

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 923**

51 Int. Cl.:

H01J 37/32 (2006.01)

C23C 16/448 (2006.01)

H01J 37/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.10.2015 PCT/BR2015/050185**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.04.2016 WO16061652**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2015 E 15790820 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 3210233**

54 Título: **Proceso de plasma y reactor para el tratamiento termoquímico de la superficie de piezas metálicas**

30 Prioridad:

20.10.2014 BR 102014026134

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

06.11.2020

73 Titular/es:

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA (UFSC) (100.0%)
Autarquia Federal de Regime Especial Campus
Universitário Reitor João David Ferreira Lima
Bairro Trindade
88040-900 Florianópolis-SC, BR**

72 Inventor/es:

**BINDER, CRISTIANO;
BERNARDELLI, EUCLIDES ALEXANDRE;
HAMMES, GISELE;
KLEIN, ALOISIO NELMO;
LAMIM, THIAGO DE SOUZA y
BINDER, ROBERTO**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 791 923 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

Proceso de plasma y reactor para el tratamiento termoquímico de la superficie de piezas metálicas

5 Sector de la invención

La presente invención hace referencia a un proceso y a un reactor de plasma multifuncional para llevar a cabo el tratamiento superficial termoquímico de piezas metálicas, con el objetivo de introducir elementos químicos en las piezas a tratar o de formar una capa superficial de compuestos o combinaciones de elementos químicos conectados entre sí, para proporcionar a dichas piezas una mayor resistencia mecánica y/o resistencia a la corrosión/desgaste. El reactor de plasma de la invención permite llevar a cabo diferentes operaciones de tratamiento, incluida la limpieza, la nitruración y otros tratamientos superficiales con precursores químicos que requieren craqueo y/o pulverización, con el fin de ser aplicados sobre las piezas metálicas bajo tratamiento.

15 Estado de la técnica anterior

En muchas de las aplicaciones industriales, para que un material sea adecuado para ciertos requisitos, solo es necesario modificar sus propiedades superficiales. Los tratamientos más comúnmente utilizados son la nitruración, la carburación, la carbonitruración y otros.

Entre los procesos existentes para llevar a cabo dichos tratamientos, el llevado a cabo mediante plasma presenta algunas ventajas con respecto a los otros, que pueden ser definidas como: tiempo de tratamiento corto; baja temperatura de proceso; menos contaminación y mayor uniformidad de la capa superficial formada en la pieza.

Uno de los inconvenientes de dichos procesos es la introducción de elementos de aleación que, en su fase natural, no son en forma de gas, tal como el caso del molibdeno, silicio, cromo, níquel y otros. En dichos casos, el tratamiento superficial utilizado se lleva a cabo pulverizando el elemento de aleación que se va a depositar sobre la pieza o calentando un filamento de dicho elemento de aleación hasta que se vaporice progresivamente en la fase gaseosa.

Otra manera conocida de proporcionar un tratamiento superficial a piezas metálicas mediante elementos de aleación incluye utilizar un precursor líquido que contiene el elemento de aleación deseado, como el hexametildisiloxano, el ácido molíbdico y otros, presentando generalmente dichos precursores cadenas largas que requieren ser sometidas a craqueo para que el elemento de aleación existente en el precursor sea separado y conducido a la pieza a tratar.

Para llevar a cabo el proceso de enriquecimiento mediante elementos de aleación, varios autores han desarrollado algunos tipos de reactores de plasma. Un ejemplo de un proceso y un reactor de plasma para el tratamiento de piezas metálicas es conocido a partir de la Patente WO 2009/149526 A1.

40 Reactores de pulverización

En los casos en los que el elemento de aleación deseado solo está disponible en precursores de fase sólida, se utiliza comúnmente la pulverización en el interior del reactor de plasma, con el fin de obtener la liberación del elemento de aleación deseado y su posterior conducción hacia la pieza a tratar.

El reactor utilizado por Liu y otros (Xiaopinga, L., Yuanb, G., Zhonghoub, L., Zhongb, X., Wenhuaia, T., Binb, T., Cr-Ni-Mo-Co surface alloying layer formed by plasma surface alloying in pure iron. Applied Surface Science, volumen 252, páginas 3894 a 3902, 2006) comprende dos fuentes de energía (véase la figura 1), estando polarizadas las piezas a tratar, negativamente, de -530 V a -580 V (cátodo 1) y estando polarizado el material (objetivo) sometido al proceso de pulverización de 1,3 kV a 1,35 kV (cátodo 2).

Con esta invención, Liu puede atraer los átomos pulverizados del cátodo 2 de manera más eficaz, debido a la polarización de las piezas (muestras) en el cátodo 1, aumentando de este modo la eficiencia del proceso y garantizando una mayor uniformidad en el tratamiento superficial de las piezas.

En esta solución propuesta por Liu, las superficies a tratar pueden ser colocadas verticalmente con respecto al cátodo 2 y, aun así, ser tratadas de manera eficiente. Liu pretendía aumentar la eficiencia del proceso, puesto que los átomos ya no alcanzarían la superficie solo por difusión, sino que se acelerarían debido a la presencia del potencial negativo del cátodo 2 en la superficie de las piezas a tratar.

A pesar de las ventajas de utilizar la pulverización de precursores sólidos junto con la polarización negativa de las piezas a tratar en un cátodo diferente al de la pulverización, la solución propuesta por Liu no permite realizar tratamientos termoquímicos que exigen un elemento de aleación que se encuentra en los precursores líquidos o gaseosos que presentan cadenas largas que deben ser craqueadas para separar los elementos de aleación antes de depositarlos sobre las superficies de las piezas. Además, Liu no sugiere ninguna disposición constructiva concreta que favorezca una mayor eficiencia energética para la pulverización.

Otra solución conocida para el tratamiento termoquímico en un reactor de plasma se presenta en el trabajo de Chang y otros (Chi-Lung Chang, Jui-Yun Jao, Wei-Yu Ho, Da-Yung Wang, Influence of bi-layer period thickness on the residual stress, mechanical and tribological properties of nanolayered TiAlN/CrN multi-layer coatings. Vacuum 81, páginas 604 a 609, 2007). El reactor utilizado en esta solución presenta tres fuentes de energía para llevar a cabo el tratamiento (véase la figura 2). Esta solución utiliza la pulverización catódica por arco de un primer precursor (objetivo) de TiAl y de un segundo precursor (objetivo) de Cr. La pieza es posicionada en el segundo cátodo, con el fin de ser alcanzada por los átomos de TiSi y Cr difundidos en la fase gaseosa. Se utiliza gas nitrógeno para reaccionar con los elementos químicos Al y Ti, para formar, en la superficie del material a tratar, una película de TiAlN/CrN.

El proceso de Chang es diferente del proceso de Liu, puesto que Chang utiliza tres fuentes en el mismo reactor. En este caso, una fuente está dispuesta para obtener cromo, la otra para obtener TiAl y la última fuente se utiliza para polarizar las muestras (piezas a tratar).

Aunque utiliza la polarización de las piezas mediante una tercera fuente de energía de alta tensión, la solución de Chang utiliza un arco catódico para conseguir la vaporización de los diferentes elementos de aleación de interés, asociados con la primera y con la segunda fuente de alta tensión. No obstante, la utilización del arco voltaico en el ambiente del reactor para obtener la pulverización provoca altas temperaturas cerca de las piezas a tratar, comprometiendo las características de estas piezas, que ya han sido sometidas a tratamientos térmicos previos.

Otra solución adicional conocida es descrita por Pavanati y otros (Pavanati, H.C., Lourenc, J.M., Maliska, A.M., Klein, A.N., Muzart, J.L.R., Ferrite stabilization induced by molybdenum enrichment in the surface of unalloyed iron sintered in an abnormal glow discharge. Applied Surface Science, volumen 253, páginas 9105 a 9111, 2007). Esta solución utiliza un objetivo metálico como fuente de elemento de aleación y el material a enriquecer es posicionado en el ánodo (véase la figura 3). El problema en la solución propuesta por Pavanati es la falta de polarización en las superficies a tratar, reduciendo de este modo la eficiencia del proceso. Solo la superficie paralela al objetivo de la pulverización será tratada con mayor eficiencia, si no se proporciona la rotación continua de las piezas durante el tratamiento, y eso ni siquiera ha sido sugerido por Pavanati.

Todavía en relación con los reactores que utilizan una sola fuente para la generación de plasma, existe el dispositivo experimental utilizado por Brunato y otros (Brunato, S.F., Klein, A. N., Muzart, J.L.R., Hollow cathode discharge: application of a deposition treatment in the iron sintering. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences & Engineering, página 147, 2008).

Con el fin de aumentar la velocidad de pulverización, Brunato utiliza el recurso del cátodo hueco, estando las muestras posicionadas en el mismo (véase la figura 4).

En el caso de Brunato, las muestras son posicionadas en el interior del cátodo hueco. Aunque la pulverización en un cátodo hueco permite un aumento en la eficiencia del proceso, la solución de Brunato presenta el inconveniente de limitar el tamaño de las muestras, puesto que las dimensiones para obtener el cátodo hueco son reducidas. Además, las piezas a tratar son sometidas a altas temperaturas como resultado de la descarga en el cátodo hueco.

En los reactores que utilizan el proceso de pulverización para suministrar el elemento de aleación deseado en el ambiente de tratamiento sin someter a las piezas a tratar a una polarización negativa, la uniformidad de la capa solo se consigue si la pieza es girada durante el proceso, permitiendo de este modo que toda la superficie de una determinada pieza esté cerca de la fuente del elemento de aleación. Dicha característica es un inconveniente para tratar un lote grande de piezas.

Incluso en los casos en los que la pulverización es utilizada junto con la polarización de las piezas, tal como es el caso de la solución de Liu, el inconveniente de limitar el tratamiento termoquímico a la utilización de elementos de aleación provistos en precursores sólidos todavía está presente, no permitiendo el tratamiento simultáneo o consecutivo de las piezas, sin mover estas últimas, mediante la deposición de elementos de aleación que requieren precursores líquidos y/o que presentan cadenas largas.

Reactores que utilizan precursores líquidos

En los casos en los que el elemento de aleación o el elemento químico requerido para formar el compuesto deseado solo está disponible en precursores en la fase líquida o gaseosa y que presentan cadenas largas, comúnmente se utiliza craqueo en el interior del reactor de plasma para obtener la liberación del elemento de aleación deseado y la posterior deposición del mismo sobre la pieza a tratar. Por lo que respecta a los trabajos que utilizan precursores líquidos como portadores de los elementos de aleación, se pueden mencionar los trabajos de Aumaille y otros (Aumaille, K., Valleae, C., Granier, A., Gouillet, A. Gaboriau, F. Turban, G., A comparative study of oxygen/organosilicon plasmas and thin SiOxCyHz lms deposited in a helicon reactor. Thin Solid Films, volumen 359, páginas 188 a 196, 2000).

En esta solución anterior (figura 5) se utiliza una fuente de radiofrecuencia (“fuente helicon”) para generar el plasma, estando posicionadas las muestras en un soporte de muestras conectado a tierra, impidiendo que las piezas a tratar sean polarizadas y, por lo tanto, sean sometidas a un bombardeo por iones o electrones acelerados. En este caso, para obtener una eficiencia en el proceso de tratamiento y homogeneización en la formación de la capa o capas superficiales en las piezas, estas últimas deben ser giradas en el interior del reactor, de modo que las diferentes caras del mismo sean orientadas hacia la fuente del elemento de aleación. En esta solución, el precursor líquido no es craqueado directamente durante la descarga, sino que es craqueado después de la descarga.

Existen reactores de plasma con una fuente de radiofrecuencia en la que es posible realizar el craqueo del precursor líquido directamente sobre la superficie del material a tratar. En estos casos, las muestras son polarizadas. Además, existen reactores de radiofrecuencia en los que el craqueo del precursor tiene lugar en una zona alejada de la muestra y, en dicho caso, las muestras están conectadas a tierra. En este último caso, los elementos químicos que aparecerán durante el tratamiento superficial pueden ser seleccionados más fácilmente, pero los elementos químicos no son atraídos de manera eficiente.

En otra solución conocida, el reactor presenta una fuente de alimentación de CC pulsante para polarizar las muestras, utilizando precursores líquidos como portadores del elemento de aleación. Las piezas son posicionadas en el cátodo, siendo craqueado el precursor sobre la superficie del material a tratar. Esto perjudica la selección de los elementos que aparecerán durante el tratamiento, puesto que todos los elementos del precursor líquido, que son, normalmente, el oxígeno, el carbono, el hidrógeno, el silicio, el molibdeno u otros, formarán parte de la capa enriquecida.

El hecho es que el craqueo en la superficie de las piezas a tratar no permite un tratamiento superficial selectivo, puesto que todos los elementos comprendidos en el precursor formarán parte de la capa depositada sobre las piezas que están siendo tratadas.

Asimismo, es conocido el craqueo del precursor en la atmósfera interior del reactor y la deposición del elemento de aleación en la superficie de las piezas a tratar utilizando una fuente de microondas. En este caso, el reactor de Bapin y otros, no mostrado (Bapin, E., Rohr, R., Deposition of SiO₂ films from different organosilicon O₂ plasmas under continuous wave and pulsed modes. Surface and Coatings Technology, volúmenes 142 a 144, páginas 649 a 654, 2001) utiliza una fuente de microondas para generar el plasma y craquear los precursores líquidos conocidos como organosilíceos, con el objetivo de obtener una película de SiO₂ depositada sobre la superficie del material a tratar.

En los reactores con una fuente de microondas, las piezas son posicionadas bajo una tensión fluctuante. En este caso, la capa es formada por los elementos resultantes del craqueo realizado mediante la descarga de microondas. De este modo, los elementos químicos no son atraídos por el material de la pieza a tratar, sino que son depositados sobre esta última. Esto dificulta la formación de una capa enriquecida, reduciendo la eficiencia del proceso, puesto que no se proporciona el bombardeo de iones o electrones como resultado de la polarización de las piezas bajo tratamiento.

Incluso en los casos en los que está presente el craqueo mediante una fuente de CC o por radiofrecuencia o por microondas, el inconveniente de no tener la polarización de las piezas perjudica la eficiencia y la uniformidad del proceso de deposición, puesto que no hay bombardeo iónico de los elementos de aleación craqueados sobre las superficies de las piezas que no están posicionadas adecuadamente con respecto a la fuente del material craqueado. El desplazamiento de las piezas en dichas soluciones presenta una complejidad altamente indeseable.

Por otro lado, los reactores que presentan polarización de la muestra y no comprenden un sistema de craqueo del precursor líquido, presentan el inconveniente de tener una menor capacidad de seleccionar el elemento químico deseado.

Características de la invención

Un objetivo de la presente invención es dar a conocer un proceso y un reactor para el tratamiento superficial termoquímico uniforme, mediante un plasma gaseoso, de todas las superficies de piezas metálicas posicionadas estáticamente en el interior de un reactor, a partir de elementos de aleación obtenidos mediante craqueo a alta temperatura, como mínimo, de un precursor líquido o gaseoso de cadena larga, sin modificar la temperatura de las piezas metálicas y sin dar lugar a la formación de arcos eléctricos en el ambiente interior del reactor.

Otro objetivo de la invención es dar a conocer un proceso y un reactor para el tratamiento superficial termoquímico uniforme, mediante un plasma gaseoso, de todas las superficies de piezas metálicas posicionadas estáticamente en el interior de un reactor, a partir de elementos de aleación obtenidos mediante pulverización a alta temperatura, como mínimo, de un precursor sólido, sin modificar la temperatura de las piezas metálicas y sin dar lugar a la formación de arcos eléctricos en el ambiente interior del reactor.

Otro objetivo de la invención es dar a conocer un proceso y un reactor para el tratamiento superficial de piezas metálicas que sirve, de manera selectiva o simultánea, a ambos objetivos mencionados anteriormente.

De manera resumida, la invención propuesta en el presente documento utiliza un reactor con una cámara de reacción que, cuando es calentado a una temperatura de funcionamiento deseada durante el tratamiento superficial, está provisto de un soporte que soporta las piezas a tratar y que define un electrodo de un sistema de ánodo y cátodo, que es polarizado negativamente desde una fuente de alimentación de CC pulsante de alta tensión, estando posicionado el otro electrodo de este sistema en el interior del reactor, y definiendo el ánodo conectado a tierra de dicho sistema.

En una manera de llevar a cabo el proceso o el reactor fuera del alcance de las reivindicaciones adjuntas, este último está provisto de una cámara tubular de craqueo, asociada en funcionamiento con la cámara de reacción y en la que se admite un flujo de un precursor líquido o gaseoso, estando conectada eléctricamente la cámara tubular de craqueo, además, a una fuente de energía de alta tensión, con el fin de permitir la aplicación de una diferencia de potencial entre la cámara tubular de craqueo y el sistema de ánodo y cátodo para disociar las moléculas del precursor, liberando, al interior de la cámara de reacción, los elementos de aleación para ser bombardeados iónicamente contra las superficies de las piezas metálicas polarizadas negativamente por la fuente de alimentación de CC pulsante.

En otra manera de llevar a cabo la invención según las reivindicaciones adjuntas, que puede ser implementada independientemente del craqueo, o incluso antes, durante o después de este último, permite que el tratamiento superficial se lleve a cabo no solo a partir de precursores líquidos o gaseosos para ser craqueados, sino también a partir de precursores sólidos que son sometidos a pulverización.

En dicha manera independiente o adicional de llevar a cabo la invención, el reactor está provisto de una cámara tubular de pulverización que contiene el precursor sólido, que tiene un extremo abierto hacia el interior de la cámara de reacción y que está asociado con una fuente de energía eléctrica, con el fin de proporcionar la pulverización del precursor sólido y la liberación de sus elementos de aleación para ser bombardeados iónicamente contra las piezas metálicas polarizadas negativamente mediante la fuente de alimentación de CC pulsante de plasma y la polarización.

La invención reivindicada en el presente documento permite de este modo que un cierto lote de piezas tenga tratamiento superficial dentro del mismo reactor a partir de precursores sólidos que se someterán a una pulverización dentro de una cámara tubular de pulverización abierta hacia el interior de la cámara de reacción.

Descripción de los dibujos

La invención se describirá a continuación, haciendo referencia a los dibujos adjuntos, proporcionados a modo de ejemplo, en los que:

la figura 1 representa una solución de proceso y reactor de la técnica anterior, que proporciona, exclusivamente, la pulverización junto con la polarización de las piezas en el interior de la cámara de reacción, cuando la pulverización se está llevando a cabo directamente en el ambiente interior de la cámara de reacción;

la figura 2 representa otra solución de proceso y reactor de la técnica anterior, que proporciona solo la pulverización mediante un arco voltaico catódico desde un primer y un segundo precursor sólido en dos cátodos separados, en el interior del ambiente de la cámara de reacción, provocando altas temperaturas cerca de las piezas;

la figura 3 representa otra solución de proceso y reactor de la técnica anterior, que proporciona un objetivo metálico como una fuente de elemento de aleación a ser obtenida solo mediante pulverización, estando posicionado el material a ser enriquecido en el ánodo, sin proporcionar, no obstante, la polarización en las superficies de las piezas bajo tratamiento;

la figura 4 representa otra solución de proceso y reactor de la técnica anterior, que proporciona solo la pulverización de cátodo hueco, estando dimensionadas las muestras para ser posicionadas obligatoriamente en el interior del cátodo hueco que tiene dimensiones limitadas obligatoriamente;

la figura 5 representa otra solución de proceso y reactor de la técnica anterior, que utiliza precursores líquidos como portadores del elemento de aleación, y una fuente de radiofrecuencia ("*fente helicon*") para generar el plasma, estando posicionadas las muestras no polarizadas en un soporte de muestras conectado a tierra;

la figura 6 representa esquemáticamente un reactor de plasma construido según una primera realización de calentamiento, y alojando la cámara de reacción del mismo un soporte sobre el que están soportadas estáticamente algunas piezas metálicas, siendo utilizado este tipo de reactor para tratamientos a temperaturas comprendidas entre 100 °C y 1300 °C; y

la figura 7 representa esquemáticamente el reactor de plasma de la figura 6, construido según una segunda realización de calentamiento de la cámara de reacción, para ser utilizada para tratamientos a temperaturas comprendidas entre 100 °C y 1000 °C.

Descripción de la invención

Tal como se mencionó anteriormente y se muestra en los dibujos adjuntos (figuras 6 y 7), la invención comprende, según uno de sus aspectos, un proceso para el tratamiento termoquímico de la superficie de piezas metálicas 1, para ser llevado a cabo en un reactor R de plasma del tipo que presenta una cámara de reacción RC dentro de la que está dispuesto un soporte S que soporta las piezas metálicas 1; un sistema de ánodo 2 y cátodo 3 con uno de sus electrodos 2a, 3a asociado con una fuente de alimentación 10 de CC pulsante de alta tensión; una entrada 4 de carga de gas ionizable; una entrada 5 de precursor líquido o gaseoso; y una salida 6 para la extracción de la carga de gas, generalmente conectada a un conjunto de vacío 7.

Los detalles constructivos del reactor utilizado en la presente invención se explicarán más adelante haciendo referencia a las figuras 6 y 7.

Según un primer aspecto que no forma parte de la invención, el proceso de tratamiento comprende las etapas de:

- a) conectar el ánodo 2 a un primer electrodo 2a y a tierra 2b, y conectar el cátodo 3 al soporte S, que funciona como el otro electrodo 3a del sistema de ánodo 2 y cátodo 3, y a un potencial negativo de la fuente de alimentación 10 de CC pulsante de alta tensión;
- b) posicionar estáticamente las piezas metálicas 1 en el soporte S-S1 asociado con el cátodo 3 en el interior de la cámara de reacción RC;
- c) rodear el soporte S y las piezas metálicas 1 con una carga de gas ionizable suministrada a la cámara de reacción RC a través de la entrada 4;
- d) calentar el interior de la cámara de reacción RC a una temperatura de trabajo dada;
- e) aplicar al cátodo 3, asociado con el soporte S y con las piezas metálicas 1, una descarga eléctrica, para provocar la formación de un plasma de gas iónico que tiene una alta energía cinética que rodea las piezas metálicas 1 y el soporte S;
- f) admitir un flujo de precursor líquido (por ejemplo, el hexametildisiloxano ($C_6H_{18}OSi_2$)), o de precursor gaseoso, en una cámara tubular de craqueo 20 que está sometida, preferentemente, a la temperatura de trabajo dentro de la cámara de reacción RC del reactor R, teniendo dicha cámara tubular de craqueo 20, como mínimo, un extremo 21 abierto hacia el interior de la cámara de reacción RC y estando asociada con una fuente de energía 30 de alta tensión;
- g) aplicar una diferencia de potencial entre la cámara tubular de craqueo 20 y el ánodo 2 del sistema de ánodo 2 y cátodo 3 para disociar las moléculas del precursor, liberando, de este modo, en el interior de la cámara de reacción RC, los elementos de aleación para ser bombardeados iónicamente contra las superficies de las piezas metálicas 1 polarizadas negativamente mediante la fuente de alimentación 10 de CC pulsante; y
- h) proporcionar la extracción de la carga de gas desde el interior de la cámara de reacción RC.

En concreto, la cámara tubular de craqueo 20 está construida, por ejemplo, en forma de copa con un extremo abierto hacia el interior de la cámara de reacción RC, o en forma de tubo, con ambos extremos abiertos hacia el interior de la cámara de reacción RC, para definir un cátodo hueco en asociación con el ánodo 2 del sistema de ánodo 2 y cátodo 3 de la cámara de reacción RC del reactor R.

La formación del cátodo hueco definido por la cámara tubular 20 debe observar la relación entre el diámetro (d) del tubo de la cámara tubular y la presión de trabajo (p), según la ecuación $d \times p = 0,375$ a $3,75$. Cuanto más cercano al mínimo sea el resultado de la ecuación, más eficiente será el craqueo del precursor líquido. El mismo principio para formar el cátodo hueco puede ser aplicado a la pulverización del precursor sólido.

La carga de gas ionizable puede comprender, además, la adición de un gas seleccionado de entre oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, metano, acetileno, amoníaco, dióxido de carbono, monóxido de carbono y argón, con el fin de reaccionar con los átomos o moléculas obtenidos mediante el craqueo del precursor líquido, formando así compuestos dirigidos a las piezas metálicas 1 que tienen una energía cinética igual a la diferencia de potencial aplicada al sistema de ánodo 2 y cátodo 3. La ionización de la carga de gas y del precursor líquido puede ser llevada a cabo mediante una descarga eléctrica de CC en una atmósfera a baja presión, generando plasma y produciendo los elementos de aleación o el compuesto para el tratamiento superficial de las piezas metálicas 1.

Las etapas del proceso mencionadas anteriormente permiten que el tratamiento superficial se lleve a cabo únicamente mediante el craqueo catódico de precursores líquidos o gaseosos que presentan cadenas largas que deben ser craqueadas, para que los elementos de aleación deseados sean bombardeados iónicamente contra la superficie de las piezas metálicas 1 adecuadamente polarizadas. Este aspecto utiliza el craqueo del precursor en un ambiente separado, no obstante, abierto hacia el interior de la cámara de reacción RC, junto con la polarización negativa de las piezas metálicas 1 bajo tratamiento. La temperatura utilizada para realizar el craqueo es independiente de la temperatura para tratar las piezas, lo que hace posible formar compuestos a alta temperatura con la posterior deposición en la superficie a tratar.

No obstante, el tratamiento termoquímico de la superficie de las piezas metálicas en el interior del reactor puede comprender, además, un solo tratamiento, mediante pulverización de un precursor sólido, o el tratamiento mediante craqueo del precursor líquido o gaseoso, realizado después, posteriormente, simultáneamente o, también, antes del tratamiento mediante pulverización del precursor.

De este modo, dependiendo del tratamiento a realizar y de las características de los precursores disponibles para proporcionar los elementos de aleación deseados en el interior de la cámara de reacción, el presente proceso permite proporcionar, junto con el reactor respectivo, una gran flexibilidad en el proceso de tratamiento, sin requerir el desplazamiento de las piezas metálicas entre diferentes equipos para ser sometidas a diferentes fases del tratamiento superficial deseado.

De este modo, la invención reivindicada en el presente documento comprende, de manera independiente o junto con el proceso de craqueo del precursor líquido o gaseoso, un proceso de tratamiento que comprende, además, antes, durante o después de las etapas del tratamiento termoquímico de la superficie mediante el craqueo del precursor, las etapas de:

- a) si no se ha realizado ya previamente, conectar el ánodo 2 a un primer electrodo 2a y a tierra 2b, y conectar el cátodo 3 al soporte S, que funciona como el otro electrodo 3a del sistema de ánodo 2 y cátodo 3, y a un potencial negativo de la fuente de alimentación 10 de CC pulsante;
- b) si no se ha realizado ya previamente, colocar estáticamente las piezas metálicas 1 en el soporte S asociado con el cátodo 3 en el interior de la cámara de reacción RC;
- c) rodear el soporte S y las piezas metálicas 1 con una carga de gas ionizable suministrada a la cámara de reacción RC a través de la entrada 4;
- d) calentar el interior de la cámara de reacción RC a una temperatura de trabajo dada;
- e) aplicar al cátodo 3, asociado con el soporte S y con las piezas metálicas 1, una descarga eléctrica, para provocar la formación de un plasma de gas iónico, que tiene alta energía cinética, que rodea las piezas metálicas 1 y el soporte S;
- f) proporcionar un precursor sólido PS2 que define el interior de una cámara tubular de pulverización 40, preferentemente sometida a la temperatura de trabajo en el interior de la cámara de reacción RC del reactor R, teniendo dicha cámara tubular de pulverización 40, como mínimo, un extremo 41 abierto hacia el interior de la cámara de reacción RC y asociado con una fuente de alimentación eléctrica 50;
- g) aplicar una diferencia de potencial entre la cámara tubular de pulverización 40 y el ánodo 2 del sistema de ánodo 2 y cátodo 3, para proporcionar la pulverización del precursor sólido PS2, liberando desde este último hacia el interior de la cámara de reacción RC, los elementos de aleación que son bombardeados iónicamente contra las superficies de las piezas metálicas 1 polarizadas negativamente mediante la fuente de alimentación 10 de CC pulsante; y
- h) proporcionar la extracción de la carga de gas desde el interior de la cámara de reacción RC.

Tal como ya se mencionó en relación con el proceso de tratamiento mediante craqueo del precursor, la cámara tubular de pulverización 40 está construida, por ejemplo, en forma de copa que tiene un extremo abierto hacia el interior de la cámara de reacción RC, o en forma de tubo que tiene ambos extremos abiertos hacia el interior de la cámara de reacción RC, definiendo también, preferentemente, un cátodo hueco en asociación con el ánodo 2 del sistema de ánodo 2 y cátodo 3 de la cámara de reacción RC del reactor R.

La ionización de la carga de gas y del precursor sólido puede ser llevada a cabo mediante una descarga eléctrica de CC, en una atmósfera de baja presión, generando plasma y produciendo los elementos de aleación para el tratamiento superficial de las piezas metálicas 1.

Independientemente de la utilización de uno, el otro, o incluso los dos procesos de tratamiento descritos anteriormente, es preferente que la carga de gas ionizable sea admitida en el interior de la cámara de reacción RC por la parte superior del reactor R, y según un eje vertical de simetría de la cámara de reacción RC y de la disposición de las piezas metálicas 1 en el soporte S, garantizando una distribución más homogénea de la carga de gas ionizable alrededor de las piezas metálicas bajo tratamiento, contribuyendo de este modo, positivamente, a la uniformidad del tratamiento superficial de las piezas.

Los procesos de tratamiento descritos anteriormente pueden ser llevados a cabo en un reactor de plasma del tipo que presenta, según una primera realización de la invención, las características básicas ya definidas previamente para las diferentes etapas del proceso descritas anteriormente, así como ciertas características constructivas que se describirán más adelante en el presente documento.

El reactor R presenta, como elementos básicos, una cámara de reacción RC, que es mantenida hermética, para la generación de plasma en el interior de la misma, en la que están dispuestos: un soporte S que soporta las piezas metálicas 1; un sistema de ánodo 2 y cátodo 3 que tiene uno de los electrodos 2a del mismo asociado con una fuente de alimentación 10 de CC pulsante de alta tensión; una entrada 4 de carga de gas ionizable acoplada herméticamente a una fuente de suministro de gas ionizable IGS; y una salida 6 para la extracción de la carga de gas.

En una primera realización, el reactor R de la invención comprende, además, un cuerpo envolvente metálico 8 que define, internamente, una cámara de reacción RC provista de los elementos ya descritos; una entrada 5 de precursor líquido o gaseoso; un sistema de vacío 7 conectado herméticamente a la salida 6 de extracción de la

carga de gas; y un medio de calentamiento 60 montado dentro o fuera del cuerpo envolvente metálico 8, para calentar el interior de la cámara de reacción RC a una temperatura de trabajo del reactor R.

5 El cuerpo envolvente metálico 8 está formado, preferentemente, de acero refractario (tal como, por ejemplo, acero inoxidable AISI 310 o 309) y el soporte S de acero refractario (tal como, por ejemplo, acero inoxidable AISI 310 o 309). Se pueden utilizar otros materiales, dependiendo de las temperaturas adecuadas para el tratamiento.

10 El cuerpo envolvente metálico 8 presenta una forma prismática, por ejemplo, cilíndrica, con una pared lateral 8a circundante y una pared extrema superior 8b, que está abierta por su parte inferior para ser asentada y fijada de manera desmontable y hermética sobre una estructura de base B sobre la que están adecuadamente montados componentes asociados en funcionamiento con el reactor R.

15 En la construcción de la figura 6, el medio de calentamiento 60 está montado internamente en el cuerpo envolvente metálico 8, con el fin de calentar el interior de la cámara de reacción RC, por ejemplo, produciendo radiación de calor hacia el interior de esta última, permitiendo de este modo que los tratamientos superficiales sean llevados a cabo a temperaturas comprendidas entre 100 °C y 1300 °C. El reactor R de plasma también está provisto externamente de una carcasa externa 9, generalmente formada de acero al carbono o acero inoxidable. El medio de calentamiento 60 está formado generalmente, como mínimo, por una resistencia 61 montada en el interior de la cámara de reacción RC, internamente al cuerpo envolvente metálico 8 y rodeada por protecciones térmicas 62, situadas entre el medio de calentamiento 60 y el cuerpo envolvente metálico 8, y que pueden ser proporcionadas en una o varias capas. Asimismo, se puede proporcionar un sistema de enfriamiento 70 que comprende, como mínimo, una entrada 71 de fluido refrigerado y, como mínimo, una salida 72 de fluido calentado.

25 El sistema de refrigeración 70 puede comprender, además, como mínimo, un medio de intercambio de calor 73, situado fuera de la carcasa exterior 9, y que incluye, como mínimo, un sistema de circulación de aire 74, a través del cual el aire es forzado a pasar a través del medio de intercambio de calor 73.

30 La intensidad del intercambio de calor en el interior del sistema de refrigeración 70 puede ser controlada de diferentes maneras, tales como, por ejemplo, variando la velocidad de funcionamiento del fluido refrigerante o variando la potencia aplicada a la resistencia 61.

35 En la construcción mostrada en la figura 6, y que se repite en la figura 7, el soporte S está formado por una serie de bastidores S1 de ordenación dispuestos horizontalmente o sustancialmente horizontalmente y que, de esa manera, definen planos para soportar o montar las piezas ortogonalmente o sustancialmente ortogonalmente a la dirección de alimentación de la carga de gas a través de la entrada 4, y a la dirección de liberación de los elementos de aleación, tanto desde la cámara tubular de craqueo 20 como desde la cámara tubular de pulverización 40. Dichos bastidores de disposición tienen orificios pasantes, para permitir que la carga de gas llegue a las piezas montadas en los bastidores de disposición, tal como ya se describió en la solicitud de Patente PI0803774-4 (WO2009/149526).

40 El soporte S puede ser construido de diferentes maneras, tal como, por ejemplo, en forma de múltiples bastidores S1 de disposición, que son paralelos y están separados entre sí, definiendo los electrodos 3a del sistema de ánodo 2 y cátodo 3, que están acoplados eléctricamente a la fuente de alimentación 10 de CC pulsante, de plasma y polarización, y están intercalados por elementos que definen los otros electrodos 2a de dicho sistema, transportando cada uno de dichos bastidores de disposición, como mínimo, una pieza metálica 1 a tratar.

45 Según esta primera forma constructiva del reactor R de la invención, el ánodo 2 está conectado a un primer electrodo 2a y a tierra 2b, y el cátodo 3 está conectado al soporte S, que funciona como el otro electrodo 3a del sistema de ánodo 2 y cátodo 3, y a un potencial negativo de la fuente de alimentación 10 de CC pulsante de alta tensión. El soporte S soporta estáticamente las piezas metálicas 1, y está asociado con el cátodo 3 en el interior de la cámara de reacción RC.

50 En esta realización, el reactor R comprende una cámara tubular de craqueo 20 de un flujo de precursor líquido o gaseoso (no mostrado) para ser admitido en la misma, que tiene un extremo 21 abierto hacia el interior de la cámara de reacción RC y que está asociado con una fuente de energía 30 de alta tensión para disociar las moléculas del precursor y liberarlas en el interior de la cámara de reacción RC.

55 Según la construcción mostrada en las figuras 6 y 7, la cámara tubular de craqueo 20 está posicionada en el interior de la cámara de reacción RC, por encima del soporte S, estando sometida a la temperatura de trabajo del interior de la cámara de reacción RC y recibiendo el flujo de precursor líquido o gaseoso (no mostrado) por medio de un tubo de suministro 25 desde una fuente de precursor líquido o gaseoso PS1, externa al reactor R, penetrando el tubo de suministro 25 en el interior del reactor R por la entrada 5 del precursor líquido o gaseoso.

60 Con el fin de obtener una alta eficiencia en el craqueo del precursor líquido o gaseoso, sin afectar a la temperatura de funcionamiento en el interior de la cámara de reacción RC, la cámara tubular de craqueo 20 está construida para definir un cátodo hueco que funciona en asociación con el ánodo 2 del sistema de ánodo 2 y cátodo 3 de la cámara

65

de reacción RC del reactor R, tras la aplicación de una descarga de alta tensión desde la fuente de alimentación 30 de alta tensión.

5 En la realización mostrada, la energización de la cámara tubular de craqueo 20 es efectuada por el tubo de suministro 25 de precursor líquido o gaseoso.

Dependiendo del precursor a craquear, el craqueo puede producir átomos tales como, por ejemplo, oxígeno y nitrógeno, no deseados para el tratamiento superficial que se llevará a cabo en el reactor R.

10 El craqueo propuesto por la presente invención puede formar, además de los átomos deseados de cromo, silicio y otros, requeridos para el tratamiento superficial, átomos no deseados para el tratamiento y que son comunes en la formulación química de ciertos precursores, y que pueden afectar negativamente a la capa de tratamiento que se formará sobre las piezas. Ejemplos de dichos átomos no deseados están definidos por oxígeno y nitrógeno.

15 Debido al problema mencionado anteriormente con ciertos precursores a ser craqueados, la invención puede comprender, además, un dispositivo de filtrado 90 situado inmediatamente más abajo del respectivo, como mínimo, un extremo abierto 21 de la cámara tubular de craqueo 20, y capaz de reaccionar químicamente con los átomos no deseados producidos en el craqueo del precursor en el interior de la cámara tubular de craqueo 20, manteniendo dichos átomos retenidos en el dispositivo de filtrado 90 y permitiendo que solo los átomos deseables de los
20 elementos de aleación sean bombardeados iónicamente contra la superficie de las piezas metálicas 1 polarizadas negativamente por la fuente de alimentación 10 de CC pulsante.

25 En la forma constructiva mostrada en la figura 7, el dispositivo de filtrado 90 está definido por un tubo 91 construido o recubierto internamente con un material, que puede reaccionar químicamente con dichos átomos indeseables, en cuyo caso puede ser posicionado y fijado adyacente y alineado axialmente con el respectivo, como mínimo, un extremo abierto 21 de la cámara tubular de craqueo 20, con el fin de hacer que el precursor, que es craqueado y liberado por un extremo abierto 21 de la cámara tubular de craqueo 20, pase a lo largo del interior del tubo 91 antes de llegar al interior de la cámara de reacción RC.

30 Se debe comprender que el dispositivo de filtrado 90 puede estar definido por una extensión tubular de la cámara tubular de craqueo 20, en una sola pieza o en una pieza separada, que se diferencia de la cámara tubular de craqueo 20 solo por el material reactivo que define la superficie interior del tubo 91. Un material reactivo puede ser, por ejemplo, titanio, definiendo el propio tubo 91, o en forma de polvo de titanio provisto en el interior de dicho tubo 91. El titanio reacciona con los átomos no deseados, formando nitrato de titanio u óxido de titanio cuando el
35 precursor craqueado libera oxígeno y nitrógeno, siendo estos óxidos/nitratos muy estables, manteniendo los átomos no deseados encerrados en el dispositivo de filtrado 90. De vez en cuando, el dispositivo de filtrado puede ser reemplazado para renovar su capacidad de reacción y retención de los átomos no deseados generados mediante el craqueo de ciertos precursores.

40 El reactor R descrito anteriormente puede comprender, además, alternativamente o junto con la cámara tubular de craqueo 20, una cámara tubular de pulverización 40 que contiene el precursor sólido, que tiene un extremo 41 abierto hacia el interior de la cámara de reacción RC y está asociado con una fuente de alimentación eléctrica 50, para proporcionar la pulverización del precursor sólido (no mostrado) y la liberación de sus elementos de aleación bombardeados iónicamente contra las piezas metálicas 1 polarizadas negativamente por la fuente de
45 alimentación 10 de CC pulsante, de plasma y la polarización.

Según la construcción mostrada en las figuras 6 y 7, la cámara tubular de pulverización 40 está posicionada en el interior de la cámara de reacción RC, por encima del soporte S, estando sometida a la temperatura de trabajo del interior de la cámara de reacción RC y conteniendo el precursor sólido (no mostrado) que puede estar definido,
50 mediante su incorporación, en la estructura interior de la cámara tubular de pulverización 40, definiendo el interior de esta última, o también puede estar definido por un flujo de gas que contiene partículas sólidas del elemento de aleación y que es transportado a dicha cámara, desde una fuente de precursor sólido PS2 externa al reactor R, por medio de un tubo de suministro 45 que penetra en el interior del reactor R a través de una entrada 5a para la admisión del precursor sólido.

55 Para obtener una alta eficiencia en la pulverización del precursor sólido, sin afectar a la temperatura de funcionamiento en el interior de la cámara de reacción RC, la cámara tubular de pulverización 40 está construida para definir un cátodo hueco, que funciona en asociación con el ánodo 2 del sistema de ánodo 2 y cátodo 3 de la cámara de reacción RC del reactor R, tras la aplicación de una descarga de alta tensión de la fuente de alimentación eléctrica 50.
60

En la realización mostrada, la energización de la cámara tubular de pulverización 40 es realizada mediante el tubo de suministro 45 del propio precursor sólido.

65 Independientemente de proporcionar una o las dos cámaras de tratamiento descritas anteriormente, es preferente que la carga de gas ionizable sea admitida en el interior de la cámara de reacción RC a través de la parte superior

del reactor R y según un eje vertical de simetría de la cámara de reacción RC y de la disposición de las piezas metálicas 1 sobre el soporte S, garantizando una distribución más homogénea de la carga de gas ionizable alrededor de las piezas metálicas bajo tratamiento, contribuyendo de este modo positivamente a la uniformidad del tratamiento superficial de las piezas.

5 Las cámaras tubulares de craqueo y pulverización 20 y 40 utilizan una fuente de corriente continua pulsante, con el fin de obtener una mayor densidad de electrones y, de este modo, permitir una mayor eficiencia tanto para el craqueo como para la pulverización.

10 La carga de gas ionizable puede ser admitida y expulsada de la cámara de reacción RC mediante la operación de válvulas de control, no mostradas, de accionamiento automático, por ejemplo, a través de un comando desde una unidad de control u otro controlador específico (no mostrado), y dichas válvulas de control también pueden ser accionadas manualmente.

15 El reactor R de plasma mostrado en la figura 7 comprende todos los componentes presentados para el reactor R de la figura 6 y ya descritos anteriormente, excepto por el hecho de que el medio de calentamiento 60 está montado externamente con respecto a la cámara de reacción RC, para calentar el interior de esta última, por ejemplo, mediante radiación de calor en el cuerpo envolvente metálico 8 y, desde allí, al interior de la cámara de reacción RC, lo que permite que los tratamientos superficiales se realicen a temperaturas comprendidas entre 100 °C y 1000 °C.

20 El aislamiento del reactor R para aumentar la eficiencia térmica se lleva a cabo por medio de protecciones térmicas 64 situadas entre la resistencia 61 y la carcasa exterior 9 del reactor R.

25 La provisión del medio de calentamiento 60 externamente a la cámara de reacción RC evita la presencia de paredes frías en el interior de esta última, es decir, en el ambiente en el que se procesa el tratamiento de plasma al que se someten las piezas metálicas 1. Es necesario evitar la presencia de paredes frías en el interior de la cámara de reacción RC en ciertos tipos de tratamiento, para evitar la condensación de impurezas capaces de perjudicar el tratamiento superficial.

30 En esta configuración de la figura 7, el sistema de refrigeración 70 por agua tiene el objetivo de refrigerar la base B del reactor R, evitando que las conexiones proporcionadas en el mismo sean dañadas. También se puede proporcionar un sistema de refrigeración 80 por aire, para refrigerar el reactor R, después de la ejecución del tratamiento superficial, que comprende, como mínimo, una fuente de aire 81 para soplar aire frío en el interior del espacio formado entre el cuerpo envolvente metálico 8 y la carcasa exterior 9, por medio de una respectiva entrada de aire frío 82, y estando dispuesta, como mínimo, una salida de aire caliente 83.

35 Los tratamientos superficiales propuestos por la presente invención se llevan a cabo normalmente a temperaturas comprendidas entre 100 °C y 1300 °C, obteniéndose las temperaturas de tratamiento mediante el medio de calentamiento 60 y mediante el bombardeo iónico (iones y electrones del precursor ionizado) proporcionado por la polarización negativa de las piezas metálicas 1 conectadas eléctricamente a la fuente de alimentación 10 de CC pulsante.

40 La utilización de una fuente independiente de calentamiento resistivo permite que las condiciones del plasma sean independientes de los parámetros de calentamiento. Otra ventaja del sistema de calentamiento resistivo es que permite obtener una temperatura homogénea dentro de la cámara de reacción RC.

45 La carga de gas a ionizar en la cámara de reacción RC, así como el precursor líquido, están sometidos a una presión subatmosférica comprendida entre, aproximadamente, $1,33 \times 10^1$ Pascales (0,1 Torr) y $1,33 \times 10^4$ Pascales (100 Torr), siendo obtenidas dichas presiones por la acción del sistema de vacío 7, que comprende, por ejemplo, una bomba de vacío.

50 Las operaciones de ionización de la carga de gas y del precursor sólido, líquido o gaseoso utilizan una descarga eléctrica de CC, que puede ser pulsante, en una atmósfera de baja presión tal como la definida anteriormente, para generar plasma, produciendo los elementos y compuestos deseados para el tratamiento superficial del material a tratar.

55 El reactor R de plasma de la presente invención permite, cuando está dispuesto con las cámaras tubulares de craqueo 20 y de pulverización 40, obtener elementos químicos suministrados por dichas cámaras y que son bombardeados (iones y electrones) contra la superficie de las piezas metálicas 1 polarizadas negativamente en un tubo metálico. Estos elementos químicos pueden reaccionar entre sí y formar otros compuestos para ser dirigidos a la superficie del material a tratar.

60 El proceso de la presente invención puede ser utilizado para piezas metálicas 1 producidas mediante metalurgia del polvo u otros procesos de fabricación de piezas (por ejemplo, mecanizado, prensado, estirado en frío y otros). Los tratamientos tienen una duración comprendida entre 15 minutos y 6 horas, tiempo que puede ser alterado a períodos

65

más largos o más cortos en función del grosor y de las propiedades mecánicas deseadas para la capa que debe ser formada en la superficie de las piezas metálicas 1.

Los materiales metálicos fueron tratados en un reactor R de plasma a escala industrial y analizados mediante microscopios ópticos y electrónicos, así como analizados mediante difracción de rayos X. Los resultados muestran que es posible obtener una capa uniforme a lo largo de toda la extensión del material a tratar, ya sea horizontal o verticalmente.

Tratamientos superficiales

Un tratamiento que puede ser llevado a cabo en el reactor R provisto de la cámara tubular de craqueo 20 es el de deposición de óxido de silicio sobre la superficie de las piezas metálicas 1. En este tratamiento, la presión en el interior de la cámara de reacción RC está reducida a valores comprendidos entre 0,1 y 5 torr y se utiliza un precursor líquido, que puede ser el hexametildisiloxano, el silano u otros, que contiene el silicio a introducir en la cámara tubular de craqueo 20. A través de la entrada 4 de gas ionizable de la cámara de reacción RC pueden ser suministrados los gases argón y oxígeno. De este modo, existe la formación de óxido de silicio en forma de gas, que es ionizado por la fuente de alimentación 10 de CC pulsante conectada al cátodo 3 y atraída hacia las piezas metálicas 1 polarizadas negativamente. Las temperaturas utilizadas en este tipo de tratamiento superficial del ejemplo varían entre 100 °C y 500 °C, mientras que las temperaturas en el interior de la cámara tubular de craqueo 20 varían entre 700 °C y 1200 °C.

Otro tratamiento superficial que puede ser llevado a cabo en el reactor R de la presente invención usando una cámara tubular de craqueo 20 es la deposición de nitrato de silicio. En este caso, la presión dentro de la cámara de reacción RC puede estar reducida a valores comprendidos entre 0,1 y 5 torr. Se utiliza un precursor líquido, que está definido por el hexametildisiloxano, por el silano u otros que contienen silicio y que son introducidos en la cámara tubular de craqueo 20. Los gases argón, hidrógeno y nitrógeno son introducidos en diferentes proporciones en la cámara de reacción RC a través de la entrada 4. Existe la formación de nitrato de silicio en forma de gas, que es ionizado por la fuente de alimentación 10 de CC pulsante. Las temperaturas de funcionamiento y de craqueo son las mismas que las mencionadas para el ejemplo anterior.

Otro tratamiento que puede ser llevado a cabo en el reactor R de la presente invención, cuando está dotado de la cámara tubular de pulverización 40, es el enriquecimiento de la superficie con cromo y níquel. En este caso, la presión en el interior de la cámara de reacción R está reducida a valores que pueden variar entre 0,1 y 10 torr y se utilizan dos cámaras tubulares de pulverización 40, de las cuales solo una se muestra en las figuras 6 y 7, para llevar a cabo la pulverización de respectivos precursores sólidos, uno de los cuales contiene cromo y el otro contiene níquel. Los gases utilizados en este ejemplo son argón e hidrógeno, suministrados a través de la entrada 4 en diferentes proporciones. Una vez presente en la cámara de reacción RC y ya pulverizados en las respectivas cámaras tubulares de pulverización 40, el cromo y el níquel son ionizados por la fuente de alimentación 10 de CC pulsante y son atraídos hacia las piezas metálicas 1. Las temperaturas de funcionamiento utilizadas en la cámara de reacción y pulverización RC varían, respectivamente, entre 700 °C y 1300 °C, y entre 700 °C y 1200 °C.

Otro tratamiento que puede ser llevado a cabo en el reactor R de la presente invención, provisto de una cámara tubular de craqueo 20, es el de "carbono de tipo diamante" (DLC, Diamond Like Carbon). En este tratamiento, la presión en el interior de la cámara de reacción RC puede estar reducida a valores comprendidos entre 0,1 y 10 torr. Se utiliza el precursor líquido hexametildisiloxano, que es craqueado en la cámara tubular de craqueo 20. Una vez que el precursor ha sido craqueado, los elementos químicos resultantes son ionizados por la fuente de alimentación 10 de CC pulsante y atraídos por las piezas metálicas 1. A través de la entrada 4 son admitidos hidrógeno y argón en diferentes proporciones. De este modo, en la superficie de las piezas metálicas 1 se forma una capa compuesta por silicio, carbono e hidrógeno, que funcionará como base para la deposición del DLC.

Una vez que se ha formado la capa base, comienza la deposición del DLC, interrumpiendo el suministro de precursor líquido para la introducción, en la cámara tubular de craqueo 20, de gas metano. En la entrada 4 se mantiene el suministro de hidrógeno y argón en diferentes proporciones. Una vez que el metano ha sido craqueado, el carbono y el hidrógeno resultantes son ionizados por la fuente de alimentación 10 de CC pulsante, de plasma y polarización, y atraídos hacia la superficie de las piezas metálicas 1, generando el DLC. Las temperaturas utilizadas en el interior de la cámara de reacción RC varían entre 100 °C y 600 °C, y las temperaturas en la cámara tubular de craqueo 20 varían entre 700 °C y 1000 °C.

Otro tratamiento adicional que puede ser llevado a cabo en el reactor R de la presente invención, utilizando una cámara de pulverización 40, es la deposición de nitrato de cromo. En este caso, la presión en el interior de la cámara de reacción RC está reducida a valores comprendidos entre 0,1 y 10 torr. La pulverización del precursor de cromo y la ionización del nitrógeno introducido a través de la entrada 4 permiten la formación de nitrato de cromo en forma de gas en el interior de la cámara de reacción RC. Además del nitrógeno, la entrada 4 recibe, asimismo, el hidrógeno gaseoso, variando sustancialmente la proporción entre los dos gases. Una vez presente en la cámara de reacción RC, el nitrato de cromo es ionizado por la fuente de alimentación 10 de CC pulsante y atraído hacia las

piezas metálicas 1. Las temperaturas utilizadas en el interior de la cámara de reacción RC varían entre 300 °C y 700 °C, y las temperaturas en la cámara tubular de pulverización 40 varían entre 700 °C y 1200 °C.

Tratamientos superficiales

5 Los tratamientos superficiales permiten generar nuevas fases en la capa superficial, tales como: nitruro de silicio, óxido de silicio, nitruro de cromo, nitruro de boro, intermetálicos (FeAl o NiAl) y Al₂O₃, así como DLC y DLC dopado, además de favorecer un enriquecimiento de la capa superficial de los componentes terminados con elementos de aleación de interés, tales como Cr, Ni, Mo, entre otros.

10 Un tratamiento que puede ser llevado a cabo en el reactor R provisto de la cámara tubular de craqueo 20 es la deposición de óxido de silicio sobre la superficie de las piezas metálicas 1. En este tratamiento, la presión en el interior de la cámara de reacción RC está reducida a valores comprendidos entre 0,1 y 5 torr, y se utiliza un precursor líquido, que puede ser el hexametildisiloxano, el silano u otros que contengan el silicio a introducir en la cámara tubular de craqueo 20.

15 A través de la entrada 4 de gas ionizable de la cámara de reacción RC se pueden suministrar los gases argón y oxígeno. Por lo tanto, existe la formación de óxido de silicio en forma de gas, siendo este último ionizado por la fuente de alimentación 10 de CC pulsante conectada al cátodo 3 y atraído hacia las piezas metálicas 1 polarizadas negativamente.

20 Las temperaturas utilizadas en este tipo de tratamiento superficial del ejemplo varían entre 100 °C y 500 °C, mientras que las temperaturas en el interior de la cámara tubular de craqueo 20 varían entre 700 °C y 1200 °C.

25 Otro tratamiento superficial que puede ser llevado a cabo en el reactor R de la presente invención, utilizando una cámara tubular de craqueo 20, es la deposición de nitruro de silicio. En este caso, la presión en el interior de la cámara de reacción RC puede estar reducida a valores comprendidos entre 0,1 y 5 torr. Se utiliza un precursor líquido, que está definido por el hexametildisiloxano, por el silano u otros que contienen silicio y que son introducidos en la cámara tubular de craqueo 20.

30 Los gases argón, hidrógeno y nitrógeno, en diferentes proporciones, son introducidos en la cámara de reacción RC a través de la entrada 4. A continuación, se produce la formación de nitruro de silicio en forma de gas, este último ionizado por la fuente de alimentación 10 de CC pulsante. Las temperaturas de funcionamiento y de craqueo son las mismas mencionadas para el ejemplo anterior.

35 Otro tratamiento que puede ser llevado a cabo en el reactor R de la presente invención, cuando está provisto de la cámara tubular de pulverización 40, es el enriquecimiento de la capa superficial con cromo y níquel. En este caso, la presión en el interior de la cámara de reacción R está reducida a valores que pueden variar entre 0,1 y 10 torr y se utilizan dos cámaras tubulares de pulverización 40, de las cuales solo una se muestra en las figuras 6 y 7, para llevar a cabo la pulverización de respectivos precursores sólidos, uno de los cuales contiene cromo y el otro contiene níquel. Los gases utilizados en este ejemplo son el argón y el hidrógeno, suministrados a través de la entrada 4 en diferentes proporciones. Una vez presente en la cámara de reacción RC, ya pulverizado en las respectivas cámaras tubulares de pulverización 40, el cromo y el níquel son ionizados por la fuente de alimentación 10 de CC pulsante y atraídos hacia las piezas metálicas 1. Las temperaturas de funcionamiento utilizadas en la cámara de reacción y de pulverización RC varían, respectivamente, entre 700 °C y 1300 °C, y entre 700 °C y 1200 °C. Se pueden utilizar otros elementos en este ejemplo para obtener una capa enriquecida en la superficie de las piezas. Estos otros elementos pueden ser, por ejemplo: manganeso, silicio, molibdeno, vanadio, carbono, entre otros.

50 Otro tratamiento que puede ser llevado a cabo en el reactor R de la presente invención, provisto de una cámara tubular de craqueo 20, es el recubrimiento con una película de "Carbono de tipo diamante" (DLC). En este caso, la presión en el interior de la cámara de reacción RC puede estar reducida a valores comprendidos entre 0,1 y 10 torr. Se utiliza el precursor líquido hexametildisiloxano, que es craqueado en la cámara tubular de craqueo 20.

55 Una vez que el precursor ha sido craqueado, los elementos químicos resultantes son ionizados por la fuente de alimentación 10 de CC pulsante y atraídos por las piezas metálicas 1. En la entrada 4 son admitidos hidrógeno y argón en diferentes proporciones. De este modo, en la superficie de las piezas metálicas 1 se forma una capa compuesta por silicio, carbono e hidrógeno, que funcionará como base para la deposición del DLC.

60 Una vez que se ha formado la capa base, comienza la deposición del DLC, interrumpiendo el suministro de precursor líquido para la introducción, en la cámara tubular de craqueo 20, de gas metano. A través de la entrada 4 se mantiene el suministro de hidrógeno y argón en diferentes proporciones. Una vez que el metano ha sido craqueado, el carbono y el hidrógeno resultantes son ionizados por la fuente de alimentación 10 de CC pulsante y atraídos hacia la superficie de las piezas metálicas 1, generando el DLC. Las temperaturas utilizadas en el interior de la cámara de reacción RC varían entre 100 °C y 600 °C, y las temperaturas en la cámara tubular de craqueo 20 varían entre 700 °C y 1000 °C.

65

Aún en relación con la película de DLC, puede ser dopada con otros elementos químicos metálicos, tales como Fe, Cr, Ni y Mo. Para este fin, junto con la cámara de craqueo 20, se utiliza la cámara de pulverización 40. Durante la formación del DLC, tal como se mencionó anteriormente, los átomos metálicos proporcionados por la cámara de pulverización 40 son ionizados por la fuente de alimentación 10 de CC pulsante y atraídos hacia la superficie de la pieza metálica 1, dopando la película de DLC.

Otro tratamiento adicional que puede ser llevado a cabo en el reactor R de la presente invención, utilizando una cámara tubular de pulverización 40, es la deposición de nitruro de cromo. En este caso, la presión en el interior de la cámara de reacción RC está reducida a valores comprendidos entre 0,1 y 10 torr. La pulverización del precursor de cromo y la ionización del nitrógeno introducido a través de la entrada 4 permiten la formación de nitruro de cromo en forma de gas en el interior de la cámara de reacción RC. Además del nitrógeno, la entrada 4 también es suministrada con gas hidrógeno, variando la proporción entre los dos gases. Una vez presente en la cámara de reacción RC, el nitruro de cromo es ionizado por la fuente de alimentación 10 de CC pulsante y atraído hacia las piezas metálicas 1. Las temperaturas utilizadas en el interior de la cámara de reacción RC varían entre 300 °C y 700 °C, y las temperaturas en la cámara tubular de pulverización 40 varían entre 700 °C y 1200 °C.

Otro tratamiento que puede ser llevado a cabo es la formación de nitruro de boro. Para este fin, se utiliza un precursor líquido que contiene boro, que es craqueado en la cámara de craqueo 20. Una vez que la molécula que contiene boro ha sido craqueada, los elementos químicos resultantes son ionizados por la fuente de alimentación 10 de CC pulsante y atraídas hacia las piezas metálicas 1. Los elementos químicos resultantes son ionizados por la fuente de alimentación 10 de CC pulsante y atraídos hacia las piezas metálicas 1. En la superficie de la pieza metálica 1, el boro reacciona con el nitrógeno, formando nitruro de boro. Haciendo uso también de la cámara de pulverización, se pueden agregar más elementos químicos metálicos al nitruro de boro, tales como Fe, Co y W, con el objetivo de dopar el nitruro de boro. En este caso, la presión en el interior de la cámara de reacción RC puede estar reducida a valores comprendidos entre 0,1 y 50 torr. Las temperaturas utilizadas en el interior de la cámara de reacción RC varían entre 900 °C y 1200 °C y las temperaturas en la cámara tubular de pulverización 40 varían entre 700 °C y 1200 °C.

Otro tratamiento que puede ser llevado a cabo utilizando la presente invención es la formación de compuestos intermetálicos, tales como FeAl o NiAl. En el caso de la formación de FeAl, se utilizan dos precursores líquidos mezclados, uno que contiene Fe y el otro que contiene Al o, en el caso de la formación de NiAl, se utiliza un precursor que contiene Ni y el otro que contiene Al. Dichos precursores son craqueados en la cámara de craqueo 20 y se alcanzan entre sí formando el FeAl o el NiAl. Dichos compuestos son polarizados por la fuente de alimentación 10 de CC pulsante y son atraídos hacia la superficie de la pieza metálica 1. En este caso, la presión en el interior de la cámara de reacción RC puede estar reducida a valores comprendidos entre 0,1 y 10 torr. Las temperaturas utilizadas en el interior de la cámara de reacción RC varían entre 700 °C y 1200 °C y las temperaturas en la cámara tubular de craqueo 20 varían entre 1000 °C y 1300 °C.

Otro tratamiento que puede ser llevado a cabo utilizando la presente invención es la formación de alúmina (Al_2O_3), en la que se utiliza un precursor que contiene el Al y el oxígeno introducido a través de la entrada 4. Los elementos proporcionados por el craqueo y el oxígeno son polarizados por la fuente de alimentación 10 de CC pulsante y son atraídos hacia la superficie de la pieza metálica 1. En este caso, la presión en el interior de la cámara de reacción RC puede estar reducida a valores comprendidos entre 0,1 y 10 torr. Las temperaturas utilizadas en el interior de la cámara de reacción RC varían entre 700 °C y 1200 °C, y las temperaturas en la cámara tubular de craqueo 20 varían entre 1000 °C y 1300 °C.

Es importante observar que, cuando se desea utilizar elementos que tienen una gran afinidad por el oxígeno (óxidos estables), el modo más adecuado es utilizar un craqueador, debido al hecho de que si se utiliza una fuente sólida se producirá la formación, en la superficie de dicha fuente, del óxido del elemento, debido a su estabilidad, perjudicando el proceso de tratamiento. Los elementos que forman óxidos de alta estabilidad son, por ejemplo: Si, Ti, Mn, Cr.

Si bien en el presente documento solo se ha mostrado un modo de llevar a cabo la presente invención por medio de un ejemplo, se debe comprender que se pueden realizar modificaciones en la forma y disposición de los elementos constitutivos. La invención está definida por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para el tratamiento superficial termoquímico de piezas metálicas, en un reactor (R) de plasma que tiene una cámara de reacción (RC) provista de: un soporte (S), que soporta las piezas metálicas (1); un sistema de ánodo (2) y cátodo (3), que tiene uno de sus electrodos (2a) asociado con una fuente de alimentación (10) de CC pulsante de alta tensión; una entrada (4) de carga de gas ionizable; y una salida (6), para la extracción de la carga de gas, que comprende las etapas de:
- conectar el ánodo (2) a un primer electrodo (2a) y a tierra (2b) y conectar el cátodo (3) al soporte (S), que funciona como el otro electrodo (3a) del sistema de ánodo (2) y cátodo (3), y a un potencial negativo de la fuente de alimentación (10) de CC pulsante;
 - posicionar estáticamente las piezas metálicas (1) en el soporte (S) asociado con el cátodo (3) en el interior de la cámara de reacción (RC);
 - rodear el soporte (S) y las piezas metálicas (1) con una carga de gas ionizable suministrada a la cámara de reacción (RC) a través de la entrada (4);
 - calentar el interior de la cámara de reacción (RC) a una temperatura de trabajo;
 - aplicar al cátodo (3), asociado con el soporte (S) y con las piezas metálicas (1), una descarga eléctrica, para provocar la formación de un plasma gaseoso de iones que tiene una alta energía cinética que rodea las piezas metálicas (1) y el soporte (S);
 - proporcionar un precursor sólido definido en el interior de una cámara tubular de pulverización (40) que tiene un extremo (41) abierto hacia el interior de la cámara de reacción (RC) y asociado con una fuente de alimentación eléctrica (50);
 - aplicar una diferencia de potencial, como mínimo, entre una cámara tubular de pulverización (40) y el ánodo (2) del sistema de ánodo (2) y cátodo (3), con el fin de proporcionar la pulverización del precursor sólido, liberando desde este último y hacia el interior de la cámara de reacción (RC), los elementos de aleación para ser bombardeados iónicamente contra las superficies de las piezas metálicas (1) polarizadas negativamente por la fuente de alimentación (10) de CC pulsante; y
 - proporcionar la extracción de la carga de gas desde el interior de la cámara de reacción (RC).
2. Proceso, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la, como mínimo, una cámara tubular de pulverización (40) está sujeta a la temperatura de trabajo del interior de la cámara de reacción (RC).
3. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado por que** la, como mínimo, una cámara tubular de pulverización (40) define un cátodo hueco en asociación con el ánodo del sistema de ánodo y cátodo de la cámara de reacción (RC) del reactor.
4. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la ionización de la carga de gas y del precursor sólido es llevada a cabo mediante una descarga eléctrica de CC en una atmósfera de baja presión, generando plasma y produciendo los elementos de aleación para el tratamiento superficial de las piezas metálicas (1).
5. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la carga de gas ionizable es admitida en el interior de la cámara de reacción (RC) por la parte superior del reactor (R) y según un eje de simetría vertical de la cámara de reacción (RC) y de la disposición de las piezas metálicas (1) en el soporte (S).
6. Reactor para el tratamiento superficial termoquímico de piezas metálicas, estando provisto dicho reactor de plasma (R) de un cuerpo envolvente metálico (8) que define, internamente, una cámara de reacción (RC) provista de: un soporte (S), que soporta las piezas metálicas (1); un sistema de ánodo (2) y cátodo (3), asociado con una fuente de alimentación (10) de CC pulsante de alta tensión; una entrada (4) de carga de gas ionizable; un precursor sólido, asociado en funcionamiento con el interior de la cámara de reacción (RC); una salida (6), de extracción de la carga de gas, conectada a un sistema de vacío (7); y un medio de calentamiento (60), montado en el cuerpo envolvente metálico (8), para calentar el interior de la cámara de reacción (RC) a una temperatura de trabajo, que comprende:
- el ánodo (2), conectado a un primer electrodo (2a) y a tierra (2b), y el cátodo (3) conectado al soporte (S), que funciona como el otro electrodo (3a) del sistema de ánodo (2) y cátodo (3), y a un potencial negativo de la fuente de alimentación (10) de CC pulsante;
 - el soporte (S), que soporta estáticamente las piezas metálicas (1) y está asociado con el cátodo (3) en el interior de la cámara de reacción (RC);
 - como mínimo, una cámara tubular de pulverización (40), que contiene el precursor sólido, que tiene un extremo (41) abierto hacia el interior de la cámara de reacción (RC) y que está asociado con una fuente de alimentación eléctrica (50), para proporcionar la pulverización del precursor sólido y la liberación de sus elementos de aleación bombardeados iónicamente contra las piezas metálicas (1) polarizadas negativamente mediante la fuente de alimentación (10) de CC pulsante.

7. Reactor, según la reivindicación 6, **caracterizado por que** la, como mínimo, una cámara tubular de pulverización (40) está posicionada en el interior de la cámara de reacción (RC), por encima del soporte (S) y está sometida a la temperatura de trabajo del interior de la cámara de reacción (RC).
- 5 8. Reactor, según la reivindicación 7, **caracterizado por que** la, como mínimo, una cámara tubular de pulverización (40) define un cátodo hueco en asociación con el ánodo (2) del sistema de ánodo (2) y cátodo (3) de la cámara de reacción (RC) del reactor (R).
- 10 9. Reactor, según la reivindicación 8, **caracterizado por que** el precursor sólido está definido por la respectiva cámara tubular de pulverización (40).
- 15 10. Reactor, según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado por que** la entrada (4) de carga de gas ionizable está dispuesta en la parte superior del reactor (R) y según un eje vertical de simetría de la cámara de reacción (RC) y de la disposición de las piezas metálicas (1) en el soporte (S).

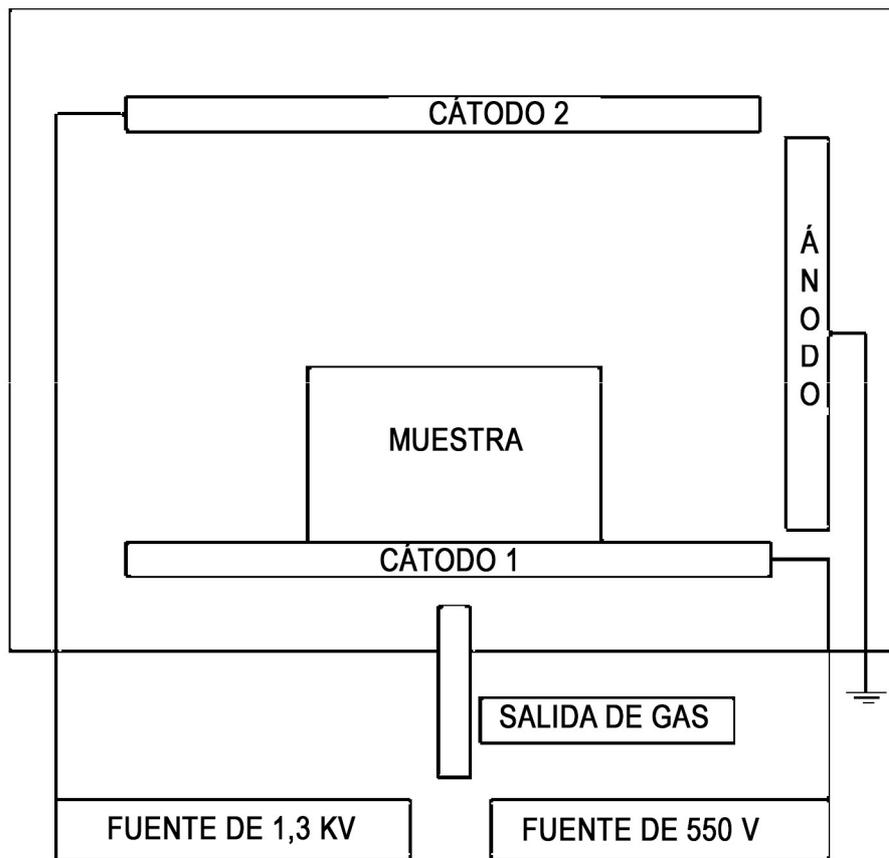


FIG. 1
TÉCNICA ANTERIOR

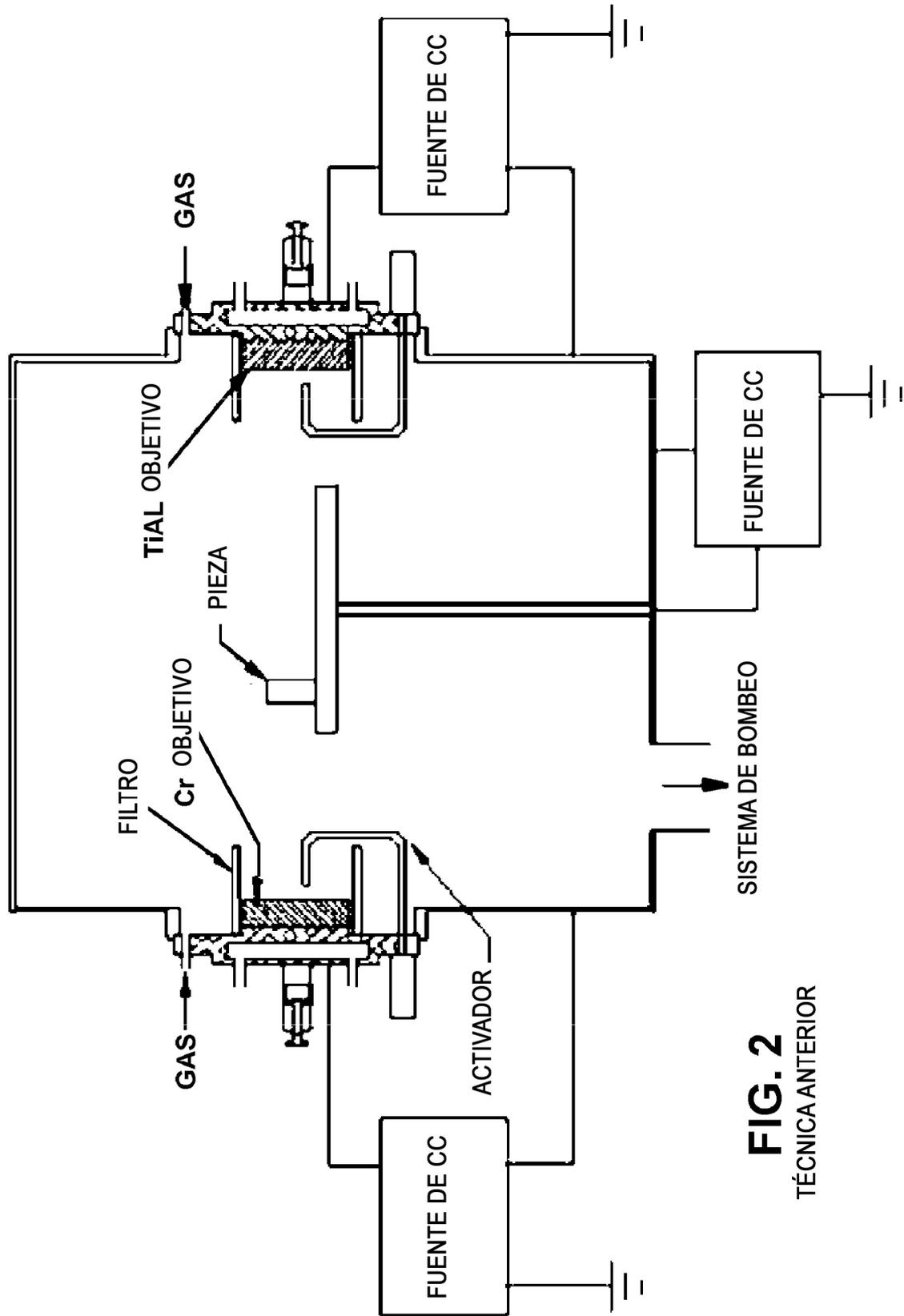


FIG. 2
TÉCNICA ANTERIOR

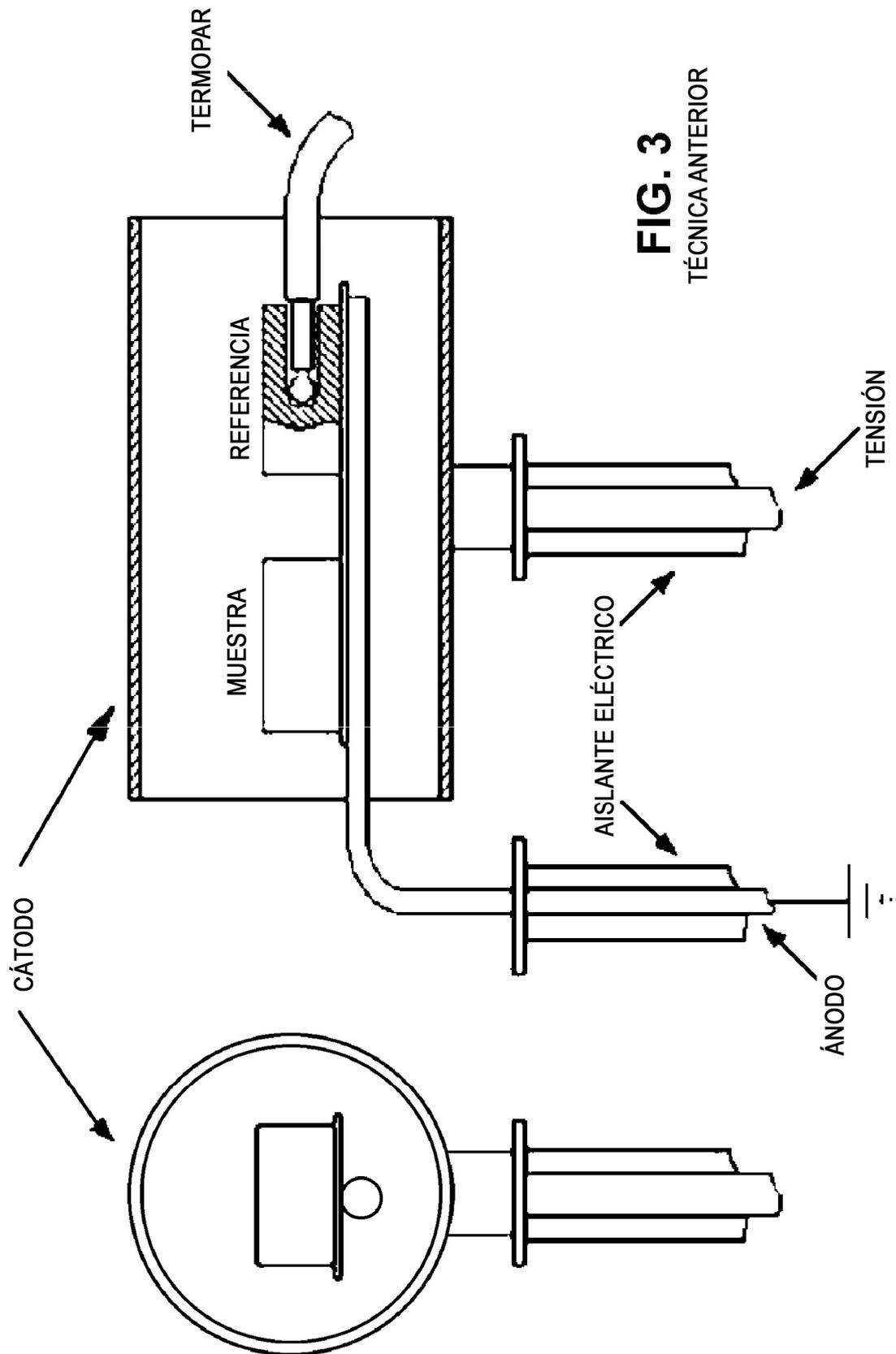


FIG. 3
TÉCNICA ANTERIOR

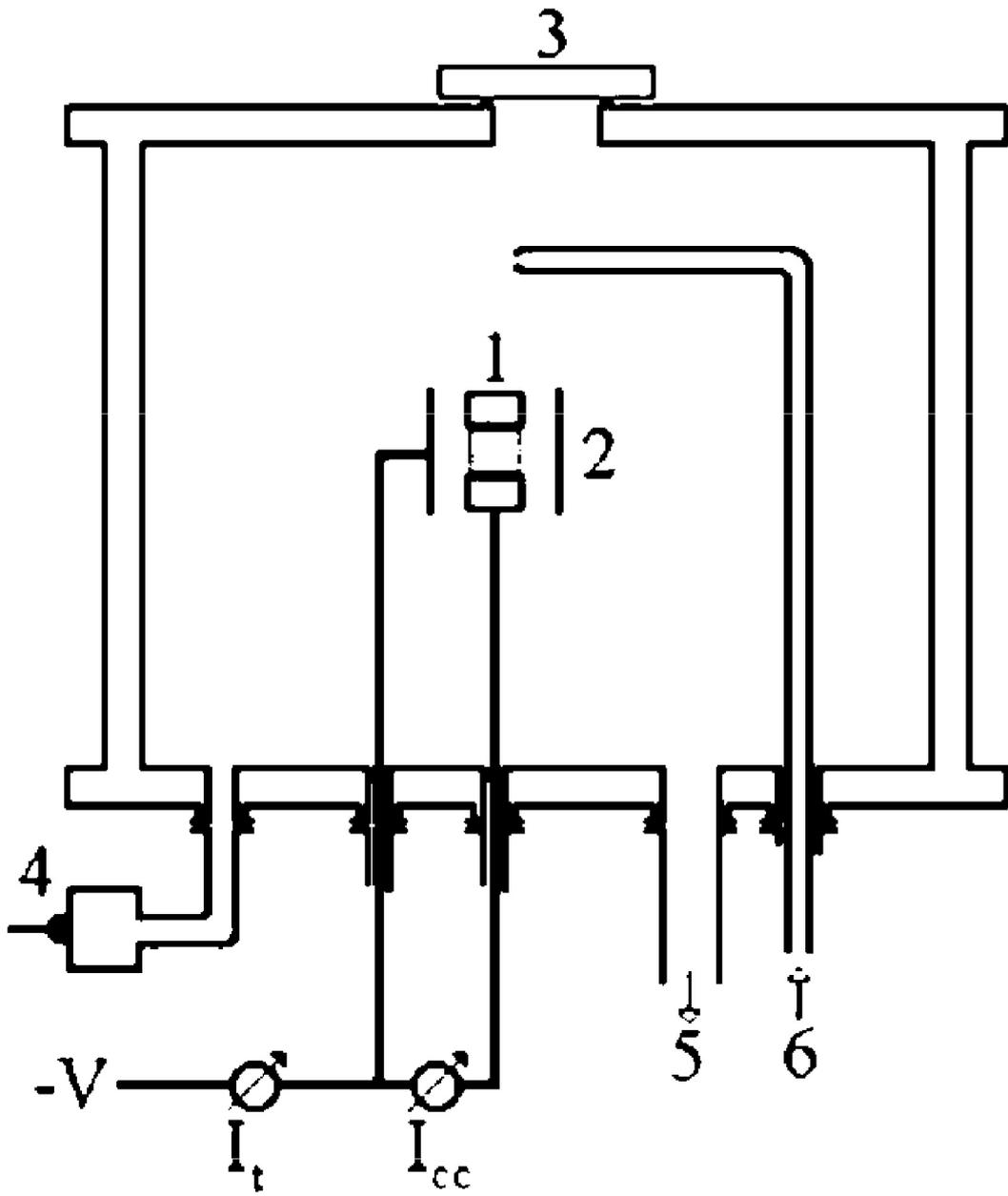


FIG. 4
TÉCNICA ANTERIOR

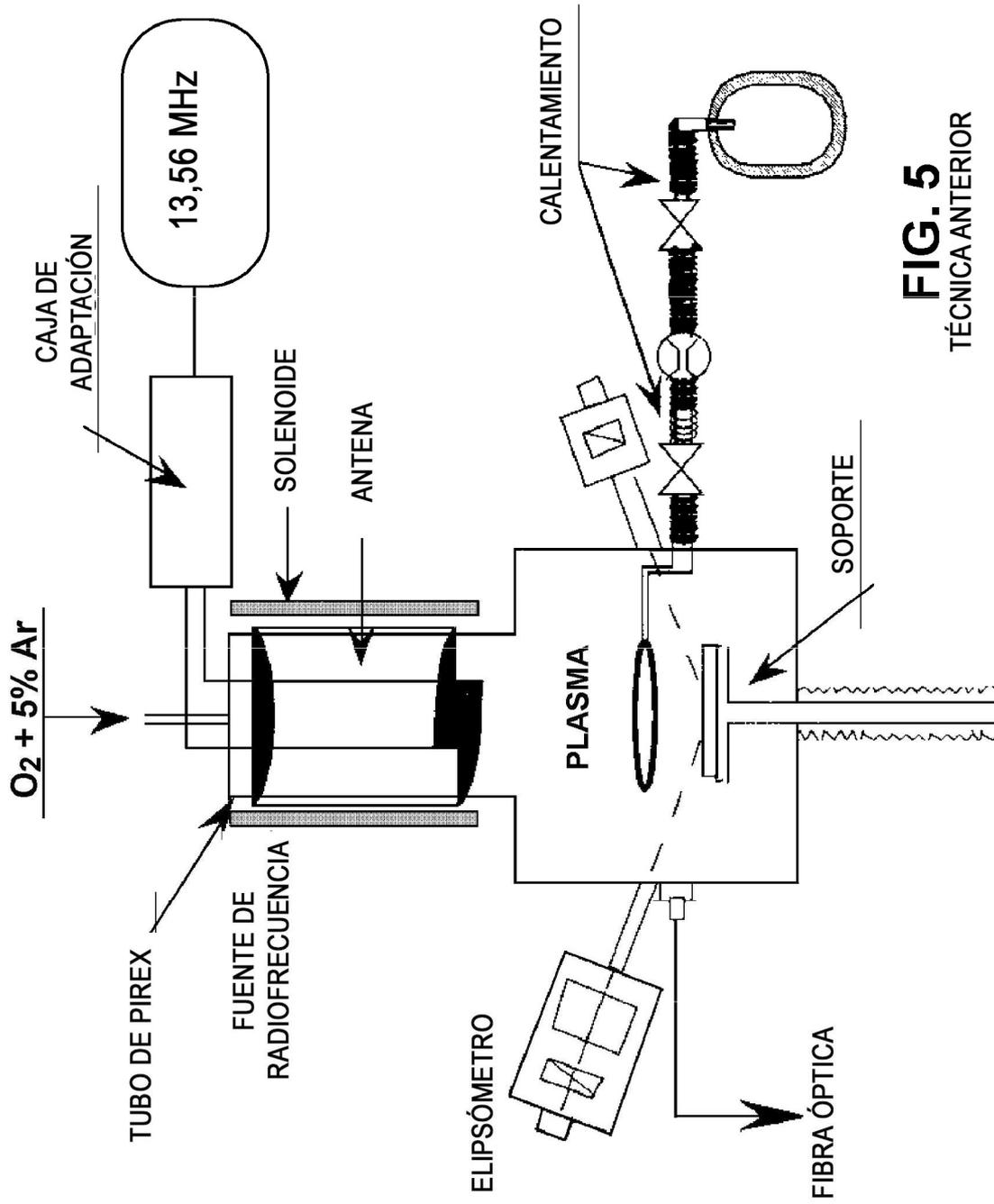


FIG. 5
TÉCNICA ANTERIOR

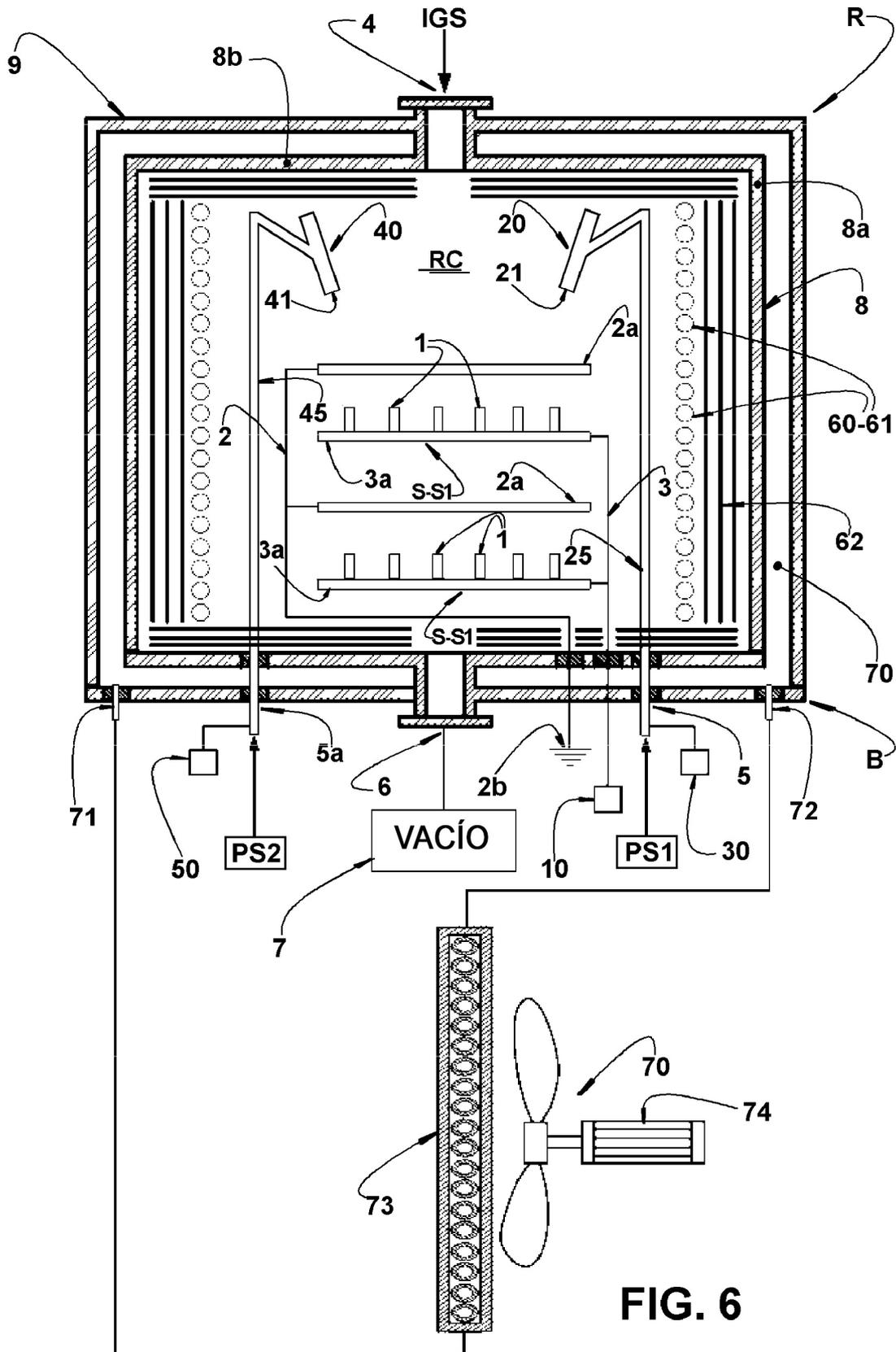


FIG. 6

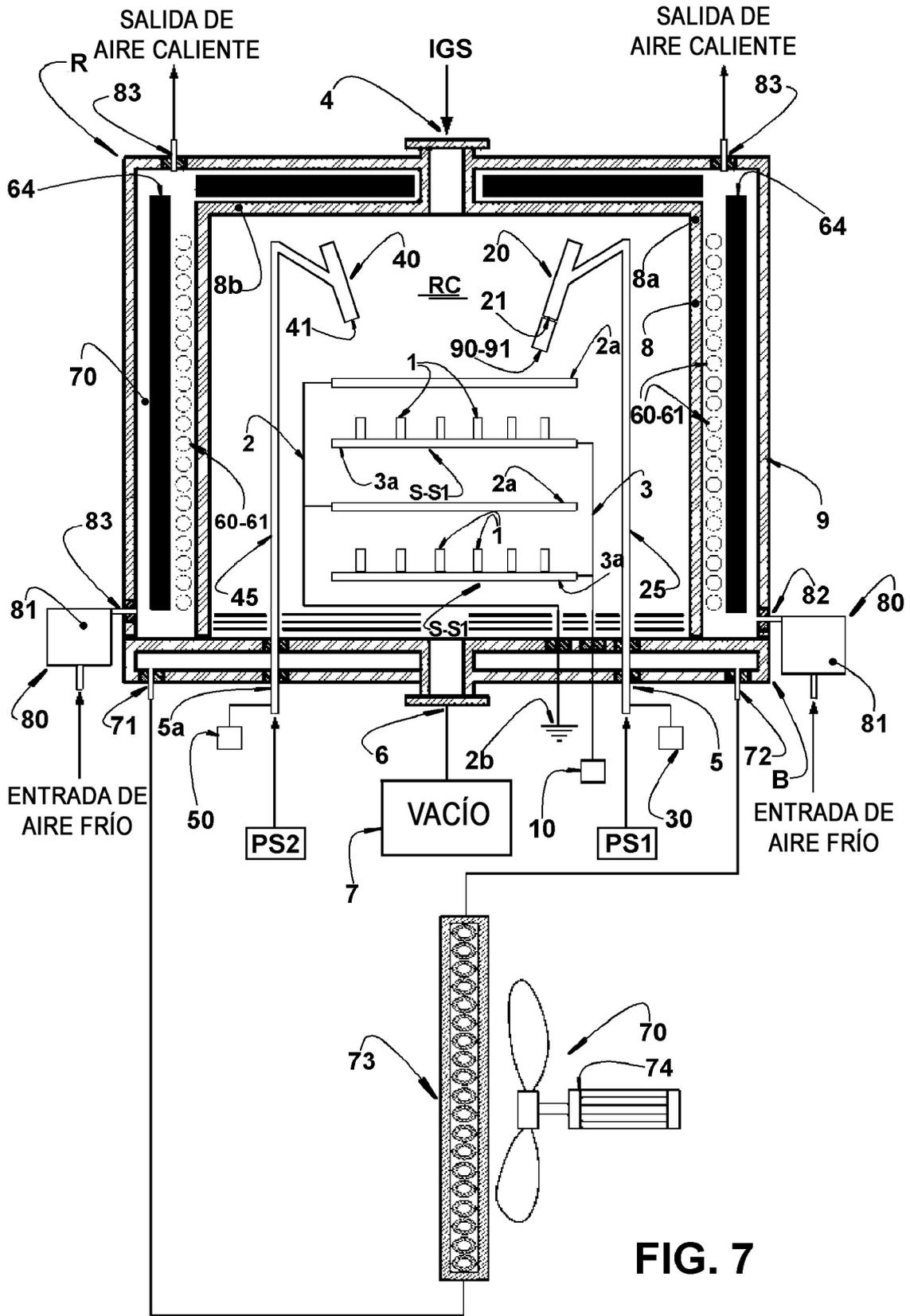


FIG. 7

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- WO 2009149526 A1
- WO 08037744 A
- WO 2009149526 A

Literatura no patente citada en la descripción

- **XIAOPINGA, L.; YUANB, G.; ZHONGHOUB, L.; ZHONGB, X.; WENHUAIA, T.; BINB, T.** Cr-Ni-Mo-Co surface alloying layer formed by plasma surface alloying in pure iron. *Applied Surface Science*, 2006, vol. 252, 3894-3902
- **CHI-LUNG CHANG; JUI-YUN JAO; WEI-YU HO; DA-YUNG WANG.** Influence of bi-layer period thickness on the residual stress, mechanical and tribological properties of nanolayered TiAlN/CrN multi-layer coatings. *Vacuum*, 2007, vol. 81, 604-609
- **PAVANATI, H.C.; LOURENC, J.M.; MALISKA, A.M.; KLEIN, A.N.; MUZART, J.L.R.** Ferrite stabilization induced by molybdenum enrichment in the surface of unalloyed iron sintered in an abnormal glow discharge. *Applied Surface Science*, 2007, vol. 253, 9105-9111
- **BRUNATO, S.F.; KLEIN, A. N.; MUZART, J.L.R.** Hollow Cathode Discharge: Application of a Deposition Treatment in the Iron Sintering. *Journal of the Brazil Society of Mechanical Science & Engineering.*, 2008, 147
- **AUMAILLE, K.; VALLEAE, C.; GRANIER, A.; GOULLET, A.; GABORIAU, F.; TURBAN, G.** A comparative study of oxygen/organosilicon plasmas and thin SiO_xCyHz lms deposited in a helicon reactor. *Thin Solid Films*, 2000, vol. 359, 188-196
- **BAPIN, E.; ROHR, R.** Deposition of SiO₂ films from different organosiliconO₂ plasmas under continuous wave and pulsed modes. *Surface and Coatings Technology*, 2001, vol. 142-144, 649-654