

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 736 301**

51 Int. Cl.:

C22C 1/02	(2006.01)
C22C 14/00	(2006.01)
C22F 1/18	(2006.01)
C23C 8/24	(2006.01)
C23C 14/06	(2006.01)
C23C 16/34	(2006.01)
A61C 13/00	(2006.01)
A61L 27/06	(2006.01)
A61L 29/02	(2006.01)
A61L 31/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.11.2012 PCT/FR2012/052572**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.05.2013 WO13068691**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2012 E 12795498 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 2776596**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de una aleación a base de titanio para dispositivos biomédicos**

30 Prioridad:

10.11.2011 FR 1160281

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

27.12.2019

73 Titular/es:

**INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES
APPLIQUEES DE RENNES (INSA DE RENNES)
(50.0%)
20 Avenue des Buttes de Coesmes
35700 Rennes, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GLORANT, THIERRY y
GORDIN, DOINA**

74 Agente/Representante:

LÓPEZ CAMBA, María Emilia

ES 2 736 301 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 fabricación de una aleación a base de titanio para dispositivos biomédicos

5 La invención se refiere a un procedimiento para fabricar una aleación de titanio que tiene propiedades superelásticas y/o de memoria de forma, y está destinada a constituir los dispositivos utilizados en el campo biomédico, tal como, por ejemplo, limas endodónticas, arcos, alambres y resortes ortodónticos, implantes dentales, endoprótesis cardiovasculares o pulmonares, cables guía y catéteres para cirugía cardiovascular, grapas y prótesis articulares para cirugía ortopédica.

10 En el campo biomédico, los dispositivos y elementos, tales como los mencionados anteriormente a modo de ejemplo, deben tener características muy diferentes, por un lado, desde el punto de vista mecánico habida cuenta del objetivo consistente en actuar sobre una parte del cuerpo humano (tal como un diente, por ejemplo, como parte de una aplicación de ortodoncia) y, por otro lado, desde el punto de vista biológico, para evitar, o minimizar, las reacciones o consecuencias relacionadas con el contacto del dispositivo con la parte del cuerpo humano u órgano.

15 Entre las características técnicas buscadas, o incluso necesarias, se pueden citar: un campo de elasticidad recuperable lo más amplio posible (propiedad de la superelasticidad), baja rigidez, excelente biocompatibilidad química, alta resistencia a la corrosión y productos de esterilización, facilidad de mecanizado y trabajo en frío, así como una mayor dureza y resistencia al desgaste superficial.

20 De una manera conocida, se han hecho intentos para reconciliar estas restricciones que son globalmente contradictorias entre sí.

25 Las aleaciones superelásticas y/o de memoria de forma que se utilizan actualmente en el campo biomédico son del tipo titanio-níquel.

30 Sin embargo, se sabe que el níquel es alergénico para el cuerpo y puede causar reacciones inflamatorias, a pesar del interés que tiene por sus propiedades mecánicas, en particular la superelasticidad y/o la memoria de forma. Además, las aleaciones Ti-Ni poseen una maquinabilidad mediocre, lo que lleva a la rotura prematura de las limas endodónticas (véase, por ejemplo: Oiknine M., Benizri J., REV. ODONT. STO- MATO. 36 (2007) 109-123) y algunas veces son difíciles de conformar en frío.

35 Estas aleaciones conocidas tienen un carácter superelástico debido a la desestabilización inducida por la tensión de la fase beta madre (cúbica) mediante la transformación en una fase martensítica alfa" (ortorrómbica) reversible (Kim H.Y., Ikehara Y., et al, ACTA MATERIALIA 54 (2006) 2419-2429).

40 Además, se conocen aleaciones de titanio libres de níquel (llamadas "Gum Metals", Saito T., Furuta T. et al, SCIENCE 300 (2003) 464-467), que se consideran superelásticas, porque aunque no presentan una transformación martensítica bajo tensión, tienen baja rigidez y una elasticidad recuperable muy alta.

Además, se conocen aleaciones de titanio y sin níquel por la patente francesa 2 848 810, la solicitud de patente US 2007/0137742, y la solicitud de patente WO 2005/093109.

45 La solicitud de patente EP0449793 A1 divulga productos en aleación de titanio dotados de una capa superficial nitrurada y el método de su fabricación.

50 Sin embargo, las aleaciones propuestas en la técnica anterior no cumplen satisfactoriamente todos los criterios generales requeridos, tanto en términos de sus propiedades mecánicas como de biocompatibilidad, particularmente en la superficie. Por ejemplo, con respecto a la compatibilidad biológica, la patente francesa anterior propone un tratamiento de superficie de la aleación por depósito de nitruro, utilizando una técnica basada en plasma.

55 Sin embargo, esta técnica conocida no es satisfactoria. De hecho, el depósito con la ayuda de plasma no permite depositar una capa uniforme de nitruro. Eso tiene consecuencias perjudiciales o adversas en el caso de dispositivos o elementos con formas particulares o partes o áreas particulares que no son fácilmente accesibles (tales como concavidades o similares).

60 Además, dicha patente francesa describe un procedimiento que no se aplica a una aleación con memoria de forma y/o superelástica.

Mientras que la mayoría de las aleaciones están hechas de titanio y níquel, recientemente se han propuesto aleaciones superelásticas a base de titanio sin níquel, que son particularmente fácilmente deformables en frío. El artículo publicado en la revista JOURNAL OF THE MECHANICAL BEHAVIOR OF BIOMEDICAL MATERIALS 3 (2010) 559-564, por Bertrand E., Gloriant T. et al "Synthesis and characterisation of a new superelastic Ti-25Ta-25Nb biomedical alloy" muestra dichas aleaciones a base de titanio sin níquel.

Por lo tanto, el procedimiento de la invención permite resolver los problemas de la técnica anterior al proponer la fabricación de una aleación a base de titanio para aplicaciones biomédicas con propiedades superelásticas y/o de memoria de forma, tratamiento en superficie, que responda a todas las condiciones desde el punto de vista mecánico, indicadas anteriormente, y además que esté mejorada con respecto a la técnica anterior en cuanto a la dureza superficial, facilidad de mecanizado y trabajo en frío, y también la resistencia a la esterilización, a la vez que sea perfectamente biocompatible.

La invención se define en las reivindicaciones.

Para este fin, según la invención, el procedimiento de fabricación de una aleación a base de titanio, que no contiene níquel, con propiedades superelásticas y/o de memoria de forma para aplicación biomédica, del tipo que incluye las fases sucesivas de:

- preparación por fusión al vacío de los diferentes metales constituyentes de la aleación deseada, para producir un lingote;

- opcionalmente, homogeneización al vacío del lingote por recocido a una primera temperatura, en particular superior a 900 °C, que consiste en un aumento de la temperatura del lingote, manteniendo esta temperatura durante un periodo que permita la homogeneización completa.

- primer enfriamiento;

- conformación mecánica a temperatura ambiente, tal como por laminado, trefilado, mecanizado o equivalente;

- tratamiento térmico en solución en la fase beta más allá de la transus beta que consiste en un aumento de temperatura a una segunda temperatura deseada, manteniéndose a esta temperatura durante un cierto tiempo

- segundo enfriamiento;

caracterizado por que dicha fase de tratamiento térmico se realiza en una atmósfera gaseosa, y también constituye una fase denominada de nitruración, que realiza un tratamiento de superficie por reacción con dicho gas, para formar homogéneamente en la superficie, una capa de nitruro, carbonitruro, oxinitruro.

El lingote obtenido durante la primera etapa tiene una masa que varía de algunas decenas a unos cientos de gramos, lo que permite realizar el dispositivo biomédico.

Ventajosamente, dicho gas es nitrógeno.

Por lo tanto, el procedimiento de la invención introduce una etapa de tratamiento de superficie (mediante nitruración en fase gaseosa) con el fin de mejorar las propiedades mecánicas y de biocompatibilidad superficial de la aleación.

Durante la etapa de nitruración, se tiene cuidado de instalar el lingote conformado en un recinto de modo que su disposición permita el depósito de la capa en fase gaseosa sobre la totalidad de su superficie, incluso en las concavidades del lingote conformado. Para ello, el lingote está suspendido por una cadena en el centro del recinto que constituye el horno.

El primer y segundo enfriamientos tienen como objetivo retener la fase beta a temperatura ambiente, para lograr el efecto superelástico deseado. Dependiendo de la composición de la aleación, se realiza un enfriamiento al agua, o un enfriamiento al aire.

La fase de homogeneización es opcional ya que para ciertas composiciones de aleaciones, la fase de fusión puede conducir directamente a la obtención de un lingote homogéneo. La fase de homogeneización se realiza a una temperatura superior a 900 °C. Además, se sabe que la temperatura del "transus beta" es la temperatura más baja a la que puede existir una fase "beta" al 100 % de la aleación. Varía entre 600 °C y 1050 °C, en función de la composición de la aleación.

Preferiblemente, la fase simultánea en solución en fase beta y nitruración (en caso de que el gas sea nitrógeno) se realiza a una temperatura entre 600 y 1050 °C, preferiblemente entre 800 °C y 1050 °C, en una atmósfera gaseosa, preferiblemente nitrógeno, durante un periodo de varias horas, con el fin de obtener una capa superficial de nitruro que varía desde unos pocos micrómetros hasta unas pocas decenas de micrómetros de espesor, dependiendo del uso previsto.

La duración de mantenimiento a la temperatura de recocido de la fase de homogeneización está comprendida entre 12 y 20 horas, preferiblemente del orden de 16 horas.

Como alternativa, sin formar parte de la presente invención, la capa de nitruro (o cualquier otro tipo de capa) se puede hacer usando una técnica del tipo:

- plasma

- implantación iónica

- arco catódico

- láser
- cualquier procedimiento PVD o CVD.

5 La técnica utilizada no debe modificar la microestructura beta metaestable de la aleación que está en el origen del efecto superelástico. Ventajosamente, la fase de nitruración se combina con una fase simultánea de recristalización y conduce a la obtención de una microestructura beta recristalizada.

10 La presente solicitud divulga también, por un lado, una aleación tal como la obtenida por el procedimiento anterior, y por otro lado, un dispositivo de uso biomédico, que incorpora dicha aleación.

10 En una forma preferida, la aleación de la invención comprende según su composición química, en porcentaje atómico:

- 15 - Titanio: entre el 30 % y el 98 %
- Niobio: entre el 0 % y el 40 %
- Molibdeno: entre el 0 % y el 15 %
- Cromo: entre el 0 % y el 15 %
- Hierro: entre el 0 % y el 15 %
- 20 - Circonio: entre el 0 % y el 40 %
- Hafnio: entre el 0 % y el 40 %
- Tántalo: entre el 0 % y el 60 %
- Oxígeno: entre el 0 % y el 2 %
- Nitrógeno: entre el 0 % y el 2 %
- Silicio: entre el 0 % y el 2 %
- 25 - Boro: entre el 0 % y el 2 %
- Carbono: entre el 0 % y el 2 %
- Vanadio: entre el 0 % y el 15 %
- Tungsteno: entre el 0 % y el 20 %
- Aluminio: entre el 0 % y el 10 %
- 30 - Estaño: entre el 0 % y el 10 %
- Galio: entre el 0 % y el 10 %

A continuación se presentan algunas composiciones de la aleación de la invención, dadas por porcentaje atómico:

- 35 $Ti_{74} Nb_{26}$
- $Ti_{72} Nb_{18} Ta_{10}$
- $Ti_{74} Nb_{20} Zr_6$
- $Ti_{76} Nb_{23} N$
- $Ti_{78,5} Nb_{15} Zr_{2,5} Sn_4$
- 40 $Ti_{73,1} Nb_{23} Ta_{0,7} Zr_2 O_{1,2}$

Por lo tanto, a diferencia de la técnica anterior, el procedimiento de la invención se aplica a una aleación que no contiene níquel.

45 La invención se entenderá mejor a partir de la siguiente descripción de ejemplos ilustrativos pero no limitativos, haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

- La figura 1 es una representación gráfica de la variación de la temperatura en función del tiempo a la que se somete el lingote de aleación, según las diferentes etapas de procedimiento de la invención.
- 50 - La figura 2 es una micrografía obtenida con un microscopio óptico que muestra la microestructura beta metaestable del núcleo de un ejemplo de aleación Ti-25Ta-25Nb.
- La figura 3 muestra una sección transversal observada a través de un microscopio óptico, de la microestructura de superficie nitrurada de la aleación de la figura 2.
- La figura 4 muestra una curva de tracción uniaxial cíclica (carga/descarga sucesivas) que muestra la naturaleza superelástica de la aleación nitrurada por la formación de histéresis entre carga y descarga debido a la transformación martensítica alfa" bajo tensión.
- 55 - Las figuras 5A y 5B muestran las micrografías obtenidas por microscopía óptica respectivas de una muestra no nitrurada (técnica anterior) y una muestra nitrurada (según la invención), después de la prueba de rayado por tribómetro pin-disco con carga y con varios ciclos equivalentes.

60 La invención se describe ahora con referencia a la figura 1, que muestra una curva esquemática de las variaciones de temperatura de un lingote que incluye los diferentes compuestos, y destinada a constituir la aleación, en función del tiempo, con respecto a las etapas sucesivas del procedimiento de la invención.

65 En una etapa preliminar (que no se muestra en la figura 1), las diferentes cantidades de metales que se incorporarán a la composición de la aleación a fabricar se juntarán en las proporciones definidas a continuación. La mezcla de

ES 2 736 301 T3

metales se somete a una operación de fusión preliminar a una temperatura entre 2000 °C y 3000 °C. Ventajosamente, esta etapa de fusión preliminar se realiza en un crisol frío utilizando semi-levitación magnética con la ayuda de un generador de inducción de alta frecuencia. También se pueden usar técnicas de sinterización, convencional o rápida (instantánea).

5 Durante esta etapa preliminar, es importante asegurarse de que se haga una mezcla homogénea, sin ninguna inclusión ni contaminación o polución con elementos extraños. A este respecto, la fusión se realiza preferiblemente al vacío o en una atmósfera controlada con un gas inerte (tal como argón, por ejemplo).

10 Los diferentes elementos que pueden entrar en la composición del lingote y, por lo tanto, la aleación futura, incluyen:

- titanio, para una gran parte o la mayor parte
- otros metales: tántalo, niobio, molibdeno, circonio, hafnio, vanadio, hierro, cromo, tungsteno, que constituyen los elementos denominados "beta-estabilizadores" y posiblemente
- 15 - otros elementos adicionales tales como: aluminio, silicio, boro, carbono, oxígeno, nitrógeno, estaño, galio, etc. que, cuando se añaden en pequeñas cantidades, pueden mejorar las propiedades de superelasticidad.

Los diferentes componentes se seleccionan en términos cualitativos y cuantitativos con el fin de hacer una aleación tipo beta metaestable mediante enfriamiento, y permitiendo la formación de una fase martensítica alfa" que sea reversible y, por lo tanto, proporcionando propiedades superelásticas y/o de memoria de forma.

20 La naturaleza "beta-metaestable" de la aleación se traduce en un módulo de baja elasticidad, que varía de 10 GPa a 70 GPa y se acerca a la del hueso.

25 A partir del lingote fundido, obtenido en la etapa de fusión preliminar mencionada anteriormente, la segunda etapa consiste en "recocido de homogeneización" a alta temperatura (típicamente entre 900 °C y 1200 °C) al vacío ultraalto.

30 Cabe apreciar que en la tabla de la figura 1, la escala de tiempo (abscisa) no se respeta por razones prácticas.

El lingote se mantiene a la temperatura denominada de recocido durante un periodo que puede durar varias horas. La temperatura y la duración del tratamiento dependen de la aleación en cuestión. En definitiva, se debe obtener una aleación completamente homogénea.

35 La fase de recocido de homogeneización finaliza en un primer enfriamiento, preferiblemente en agua, para retener una microestructura "beta" metaestable a la temperatura ambiente, que favorecerá las operaciones de conformación. El enfriamiento se realiza en una fracción de segundo dejando caer el lingote a la temperatura de recocido en un tanque de agua a temperatura ambiente.

40 Posteriormente, se realizan operaciones de conformado y mecanizado, en frío, es decir, a temperatura ambiente. Esta etapa tiene como objetivo conformar el lingote en la forma del dispositivo o elemento requerido, para una aplicación biomédica tal como se menciona anteriormente. Por supuesto, la operación de conformación se adapta a la configuración y la forma del producto a realizar y utiliza técnicas de mecanizado conocidas o técnicas de conformación tales como trefilado, laminado, extrusión u otras técnicas.

45 El dispositivo biomédico fabricado de este modo, constituido por la aleación deseada, se somete entonces a un tratamiento térmico en solución por encima de la temperatura T_{β} , que es la temperatura de la transus beta, típicamente entre 600 °C y 1050 °C.

50 El dispositivo se mantiene a esta temperatura durante un periodo de unas pocas decenas de minutos a unas pocas horas, en una atmósfera gaseosa, tal como nitrógeno, por ejemplo. El dispositivo utilizado es un horno conocido per se.

55 El tratamiento es a temperatura constante y tiene dos objetivos:

- la obtención de una microestructura "beta recristalizada" con un tamaño de grano más fino para mejorar y optimizar las propiedades mecánicas del dispositivo biomédico final;
- el depósito, durante el tratamiento en el horno, de una capa de nitruro sobre la superficie del dispositivo, a través de una reacción directa en caliente entre la aleación que constituye el dispositivo, y el nitrógeno gaseoso introducido en el horno de enfriamiento. Este tratamiento constituye un procedimiento de nitruración en fase gaseosa. La duración de esta etapa de nitruración varía entre 0, 5 y 10 horas en función de las composiciones de la aleación, los espesores deseados y la forma del dispositivo. La temperatura mantenida durante esta etapa de nitruración está comprendida entre 600 y 1050 °C.

65 Finalmente, al final de la fase de nitruración/recristalización, se realiza un segundo enfriamiento, preferiblemente con agua, para llevar la temperatura del dispositivo a la temperatura ambiente. Este segundo enfriamiento permite

mantener la microestructura beta de la aleación en una forma metaestable.

El solicitante ha realizado pruebas de laboratorio en muestras de aleaciones realizadas según el procedimiento de la invención descrita anteriormente. La aleación en cuestión es superelástica del tipo beta-metaestable recristalizado, con un tamaño de grano entre 10 y 60 micrómetros (véase la microestructura beta en el núcleo de la aleación de la figura 2). Su composición, expresada en porcentaje de masa es: Ti (50 %), Ta (25 %) y Nb (25 %). La fase de recristalización-nitruración se realizó a 800 °C durante 3 horas y conduce a la aplicación de una capa de nitruro de titanio de pocas decenas de micrómetros de espesor. La microestructura del nitruro en la superficie se muestra en una sección transversal en la figura 3, en la que las partes sombreadas corresponden al área nitrurada formada por agujas ricas en nitrógeno (nitruración interna).

La fina capa de nitruro no afecta a las propiedades superelásticas de la aleación obtenida de esta manera. La figura 4 muestra la curva de tracción cíclica para la aleación nitrurada, que muestra la presencia de histéresis de carga/descarga característica del efecto superelástico. El ensayo de tracción cíclica que se muestra en esta figura se realizó en un tubo de ensayo plano de un milímetro de espesor obtenido por el presente procedimiento de fabricación. Los ciclos de carga/descarga se realizaron con un aumento de deformación del 0,5 %.

Una aleación nitrurada producida por el procedimiento de la invención tiene, en comparación con una aleación de la misma composición, no nitrurada, un aumento en la dureza superficial (medida 4 veces superior por microdureza Vickers), lo que provoca un aumento muy fuerte en la resistencia al desgaste (volumen utilizado reducido en un 85 %), así como una clara reducción en el coeficiente de fricción (dividido por 5). Las figuras 5A y 5B muestran, cada una, una vista desde arriba de una muestra de aleación que se ha sometido a una prueba de rayado, sin nitruración (5A - técnica anterior) y nitrurada (5B - según la invención), respectivamente. Los surcos (de color oscuro) se obtienen con una carga de 25 g después de 200 ciclos de rotación utilizando un tribómetro pin-disco. Se puede ver que la aleación según la invención (figura 5B) tiene una resistencia superficial mucho mayor.

La fase de nitruración realizada en fase gaseosa como se describe anteriormente tiene varias ventajas en comparación con las técnicas de nitruración conocidas.

- El depósito de una capa de nitruro de espesor sustancialmente uniforme, incluso en objetos con formas complejas, como lo son la mayoría de los dispositivos para uso biomédico;
- Gran simplicidad de implementación;
- La nitruración (es decir, el depósito de nitruro) se realiza simultáneamente con la recristalización de la aleación durante la disolución; esto no es posible utilizando los otros métodos de nitruración, que solo pueden realizarse después de la recristalización al vacío.
- Muy alta adherencia de la capa sobre la aleación por la formación de nitruración interna cerca de la superficie.

Además, el segundo enfriamiento del procedimiento de la invención que sigue a la etapa simultánea de nitruración/recristalización, presenta la ventaja de mantener la microestructura beta metaestable en el núcleo de la aleación, para obtener el efecto superelástico.

La invención no se limita al depósito de nitruro, sino que también incluye el depósito de una capa superficial de oxinitruro, o carbonitruro. En este caso, se usa un gas o una mezcla de gases adecuada, en este caso añadiendo dióxido de carbono, monóxido de nitrógeno, o incluso aire para obtener oxinitruro, o carbonitruro de superficie.

La aleación realizada según el procedimiento de la invención, y según las composiciones indicadas, tiene las siguientes ventajas en comparación con las aleaciones de tipo titanio/níquel, y particularmente una capacidad de deformación en frío muy alta, y una maquinabilidad superior, siendo estas dos ventajas particularmente apreciadas en el caso de los dispositivos para aplicación biomédica. Como ejemplo, las limas endodónticas presentan en la técnica anterior un desgaste relativamente alto y riesgos significativos de rotura causados por estrías de mecanizado.

Además, la capacidad de corte de la aleación según la invención es mayor que la de las aleaciones de la técnica anterior. La capa de nitruro mejora las propiedades de dureza y resistencia al desgaste, al tiempo que proporciona efectos beneficiosos en términos de biocompatibilidad. En dispositivos para aplicaciones cardiovasculares tales como endoprótesis, se observa, en lo que respecta a la aleación de la invención, una mejor hemocompatibilidad. Por último, el dispositivo biomédico fabricado de esta manera ofrece una mayor resistencia a las operaciones de esterilización y es menos sensible a la actividad bacteriológica gracias a la presencia de la capa de nitruro.

En resumen, el procedimiento según la invención permite fabricar una aleación a base de titanio para aplicaciones biomédicas, que tiene propiedades de superelasticidad y/o de memoria de forma, con todas las ventajas que se derivan de ella y expresadas anteriormente y, además, estas propiedades son reforzadas en algunos casos por la capa de nitruro, que a su vez aporta otras capacidades o propiedades mecánicas, y, por último, ésta última refuerza o mejora la biocompatibilidad del dispositivo para uso biomédico.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una aleación a base de titanio, que no contiene níquel, con propiedades superelásticas para aplicación biomédica, del tipo que incluye las fases sucesivas de:
- 5 - preparación por fusión al vacío de los diferentes metales constituyentes de la aleación deseada, para producir un lingote;
- primer enfriamiento;
- conformación mecánica a temperatura ambiente, tal como por laminado, trefilado, mecanizado o equivalente;
- 10 - tratamiento térmico en solución en la fase beta más allá de la transus beta que consiste en un aumento de temperatura a una segunda temperatura deseada, manteniéndose a esta temperatura durante un cierto tiempo;
- segundo enfriamiento;
- 15 **caracterizado porque** dicha fase de tratamiento térmico se realiza en una atmósfera gaseosa, y también constituye una fase denominada de nitruración, que realiza un tratamiento de superficie por reacción con dicho gas, para formar homogéneamente en la superficie, una capa de nitruro, carbonitruro, oxinitruro, y **porque** la aleación está en fase beta metaestable a la temperatura ambiente después del enfriamiento.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la fase de nitruración se realiza a la segunda temperatura entre 600 °C y 1050 °C, preferiblemente entre 800 °C y 1050 °C.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la fase de nitruración se realiza en una atmósfera de nitrógeno.
- 25 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la fase de nitruración se combina con una fase de recristalización simultánea.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el primer y el segundo enfriamientos se realizan en forma de enfriamiento al agua o al aire.

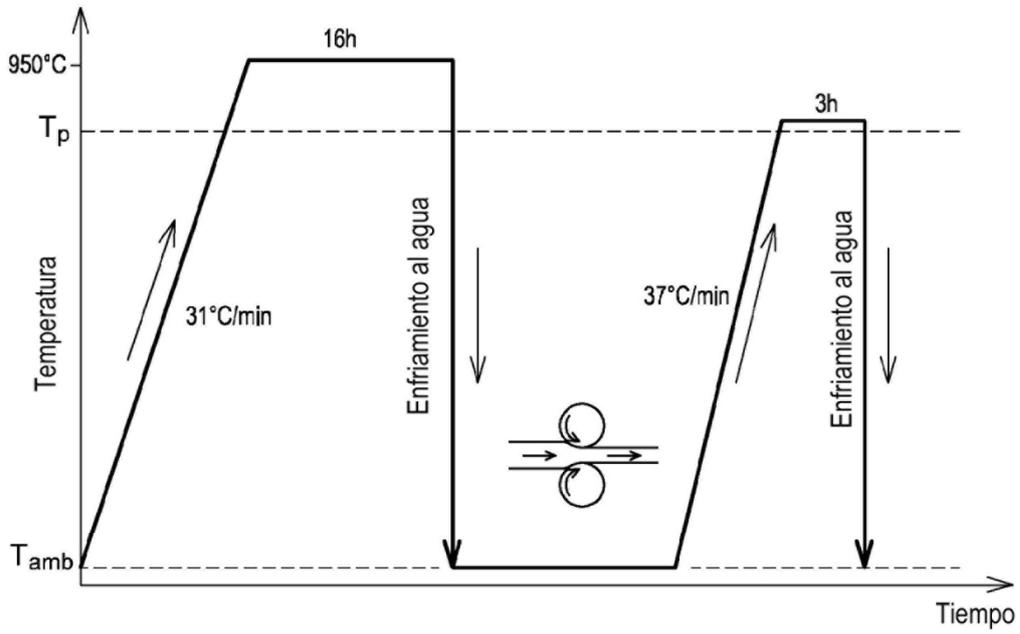


Fig. 1

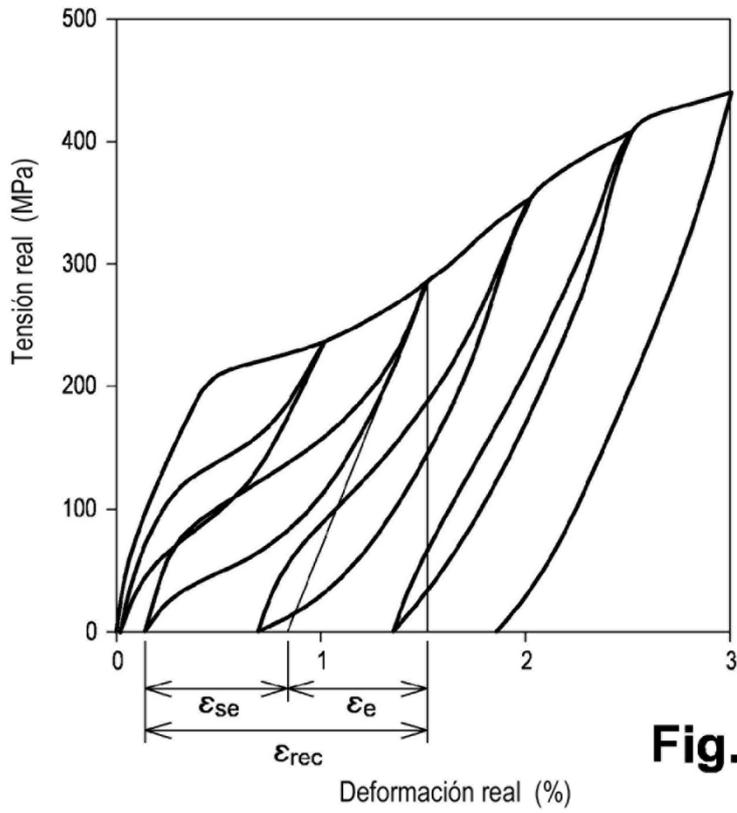


Fig. 4

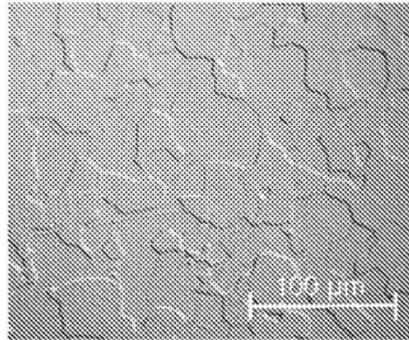


Fig. 2

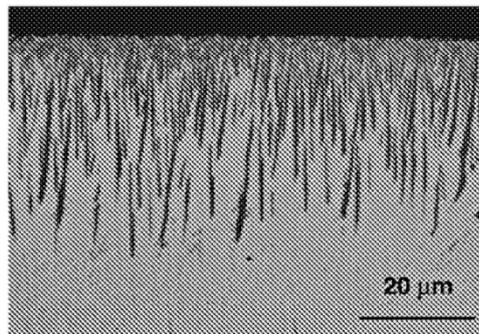


Fig. 3

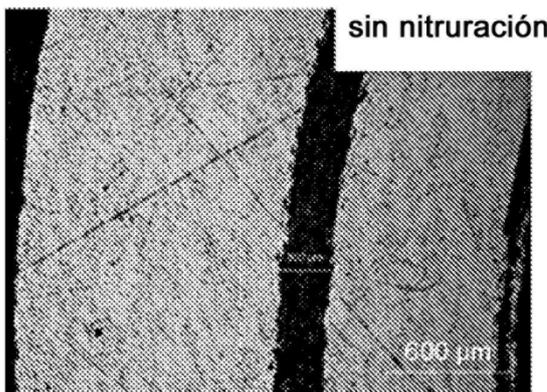


Fig. 5A

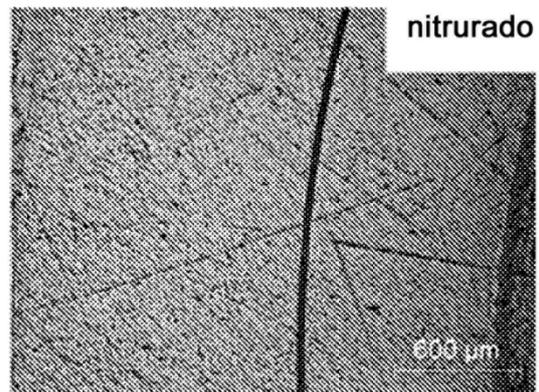


Fig. 5B