capa de óxido como resultado de los siguientes procesos electroquímicos anódicos:





La contribución de oxianiones al proceso electroquímico es insignificante, teniendo lugar su incorporación en la estructura de la película anódica principalmente debido a la adsorción. Por consiguiente, existe un alcance limitado para controlar la composición química de la película variando el contenido de oxianión, y cualquier mejora del rendimiento solo puede conseguirse mediante tratamientos posteriores a la anodización adicionales. Dichos tratamientos incluyen el sellado y la impregnación para el comportamiento anticorrosión y tribológico, la coloración y tinción para un aspecto óptico y estético, y la carga con metales para el rendimiento catalítico y la fabricación de nanohilos.

Es importante destacar que los protones liberados de acuerdo con la reacción (1) causan la acidificación del electrolito local en la proximidad del ánodo, lo que aumenta el riesgo de disolución del óxido. Este riesgo aumenta drásticamente si el sustrato metálico es heterogéneo, o si la superficie está contaminada. Por lo tanto, es esencial una cuidadosa preparación y limpieza del componente metálico antes de la anodización.

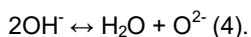
Cuando se expone a un electrolito que tiene un pH inferior a 4, el Al_2O_3 se vuelve químicamente inestable, incluso en superficies limpias y homogéneas. Esto limita la densidad de corriente máxima permitida a entre 3 y 5 A/dm^2 , lo que a su vez limita la velocidad de crecimiento de la película e impone requisitos estrictos sobre la composición del electrolito y el control de la temperatura. Estas cuestiones se pueden abordar mediante la introducción de refrigeración electrolítica, la circulación rigurosa del electrolito y pausas en la polarización anódica, por ejemplo, mediante la aplicación de modos de corriente pulsada o corriente alterna. Por lo tanto, la refrigeración hasta entre 0 y 5 °C se usa comúnmente para producir películas de alúmina anódica con espesores de hasta entre 30 y 50 μm y dureza entre 500 y 600 HV.

El documento US 7.776.198 describe un método de anodización de objetos en un flujo de electrolito usando impulsos de corriente de magnitud variable, mientras que I. De Graeve, *et al.* [*Electrochim. Acta*, 52 (2006) 1127-1134] informan sobre los estudios de anodización de AC de aluminio en soluciones de ácidos sulfúrico y fosfórico. Las desventajas genéricas de estas técnicas consisten en reducir la velocidad de crecimiento del recubrimiento y la eficiencia de la anodización en comparación con los modos DC, lo que se debe al hecho de que ni la pausa ni la polarización catódica contribuyen a la formación de la película de óxido.

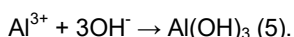
Las películas anódicas tienen una estructura física amorfa. Las películas de espesor superior a 1 μm son heterogéneas, representando capas de barrera internas delgadas (de 0,1 a 0,3 μm) y una capa externa porosa gruesa que comprende celdas de panal ordenadas. Aunque estas estructuras pueden ser útiles para la producción de membranas cerámicas independientes y la nanofabricación, las propiedades mecánicas en el plano de las superficies anodizadas se ven comprometidas, lo que afecta su rendimiento tribológico, así como a la resistencia a granel del componente.

Por lo tanto, aunque es escalable y versátil, la anodización es una tecnología perjudicial para el medio ambiente que requiere una cuidadosa preparación de la superficie y ofrece una protección limitada a los componentes metálicos, a menos que se sometan a complejos procedimientos de postratamiento y acabado. El rendimiento funcional de las películas anódicas también está limitado debido a la incapacidad para controlar su composición química y de fase.

Los intentos de abordar los principales problemas asociados con la anodización dieron lugar al desarrollo de varios procesos de oxidación electroquímica asistidos por plasma. Estos se unifican en el presente documento con el término genérico de PEO. A diferencia de la anodización, la PEO se lleva a cabo en electrolitos alcalinos, donde el proceso en la interfase metal-electrolito no produce protones:



Como el pH local no puede caer por debajo de 7, no hay riesgo de disolución química de óxido, por lo tanto, no se requieren la preparación y la limpieza laboriosas de la superficie. Sin embargo, el crecimiento del óxido se ve obstaculizado por la formación de hidróxido de aluminio:



El procedimiento tecnológico general para la PEO es similar al de la anodización. Una de las principales diferencias es que la magnitud de la tensión aplicada es mucho mayor (de 200 a 800 V). Esta alta tensión aplicada provoca degradaciones eléctricas de la película de óxido en crecimiento. Como resultado de ello, se producen numerosos eventos de microdescarga localizados en la superficie, y se manifiestan en destellos de luz localizados (también denominados a veces "descarga de microchispa" o "microarcos"). Durante cada evento de microdescarga individual, se desarrolla rápidamente un canal conductor delgado y se extingue, proporcionando una trayectoria de cortocircuito para la transferencia de carga y masa a través de la película. Se estima que la temperatura en el núcleo de este canal aumenta hasta entre 5 y 20 x 10³ K en cuestión de microsegundos. Esto potencia el desarrollo de bulbos de plasma localizados donde se producen reacciones químicas asistidas por plasma entre los componentes del sustrato metálico y el electrolito. Junto a las regiones superficiales de descarga, se deshidratan, sinterizan y recristalizan los

depósitos de hidróxido porosos y de tipo gel previamente formados de acuerdo con la reacción (5). De esta manera, se pueden producir fases de alta temperatura y de óxido mixto (por ejemplo, espinela) que comprenden tanto especies metálicas como electrolíticas como parte de una capa superficial cerámica macroscópicamente densa de hasta 200 a 300 μm de espesor.

5 Los compuestos sintetizados por eventos de microdescarga pueden presentar alta dureza y resistencia dieléctrica (por ejemplo, los recubrimientos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ producidos por PEO tienen una dureza de entre 18 y 25 GPa y una resistencia dieléctrica de entre 20 y 40 kV/mm), buena inercia química (por ejemplo, alúmina, sílice) y baja conductividad térmica (por ejemplo, se ha informado que el recubrimiento de alúmina por PEO tiene una conductividad térmica de entre 0,8 y 1,7 W/mK [J. A. Curran y T. W. Clyne, "The thermal conductivity of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium and magnesium", *Surf. Coat. Technol.*, 199 (2005) 177- 183]). Por lo tanto, los recubrimientos de PEO son atractivos para muchas aplicaciones protectoras.

15 Hay inconvenientes en el uso de los recubrimientos de PEO. Los altos gradientes térmicos asociados con los eventos de descarga conducen inevitablemente a la generación de tensiones internas que pueden causar grietas en la capa cerámica. Estas grietas afectan negativamente a la resistencia tanto al desgaste como a la corrosión, y deben evitarse. Además, los productos de reacción química en plasma expulsados de los canales de descarga e inactivados por el electrolito tienden a formar estructuras porosas gruesas (el tamaño medio de los poros puede ser tan alto como de decenas de micrómetros) con una alta rugosidad superficial. La capa externa gruesa puede representar hasta el 60 % del espesor total del recubrimiento y debe retirarse si el componente está destinado a funcionar en contacto mecánico con otras superficies. Una capa interna densa comienza a formarse solo cuando el espesor del recubrimiento supera un determinado umbral (normalmente de 20 a 30 μm). Los recubrimientos más delgados son bastante irregulares y ofrecen una protección limitada.

25 La tecnología de PEO es excesivamente intensa en energía, pero aún se requiere un acabado laborioso y costoso después del tratamiento. La química de la superficie y la composición de la fase se pueden controlar dentro de un intervalo relativamente amplio, sin embargo, los recubrimientos se producen, en general, a una velocidad baja (de entre 0,5 y 2 $\mu\text{m}/\text{min}$) y desarrollan una estructura desigual gruesa con grietas y otros defectos que comprometen su rendimiento.

30 Tanto las técnicas de anodización como de PEO tienen limitaciones. Es un objetivo de la presente invención proporcionar métodos mejorados para formar un recubrimiento no metálico sobre un sustrato metálico o semimetálico. Otro objetivo es proporcionar recubrimientos no metálicos con propiedades mejoradas en comparación con los recubrimientos anodizados o generados por PEO.

35 Sumario de la invención

La invención proporciona un método de formación de un recubrimiento no metálico sobre una superficie de un sustrato metálico o semimetálico, como se define en las reivindicaciones independientes adjuntas a las que ahora se hace referencia. Las características preferidas o ventajosas de la invención se exponen en diversas subreivindicaciones dependientes.

45 Así pues, en un primer aspecto, la invención puede proporcionar un método de formación de un recubrimiento no metálico sobre una superficie de un sustrato metálico o semimetálico que comprende las etapas de colocar el sustrato en una cámara electrolítica que contiene un electrolito acuoso, siendo el electrolito acuoso una solución alcalina, y un electrodo. Al menos la superficie del sustrato sobre la que se desea formar un recubrimiento, y una parte del electrodo están en contacto con el electrolito acuoso. El método comprende la etapa adicional de polarizar eléctricamente el sustrato con respecto al electrodo aplicando una secuencia de impulsos de tensión de polaridad alterna durante un período de tiempo predeterminado. Los impulsos de tensión positiva polarizan anódicamente el sustrato con respecto al electrodo, y los impulsos de tensión negativa polarizan catódicamente el sustrato con respecto al electrodo. Los impulsos de tensión tienen una frecuencia de repetición de impulsos de entre 0,1 y 20 kHz. La amplitud de los impulsos de tensión positiva se controla potencioestáticamente, es decir, se controla con respecto a la tensión, y la amplitud de los impulsos de tensión negativa se controla galvanostáticamente, es decir, se controla por referencia a la corriente. Los impulsos tanto positivos como negativos tienen una forma esencialmente trapezoidal. La amplitud de cada uno de los impulsos de tensión positiva es de entre 200 voltios y 2.000 voltios, y es constante durante un período predeterminado de tiempo. Cada impulso de tensión positiva comprende un intervalo durante el que la tensión se aumenta (T_{ai}) y un intervalo durante el que la tensión se reduce (T_{ad}) y/o cada impulso de tensión negativa comprende un intervalo durante el que la tensión se aumenta (T_{ci}) y un intervalo durante el que la tensión se reduce (T_{cd}). Cada uno de los intervalos durante los que la tensión se aumenta o se reduce comprende entre el 3 % y el 30 % de la duración total de los impulsos. El sustrato comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en aluminio, magnesio, titanio, circonio, tantalio, berilio o una aleación o un compuesto intermetálico de cualquiera de estos metales, o que está hecho de silicio, germanio o arseniuro de galio.

65 Los términos metálico y semimetálico, como se usan en el presente documento, pretenden describir clases amplias de material. Por lo tanto, estos términos describen metales elementales tales como aluminio puro o titanio, y semimetales elementales tales como silicio, así como aleaciones de uno o más elementos, y compuestos

intermetálicos. Prácticamente, los sustratos usados en los métodos de la invención son probablemente composiciones metálicas o semimetálicas disponibles en el mercado.

Muchos metales pueden ser adecuados para su uso como sustrato, sobre el que se forma el recubrimiento no metálico. Los materiales adecuados pueden incluir los metales clasificados como metales valvulares. El método se puede aplicar para formar un recubrimiento no metálico sobre un sustrato hecho de aluminio, magnesio, titanio, circonio, tantalio, berilio, o una aleación o un compuesto intermetálico de cualquiera de estos metales. El método también se puede aplicar para la formación de un recubrimiento no metálico sobre la superficie de un sustrato hecho de silicio, germanio o arseniuro de galio.

Mediante la aplicación de una secuencia de impulsos de tensión de polaridad alterna, en la que los impulsos positivos son controlados potencioestáticamente y los impulsos negativos son controlados galvanostáticamente, es posible aplicar impulsos de alta tensión al sustrato sin inducir niveles sustanciales de microdescarga. Al minimizar o evitar eventos de microdescarga durante la formación del recubrimiento no metálico, puede ser posible controlar parámetros de recubrimiento tales como la rugosidad de la superficie y la magnitud de la porosidad del recubrimiento. Estos parámetros, a su vez, controlan propiedades importantes del recubrimiento tales como su resistencia al desgaste y su resistencia dieléctrica.

Puede ser ventajoso que los impulsos de tensión positiva y negativa estén configurados para evitar el desarrollo de picos de corriente durante cada impulso de tensión. Los picos de corriente están asociados con la degradación del recubrimiento y con la microdescarga. Mediante la conformación de los impulsos de tensión para evitar picos de corriente, la microdescarga puede reducirse significativamente o eliminarse. La microdescarga, como se ha analizado anteriormente en relación con las técnicas de recubrimiento de PEO de la técnica anterior, tiene un efecto perjudicial sobre una serie de propiedades del recubrimiento.

Se prefiere particularmente que los impulsos de tensión tanto positiva como negativa comprendan un intervalo durante el que la tensión aumente desde una tensión baja a una tensión alta, y un intervalo durante el que la tensión disminuya de una tensión alta a una tensión baja. Se prefiere que cada impulso de tensión comprenda además un intervalo durante el que se mantenga la tensión para ser esencialmente constante.

Es particularmente ventajoso que la forma de ambos impulsos de tensión positiva y negativa sea esencialmente trapezoidal. Así pues, un impulso de tensión positiva preferido para su uso en el método comprende un intervalo durante el que se aumente la tensión (T_{ai}), un intervalo durante el que se mantenga la tensión esencialmente constante (T_{ac}) y un intervalo durante el que se reduzca la tensión (T_{ad}). Durante el período en el que se mantiene la tensión esencialmente constante (T_{ac}), la tensión puede aumentar o disminuir en un grado pequeño, pero se mantiene preferentemente dentro del 10 % de una tensión máxima o pico. Para impulsos particularmente preferidos, el intervalo T_{ac} se mantiene a tensión constante.

Preferentemente, cada impulso negativo comprende un intervalo durante el que se aumenta la tensión (T_{ci}), un intervalo durante el que se mantiene la tensión esencialmente constante (T_{cc}) y un intervalo durante el que se disminuye la tensión (T_{cd}).

Para cada impulso de tensión positiva sucesivo, la amplitud o tensión máxima se mantiene en el mismo valor. Por lo tanto, para una forma de impulso trapezoidal, la tensión en el intervalo T_{ac} es la misma tensión para cada impulso de tensión positiva sucesivo durante el período de tiempo predeterminado.

La conversión del material en el sustrato para formar un recubrimiento no metálico se produce durante los impulsos de tensión positiva en los que el sustrato está polarizado anódicamente con respecto al electrodo. El recubrimiento se forma como especies que contienen oxígeno en el electrolito acuoso que reaccionan con el propio material del sustrato. Durante los sucesivos impulsos de tensión positiva, el recubrimiento no metálico aumenta de espesor. A medida que el recubrimiento aumenta de espesor, aumenta la resistencia eléctrica del recubrimiento y fluye menos corriente para la tensión aplicada. De este modo, aunque se prefiere que la tensión máxima de cada uno de los impulsos de tensión positiva sea constante durante el período de tiempo predeterminado, el flujo de corriente con cada impulso de tensión sucesivo puede disminuir durante el período de tiempo predeterminado.

Los impulsos de tensión negativa se controlan galvanostáticamente. Esto significa que la tensión máxima aplicada de cada impulso de tensión negativa sucesivo se determina con referencia a la corriente asociada con el impulso de tensión.

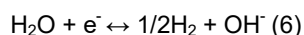
Se prefiere que la corriente se mantenga constante para cada impulso de tensión negativa sucesivo durante el período de tiempo predeterminado. A medida que el recubrimiento crece en espesor y, por tanto, en resistencia, se requieren tensiones más altas para impulsar la corriente. De este modo, la amplitud o la tensión máxima de cada impulso de tensión negativa sucesivo puede aumentar durante el período de tiempo predeterminado.

Preferentemente, la amplitud de cada uno de los impulsos de tensión positiva se mantiene como un valor constante, y ese valor constante está preferentemente entre 200 voltios y 2.000 voltios. Puede ser particularmente preferible

que la amplitud de cada uno de los impulsos de tensión positiva se mantenga a un nivel de entre 250 voltios y 900 voltios, por ejemplo, aproximadamente 600 voltios o aproximadamente 650 voltios o aproximadamente 700 voltios.

5 También se prefiere que la amplitud de los impulsos de tensión negativa sucesivos aumente desde una amplitud de aproximadamente 1 voltio o menos al comienzo del período de tiempo predeterminado hasta un máximo de hasta 1.000 voltios al final del período de tiempo predeterminado. Se prefiere en particular que la amplitud de los impulsos de tensión negativa sucesivos aumente de aproximadamente 1 voltio o menos hasta un máximo de hasta 400 voltios, o de aproximadamente 1 voltio o menos hasta un máximo de hasta 350 voltios.

10 Durante los impulsos de tensión negativa, la reacción electroquímica da lugar a la generación local de iones hidroxilo en las proximidades del sustrato:



15 Durante los posteriores impulsos de tensión positiva, los iones hidroxilo producidos participan en procesos de generación de oxígeno anódico y formación de hidróxido metálico de acuerdo con las reacciones (4) y (5) respectivamente. Esto puede facilitar la oxidación del metal y reducir la porosidad del recubrimiento. El control galvanostático sobre los impulsos de tensión negativa puede garantizar que los aniones OH⁻ estén siempre presentes en el electrolito en la interfase de óxido-electrolito en cantidades suficientes para la reacción de oxidación, independientemente de su concentración en la masa del electrolito. Por lo tanto, se puede proporcionar oxidación metálica eficiente incluso en soluciones alcalinas diluidas con conductividad relativamente baja. Si hay cantidades insuficientes de iones OH⁻ en la interfase de óxido-electrolito, se puede potenciar la microdescarga, y las propiedades del recubrimiento pueden verse perjudicadas.

25 A medida que el recubrimiento crece en espesor, aumenta la resistencia del recubrimiento y, por tanto, la corriente que pasa a través del recubrimiento durante cada impulso de tensión negativa sucesivo provoca un calentamiento resistivo del recubrimiento. Este calentamiento resistivo durante los impulsos de tensión negativa puede contribuir a aumentar los niveles de difusión en el recubrimiento y, por tanto, puede ayudar a los procesos de cristalización y formación de granos dentro del recubrimiento en desarrollo. Mediante el control de la formación del recubrimiento no metálico de esta manera, preferentemente en la que se evita esencialmente la microdescarga, se puede formar un recubrimiento denso que tenga cristalitas o tamaño de grano de escala extremadamente fina. Preferentemente, el tamaño de grano del recubrimiento formado es inferior a 200 nanómetros, en particular, preferentemente inferior a 100 nanómetros, por ejemplo, inferior a 50 nanómetros. La expresión "tamaño de grano" se refiere a la distancia a través de la dimensión media de un grano o cristal en el recubrimiento.

35 La frecuencia de repetición de impulsos de los impulsos de tensión es de entre 0,1 y 20 kHz, preferentemente de entre 1,5 kHz, y entre 2 y 10 kHz. Por ejemplo, las frecuencias de repetición de impulsos ventajosas pueden ser de 2,5 kHz o 3 kHz o 4 kHz. A bajas frecuencias de repetición de impulsos, el recubrimiento experimenta un largo período de crecimiento seguido de largos períodos de calentamiento óhmico. El recubrimiento resultante puede, por tanto, tener una estructura más gruesa o un perfil superficial que si se usara una frecuencia de repetición de impulsos más alta. Las frecuencias de repetición de impulsos más altas pueden producir estructuras más finas y superficies de recubrimiento más lisas, pero las velocidades y la eficiencia de recubrimiento del proceso pueden disminuir.

45 La medida en que se minimiza la microdescarga puede determinarse por la proporción de cada impulso tomado en intervalos durante los que se aumenta la tensión e intervalos durante los que se disminuye la tensión. Por conveniencia, estos intervalos pueden denominarse intervalos de rampa de tensión. Por lo tanto, estos intervalos comprenden entre el 3 % y el 30 % de la duración total de los impulsos, en particular, preferentemente entre el 5 % y el 10 % de la duración total de los impulsos. Cuando los intervalos de la rampa de tensión toman un porcentaje bajo de la duración total de los impulsos, la rampa desde la tensión cero hasta la tensión máxima puede ocurrir demasiado bruscamente. Cuando la tensión máxima es un nivel alto, por ejemplo, 1.000 voltios, puede ser difícil evitar la microdescarga a menos que los intervalos de la rampa de tensión sean más prolongados en el tiempo. Cuando los intervalos de la rampa de tensión toman un porcentaje superior al 60 % de la duración total de los impulsos, puede reducirse la eficacia del proceso.

55 Los intervalos durante los que se aumenta o reduce la tensión preferentemente no son inferiores a 10 microsegundos.

60 Es preferible, en particular, cuando los impulsos son de forma trapezoidal que cada impulso de tensión comprenda un intervalo durante el que se mantenga la tensión a un nivel esencialmente constante, y que este intervalo comprenda entre el 40 % y el 94 % de la duración total de los impulsos.

65 Preferentemente, cada intervalo durante el que se mantiene constante la tensión está dentro del intervalo de 10 a 9.000 microsegundos de duración.

Puede ser ventajoso si el método se lleva a cabo en un electrolito que sea una solución acuosa alcalina,

preferentemente un electrolito que tenga un pH de 9 o superior. Preferentemente, el electrolito tiene una conductividad eléctrica superior a 1 mS cm^{-1} . Los electrolitos adecuados incluyen hidróxidos de metal alcalino, en particular, aquellos que comprenden hidróxido de potasio o hidróxido de sodio.

- 5 Puede ser particularmente ventajoso si el electrolito es coloidal y comprende partículas sólidas dispersadas en una fase acuosa. Es particularmente preferible que el electrolito comprenda una proporción de partículas sólidas que tengan un tamaño de partícula de menos de 100 nanómetros.

El tamaño de partícula se refiere a la longitud de la dimensión mayor de la partícula.

- 10 Un campo eléctrico generado durante los impulsos de tensión aplicados hace que las partículas sólidas cargadas electrostáticamente dispersadas en la fase acuosa sean transportadas hacia la superficie del sustrato sobre el que crece el recubrimiento no metálico. A medida que las partículas sólidas entran en contacto con el recubrimiento no metálico en crecimiento, pueden reaccionar con el recubrimiento y ser incorporadas al recubrimiento.

- 15 El recubrimiento que se forma sobre el sustrato se genera durante los impulsos de tensión positiva, anódicos. Para que el recubrimiento crezca, es necesario mantener una conexión entre el material de sustrato y el electrolito. El recubrimiento de crecimiento no es totalmente denso, sino que tiene un grado de porosidad. La conexión entre el material de sustrato y el electrolito se mantiene a través de esta porosidad. Cuando el electrolito es coloidal y comprende partículas sólidas, la porosidad que es inherente a la formación del recubrimiento no metálico se puede modificar esencialmente. Las partículas sólidas no metálicas dispersadas en la fase acuosa pueden migrar bajo el campo eléctrico en poros de la capa de óxido en crecimiento. Una vez dentro de los poros, las partículas sólidas pueden reaccionar, por ejemplo, mediante procesos de sinterización, tanto con el recubrimiento como con otras partículas sólidas que han migrado a los poros. De este modo, las dimensiones de los poros se reducen esencialmente y la porosidad del recubrimiento se altera y se desarrolla como nanoporosidad. Por ejemplo, las dimensiones máximas de los poros en el recubrimiento pueden reducirse de 1 o más micrómetros a menos de 400 nanómetros de diámetro o a menos de 300 nanómetros de diámetro.

- 30 Al reducir la porosidad, se aumenta la densidad del recubrimiento. Además, la reducción de las dimensiones de la porosidad a través del recubrimiento puede aumentar esencialmente la resistencia dieléctrica y la conductividad térmica del recubrimiento.

- El electrolito puede comprender partículas sólidas que están presentes desde el inicio del proceso, es decir, las partículas pueden estar inicialmente presentes en la solución electrolítica. Como alternativa, se pueden añadir partículas sólidas al electrolito acuoso durante el proceso de recubrimiento. De esta manera, la composición y/o la estructura del recubrimiento en crecimiento pueden controlarse mientras el recubrimiento está creciendo.

- 40 Se prefiere que las partículas sólidas presentes en el electrolito formen una solución coloidal estable, es decir, se prefiere que las partículas no se coagulen, floculen o sedimenten. La estabilidad de un electrolito coloidal y la movilidad electroforética de las partículas se determinan por la carga electrostática de las partículas. De acuerdo con una teoría de Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek (DVLO), la estabilidad de una suspensión coloidal aumenta al aumentar la carga de partículas. La teoría trata las interacciones de las partículas como una superposición de la fuerza de solapamiento de doble capa electrostática repulsiva y la fuerza de dispersión atractiva (van der Waals). En el caso de los electrolitos acuosos, el valor de una carga electrostática superficial para una partícula coloidal depende del pH de la fase líquida. El valor de la carga electrostática cambia con un cambio del pH de la solución. A un cierto valor del pH de la solución, la carga electrostática de una partícula es igual a 0. Esto se conoce como el punto isoeléctrico de la partícula sólida. El valor de pH correspondiente a este punto isoeléctrico se conoce como el pH del punto isoeléctrico (pI) de la partícula. Si el pI de las partículas está cerca del pH de la solución, las partículas tienden a coagularse y sedimentarse. También tienen una menor movilidad electroforética debido a la falta de carga electrostática.

- 50 Puede ser ventajoso que las partículas sólidas en un electrolito coloidal tengan un punto isoeléctrico característico y que el pH correspondiente a este punto isoeléctrico difiera del pH de la fase acuosa del electrolito en 1,5 o más.

- 55 Cuando el método de la invención se está llevando a cabo en un electrolito alcalino, se prefiere que el pH sea superior a 9, prefiriéndose en particular que el pH esté en el intervalo de 10 a 12. Las partículas sólidas adecuadas para formar el electrolito coloidal pueden, por tanto, incluir partículas en las que el pI sea inferior al pH del electrolito en más de 1,5, por ejemplo, partículas de alúmina (que tiene un pI de entre 7 y 9), sílice (pI de aproximadamente 3,5), titanía (pI de aproximadamente en el intervalo de 3,9 a 7) y óxidos de hierro (pI de aproximadamente 6). Las partículas adecuadas también pueden incluir aquellas con un pI superior al pH del electrolito en más de 1,5. Por ejemplo, magnesita (pI de aproximadamente 12 a 13) y óxidos de tierras raras.

- 65 Se prefiere que las partículas sólidas sean partículas cerámicas, por ejemplo, partículas cerámicas cristalinas o partículas de vidrio, y que una proporción de las partículas tenga dimensiones máximas inferiores a 100 nanómetros. Se prefiere particularmente que las partículas sólidas sean uno o más óxidos o hidróxidos metálicos de un elemento seleccionado del grupo que comprende silicio, aluminio, titanio, hierro, magnesio, tantalio y los metales de las tierras

raras.

5 Cuando se usa un electrolito coloidal en un método de formación de un recubrimiento no metálico sobre un sustrato, la oxidación anódica de la superficie del sustrato se complementa con un proceso de transferencia electroforética de partículas coloidales del electrolito. Se prefiere que un número significativo de las partículas coloidales sea de un tamaño que sea inferior a las dimensiones de los poros formados en el recubrimiento, de manera que las partículas del electrolito sean capaces de depositarse dentro de los poros durante el crecimiento del recubrimiento. Se cree que un campo eléctrico fuerte está asociado con los poros en el recubrimiento y, por tanto, las partículas del electrolito coloidal reaccionan fuertemente con el campo eléctrico y son transportadas y depositadas dentro de los
10 poros.

15 Como se ha observado anteriormente, uno de los efectos beneficiosos del uso de un electrolito coloidal es que las partículas sólidas del electrolito se transfieren e incorporan dentro del recubrimiento no metálico en crecimiento, donde pueden modificar las dimensiones características de los poros del recubrimiento en crecimiento. Se observa que este efecto beneficioso es poco probable que ocurra si se usa un electrolito coloidal junto con un proceso de recubrimiento mediante PEO. Los eventos de microdescarga que son característicos del proceso de PEO permitirían que las partículas sólidas del interior del electrolito se fusionen e incorporen en la estructura de recubrimiento por PEO, pero las dimensiones y la distribución de la porosidad en un recubrimiento de PEO es poco probable que se vean afectadas. Debido a las microdescargas, es probable que los poros permanezcan abiertos y tengan una gran
20 dimensión.

Se observa además que el uso de un electrolito coloidal puede ser de un beneficio mínimo si el recubrimiento se ha formado usando un procedimiento convencional de anodización de baja tensión.

25 Las tensiones usadas para la anodización convencional de metales son mucho más bajas que las usadas para el recubrimiento por PEO, y también mucho más bajas que las tensiones normalmente usadas en los métodos de recubrimiento de acuerdo con la presente invención. El campo eléctrico generado durante el recubrimiento sería más débil y, por tanto, la migración de las partículas de un electrolito coloidal no se produciría a una velocidad rápida. Además, la temperatura del electrolito en un proceso de anodización se mantiene a baja temperatura. Por lo tanto, cualquier partícula sólida procedente del electrolito que entre en contacto con el recubrimiento en crecimiento será
30 menos probable que interactúe con el recubrimiento y se incorpore al recubrimiento.

Un segundo aspecto puede proporcionar un método de formación de un recubrimiento no metálico sobre la superficie de un sustrato metálico o semimetálico que comprende las etapas de colocar el sustrato en una cámara electrolítica que contiene un electrolito coloidal que comprende partículas sólidas dispersadas en una fase acuosa. La cámara también contiene un electrodo. Al menos la superficie del sustrato y una parte del electrodo están dispuestas para estar en contacto con el electrolito. El método comprende la etapa de polarizar eléctricamente el sustrato con respecto al electrodo durante un período de tiempo predeterminado para generar una capa no metálica sobre la superficie del sustrato. Se aplica una serie de impulsos eléctricos bipolares, de manera que la polaridad del sustrato tiene ciclos pasando de ser anódica con respecto al electrodo a ser catódica con respecto al electrodo. La capa no metálica se forma durante los períodos del ciclo durante los que el sustrato es anódico con respecto al electrodo. Las partículas sólidas del electrolito coloidal tienen un punto isoelectrónico característico, y el pH correspondiente a este punto isoelectrónico difiere del pH de la fase acuosa del electrolito en 1,5 o más. Durante la aplicación de los impulsos eléctricos bipolares, las partículas sólidas migran hacia la superficie del sustrato bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado y se incorporan a la capa no metálica para formar el recubrimiento no metálico.
35
40
45

Como se ha descrito anteriormente en relación con las características preferidas del primer aspecto de la invención, se prefiere que el electrolito coloidal sea un electrolito alcalino, prefiriéndose en especial que tenga un pH superior a 9. También es preferible que el electrolito comprenda una proporción de partículas sólidas que tenga dimensiones de partícula inferiores a 100 nanómetros. Estas partículas sólidas son preferentemente partículas cerámicas, por ejemplo, partículas cerámicas cristalinas o partículas de vidrio. Son particularmente ventajosos los óxidos o hidróxidos metálicos de un elemento seleccionado del grupo que comprende silicio, aluminio, titanio, hierro, magnesio, tantalio y los metales de las tierras raras.
50
55

Con relación a bien el método del primer aspecto de la invención o al método del segundo aspecto descritos anteriormente, el tiempo predeterminado durante el que se lleva a cabo el proceso puede ser cualquier tiempo requerido para proporcionar un espesor adecuado de recubrimiento para una finalidad prevista. Por lo general, el tiempo predeterminado puede estar entre 1 minuto y 2 horas. La velocidad de desarrollo del recubrimiento puede depender de una serie de factores que incluyen la forma de onda usada para polarizar el sustrato con respecto al electrodo, y la densidad y el tamaño de las partículas en el electrolito coloidal, donde el método emplea un electrolito coloidal. Es particularmente preferible que el tiempo predeterminado esté entre 2 minutos y 30 minutos, por ejemplo, entre 3 minutos y 15 minutos.
60

65 La temperatura del electrolito se puede controlar. Se prevé que la temperatura del electrolito se mantenga dentro de un intervalo de trabajo comprendido entre aproximadamente 10 °C y 40 °C, por ejemplo, entre 20 °C y 30 °C. Puede

ser deseable operar elementos de refrigeración dentro de la cámara electrolítica para mantener la temperatura apropiada.

5 Puede ser ventajoso que el electrolito circule. Esto puede ser particularmente beneficioso cuando el electrolito sea un electrolito coloidal, en cuyo caso la circulación puede permitir que las partículas dispersadas dentro del electrolito entren en contacto con la superficie del sustrato durante el procesamiento.

10 Para cualquier método divulgado anteriormente, el sustrato puede estar en forma de cualquier forma de artículo o cualquier componente que tenga al menos una parte de una superficie que comprenda un metal o semimetal sobre el que se desee un recubrimiento no metálico. El recubrimiento no metálico puede aplicarse al sustrato con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión del sustrato o para mejorar la resistencia al desgaste del sustrato, o para proporcionar propiedades eléctricas específicas o propiedades de baja fricción. Ventajosamente, los recubrimientos no metálicos aplicados a los componentes pueden no requerir otras operaciones de acabado.

15 Se considera que una amplia selección de diferentes composiciones de sustrato es adecuada para su uso con la invención, en particular, cualquier material en el que se pueda desarrollar preferentemente una capa superficial no metálica cuando el material se polarice anódicamente en un electrolito adecuado. Ventajosamente, el sustrato puede comprender un metal seleccionado del grupo que consiste en aluminio, magnesio, titanio, circonio, tantalio y berilio. El sustrato también puede comprender cualquier aleación de estos metales, o cualquier compuesto intermetálico que comprenda estos metales. Además, el sustrato puede comprender un material semiconductor. Por ejemplo, el sustrato puede comprender los semimetales seleccionados y el germanio o el arseniuro de galio intermetálico.

25 Se puede proporcionar un aparato para formar un recubrimiento no metálico sobre la superficie de un sustrato metálico o semimetal. El aparato comprende una cámara electrolítica para contener un electrolito acuoso, un electrodo localizable dentro de la cámara de electrólisis y una fuente de alimentación capaz de aplicar una secuencia de impulsos de tensión de polaridad alternativa entre el sustrato y el electrodo. La fuente de alimentación comprende un primer generador de impulsos para generar una secuencia potencioestáticamente controlada de impulsos de tensión positiva para polarizar anódicamente el sustrato con respecto al electrodo. La fuente de alimentación comprende además un segundo generador de impulsos para generar una secuencia galvanostáticamente controlada de impulsos de tensión negativa para polarizar catódicamente el sustrato con respecto al electrodo.

35 El aparato puede comprender un primer generador de impulsos para generar una secuencia potencioestáticamente controlada de impulsos de tensión positiva para polarizar anódicamente el sustrato con respecto al electrodo, un segundo generador de impulsos para generar una secuencia controlada galvanostáticamente de impulsos de tensión negativa para polarizar catódicamente el sustrato con respecto al electrodo, y un controlador para sincronizar la salida del primer generador de impulsos y el segundo generador de impulsos para producir una forma de onda de salida deseada. Se puede implantar un controlador en el hardware o en el software, o una combinación de hardware y software.

40 Puede ser particularmente ventajoso que el aparato comprenda además un electrolito coloidal que comprenda partículas sólidas dispersadas en una fase acuosa. Como se ha descrito anteriormente, las partículas sólidas dispersadas en dicho electrolito pueden incorporarse al recubrimiento no metálico generado usando el aparato. El electrolito coloidal puede ser cualquier electrolito como se ha divulgado anteriormente en relación con los métodos de acuerdo con la invención.

45 Los recubrimientos no metálicos desarrollados usando los métodos divulgados anteriormente, o usando el aparato divulgado anteriormente producen recubrimientos que tienen propiedades únicas en comparación con recubrimientos no metálicos conocidos anteriormente, por ejemplo, recubrimientos producidos mediante los procesos de anodización convencionales o por técnicas de PEO. Así pues, en un cuarto aspecto, la invención puede proporcionar además un artículo de fabricación que comprende un recubrimiento no metálico formado mediante cualquier método descrito anteriormente o usando el aparato descrito anteriormente.

55 Un quinto aspecto puede proporcionar un recubrimiento no metálico de entre 500 nanómetros y 500 micrómetros de espesor formado sobre un sustrato metálico o semimetal. El recubrimiento comprende un óxido de un metal o semimetal del sustrato. El recubrimiento tiene porosidad, y los poros definidos en una superficie del recubrimiento no metálico tienen un tamaño medio o un diámetro medio inferior a 500 nanómetros.

60 Los recubrimientos producidos mediante técnicas convencionales de PEO tienen poros de un tamaño significativamente superior a 500 nanómetros. La nanoescala de la porosidad del recubrimiento puede contribuir a diversas propiedades mecánicas y eléctricas beneficiosas. Preferentemente, los poros del recubrimiento no metálico tienen un tamaño medio inferior a 400 nanómetros, en particular, preferentemente inferior a 300 nanómetros.

65 En ciertas aplicaciones, la resistencia dieléctrica del recubrimiento puede ser de particular importancia. El recubrimiento no metálico de este aspecto de la invención puede tener, ventajosamente, una resistencia dieléctrica de entre 50 y 120 kV mm⁻¹. Preferentemente, el recubrimiento tiene una resistencia dieléctrica en el intervalo de 60 a 100 kV mm⁻¹.

Ciertas aplicaciones pueden requerir que la conductividad térmica del recubrimiento sea alta. Por ejemplo, existen aplicaciones en las que se requiere un recubrimiento no metálico para proporcionar aislamiento eléctrico entre un componente o dispositivo electrónico de trabajo y un sustrato, y conducir simultáneamente el calor fuera de este componente en el sustrato. Por lo tanto, puede ser ventajoso que el recubrimiento tenga una conductividad térmica de entre 4 y 15 W/mK. En particular, se prefiere que la conductividad térmica esté entre 5 y 14 W/mK.

Muchas de las propiedades físicas de los recubrimientos dependen en cierta medida del tamaño de cristalito o del tamaño de grano del recubrimiento. Los recubrimientos anodizados convencionales son amorfos, es decir, no contienen o poseen una estructura cristalina. En los recubrimientos generados por PEO, las altas temperaturas asociadas con los eventos de microdescarga y la formación de plasma producen la cristalización y el crecimiento del grano, dejando los recubrimientos con una superficie gruesa e irregular y, un tamaño de cristalito o tamaño de grano en el intervalo predominantemente micrométrico.

Ventajosamente, un recubrimiento de acuerdo con el quinto aspecto puede comprender granos o cristalitos que tengan un diámetro medio inferior a 200 nanómetros, en particular preferentemente inferior a 100 nanómetros, por ejemplo, de aproximadamente 50 nanómetros o 40 nanómetros. De este modo, el recubrimiento se puede describir como un recubrimiento nanoestructurado o recubrimiento nanocerámico, ya que tiene características físicas que tienen un tamaño o dimensiones en la escala nanométrica. Los tamaños de granos finos pueden mejorar la homogeneidad estructural y propiedades tales como la dureza, resistencia al desgaste, conductividad térmica y tensión disruptiva eléctrica.

Realizaciones preferidas de la invención

A continuación, se describirán realizaciones preferidas de la invención con referencia a las figuras, en las que:

La Figura 1 es una ilustración esquemática de una primera realización de un aparato electrolítico adecuado para su uso con un método de formación de un recubrimiento no metálico sobre la superficie de un sustrato de acuerdo con una o más realizaciones de la invención.

La Figura 2 es una ilustración esquemática de una segunda realización de un aparato electrolítico adecuado para su uso con un método de formación de un recubrimiento no metálico sobre un sustrato de acuerdo con una o más realizaciones de la invención.

La Figura 3 es un diagrama esquemático de una fuente de alimentación electrónica adecuada para su uso con el aparato de la Figura 1 o la Figura 2.

La Figura 4 ilustra una forma de onda de tensión preferida para su uso con un método de formación de un recubrimiento no metálico sobre un sustrato de acuerdo con una o más realizaciones de la invención.

La Figura 5 es una ilustración esquemática de una forma de onda de corriente correspondiente a la forma de onda de tensión ilustrada en la Figura 4.

La Figura 6 ilustra detalles de un impulso de tensión positiva y un impulso de tensión negativa de la forma de onda de la Figura 4.

Las Figuras 7 y 8 son micrografías típicas de barrido electrónico de un recubrimiento no metálico formado sobre una aleación de aluminio de acuerdo con una realización específica de la invención descrita en el Ejemplo 1.

Las Figuras 9 y 10 son micrografías típicas de barrido electrónico de un recubrimiento no metálico formado sobre una aleación de aluminio mediante un proceso de oxidación electroquímica por plasma (PEO), que muestra el tamaño de poro significativo asociado a dicho proceso.

La Figura 11 es un patrón de difracción de rayos X (XRD) de un recubrimiento no metálico formado sobre una aleación de aluminio de acuerdo con una realización específica de la invención descrita en el Ejemplo 1.

La Figura 12 es un patrón de XRD de un recubrimiento no metálico formado sobre una aleación de aluminio de acuerdo con una realización específica de la invención descrita en el Ejemplo 2.

La Figura 1 ilustra un aparato electrolítico típico adecuado para su uso con un método de formación de un recubrimiento no metálico sobre un sustrato de acuerdo con una o más realizaciones o aspectos de la invención. El aparato comprende un tanque químicamente inerte 2, por ejemplo, un tanque formado de una aleación de acero inoxidable, que contiene una solución electrolítica 3. La solución electrolítica 3 es una solución electrolítica alcalina acuosa, por ejemplo, una solución acuosa de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, y tiene una conductividad eléctrica superior a 5 mS cm^{-1} . El electrolito puede ser un electrolito coloidal que comprende partículas sólidas, con una proporción de aquellas partículas que tienen un tamaño de partícula inferior a 100 nanómetros.

Un sustrato 1 en el que se desea formar un recubrimiento no metálico está conectado eléctricamente a una primera salida 50 de una fuente de alimentación 4 de impulsos. Un electrodo 5 está conectado a una segunda salida 55 de la fuente de alimentación 4 de impulsos, y tanto el electrodo 5 como el sustrato 1 están sumergidos en la solución electrolítica 3 contenida dentro del tanque 2. La fuente de alimentación 4 de impulsos es capaz de suministrar impulsos eléctricos de polaridad alterna con el fin de polarizar eléctricamente el sustrato 1 con respecto al electrodo 5.

La Figura 2 ilustra un aparato electrolítico alternativo adecuado para su uso con un método de recubrimiento de un sustrato de acuerdo con uno o más aspectos o realizaciones de la invención. En común con el aparato descrito

anteriormente en relación con la Figura 1, el aparato de la Figura 2 comprende un tanque químicamente inerte 2 para contener una solución electrolítica 3. Un sustrato 1 está acoplado a una primera salida 50 de una fuente de alimentación 4 de impulsos. Una segunda salida 55 de la fuente de alimentación 4 está conectada eléctricamente a los electrodos primero y segundo 5' y 5'', y el sustrato 1 y los electrodos 5' y 5'' están sumergidos en el electrolito 3.

5 Los dos electrodos 5', 5'' están dispuestos a ambos lados del sustrato 1 con el fin de generar un campo eléctrico más uniforme sobre la superficie del sustrato y producir un recubrimiento más uniforme sobre ambos lados del sustrato.

10 Se observa que, si se desea, más de dos electrodos pueden estar acoplados a una salida de la fuente de alimentación 4 de impulsos. De manera similar, se puede acoplar simultáneamente más de un sustrato a una salida de la fuente de alimentación 4 de impulsos de manera que se pueda recubrir más de un sustrato en cualquier momento.

15 El aparato de la Figura 2 comprende además un intercambiador térmico 6 a través del que circula el electrolito 3. El intercambiador térmico 6 permite la circulación del electrolito 3 dentro del tanque 2, y además permite el control de la temperatura del electrolito.

20 Una fuente de alimentación de impulsos preferida para su uso con una o más realizaciones de la invención es capaz de suministrar impulsos de tensión positiva y negativa separados entre el sustrato y un electrodo. En la Figura 3, se ilustra un diagrama esquemático de un generador de impulsos preferido.

25 La fuente de alimentación de impulsos de la Figura 3 comprende dos generadores basados en transistores bipolares de puerta aislada (IGBT) separados, y es una fuente de alimentación de impulsos preferida para el aparato de las Figuras 1 o 2. Un primer generador, o generador anódico 30, actúa como un generador de impulsos anódicos, es decir, impulsos que polarizan anódicamente el sustrato o los sustratos con respecto al electrodo o electrodos. Un segundo generador, o generador catódico, 35 actúa como un generador de impulsos catódicos, es decir, impulsos que polarizan catódicamente el sustrato o los sustratos, con respecto al electrodo o electrodos.

30 El generador anódico 30 de impulsos y el generador catódico 35 de impulsos se controlan y sincronizan independientemente por medio de un controlador 40. El generador anódico 30 de impulsos genera impulsos de forma trapezoidal que tienen una amplitud de tensión fija, es decir, la amplitud de tensión de los impulsos generados por el generador anódico 30 de impulsos se controla potencioestáticamente.

35 El generador catódico 35 de impulsos proporciona impulsos de forma trapezoidal en los que la corriente catódica media se mantiene en un valor fijo a lo largo de impulsos sucesivos, es decir, el generador catódico 35 de impulsos genera impulsos que están controlados galvanostáticamente.

40 Un conmutador 45 de salida que comprende un circuito electrónico de puente H acopla el generador anódico 30 de impulsos y el generador catódico 35 de impulsos a una primera salida 50 y a una segunda salida 55. Durante el uso, la primera salida 50 está acoplada eléctricamente a un sustrato y la segunda salida 55 está acoplada eléctricamente a uno o más electrodos. El controlador 40 sincroniza la salida del generador anódico 30 de impulsos y el generador catódico 35 de impulsos, y permite que el interruptor 45 de salida produzca una forma de onda de salida que comprende una secuencia de impulsos de forma trapezoidal de tensión positiva y negativa como se ilustra en la Figura 4.

45 El uso simultáneo del control potencioestático para impulsos positivos (anódicos) y del control galvanostático para impulsos negativos (catódicos) permite un aumento gradual de la proporción entre la potencia de los impulsos catódicos y anódicos durante el proceso, y esto crea condiciones que permiten un proceso de alta energía sin la generación de microdescargas.

50 En las Figuras 4, 5 y 6, se ilustra una forma de onda particularmente preferida para su uso en un método de producción de un recubrimiento no metálico sobre un sustrato de acuerdo con una o más realizaciones de la invención.

55 La Figura 4 ilustra una forma de onda que consiste en una secuencia de impulsos de tensión positiva y negativa alternos generados durante un período de tiempo. Los impulsos de tensión positiva son de forma esencialmente trapezoidal y tienen un intervalo de impulsos positivos (T_a) como se indica en la Figura 4. Cuando se aplican entre un sustrato y un electrodo, los impulsos de tensión positiva hacen que el sustrato se polarice anódicamente con respecto al electrodo. Los impulsos de tensión positiva sucesivos se controlan para que tengan esencialmente la misma amplitud de tensión (V_a).

60 Los impulsos de tensión negativa tienen una forma esencialmente trapezoidal y tienen un intervalo de impulsos negativos T_c . Cuando se aplican entre un sustrato y un electrodo, los impulsos de tensión negativa hacen que el sustrato se polarice catódicamente con respecto al electrodo. Los impulsos de tensión negativa sucesivos se controlan para que tengan esencialmente la misma amplitud de corriente (I_c en la Figura 5).

La amplitud de cada impulso de tensión negativa sucesivo se controla para que sea una tensión a la que fluya un nivel constante de corriente a través del electrolito. Cuando se usa en un método de acuerdo con una realización de la invención, la aplicación de la forma de onda da lugar a un recubrimiento no metálico que se forma sobre la superficie del sustrato. A medida que el recubrimiento se hace más grueso, aumenta su resistencia eléctrica y aumenta la tensión necesaria para pasar la misma cantidad de corriente. Así pues, la amplitud de los impulsos de tensión catódicos (V_c) sucesivos aumenta durante un período de tiempo.

La Figura 5 es un diagrama que muestra la forma de onda de corriente que corresponde a la forma de onda de tensión ilustrada en la Figura 4. Cuando se aplica un impulso de tensión positiva, se considera que fluye una corriente positiva y cuando se aplica una tensión negativa se considera que fluye una corriente negativa. Los impulsos de tensión positiva se controlan potencioestáticamente, de manera que la amplitud de cada impulso sucesivo es esencialmente igual. Durante un período de tiempo, el espesor del recubrimiento sobre la superficie del sustrato aumenta, y la corriente impulsada por esta tensión disminuye. Por lo tanto, la amplitud del impulso de corriente positiva (I_a) asociada con los impulsos de tensión positiva tiende a disminuir durante el período de tiempo.

Como se ha discutido anteriormente en relación con la Figura 4, los impulsos de tensión negativa se controlan galvanostáticamente y, por tanto, estos impulsos se controlan para tener una amplitud de corriente constante (I_c).

La Figura 6 ilustra una parte de la forma de onda de la Figura 4 que muestra un impulso de tensión positiva y un impulso de tensión negativa. Cada impulso de tensión positiva tiene una forma esencialmente trapezoidal y tiene un intervalo (T_{ai}) durante el que la tensión aumenta de cero a la amplitud de tensión positiva o anódica (V_a). Cada impulso de tensión positiva tiene un intervalo (T_{ac}) durante el que se aplica una tensión constante. Esta tensión constante se aplica a la amplitud de tensión del impulso (V_a). Cada impulso de tensión positiva comprende además un intervalo (T_{ad}) durante el que la tensión disminuye desde la amplitud de tensión (V_a) hasta cero. Los intervalos (T_{ai}) y (T_{ad}) se pueden variar para controlar el flujo de corriente asociado con el impulso de tensión. Es altamente indeseable que se generen picos de corriente durante los impulsos de tensión, puesto que los picos de corriente potencian la degradación del recubrimiento en crecimiento y provocan la microdescarga o generación de plasma. Los eventos de microdescarga tienen un efecto perjudicial sobre la calidad del recubrimiento producido.

Cada impulso de tensión negativa tiene una forma esencialmente trapezoidal y comprende tres intervalos análogos a los tres intervalos descritos en relación con los impulsos de tensión positiva. Cada impulso de tensión catódica tiene un intervalo (T_{ci}) durante el que la tensión se aumenta de cero hasta la amplitud de tensión catódica (V_c) de ese impulso, intervalo durante el que la tensión catódica permanece en la amplitud de tensión catódica (V_c) y un intervalo (T_{cd}) durante el que la tensión disminuye desde la amplitud de tensión (V_c) hasta cero. La amplitud de tensión (V_c) se determina con respecto al flujo de corriente a la tensión. Por lo tanto, la amplitud de tensión (V_c) tiende a aumentar durante un período de tiempo, como se ilustra en la Figura 4.

Las formas de onda ilustradas en las Figuras 4, 5 y 6 tienen una serie de variables que pueden controlarse para influir en las propiedades físicas y eléctricas del recubrimiento formado. La duración de los impulsos de tensión positiva y negativa (T_a y T_c) puede controlarse independientemente. Los intervalos (T_{ai} , T_{ac} , T_{ad} , T_{ci} , T_{cc} y T_{cd}) asociados a los impulsos de tensión positiva y negativa se pueden controlar para eliminar esencialmente las chispas del impulso de corriente y la microdescarga. La amplitud de los impulsos de tensión positiva (V_a) puede controlarse, al igual que el flujo de corriente a la tensión máxima de cada uno de los impulsos de tensión negativa (I_c). Además, la frecuencia de los impulsos puede variarse dentro de un intervalo de 100 Hz a 20 kHz.

Las Figuras 1 a 6 y el texto adjunto describen un aparato y una forma de onda preferida adecuados para generar un recubrimiento no metálico sobre la superficie de un sustrato metálico o semimetálico. Las realizaciones específicas de la invención que usan el aparato ilustrado en las Figuras 1 o 2, que incluye el generador de impulsos ilustrado en la Figura 3 y que usan las formas de onda específicas ilustradas en las Figuras 4 a 6, se describen en los siguientes ejemplos. En todos los ejemplos, las soluciones coloidales comprenden algunas partículas sólidas con un tamaño de partícula inferior a 100 nanómetros.

Ejemplo 1

Se trató un sustrato en forma de una placa de aleación Al 6082 que tiene dimensiones de 50 mm x 50 mm x 1 mm en un aparato como el descrito anteriormente e ilustrado en la Figura 1. El aparato comprendía un tanque que contenía un electrolito, y el sustrato y un electrodo estaban acoplados a una fuente de alimentación de impulsos como se ha descrito anteriormente e ilustrado en la Figura 3. El sustrato y el electrodo se dispusieron en contacto con el electrolito.

El electrolito era una solución acuosa que contenía 1,8 g/l de KOH y 1,0 g/l de partículas de alúmina, formando una solución coloidal estabilizada.

El generador de impulsos aplicó una secuencia de impulsos de tensión de forma trapezoidal de polaridad alterna entre el sustrato y el electrodo. Se aplicaron impulsos de tensión positiva que tenían una amplitud de tensión positiva (V_a) fija de 700 V, y los impulsos de tensión negativa tenían una amplitud de tensión negativa (V_c) en crecimiento

continuo de 0 a 350 V. La frecuencia de repetición de los impulsos era de 2,5 kHz.

Los impulsos se aplicaron durante 8 minutos y se formó un recubrimiento no metálico sobre la superficie del sustrato.

5

El recubrimiento no metálico se caracterizada por y tenía las siguientes características:

10 El recubrimiento tenía un perfil de superficie lisa. La Figura 7 ilustra una micrografía de SEM que muestra una parte del recubrimiento con un aumento de 60.000 veces. Se puede ver que la superficie es esencialmente lisa a esta ampliación. La Figura 8 es una micrografía de SEM adicional que muestra una parte del recubrimiento con un aumento de 55.000 veces. Pueden observarse poros en el recubrimiento que tienen un tamaño de entre 50 y 150 nanómetros. Los poros de esta dimensión pueden denominarse nanoporos.

15 Con fines comparativos, las Figuras 9 y 10 muestran micrografías de SEM de un recubrimiento formado sobre la superficie de una aleación de aluminio por medio de un proceso de oxidación electroquímica por plasma (PEO). Estas micrografías están en una ampliación de 50.000 veces. La superficie del recubrimiento de PEO puede verse extremadamente rugosa a esta ampliación. Se puede observar que los poros formados por bulbos de plasma tienen un tamaño superior a 500 nanómetros, en gran contraste con el recubrimiento ilustrado en las Figuras 7 y 8.

20 El espesor del recubrimiento era de 20 micrómetros y su dureza se midió a 1550 Hv. Un análisis de XRD del recubrimiento (Figura 11, reveló que la composición del recubrimiento era óxido de aluminio y que el recubrimiento tenía un tamaño medio de grano cristalino de 40 nm. El tamaño cristalino medio se calculó basándose en los datos de XRD de acuerdo con la ecuación de Scherrer (B. D. Cullity y S. R. Stock, "Elements of X-Ray Diffraction", 3ª Ed., Prentice-Hall Inc., 2001, pág. 167-171).

25

La tensión disruptiva del recubrimiento resultó ser de 1.800 V DC, y la resistencia dieléctrica, de 90 KV/mm.

Ejemplo 2

30 Se trató un sustrato en forma de una placa de aleación Al 5251 que tiene dimensiones de 25 mm x 25 mm x 2 mm usando el mismo aparato que se usó para el Ejemplo 1. El electrolito contenía 1,5 g/l de KOH y 2 g/l de Titania en solución coloidal estabilizada.

35 La fuente de alimentación de impulsos aplicó una secuencia de impulsos de tensión de forma trapezoidal de polaridad alterna entre el sustrato y el electrodo. Se aplicaron impulsos de tensión positiva que tenían una amplitud de tensión positiva (V_a) fija de 600 V, y los impulsos de tensión negativa tenían una amplitud de tensión negativa (V_c) en crecimiento continuo de 0 a 300 V. La frecuencia de repetición de los impulsos era de 4 kHz.

40 Los impulsos se aplicaron durante 3 minutos y se formó un recubrimiento no metálico sobre la superficie del sustrato. El espesor del recubrimiento era de 10 micrómetros.

La Figura 12 muestra un patrón de XRD del recubrimiento producido. Este patrón muestra que el recubrimiento tiene tanto alúmina como máximos característicos de nanopartículas de titania (TiO_2).

45 Las nanopartículas de TiO_2 incorporadas en el recubrimiento forman un material que puede absorber eficientemente la radiación UV. También revelan actividad catalítica en una serie de procesos rédox. Las nanopartículas de TiO_2 se usan como pigmentos activos UV en pinturas, y recubrimientos protectores y de autolimpieza, incluyendo recubrimientos bioactivos y bactericidas.

50 Ejemplo 3

Se trató un sustrato formado por un disco de Al hecho de aleación Al 7075 y que tenía un diámetro de 30 mm y un espesor de 2 mm en un aparato como el ilustrado en la Figura 2.

55 La solución electrolítica contenía 2 g/l de KOH y 3,5 g/l de silicato sódico Na_2SiO_3 . La temperatura del electrolito se mantuvo a 20 °C mediante el uso de un intercambiador térmico.

60 El generador de impulsos aplicó una secuencia de impulsos de tensión de forma trapezoidal de polaridad alterna entre el sustrato y el electrodo. Se aplicaron impulsos de tensión positiva que tenían una amplitud de tensión positiva (V_a) fija de 600 V, y los impulsos de tensión negativa tenían una amplitud de tensión negativa (V_c) en crecimiento continuo de 0 a 450 V. La frecuencia de repetición de impulsos era de 3 kHz.

65 Los impulsos se aplicaron durante un período de 18 minutos y el recubrimiento resultante tenía un espesor de 45 micrómetros y una dureza de 1.750 Hv. Dicho recubrimiento puede ser de uso particular en aplicaciones en las que se requiera un recubrimiento protector duro.

Ejemplo 4

Se trató un sustrato en forma de un modelo de placa de Mg hecha de aleación AZ 91 y que tenía dimensiones de 50 mm x 50 mm x 1 mm en un aparato como el ilustrado en la Figura 2.

5 El electrolito contenía 2,5 g/l de KOH; 5 g/l de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; 3 g/l de NaF y 5 g/l de alúmina en solución coloidal estabilizada.

10 La temperatura del electrolito se mantuvo a 20 °C mediante el uso de un intercambiador térmico.

El generador de impulsos aplicó una secuencia de impulsos de tensión de forma trapezoidal de polaridad alterna entre el sustrato y el electrodo. Se aplicaron impulsos de tensión positiva que tenían una amplitud de tensión positiva (V_a) fija de 550 V, y los impulsos de tensión negativa tenían una amplitud de tensión negativa (V_c) en crecimiento continuo de 0 a 300 V. La frecuencia de repetición de impulsos era de 1,25 kHz.

15 Los impulsos se aplicaron durante un período de 4 minutos y el recubrimiento resultante tenía un espesor de 15 micrómetros. Dicho recubrimiento puede ser de uso particular en aplicaciones en las que se requiera un recubrimiento protector.

20 Ejemplo 5

Se trató un sustrato que consistía en un modelo de varilla roscada de Ti hecha de aleación Ti6Al4V y que tenía un diámetro de 5 mm y una longitud de 40 mm en un aparato como se ilustra en la Figura 2.

25 El electrolito contenía 4,5 g/l de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; 5,5 g/l de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 5,0 g/l de NaF y 2 g/l de Titania en solución coloidal estabilizada. La temperatura del electrolito se mantuvo a 20 °C.

El generador de impulsos aplicó una secuencia de impulsos de tensión de forma trapezoidal de polaridad alterna entre el sustrato y el electrodo. Se aplicaron impulsos de tensión positiva que tenían una amplitud de tensión positiva (V_a) fija de 500 V, y los impulsos de tensión negativa tenían una amplitud de tensión negativa (V_c) en crecimiento continuo de 0 a 250 V. La frecuencia de repetición de impulsos era de 1 kHz.

30 Los impulsos se aplicaron durante un período de 3 minutos y el recubrimiento resultante tenía un espesor de 10 micrómetros. Dicho recubrimiento puede ser de uso particular en una aplicación de antiexcoriación.

35

REIVINDICACIONES

1. Un método de formación de un recubrimiento no metálico sobre una superficie de un sustrato metálico o semimetálico que comprende las etapas de:
- 5 colocar el sustrato en una cámara electrolítica que contiene un electrolito acuoso, siendo el electrolito acuoso una solución alcalina, y un electrodo, estando al menos la superficie del sustrato y una parte del electrodo en contacto con el electrolito acuoso; y
- 10 polarizar eléctricamente el sustrato con respecto al electrodo aplicando una secuencia de impulsos de tensión de polaridad alterna durante un período de tiempo predeterminado, polarizando los impulsos de tensión positiva anódicamente el sustrato con respecto al electrodo, y polarizando los impulsos de tensión negativa catódicamente el sustrato con respecto al electrodo;
- en el que los impulsos de tensión tienen una frecuencia de repetición de impulsos de entre 0,1 y 20 kHz; y en el que la amplitud de los impulsos de tensión positiva se controla potencioestáticamente y la amplitud de los impulsos de tensión negativa se controla galvanostáticamente;
- 15 en el que los impulsos de tensión tanto positiva como negativa son de forma esencialmente trapezoidal; en el que la amplitud de cada uno de los impulsos de tensión positiva es de entre 200 voltios y 2.000 voltios, y es constante durante un período predeterminado de tiempo;
- donde cada impulso de tensión positiva comprende un intervalo durante el que la tensión se aumenta (T_{ai}) y un intervalo durante el que la tensión se reduce (T_{ad}) y/o cada impulso de tensión negativa comprende un intervalo
- 20 durante el que la tensión se aumenta (T_{ci}) y un intervalo durante el que la tensión se disminuye (T_{ca}); y donde cada uno de los intervalos durante los que la tensión se aumenta o se reduce comprende entre el 3 % y el 30 % de la duración total de los impulsos;
- comprendiendo dicho sustrato un metal seleccionado del grupo que consiste en aluminio, magnesio, titanio, circonio, tantalio, berilio, o una aleación o un compuesto intermetálico de cualquiera de estos metales, o que está hecho de
- 25 silicio, germanio o arseniuro de galio.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la amplitud de cada uno de los impulsos de tensión positiva es de entre 250 voltios y 900 voltios, por ejemplo de 600 voltios o 650 voltios o 700 voltios.
- 30 3. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la amplitud de los impulsos de tensión negativa sucesivos aumenta durante un período de tiempo predeterminado, preferentemente en el que la amplitud de los impulsos negativos sucesivos aumenta de aproximadamente 1 voltio a un máximo de hasta 1.000 voltios durante un período predeterminado de tiempo, preferentemente de aproximadamente 1 voltio a un máximo de hasta
- 35 400 voltios o de aproximadamente 1 voltio a un máximo de hasta 350 voltios y/o un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que los impulsos de tensión tienen una frecuencia de repetición de los impulsos de entre 1,5 y 15 kHz, o de entre 2 y 10 kHz, por ejemplo de 2,5 kHz o 3 kHz o 4 kHz.
4. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que cada uno de los intervalos durante los que la tensión se aumenta o se reduce comprende entre el 5 % y el 10 % de la duración total de los impulsos,
- 40 preferentemente en el que cada impulso de tensión positiva comprende además un intervalo (T_{ac}) durante el que la tensión se mantiene para que sea esencialmente constante y/o cada impulso de tensión negativa comprende además un intervalo (T_{cc}), durante el que la tensión se mantiene para que sea esencialmente constante, preferentemente en el que el o cada intervalo durante el que la tensión se mantiene para que sea constante comprende entre el 40 % y el 94 % de la duración total de los impulsos, por ejemplo en el que el o cada intervalo
- 45 durante el que la tensión se aumenta o se reduce no es inferior a 10 microsegundos y/o en el que el o cada intervalo durante el que la tensión se mantiene para que sea constante está en el intervalo de 10 a 9.000 microsegundos de duración.
5. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que el electrolito tiene un pH de 9 o superior, y preferentemente tiene una conductividad eléctrica superior a 1 mS cm^{-1} y/o en el que el electrolito comprende un hidróxido de metal alcalino, preferentemente en el que el electrolito comprende hidróxido de potasio o hidróxido de sodio.
- 50 6. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que el electrolito es coloidal y comprende partículas sólidas dispersadas en una fase acuosa, preferentemente en el que el electrolito comprende una proporción de partículas sólidas que tienen dimensiones de partícula inferiores a 100 nanómetros, preferentemente en el que las partículas sólidas tienen un punto isoeléctrico característico, y el pH de este punto isoeléctrico difiere del pH del electrolito en 1,5 o más, por ejemplo, en el que las partículas sólidas son partículas cerámicas, por ejemplo partículas cerámicas cristalinas o partículas de vidrio, o en el que las partículas sólidas son óxidos o
- 60 hidróxidos metálicos, preferentemente óxidos o hidróxidos de un elemento seleccionado del grupo que comprende silicio, aluminio, titanio, hierro, magnesio, tantalio y metales de tierras raras.
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6 que comprende una etapa de incorporación de partículas sólidas del electrolito al recubrimiento no metálico.
- 65 8. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que la microdescarga de plasma localizada no

se genera durante la formación del recubrimiento no metálico.

9. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el tiempo predeterminado es de entre 1 minuto y 2 horas, preferentemente de entre 2 minutos y 30 minutos, o de entre 3 minutos y 15 minutos.

5 10. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que comprende la etapa adicional de mantener el electrolito a una temperatura de entre 10 y 40 grados centígrados, por ejemplo entre 20 y 30 grados centígrados.

10 11. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que comprende además la etapa de hacer circular el electrolito.

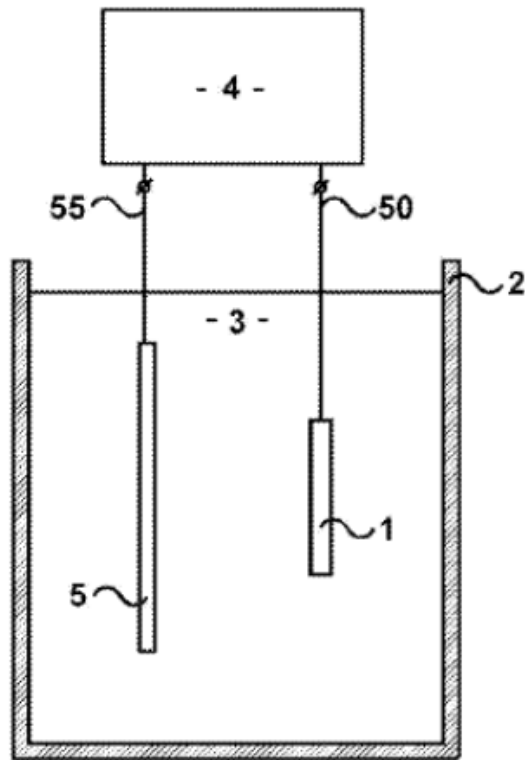


Figura 1

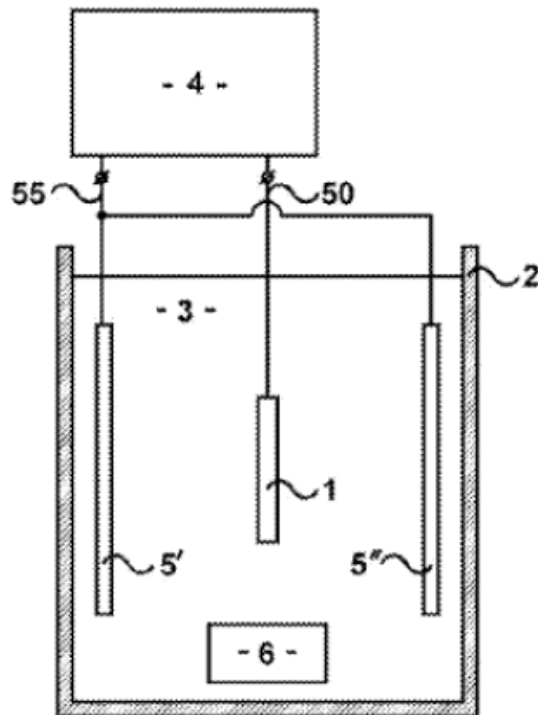


Figura 2

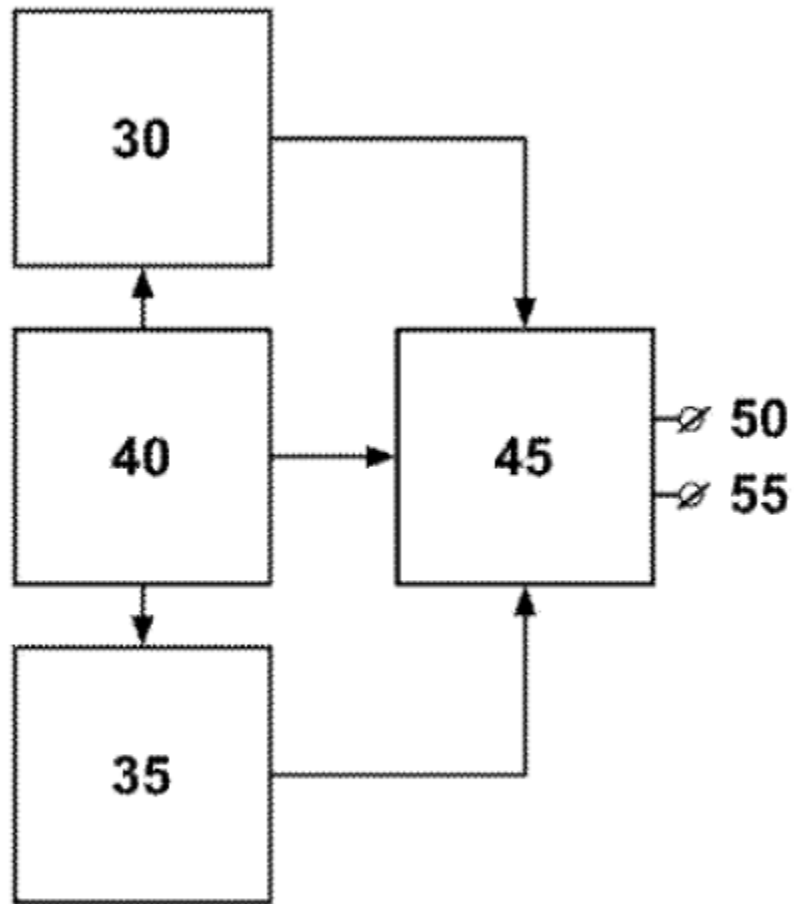


Figura 3

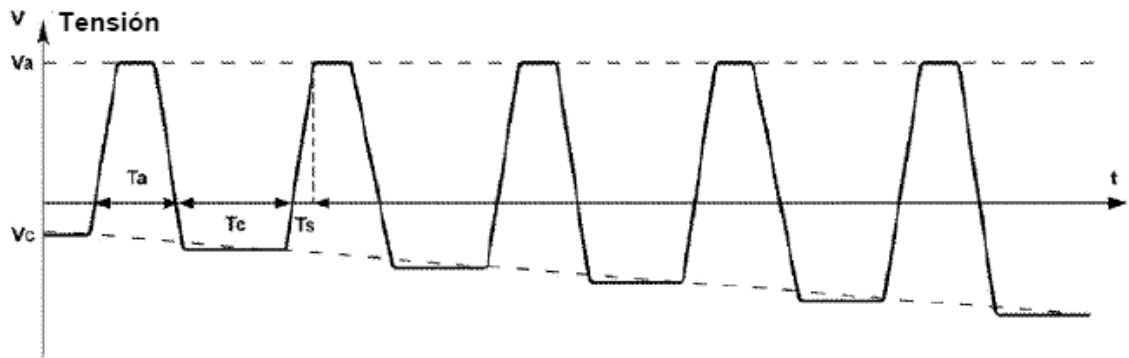


Figura 4

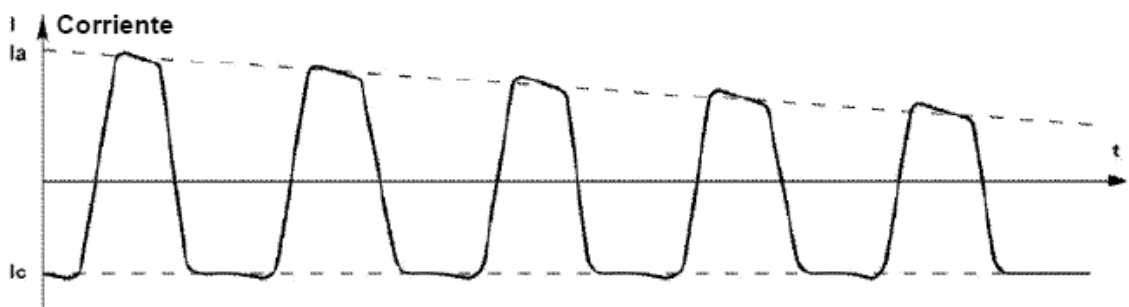


Figura 5

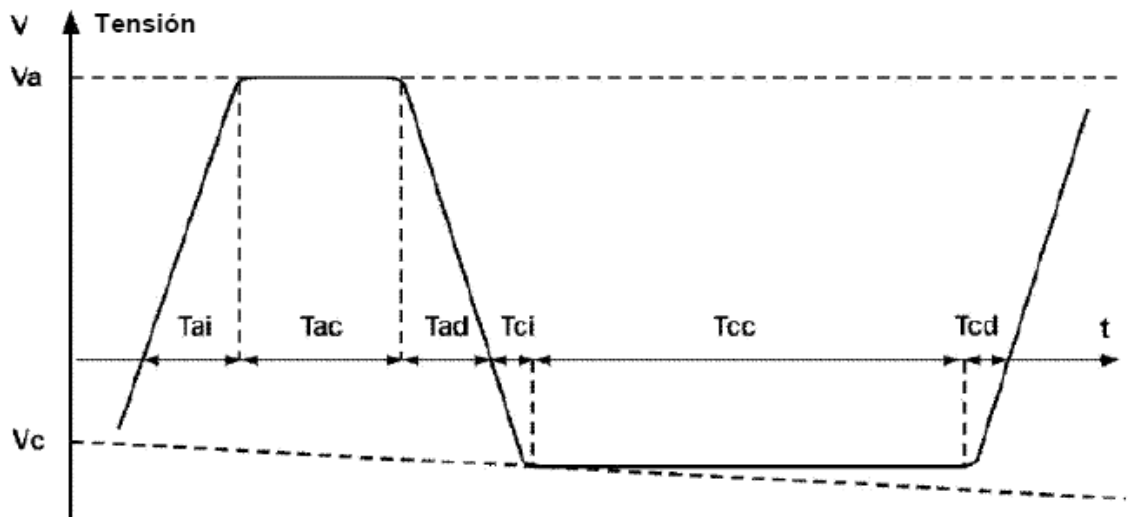


Figura 6

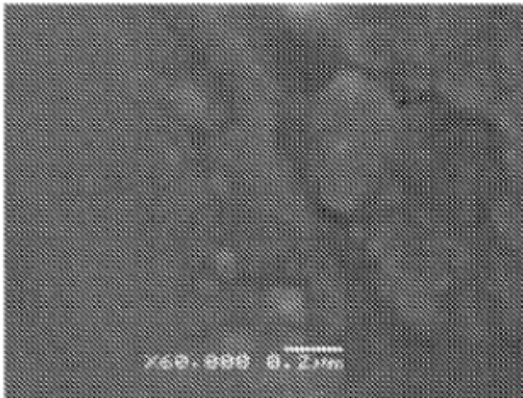


Figura 7



Figura 8

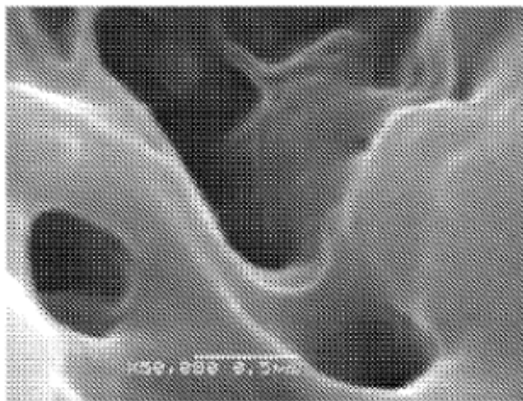


Figura 9

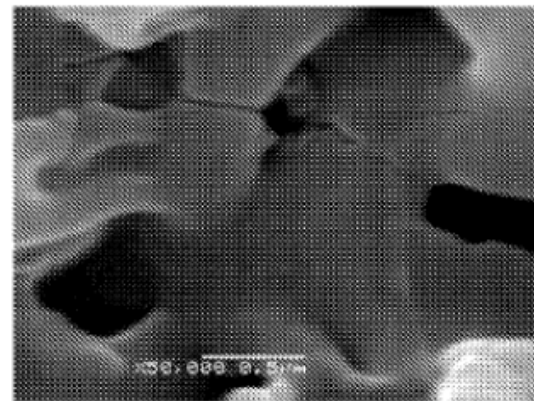


Figura 10

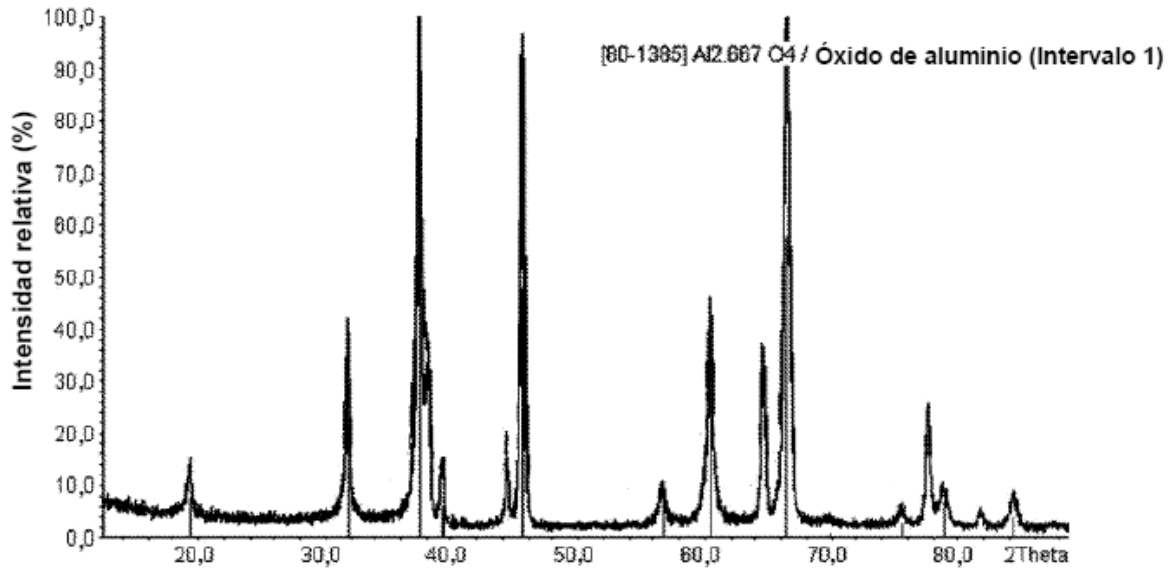


Figura 11

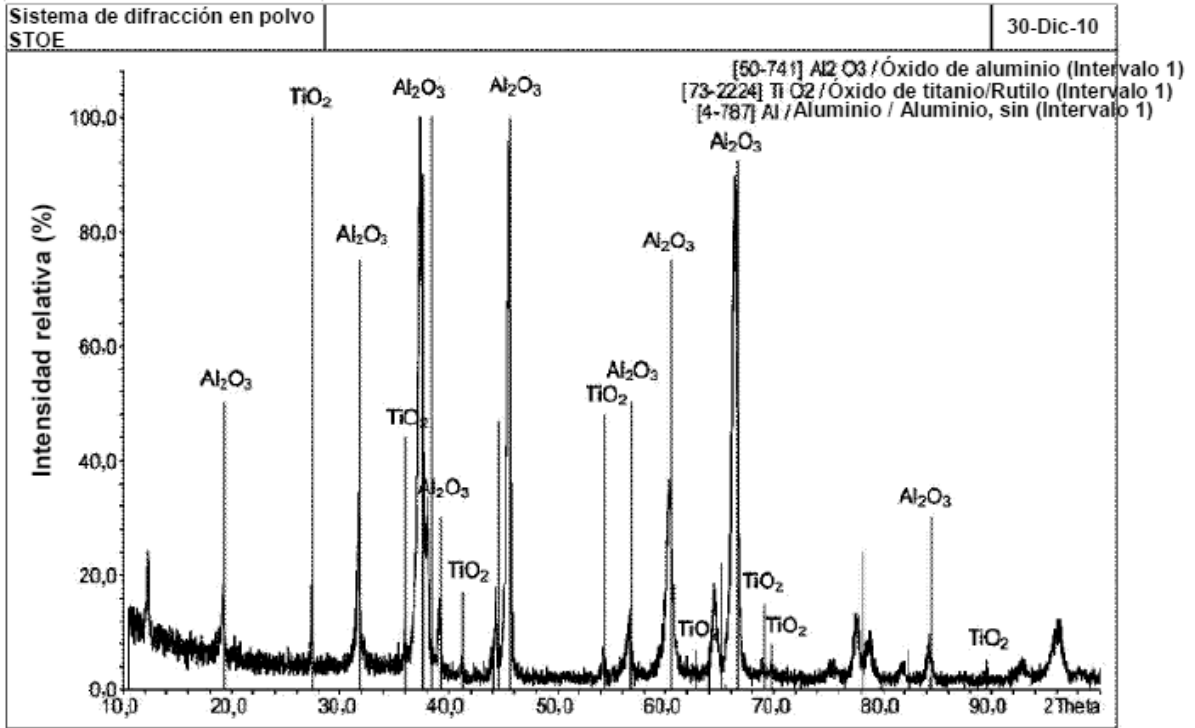


Figura 12