

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 778 835**

51 Int. Cl.:

C23C 14/48 (2006.01)

C23C 8/36 (2006.01)

C23C 8/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2009 PCT/GB2009/050186**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.09.2009 WO09115830**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2009 E 09721947 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019 EP 2262919**

54 Título: **Tratamiento de componentes metálicos**

30 Prioridad:

20.03.2008 GB 0805261

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

12.08.2020

73 Titular/es:

**TECVAC LIMITED (50.0%)
Buckingway Business Park Swavesey Cambridge
Cambridgeshire CB4 5UG, GB y
THE UNIVERSITY OF SHEFFIELD (50.0%)**

72 Inventor/es:

**AVELAR BATISTA-WILSON, JUNIA CRISTINA;
SPAIN, ELLIOTT ASHLEY FIELDING;
HOUSDEN, JONATHAN;
MATTHEWS, ALLAN y
LEYLAND, ADRIAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 778 835 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

Tratamiento de componentes metálicos

Campo Técnico

5 La invención se refiere a un procedimiento para tratar la superficie de componentes metálicos no ferrosos con oxígeno, y a los componentes obtenibles mediante este procedimiento.

Antecedentes de la Invención

10 Se conocen desde hace mucho tiempo métodos para el tratamiento de la superficie de componentes metálicos. Habitualmente, el objetivo de estos tratamientos es mejorar una o más propiedades físicas de la superficie de estos componentes, p. ej. mejorar la dureza, mejorar la resistencia a la corrosión, reducir el grado de desgaste, etc.

Un modo de tratar estos componentes metálicos es bombardear la superficie con iones no metálicos que alteren la composición superficial, dando como resultado habitualmente una mejora de las propiedades físicas.

15 En particular, tratar metales no ferrosos, p. ej. aluminio, titanio, magnesio, circonio y sus aleaciones, con oxígeno puede dar mejoras significativas en la dureza, la resistencia al desgaste y la resistencia a la corrosión debido a un engrosamiento y reforzamiento de la capa de óxido superficial presente en la naturaleza. Se han propuesto numerosos métodos para producir estas regiones de óxido.

20 El documento US 6.210.807 divulga un método de oxidación gaseosa para mejorar las propiedades tribológicas de clases puras de titanio y aleaciones de titanio. La oxidación gaseosa se realiza a un intervalo de temperatura de 500 a 725°C durante de 0,5 a 100 horas, produciendo una capa de compuesto superficial adherente de 0,2-2 µm sobre una zona de difusión reforzada con solución sólida que tiene una profundidad de 5 a 50 µm.

25 Otro procedimiento de oxidación gaseosa se describe en el documento US 6.833.197, un procedimiento denominado 'difusión de oxígeno reforzada', para endurecer titanio, circonio y sus aleaciones hasta profundidades de 200 a 500 µm. En primer lugar, los componentes se termotratan en una atmósfera oxidante a un intervalo de temperatura de 700 a 1000°C y posteriormente se termotratan a vacío o en una atmósfera neutra o inerte a un intervalo de temperatura de 700 a 1000°C para promover la difusión de oxígeno desde la capa de óxido hasta el componente para producir un perfil de dureza de conformación sigmoidea.

30 El documento US 5.037.438 divulga implantes ortopédicos de circonio o una aleación basada en circonio revestidos con óxido de circonio azul-negro o negro delgado. El óxido de circonio se forma mediante oxidación al aire en un horno o mediante oxidación en baño de sal. El documento US 5.370.694 también se dirige a la formación de revestimientos de óxido de circonio azul-negro, óxido de circonio negro y nitruro de circonio sobre prótesis de circonio o aleaciones de circonio. Los revestimientos de óxido de circonio se producen mediante oxidación bien por aire o bien por un baño de sal a 550-800°C.

40 El documento US 5.372.660 divulga un método de endurecimiento superficial de aleaciones de titanio con una cantidad de circonio suficiente para permitir la formación de óxido de circonio en la superficie del implante. El procedimiento de oxidación se lleva a cabo en una atmósfera de oxígeno a 200-1200°C.

45 Los documentos US 5.415.704 y US 5.498.302 describen métodos para endurecer implantes mediante difusión de oxígeno, nitrógeno o carbono en aleaciones basadas en titanio, circonio y cobalto con pequeñas concentraciones de un soluto metálico a través de oxidación o nitruración interna. El documento JP 3010061 divulga un procedimiento para tratar una superficie metálica no ferrosa con oxígeno para producir una capa endurecida sobre la superficie del componente. El documento GB2227755A divulga un método para mejorar la resistencia al desgaste de componentes metálicos no ferrosos mediante un tratamiento de descarga luminiscente mejorado en el que se usa nitrógeno como gas de endurecimiento.

50 Otros métodos de oxidación actualmente aplicados a aluminio, titanio, magnesio y sus aleaciones implican ambientes acuosos, tales como oxidación electrolítica plasmática y anodización.

55 Se han usado descargas luminiscentes diódicas de corriente continua para endurecer titanio puro y Ti-6Al-4V con oxígeno, usando aire como la atmósfera de tratamiento. También se ha tratado Ti-6Al-4V usando una mezcla de argón y oxígeno bajo una descarga luminiscente diódica de corriente continua.

Sumario de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para tratar un componente metálico no ferroso, que comprende poner el componente en una cámara de procesamiento a una temperatura elevada, en el intervalo de 600°C a 800°C, que polariza el componente para que tenga un potencial capaz de atraer iones, introducir oxígeno en la cámara a una presión tal que se genere una descarga luminiscente que comprende iones oxígeno, comprendiendo adicionalmente la cámara de procesamiento un medio de mejora de la ionización de descarga luminiscente, y activar el medio de mejora de la ionización incrementando de ese modo la densidad de la especie cargada de la descarga luminiscente, fluyendo los iones oxígeno hacia el componente y chocando con su superficie, al menos alguno de los cuales se difunde en el componente, formando óxidos en la misma.

La invención implica el uso de descargas luminiscentes mejoradas, para llevar a cabo procedimientos de tratamiento por oxidación sobre componentes no ferrosos, tales como titanio, aluminio, magnesio, circonio y sus aleaciones. Las densidades de especies cargadas mejoradas en la descarga luminiscente incrementan el número de los iones oxígeno que bombardean y penetran en la superficie del componente formando óxidos en la misma, y dan como resultado superficies que están endurecidas, tienen una resistencia a la corrosión incrementada, tienen una resistencia al desgaste mejorada y que son relativamente lisas sin requerir tiempos de procesamiento prolongados.

Los componentes tratados son adecuados para numerosas aplicaciones, p. ej. en las industrias aeroespacial, biomédica y de las herramientas.

La descarga luminiscente se puede generar mediante cualquier técnica adecuada disponible para el experto, p. ej. corriente continua, corriente alterna o radiofrecuencia. Se prefiere aplicar corriente continua al conectar el interior de la cámara de procesamiento a tierra, formando así una descarga luminiscente con el componente polarizado negativamente.

El medio de mejora de ionización por descarga luminiscente, por ejemplo, puede ser un electrodo polarizado positivamente dentro de la cámara, una fuente plasmática que tiene un filamento o un cátodo hueco, una descarga de microondas o un medio de emisión termoiónica. Preferiblemente, es un medio de emisión termoiónica.

El medio de emisión termoiónica puede ser un filamento polarizado negativamente hecho de cualquier material que puede actuar como una fuente de emisión electrónica energética a las altas temperaturas implicadas en el procedimiento. Ejemplos de materiales adecuados son volframio y renio. Sin embargo, por razones de coste, el volframio es el material preferido.

Se ha encontrado que el material que forma el medio de emisión termoiónica se puede oxidar y finalmente caer, posiblemente antes de que haya acabado el procedimiento de tratamiento. Se ha encontrado que este es el caso particularmente cuando se usa volframio.

Sin embargo, se ha encontrado que se pueden alcanzar vidas útiles prolongadas de los filamentos (que son el medio de emisión termoiónica) al emplear uno o más de un número de métodos desarrollados en esta invención. Por ejemplo, es preferible que el diámetro del filamento sea mayor de 1,0 mm. Como la resistencia eléctrica del filamento disminuye significativamente a medida que su diámetro se incrementa, el uso de filamentos más gruesos requiere más energía para calentarlos y obtener una emisión electrónica suficiente para mantener la descarga. Por lo tanto, se requieren fuentes de energía de alto amperaje para calentar el filamento con estos grosores.

También se ha encontrado que la vida útil de estos filamentos se mejora significativamente cuando se añaden gases inertes al ambiente de oxígeno, durante el tratamiento, de modo que la presión parcial de oxígeno durante el tratamiento sea menor de 75% de la presión total. Gases inertes adecuados incluyen argón, criptón, helio, neón, preferiblemente argón. También se puede usar nitrógeno en combinación con estos gases.

Se ha encontrado que se obtienen mejores resultados cuando la presión de vacío global durante la oxidación sea de 0,1 a 1,0 Pa, p. ej. alrededor de 0,4 Pa. A estas presiones, un número mayor de iones alcanzará la superficie del componente con energías cerca del voltaje de envuelta plasmático, mejorando el aporte de iones de alta energía a la superficie del componente y mejorando la cinética global del procedimiento de oxidación.

El potencial (o voltaje polarizado) del componente puede ser positivo o negativo, aunque preferiblemente negativo, y puede ser cualquier valor adecuado, p. ej. de 100 a 2000 V. Sin embargo, se pueden obtener reducciones adicionales en la rugosidad superficial de los componentes tratados al hacer funcionar el procedimiento a un potencial del componente de 100 a 500 V, p. ej. 200 V. También es preferible trabajar a temperaturas relativamente bajas, minimizando la distorsión del componente y los cambios microestructurales.

Típicamente, el objetivo es disponer los parámetros de procesamiento de modo que los iones oxígeno choquen con y penetren en la superficie del componente. La capa endurecida, o envuelta endurecida, que resulta de llevar a cabo la invención comprende una capa de difusión de oxígeno interna y una capa de óxido (superficial) externa.

5 El procedimiento se puede llevar a cabo durante tanto tiempo como se desee (p. ej., de 0,1 a 100 horas) y la duración habitualmente está gobernada por el grosor de la envuelta endurecida deseado. Sin embargo, el procedimiento se puede llevar a cabo durante períodos relativamente cortos, p. ej. de 0,3 a 20 horas, preferiblemente aproximadamente 4 horas y no obstante proporcionar excelentes propiedades físicas en la superficie.

10 Típicamente, el grosor de una envuelta endurecida puede variar de 5 a 300 micrómetros, preferiblemente de 20 a 80 micrómetros de grosor, más preferiblemente de 30 a 50 micrómetros. El grosor resultante de la envuelta endurecida depende en gran parte de la temperatura de trabajo y la duración.

15 A modo de ejemplo, tratar una aleación de Ti-6Al-4V a 700°C durante 4 horas produce una envuelta endurecida que comprende una capa de óxido superficial de 0,7-0,8 micras, que principalmente es de la fase de rutilo TiO₂, por encima de una capa de difusión de oxígeno que tiene una profundidad de aproximadamente 50 micras.

20 En muchas aplicaciones, no es deseable la presencia de una capa de óxido. Por ejemplo, puede resultar una falta de adherencia si el componente tratado se va a revestir posteriormente, especialmente con un revestimiento de nitruro, carburo o carbonitruro de PVD. Sin embargo, se ha encontrado que la acumulación de esta capa de óxido se puede controlar o prevenir mediante una selección juiciosa de los parámetros de trabajo.

25 Por ejemplo, se ha encontrado que alimentar el oxígeno a la cámara al variar su caudal, p. ej. al frenar o detener intermitentemente el flujo, puede reducir mucho la acumulación de la capa de óxido. También se ha encontrado sorprendentemente que esta variación, o 'pulsación', del flujo de oxígeno prolonga la vida útil del medio de emisión termoiónica, p. ej. el filamento de wolframio, permitiendo que se usen filamentos de menor grosor o permitiendo tiempos de procesamientos más prolongados.

30 Por ejemplo, se ha encontrado que es beneficioso tener períodos de flujo de oxígeno a la cámara separados por períodos en los que no fluye oxígeno a la cámara. La relación del período cuando fluye oxígeno a cuando no fluye se denomina relación de ciclo de servicio y puede ser de 0,05 a 0,95. Se ha encontrado que puede resultar un perfil de endurecimiento menos favorable si el flujo de oxígeno se detiene durante mucho tiempo. Por lo tanto, se prefiere trabajar con un ciclo de servicio de 0,15 a 0,85, preferiblemente de 0,25 a 0,75. Los tiempos de ciclo de pulsación pueden variar ampliamente y se han encontrado aceptables tiempos de ciclo de menos de 60 minutos, p. ej. de 20 a 60 minutos. Por ejemplo, da buenos resultados trabajar con un tiempo de ciclo de 30 minutos y un ciclo de servicio de 0,50 (es decir flujo de oxígeno conectado durante 15 minutos y a continuación desconectado durante 15 minutos).

35 Según se analiza anteriormente, la vida útil del medio de emisión termoiónica, p. ej. un filamento de wolframio, se puede prolongar al tener una presión parcial de oxígeno durante el procedimiento de tratamiento de menos de 75%, siendo el resto un gas inerte. También se ha encontrado que una baja presión parcial de oxígeno reduce la acumulación de la capa de óxido. De hecho, se ha encontrado que las presiones parciales de oxígeno se pueden reducir hasta menos de 50%, o incluso hasta menos de 40%, p. ej. alrededor de 30%, para reducir adicionalmente la acumulación de la capa de óxido. Una mezcla de gases actualmente preferida es 30% de oxígeno y 70% de argón.

40 También se ha encontrado que reducir la presión parcial de oxígeno aún más, o incluso llevarla hasta cero, al final del procedimiento de tratamiento puede retirar cualquier capa de óxido que se pueda haber acumulado previamente. Esto se alcanza simplemente al detener el flujo de oxígeno de modo que la cámara contenga principalmente o solamente gas inerte (p. ej. argón, criptón, helio, neón o xenón, opcionalmente mezclado con nitrógeno). Se cree que esta etapa de calentamiento plasmático, o fase de "homogeneización", permite que el oxígeno de la capa de óxido se difunda en el componente mientras el bombardeo iónico de gas inerte ayuda a la rotura de la capa de óxido. En esta fase del procedimiento, las presiones parciales de oxígeno pueden ser de 0 a 10%, preferiblemente cero, a una temperatura de 400°C a 800°C durante un período de 0,3 a 2,0 horas.

45 También se ha encontrado que incluir un período durante la etapa de calentamiento plasmático en el que el potencial del componente sea mayor en, p. ej., de 500 a 3000 V, preferiblemente de 700 a 2000 V, puede mejorar adicionalmente la adherencia de un revestimiento aplicado posteriormente. Se cree que esto fomentará la formación de un revestimiento de Ti₂N sobre la superficie, lo que mejora la adhesión de cualquier revestimiento posteriormente aplicado.

50 Cualquiera de todas las técnicas anteriores se puede emplear en cualquier combinación a fin de adaptarse al grosor, la estructura y la composición de la capa de óxido superficial según se desee, o posiblemente eliminarla totalmente.

55 Por ejemplo, tratar un componente metálico con oxígeno pulsátil seguido por un período de calentamiento plasmático en gas inerte puede eliminar totalmente la capa de óxido superficial. A modo de ejemplo, se ha encontrado que trabajar con oxígeno pulsátil durante 165 minutos a una relación del ciclo de servicio de 0,25 o 0,50 con tiempos de ciclo de 20 o 30 minutos, seguido por una etapa de calentamiento plasmático bien en argón o bien en una mezcla de argón y nitrógeno durante 75 minutos (para dar un tiempo de procesamiento total de 4 horas), daba un componente tratado sin capa de óxido.

Según se menciona anteriormente, la superficie tratada del componente se puede revestir posteriormente, p. ej. mediante un procedimiento de deposición física de vapor (PVD) y/o deposición química de vapor (CVD). Se ha encontrado que las superficies generadas en el procedimiento de la invención son particularmente muy adecuadas para estos revestimientos, particularmente cuando se haya llevado a cabo de modo que no esté presente capa de óxido superficial. Los revestimientos de PVD y/o CVD se pueden depositar mediante cualquier procedimiento de la especialidad, p. ej. usando corriente continua, corriente alterna o radiofrecuencia.

Es posible que este procedimiento de revestimiento siga directamente al procedimiento de oxidación en la misma cámara de procesamiento y sin exponer al componente a la atmósfera en un procedimiento integrado. Alternativamente, el procedimiento de revestimiento se puede llevar a cabo independientemente en un ciclo separado, en un procedimiento en dos fases.

Se prefiere que los revestimientos aplicados sean revestimientos cerámicos duros tales como un nitruro, carburo o carbonitruro. Algunos ejemplos incluyen nitruro de titanio, nitruro de cromo, carburo de wolframio, grafito, nitruro de titanio y aluminio y nitruro de cromo y aluminio. Típicamente, estos revestimientos tienen un grosor en el intervalo de 0,1 a 50 micrómetros.

Combinar el procedimiento de oxidación de la invención con estos revestimientos cerámicos duros da beneficios sinérgicos e incrementa adicionalmente la capacidad para soportar cargas de la superficie del componente, minimiza la deformación elástica y plástica entre el revestimiento y el componente debido a la superficie endurecida.

La invención se ilustrará ahora con referencia a los siguientes dibujos, en los que:

La Figura 1 ilustra un esquema del aparato usado para llevar a cabo el procedimiento de oxidación plasmática triódica (TPO) según la invención.

La Figura 2 es un gráfico que muestra la rugosidad superficial (R_a) obtenida después de TPO en Ti-6Al-4V a 600, 650 y 700°C.

La Figura 3 es un gráfico que muestra la microdureza de Knoop como una función de la carga de indentación, medida en la superficie de muestras de Ti-6Al-4V tratadas con TPO producidas a 600, 650 y 700°C.

La Figura 4 es un gráfico que muestra perfiles de microdureza de Knoop como una función de la profundidad obtenida para muestras de Ti-6Al-4V no procesadas y tratadas con TPO producidas a 600, 650 y 700°C.

La Figura 5 muestra fotomicrografías de SEM de capas de óxido superficiales formadas después de tratamiento de TPO a (a) 600°C, (b) 650°C y (c) TPO a 700°C.

La Figura 6 es un gráfico que muestra la rugosidad superficial (R_a) de Ti-6Al-4V en una condición no procesada y después de tratamientos de TPO.

La Figura 7 es un gráfico que muestra perfiles de microdureza de Knoop-profundidad obtenidos para Ti-6Al-4V en una condición no procesada y después de tratamientos de TPO.

La Figura 8 es un gráfico que muestra cargas de adherencia críticas de un revestimiento de TiN de PVD sobre (a) Ti-6Al-4V no procesada, (b) Ti-6Al-4V tratada con TPO estándar con flujo de oxígeno constante, que tiene una capa de óxido superficial de TiO_2 -rutilo superior y (c) muestras de Ti-6Al-4V tratadas con TPO pulsátil, sometidas a TPO pulsátil seguido por calentamiento plasmático en argón o en argón y nitrógeno.

La Figura 9 es un gráfico que muestra cargas de adherencia críticas de un revestimiento de CrAIN de PDV sobre (a) Ti-6Al-4V no procesada y (b) Ti-6Al-4V tratada con TPO con voltaje polarizado de la pieza de trabajo incrementado durante la fase de calentamiento plasmático.

Descripción detallada de la invención

La Figura 1 muestra una cámara 10 de procesamiento de acero inoxidable de dimensiones 1,0 m x 1,0 m x 1,0 m, (Modelo N° IP70 disponible de Tecvac Limited) que contiene el componente que se va a tratar 12 y el filamento 14 hecho de wolframio, que constituye el medio de emisión termoiónica.

Conectados a la cámara 10 hay tres cilindros 20, 22, 24 para gas que contienen oxígeno, argón y nitrógeno, respectivamente, a través de un dispositivo 26 de control del flujo.

Se aplica un voltaje de polarización típicamente negativo al componente 12 mediante una fuente 28 de energía de polarización de corriente continua. Se usa una fuente 30 de energía de bajo voltaje y de alto amperaje de corriente

continua similar, típicamente, para polarizar negativamente el filamento 14. También se conecta al filamento 14 una fuente 32 de energía calentadora. La cámara 10 también contiene calentadores 34, 36 radiantes.

5 Debido a que el procedimiento implica tres elementos eléctricos (el componente, el medio de emisión termoiónica y el interior de la cámara) el procedimiento se denominará por comodidad oxidación plasmática triódica (TPO).

10 Durante el uso, oxígeno y opcionalmente argón se alimentan a la cámara 10 y la presión dentro de la cámara se mantiene en su punto fijo mediante el uso simultáneo de una bomba 38 de difusión. Se produce una descarga luminiscente debido a la diferencia de potencial entre el interior de la cámara 10 y el componente 12 y la presión del gas. Se hace pasar suficiente corriente a través del filamento 14 para provocar emisión termoiónica, lo que mejora la energía de los iones en la descarga luminiscente.

15 Los iones cargados positivamente de oxígeno y argón será atraídos al componente típicamente cargado negativamente, chocando de ese modo con su superficie. La temperatura de la cámara se eleva hasta un nivel tal que los átomos de metal del componente vibren suficientemente para permitir la difusión del oxígeno que choca dentro del componente metálico.

La fase de oxidación puede estar seguida por una fase de calentamiento plasmático en la que solo se introduce gas inerte.

20 **Ejemplo 1: TPO con flujo de oxígeno constante: efecto de la temperatura de procesamiento**

25 Se llevó a cabo oxidación plasmática triódica (TPO) para endurecer discos de prueba de Ti-6Al-4V (de Titanium International, Reino Unido) a tres temperaturas diferentes (600, 650 y 700°C) durante 240 minutos. El flujo de oxígeno se mantuvo constantemente durante el procedimiento. Discos de prueba de Ti-6Al-4V que tenían un grosor de 3 mm y un diámetro de 30 mm en la condición recocida (384 ± 20 HK_{0.1}) y pulidos hasta un acabado superficial de $R_a = 0,040 \pm 0,007$ μm se limpiaron ultrasónicamente en una solución alcalina y se introdujeron en una cámara de procesamiento (cámara IP70 disponible de Tectvac Limited).

30 Después de que se obtuviera una presión final de la cámara menor de 5×10^{-3} Pa, se admitió argón a la cámara hasta una presión de 2,0 Pa para llevar a cabo una etapa de limpieza por pulverización iónica. Los componentes de la pieza de trabajo (discos de prueba) se polarizaron a -1000 V y la limpieza por pulverización iónica se realizó durante 5 minutos.

35 Se realizó una etapa de calentamiento plasmático en argón a 0,5 Pa y los componentes de la pieza de trabajo se polarizaron a -200 V. El filamento de wolframio se polarizó a -200 V y la corriente del calentador del filamento se ajustó para dar una densidad de corriente de 1,5 mA/cm². Se llevó a cabo calentamiento plasmático hasta que se alcanzaba la temperatura de tratamiento (600 o 650 o 700°C). A este valor de densidad de corriente, no se requería calentamiento auxiliar (es decir, calentamiento radiante).

40 Después del calentamiento plasmático, se comenzó el procedimiento de oxidación con la presión de argón reajustándose hasta 0,28 Pa y oxígeno admitido hasta una presión de 0,12 Pa para dar una presión total de 0,4 Pa y una composición del gas de 70% de Ar + 30% de O₂. Las polarizaciones tanto de la pieza de trabajo como del filamento se mantuvieron a -200 V (valores ya prefijados durante el calentamiento plasmático) y la corriente del calentador del filamento se ajustó periódicamente para mantener una densidad de corriente de la pieza de trabajo constante de 1,5 mA/cm² a lo largo del tratamiento.

45 Después del procedimiento de oxidación, los discos de prueba tratados se enfriaron al introducir nitrógeno en la cámara hasta una presión de 10^2 Pa. Cuando la temperatura de los discos de prueba caía por debajo de 200°C, se añade nitrógeno adicional a la cámara hasta presión atmosférica ($\sim 10^5$ Pa).

50 La TPO promueve pequeños cambios en la rugosidad superficial en comparación con la muestra de Ti-6Al-4V pulida no procesada (Fig. 2). Independientemente de la temperatura de tratamiento por TPO, la rugosidad superficial después del procesamiento todavía es muy baja ($R_a < 0,06$ μm). A medida que se incrementa la temperatura de TPO, el valor R_a se incrementa ligeramente y es aproximadamente 0,058 μm a 700°C. La diferencia en R_a a medida que se incrementa la temperatura de TPO solo es marginal y vale la pena señalar que los valores mostrados en la Fig. 2 son estadísticamente similares.

55 Después del tratamiento por TPO a varias temperaturas (600, 650 y 700°C), se observan mejoras significativas en la dureza superficial en comparación con Ti-6Al-4V no procesada (Fig. 3). A medida que la temperatura de TPO se incrementa, también se incrementa la dureza superficial medida a una carga de indentación dada. Probablemente, esto está relacionado con cambios en el grosor de la capa de óxido. A las cargas de indentación más bajas, se registran altos valores de dureza, sugiriendo que está presente una capa de óxido superficial dura. Todavía se alcanzan mejoras sustanciales en la dureza superficial a altas cargas de indentación (p. ej., 500 gf y 1000 gf) para la muestra de Ti-6Al-4V tratada con TPO a 700°C.

El efecto del tratamiento por TPO sobre el perfil de dureza-profundidad se muestra en la Fig. 4. Después de un tiempo de procesamiento tan corto como 240 minutos (4 horas), resulta una capa endurecida de aproximadamente 50 μm a 700°C. A medida que disminuye la temperatura de tratamiento por TPO, también disminuye el grosor de la capa endurecida. A modo de ejemplo, la profundidad del tratamiento a 600°C es aproximadamente 30 μm .

Las fotomicrografías de SEM tomadas a 10 kX muestran que siempre se forma una capa de óxido densa en la superficie tratada por TPO, independientemente de la temperatura de TPO (Fig. 5). A medida que disminuye la temperatura de tratamiento por TPO, también disminuye el grosor de la capa de óxido. Los grosores de la capa de óxido son 0,7-0,8 μm , 0,2-0,3 μm y 0,1-0,2 μm , respectivamente, para una TPO llevada a cabo a 700°C, 650°C y 600°C.

Los datos por XRD del ángulo de incidencia también indican que la estructura de la capa de óxido cambia con la temperatura de TPO. A 600°C, la capa de óxido consiste en una mezcla de TiO_2 -anastasa y TiO_2 -rutilo. Los datos muestran que una mezcla de TiO_2 -anastasa y TiO_2 -rutilo todavía está presente a 650°C, aunque el TiO_2 -rutilo es más abundante que a 600°C. A 700°C, los picos de TiO_2 -anastasa están ausentes, indicando que la capa de óxido en la superficie es principalmente TiO_2 -rutilo.

Ejemplo 2: TPO con flujo de oxígeno pulsátil con calentamiento plasmático en descargas luminiscentes de gas inerte o gas inerte y nitrógeno para suprimir la capa de óxido superior

A fin de demostrar el efecto de las condiciones de pulsación/calentamiento plasmático, se realizaron cuatro ensayos a 700°C durante un tiempo total de 240 minutos en discos de prueba de Ti-6Al-4V recocidos, que tienen una dureza superficial de $(384 \pm 20 \text{ HK}_{0.1})$ y un acabado superficial de $R_a = 0,040 \pm 0,007 \mu\text{m}$. Los parámetros de descarga (voltajes de polarización de la pieza de trabajo y el filamento, densidad de corriente) también se fijaron como se describe en el Ejemplo 1 (-200 V, -200 V y 1,5 mA/cm², respectivamente) para cada ensayo. La presión total era 0,4 Pa durante la TPO, con presiones parciales de argón y oxígeno de 0,28 y 0,12 Pa, respectivamente. También se llevaron a cabo limpieza por pulverización iónica y calentamiento plasmático antes de la TPO pulsátil según se elucida en el Ejemplo 1. En lugar de mantener el flujo de oxígeno constantemente a lo largo del tratamiento, su flujo se pulsaba periódicamente mientras el flujo de argón se mantenía constante. La duración de este tratamiento de TPO pulsátil era 165 minutos. A continuación, se realizó la etapa de calentamiento plasmático a 700°C inmediatamente después de la TPO durante 75 minutos.

De forma similar a la TPO, se puede llevar a cabo calentamiento plasmático a un intervalo de presión total de 0,1 a 1,0 Pa, preferiblemente 0,4 Pa. Los voltajes de polarización de la pieza de trabajo durante el calentamiento plasmático pueden variar de -100 a -1000 V, preferiblemente -200 V para minimizar el arrugamiento superficial. La corriente del calentador del filamento se ajusta periódicamente para mantener una densidad de corriente constante en la pieza de trabajo. La densidad de corriente se debe fijar en el intervalo de 0,1 a 4,0 mA/cm², preferiblemente 1,5 mA/cm². Se pueden requerir calentadores radiantes para alcanzar la temperatura de tratamiento si el calentamiento plasmático se va a realizar a densidades de corriente muy bajas. Las temperaturas y los tiempos de calentamiento plasmático pueden variar de 400-850°C y 0,1 a 100 horas, respectivamente.

En este ejemplo, el calentamiento plasmático se llevó a cabo a 700°C y 0,4 Pa de presión total usando descargas bien de (i) argón o bien de (ii) argón + nitrógeno. En las descargas de argón y nitrógeno, la composición del gas se fijó a 30% de Ar + 70% de N₂ (es decir, una presión parcial de argón de 0,12 Pa y una presión parcial de nitrógeno de 0,28 Pa). Durante el calentamiento plasmático, tanto la pieza de trabajo como el filamento se polarizaban a -200 V (los mismos parámetros usados durante la TPO) y la corriente del calentador del filamento se ajustó para proporcionar una densidad de corriente de 1,5 mA/cm².

La pulsación durante la TPO y las condiciones de calentamiento plasmático se dan en la Tabla 1 para cada ensayo de tratamiento.

Tabla 1: Sumario de condiciones de pulsación utilizadas en tratamientos de TPO pulsátil seguidos por calentamiento plasmático. También se muestran las mezclas de gases usadas durante el calentamiento plasmático.

Ensayo de TPO	Duración de TPO (min)	Condiciones pulsátiles durante TPO		Composición del gas durante el calentamiento plasmático	Duración del calentamiento plasmático (min)	Duración total del tratamiento (min)
		Tiempo del Ciclo (min)	Relación del ciclo de servicio			
1	165	30	0,50	100 % Ar	75	240
2	165	30	0,50	30% Ar + 70% N ₂	75	240
3	165	20	0,25	100% Ar	75	240
4	165	20	0,25	30% Ar + 70% N ₂	75	240

5 **Ejemplo 3: TPO con flujo de oxígeno constante con calentamiento plasmático en descargas luminiscentes de gas inerte o gas inerte y nitrógeno seguido por incremento de la polarización de la pieza de trabajo para suprimir la capa de óxido superior**

10 El procedimiento de TPO del ejemplo 2 se repitió pero con un caudal de oxígeno constante. La presión de argón se fijó a 0,12 Pa y la presión de oxígeno se fijó a 0,28 Pa de modo que la presión total fuera 0,40 Pa. El flujo de oxígeno era constante durante 60 minutos.

15 Esto fue seguido por una fase de calentamiento plasmático, según se describe en el Ejemplo 2, con una composición del gas de 30% de Ar y 70% de N₂. El calentamiento plasmático se llevó a cabo durante 120 minutos con el disco de prueba y el filamento polarizados a -200 V.

20 Esto fue seguido por 60 minutos adicionales de calentamiento plasmático pero con una composición del gas de 25% de Ar y 75% de N₂ (presión parcial de argón 0,1 Pa y presión parcial de nitrógeno 0,3 Pa), con el disco de prueba polarizado a -1000 V. Este incremento de la polarización fomentaba la formación de Ti₂N sobre la superficie, lo que mejoraría la adherencia del revestimiento posterior al sustrato.

20 **Ejemplo 4: Oxidación plasmática triódica seguida por deposición de revestimiento**

25 Según se elucida en los Ejemplos 2 y 3, la TPO pulsátil seguida por una etapa de calentamiento plasmático en descargas de gas inerte o gas inerte y nitrógeno gaseoso, o la TPO continua con un incremento de la polarización de la pieza de trabajo en la última hora de calentamiento plasmático, pueden producir capas de TPO que tienen una zona de difusión de oxígeno sin capa de óxido superficial. Esta estructura puede ser deseable si los artículos han de ser revestidos con algunos tipos de películas de PVD o CVD (p. ej. nitruros, carburos y carbonitruros), ya que la adherencia del revestimiento se puede limitar cuando estos tipos de películas se depositen sobre sustratos oxidados (es decir, que tienen una capa de óxido delgada en su superficie).

30 A fin de ilustrar los beneficios de la TPO y la deposición de revestimientos, cuatro tratamientos de TPO pulsátil seguidos por calentamiento plasmático a 700°C durante un tiempo total de 240 minutos según se describe en el Ejemplo 2 se aplicaron a muestras de Ti-6Al-4V que estaban revestidas con TiN de PVD de 1,6 µm de grosor. Esto se llevó a cabo como un procedimiento bicíclico, en el que las muestras se trataron en primer lugar mediante TPO en un reactor, a continuación se expusieron a la atmósfera y se introdujeron en un reactor de PVD para el revestimiento de TiN posterior. Para estas combinaciones de tratamientos, se espera que se produzca un incremento en la capacidad de soportar cargas del artículo de Ti-6Al-4V revestido con TiN y tratado con oxidación plasmática triódica. Esta muestra de Ti-6Al-4V doblemente tratada debe soportar cargas superiores sin fallo, ya que la deformación elástica y plástica del sustrato de aleación de titanio se minimiza mucho mediante capas de difusión de oxígeno duras de 30 a 50 µm de profundidad.

40 Se realizaron pruebas de adherencia con rayado a una velocidad de carga creciente de 10 N/min, velocidad del tablero de 10 mm/min y precarga de 5 N. Los resultados de la prueba de rayado (Fig. 8) muestran que se obtienen altas cargas críticas cuando se deposita TiN sobre capas de TPO sin una capa de óxido superficial (ensayos de TPO pulsátil 1, 2, 3 y 4). Sin embargo, el TiN sobre Ti-6Al-4V sometido a TPO estándar (es decir, flujo constante de oxígeno), que tiene una capa de óxido superficial superior de TiO₂-rutilo (véase el Ejemplo 1), falla adhesivamente a la precarga de 5 N. El primer modo de fallo de TiN sobre Ti-6Al-4V no procesada es adhesivo (nótese que no se registra valor de L_{C1}). Está claro que el TiN sobre TPO sin una capa de óxido superior (Ensayos 1, 2, 3 y 4) exhibe cargas críticas

5 significativamente superiores que su homólogo no tratado doblemente (revestimiento de TiN sobre aleación de Ti-6Al-4V 'no procesada'). Este resultado indica que (i) se alcanza una mejor adherencia revestimiento/sustrato cuando el revestimiento de TiN se deposita sobre el sustrato de Ti-6Al-4V (tratado por TPO) endurecido sin una capa de óxido superior y (ii) TiN sobre Ti-6Al-4V tratada por TPO sin una capa de óxido superior exhibe una capacidad para soportar cargas superior que su homólogo no tratado doblemente (TiN sobre Ti-6Al-4V no procesada).

10 A fin de demostrar el efecto de incrementar la polarización de la pieza de trabajo al final de la fase de calentamiento plasmático, se aplicó a muestras de Ti-6Al-4V un tratamiento por TPO seguido por calentamiento plasmático durante un tiempo total de 240 minutos, según el procedimiento del Ejemplo 3. Posteriormente, las muestras se revistieron con CrAIN PVD de 2,0 μm de grosor. Esto se comparó con un disco de prueba de Ti-6Al-4V no tratado hasta TPO o calentamiento plasmático pero revestido con un revestimiento de CrAIN PVD de 2,0 μm .

15 Las pruebas de adherencia con rayado se realizaron según se describe anteriormente y los resultados se muestran en la Figura 9. Esto muestra que se consigue mejor revestimiento/adherencia cuando la polarización de la pieza de trabajo se incrementa al final de la etapa de calentamiento plasmático. Si no se emplea ni pulsación ni incremento del voltaje de polarización de la pieza de trabajo al final, entonces pueden resultar revestimiento/adherencia pobres (véase la Fig. 8).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para llevar a cabo un tratamiento de oxidación de un componente metálico no ferroso, que comprende poner el componente en una cámara de procesamiento a una temperatura elevada en el intervalo de 600°C a 800°C, polarizar el componente para tener un potencial capaz de atraer iones, introducir oxígeno en la cámara a una presión tal que se genere una descarga luminiscente que comprende iones oxígeno, comprendiendo adicionalmente la cámara de procesamiento un medio de mejora de la ionización de la descarga luminiscente, y activar el medio de mejora de la ionización de la descarga luminiscente incrementado de ese modo la densidad de la especie cargada de la descarga luminiscente, fluyendo los iones oxígeno hacia el componente y chocando con su superficie, al menos uno de los cuales se difunde en el componente, formando óxidos en el mismo.
- 10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el medio de mejora de la ionización de la descarga luminiscente es un medio de emisión termoiónica.
- 15 3. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el medio de emisión termoiónica es un filamento.
4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que el filamento tiene un diámetro mayor de 1,0 mm.
- 20 5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente metálico se selecciona de titanio, aluminio, magnesio, circonio y sus aleaciones.
6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el gas inerte se introduce en la cámara de modo que la presión parcial de oxígeno en la cámara sea menor de 75%.
- 25 7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la presión en la cámara es de 0,1 a 1,0 Pa.
8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el potencial del componente es de 100 a 2000 V.
- 30 9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura elevada está en el intervalo de 600°C a 700°C.
- 35 10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el oxígeno se varía a lo largo de la duración del procedimiento.
- 40 11. Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que el flujo de oxígeno cesa intermitentemente entre períodos de flujo de oxígeno.
12. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que es seguido por una etapa de calentamiento plasmático en la que la presión parcial de oxígeno se reduce hasta de 0 a 10% durante un período de 0,3 a 20 horas.
- 45 13. Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que la etapa de calentamiento plasmático se lleva a cabo a una temperatura de 400°C a 800°C
14. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que es seguido por un procedimiento de revestimiento.
- 50 15. Un procedimiento según la reivindicación 14, en el que el procedimiento de revestimiento es un procedimiento de revestimiento por PVD y/o CVD.

Fig. 1

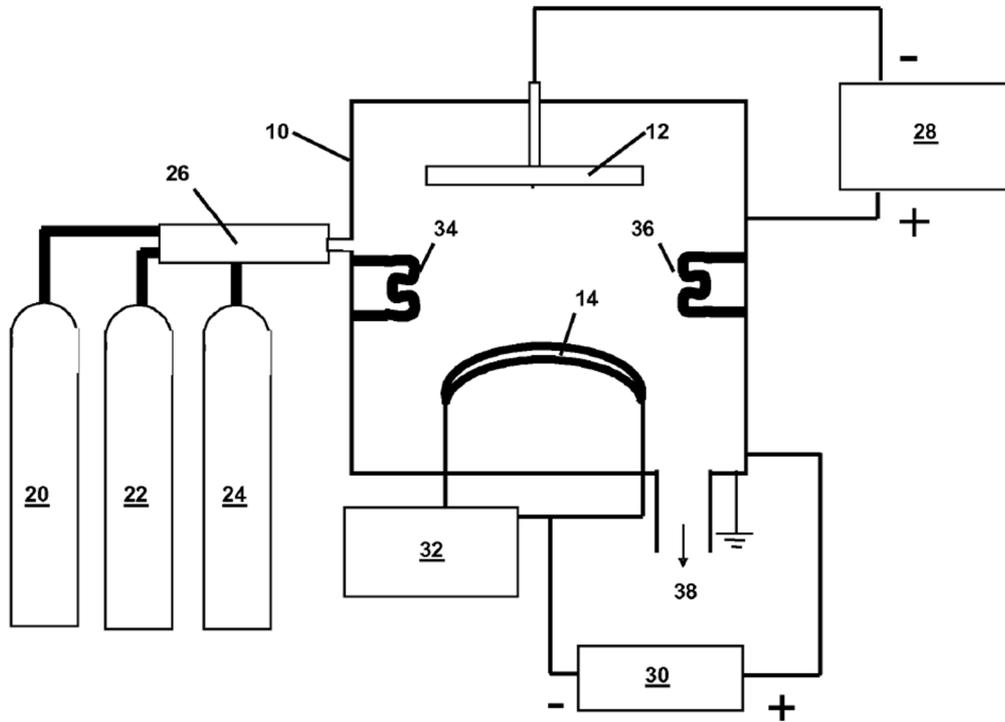


Fig. 2

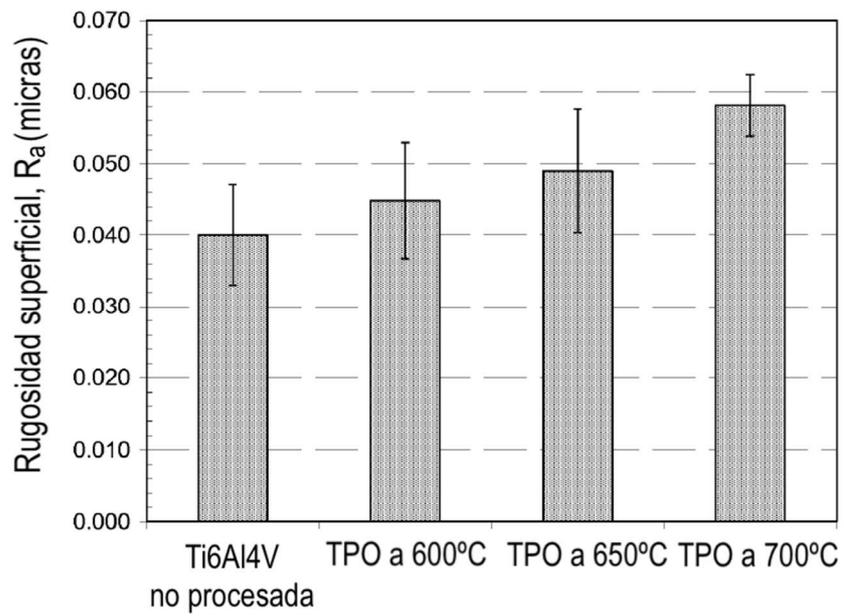


Fig. 3

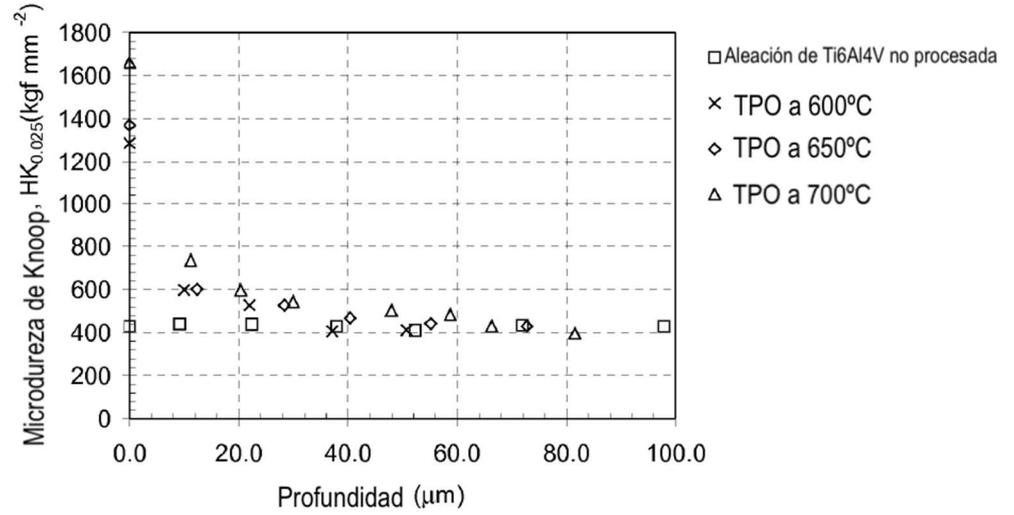


Fig. 4

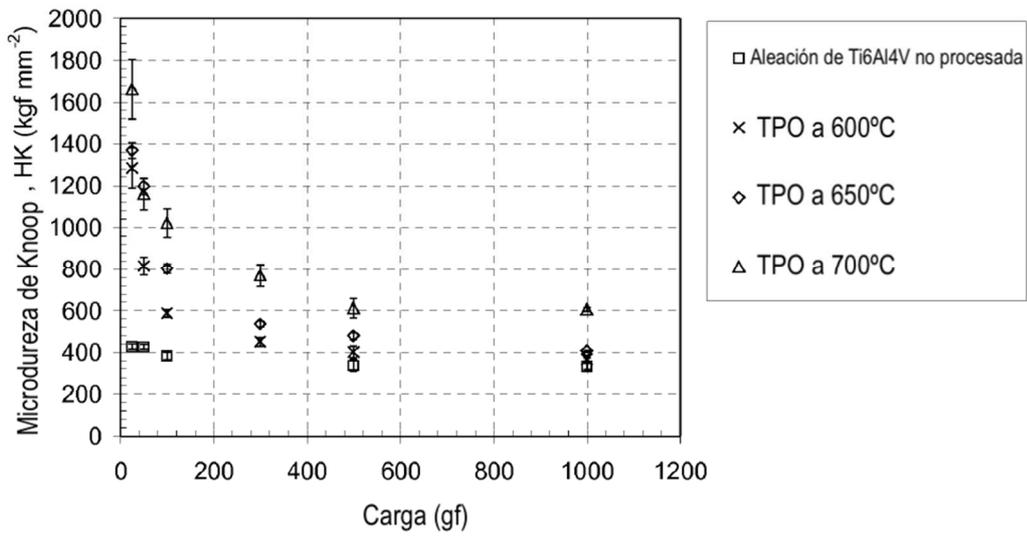


Fig. 5

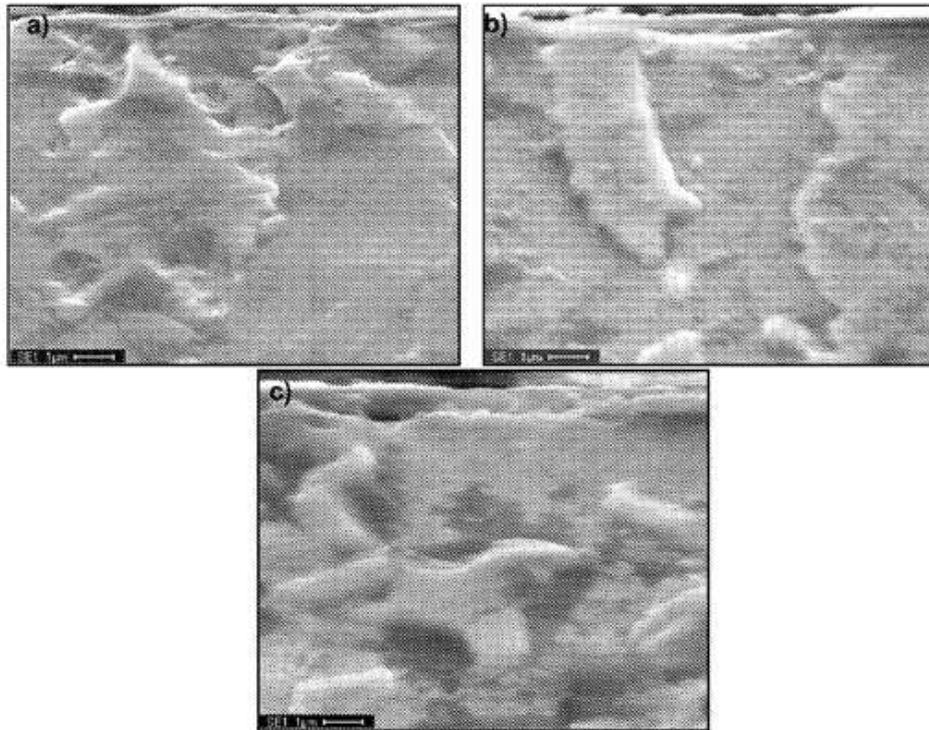


Fig. 6

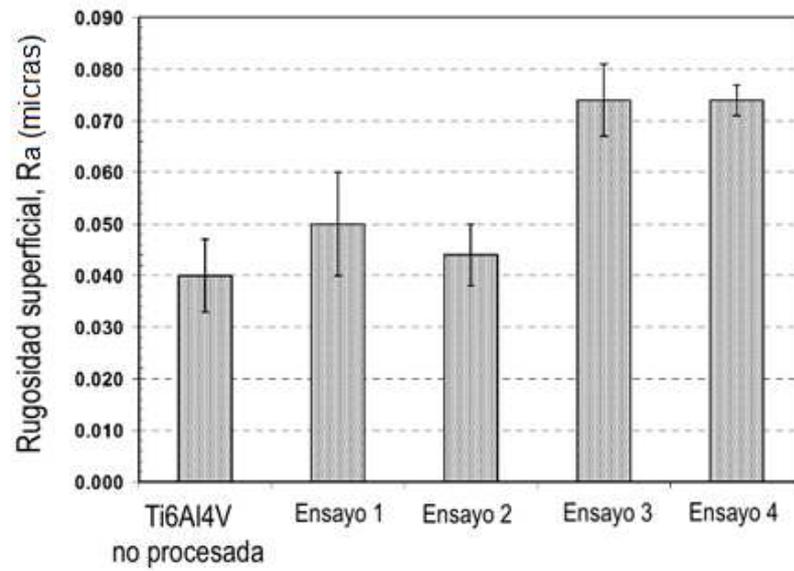


Fig. 7

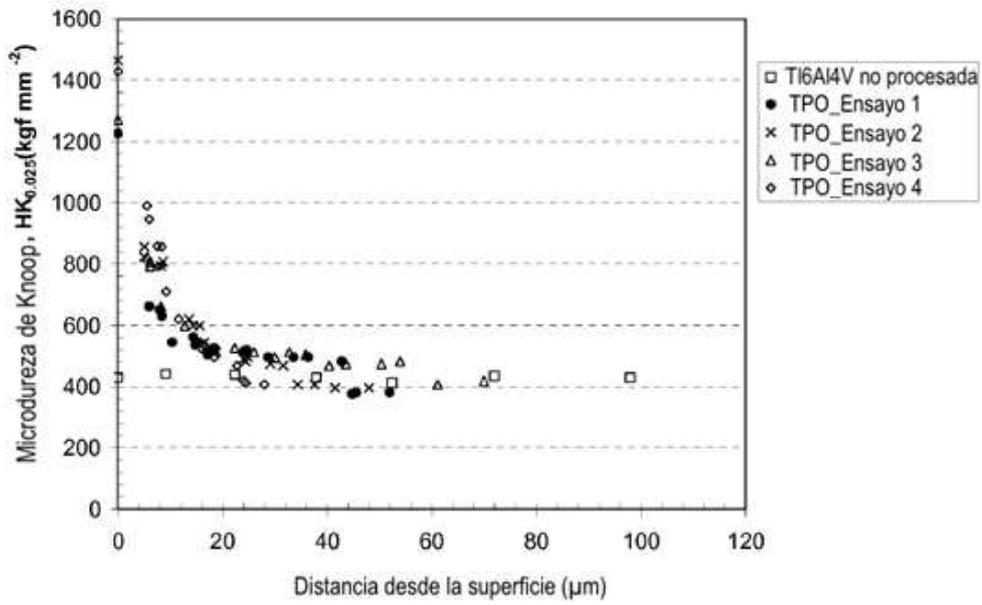


Fig. 8

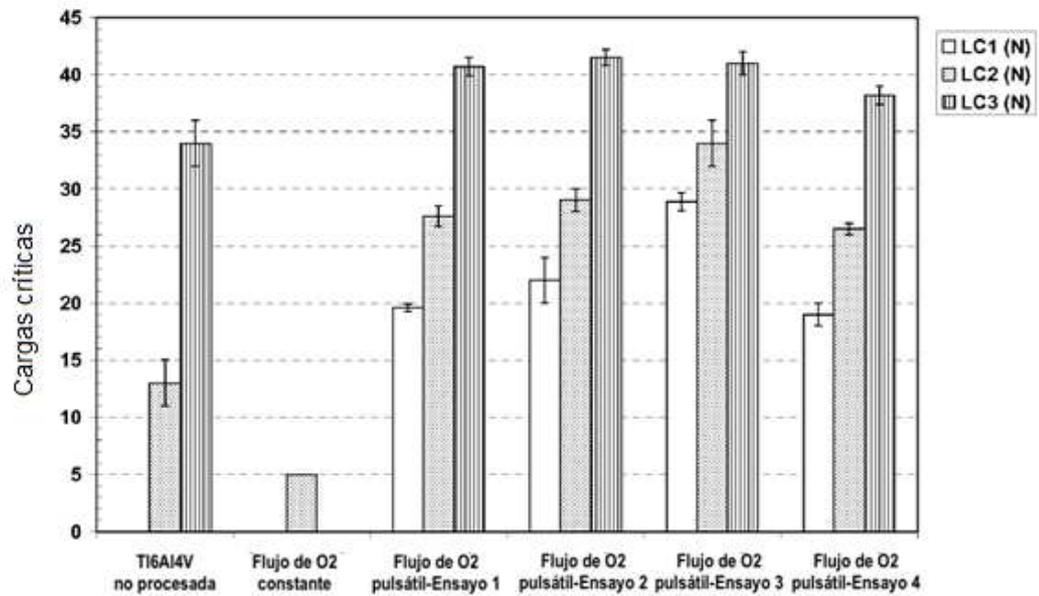


Fig. 9

