

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 333**

51 Int. Cl.:
F16K 11/078 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03816756 .5**
96 Fecha de presentación: **18.12.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1581758**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.10.2005**

54 Título: **Componente de válvula con múltiples capas de superficie**

30 Prioridad:
18.12.2002 US 322871

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.05.2012

73 Titular/es:
**MASCO CORPORATION OF INDIANA
55 EAST 111TH STREET
INDIANAPOLIS, IN 46280, US**

72 Inventor/es:
**WELTY, Richard, P.;
BRONDUM, Klaus;
RICHMOND, Douglas, S. y
JONTE, Patrick, B.**

74 Agente/Representante:
Arias Sanz, Juan

ES 2 380 333 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

Componente de válvula con múltiples capas de superficie

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere en general a recubrimientos de superficie multicapa para su uso con artículos de fabricación y productos que requieren baja fricción, bajo desgaste, y superficies exteriores protectoras. Más particularmente, la invención se refiere a artículos que tienen componentes deslizantes unos respecto a otros, tales como componentes de válvula para válvulas de mezclado de agua, que tienen capas protectoras de superficie que comprenden una capa de refuerzo y un recubrimiento de diamante amorfo exterior.

Antecedentes de la invención

10 En determinadas aplicaciones, tales como por ejemplo, placas de válvula para válvulas de control de fluido, es necesario que las superficies deslizantes unas respecto a otras sean resistentes al desgaste, resistentes a la abrasión, resistentes al rayado, y que tengan un bajo coeficiente de fricción. Los elementos de un tipo de válvula de control para el mezclado de corrientes de agua caliente y fría comprenden normalmente un disco estacionario y un disco deslizante móvil, aunque los elementos de placa pueden ser de cualquier forma o geometría que tenga una
15 superficie de sellado, incluyendo por ejemplo superficies planas, esféricas y cilíndricas. En el presente documento el término "disco" se refiere por tanto a placas de válvula de cualquier forma y geometría que tengan superficies coincidentes que se acoplen y deslicen una contra otra para formar un sello estanco a los fluidos. El disco estacionario tiene normalmente una entrada de agua caliente, una entrada de agua fría, y una salida de descarga de agua mezclada; mientras que el disco móvil contiene características similares y una cámara de mezcla. Se entiende que no es necesario que la cámara de mezcla esté en el disco aunque puede formar parte de una estructura adyacente. El disco móvil se superpone al disco estacionario y puede deslizarse y/o hacerse rotar en el disco estacionario de modo que en la cámara de mezcla se obtenga el agua mezclada a una temperatura y medida del caudal deseada regulando la medida del caudal y las proporciones de agua caliente y agua fría admitidas desde la
20 entrada de agua caliente y la entrada de agua fría y se descargue a través de la salida de descarga de agua mezclada. Las superficies de sellado coincidentes de los discos deben fabricarse con suficiente precisión para permitir que las dos superficies de sellado coincidan entre sí y formen un sello estanco a los fluidos (es decir, deben estar lo suficientemente conformadas entre sí y ser lo suficientemente lisas para evitar que el fluido pase entre las superficies de sellado). El grado de planeidad (para una forma de placa plana), o conformidad conjunta (para superficies no planas) y lisura requeridos dependen en cierta medida de la construcción de la válvula y de los fluidos implicados, y generalmente se conocen bien en la industria. Otros tipos de válvulas de disco, aunque todavía usan superficies de sellado coincidentes en contacto deslizante entre sí, pueden controlar sólo una corriente de fluido o pueden proporcionar un mezclado por medio de una configuración de acceso o estructura diferente. El disco estacionario puede ser, por ejemplo, una parte solidaria del cuerpo de válvula.

35 La experiencia previa con este tipo de válvula de control ha demostrado que hay un problema de desgaste de las superficies coincidentes de los discos debido al hecho de que los discos estacionarios y móviles están en contacto y se deslizan uno contra otro (véase por ejemplo las patentes estadounidenses n.ºs 4.935.313 y 4.966.789). Para minimizar el problema de desgaste, estos discos de válvula se realizan habitualmente a partir de una cerámica sinterizada tal como alúmina (óxido de aluminio). Aunque los discos de alúmina tienen una buena resistencia al desgaste, tienen características de fricción no deseadas por el hecho de que aumenta la fuerza de funcionamiento, y tienden a volverse "pegajosos" después de que la grasa lubricante originariamente aplicada a los discos se gaste y desaparezca. La resistencia al rayado y a la abrasión de las placas de alúmina con respecto a partículas grandes y pequeñas (respectivamente) en la corriente de agua es buena; sin embargo, aún son propensas a daños por corrientes de agua contaminada que contienen partículas abrasivas tales como arena; y en este sentido sería beneficioso una mejora. Además, la naturaleza porosa de los discos de cerámica sinterizada hace que sean propensos a "obstruirse" durante largos periodos de no uso, debido a los minerales disueltos en el suministro de agua que precipitan y cristalizan entre poros coincidentes en las superficies coincidentes. Un objeto de la presente invención es proporcionar discos que tengan un desgaste reducido, resistencia mejorada al rayado y a la abrasión y características de fricción reducidas. Otro objeto es proporcionar discos de válvula no porosos o de porosidad reducida para reducir el número de ubicaciones donde puedan formarse cristales precipitados entre las superficies
40 coincidentes.

45 Las cerámicas sinterizadas, en particular, (debido a su dureza) son relativamente difíciles y caras de esmerilar y pulir hasta un grado de conformidad conjunta y lisura adecuado para el sellado. Sería ventajoso usar un material para los discos, tal como metal, que fuera más económico, más fácil de esmerilar y pulir y que no fuera poroso. Sin embargo, la resistencia al desgaste y el comportamiento de fricción de los discos de metal puro generalmente no es aceptable para aplicaciones de sellado con deslizamiento. Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar discos realizados de metal como material base y que tengan una resistencia mejorada al desgaste, al rayado y a la abrasión y características de fricción mejoradas en comparación con los discos de cerámica no recubiertos.

50 En la técnica anterior (por ejemplo los documentos US 4.707.384 y US 4.734.339) se da a conocer que pueden usarse recubrimientos de diamante policristalino depositados mediante deposición química de vapor (CVD) a

temperaturas de sustrato de aproximadamente 800- 1000°C en combinación con capas de adhesión de diversos materiales para proporcionar componentes resistentes al rayado y al desgaste. Sin embargo se conoce que las películas de diamante policristalino tienen superficies rugosas debido a las caras del cristal de los granos de diamante individuales, como es obvio en las fotografías de las figuras 2 y 3 en la patente '384. Se conoce en la técnica pulir tales superficies para minimizar el coeficiente de fricción en aplicaciones con deslizamiento, o incluso depositar el diamante policristalino sobre un sustrato liso y a continuación retirar la película del sustrato y usar el lado liso de la película (que previamente estaba contra el sustrato) en vez de la superficie original como superficie de apoyo. La presente invención supera los problemas de la técnica anterior proporcionando varias características ventajosas, que incluyen sin limitación proporcionar una superficie lisa y muy dura para aplicaciones con deslizamiento, mientras se evita un procesamiento posterior difícil y caro de una capa de superficie de diamante policristalino. La metodología también emplea ventajosamente materiales de sustrato (tales como metales, vidrios y materiales compuestos y orgánicos adecuados) que no pueden procesarse a las elevadas temperaturas necesarias para la deposición CVD de diamante policristalino.

En la técnica anterior (por ejemplo, el documento US 6.165.616) también se da a conocer que pueden emplearse capas de contacto de ingeniería para aliviar la tensión inducida térmicamente en una capa de diamante policristalino. Estas tensiones inducidas térmicamente surgen durante el enfriamiento del sustrato después de la deposición de recubrimientos a temperaturas relativamente altas, y se deben a la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre el sustrato y el recubrimiento de diamante. En el documento '616 se especifican cálculos de ingeniería bastante complicados para predeterminar el espesor y la composición de la capa de contacto deseada. Los espesores de la capa de contacto dado a conocer en el documento '616 para minimizar la tensión inducida térmicamente en la capa de diamante son del orden de 20 a 25 micrones según las figuras 1 a 3. Tales capas de contacto espesas son caras de depositar, debido al tiempo necesario para depositarlas y el elevado coste del equipo requerido. La presente invención también incluye ventajosamente, sin limitación, minimizar el coste de recubrimiento pero aún consiguiendo los resultados deseados empleando capas de contacto mucho más finas que las indicadas en el documento '616, y evitar crear las tensiones inducidas térmicamente que necesitan tales cálculos de ingeniería complicados depositando una capa de superficie dura a una temperatura relativamente baja comparado con la técnica anterior, tal como la patente '616.

En la técnica anterior (por ejemplo, los documentos US 4.935.313 y US 4.966.789) se da a conocer además que puede usarse carbono de red cristalográfica cúbica (diamante policristalino) y otros materiales duros como recubrimientos de superficie en discos de válvula, y que los pares de discos de válvula deslizantes unos respecto a otros que difieren entre sí en o bien la composición de superficie o bien el acabado de superficie son preferibles frente a aquéllos que son iguales en cuanto a estas características, con respecto a minimizar la fricción entre las placas. La presente invención proporciona superficies de discos de válvula coincidentes que tienen un coeficiente de fricción más bajo que los materiales dados a conocer en aplicaciones de superficies lubricadas con agua o mojadas con un fluido tales como válvulas de agua, y para permitir un procesamiento idéntico de ambas superficies coincidentes para evitar la necesidad de adquirir y hace funcionar diferentes tipos de equipos de procesamiento. La presente invención proporciona además, sin limitación, superficies de discos de válvula coincidentes que tienen un coeficiente de fricción más bajo que los materiales dados a conocer en aplicaciones de superficies lubricadas con agua o mojadas con un fluido tales como válvulas de agua. Además, ambas superficies deslizantes coincidentes de los discos pueden ser duras y tener una resistencia a la abrasión frente a corrientes de agua contaminada y para permitir un procesamiento idéntico de ambas superficies coincidentes para evitar la necesidad de adquirir y hacer funcionar diferentes tipos de equipos de procesamiento.

El documento US 5 763 072 da a conocer un elemento deslizante de cerámica que incluye (a) un sustrato de cerámica que consiste en un cuerpo sinterizado denso de un material de cerámica esencialmente de silicato y/u óxido metálico, (b) una película intermedia formada sobre una superficie esmerilada mecánicamente del sustrato de cerámica, estando formada la película intermedia por un producto producido mediante pirólisis de un compuesto de organosilicio y que comprende carbono y silicio, y (c) una película de carbono pirolítico formada en la película intermedia, produciéndose la película de carbono pirolítico mediante pirólisis de hidrocarburo y teniendo una estructura estratificada de tipo grafito, sirviendo la película de carbono pirolítico como superficie deslizante del elemento deslizante de cerámica.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un primer componente de una válvula de disco según la reivindicación 1 y a un método de formación de un componente deslizante de una válvula de disco según la reivindicación 14. Un componente de este tipo puede tener una superficie resistente al desgaste, resistente al rayado, resistente a la abrasión, y de baja fricción. La invención puede referirse a componentes que tengan una estructura multicapa que comprenda una capa de refuerzo fina que tenga una mayor dureza que ese material de sustrato, y una capa fina de diamante amorfo de reducción de la fricción y resistente al desgaste depositada en la capa de refuerzo. La capa de diamante amorfo proporciona una superficie de sellado de baja fricción, resistente al desgaste y la abrasión con ventajas particulares en aplicaciones lubricadas con agua o mojadas con un fluido. La incorporación de una capa de refuerzo para soportar la capa de diamante amorfo superior proporciona mejor resistencia al rayado y a la abrasión que una sola capa de diamante amorfo, y permite el uso de una capa de diamante amorfo más fina. La capa de

refuerzo es particularmente útil para evitar problemas con partículas grandes atrapadas entre las superficies coincidentes, que pueden penetrar a través de un recubrimiento de diamante fino debido a la deformación plástica del sustrato más blando por debajo.

Breve descripción de los dibujos

- 5 La figura 1 es una forma de válvula que incorpora una estructura multicapa con una capa de diamante amorfo cubriendo un sustrato;
- la figura 2 es un detalle de una forma de estructura multicapa de la invención;
- la figura 3 ilustra aún otra estructura multicapa con una capa que promueve la adhesión adicional añadida;
- la figura 4 es una forma adicional de estructura multicapa de la figura 2 en la que una capa de refuerzo incluye dos capas de materiales diferentes; y
- 10 la figura 5 es una fotomicrografía del aspecto de la superficie de una capa exterior de diamante amorfo sobre una capa o sustrato subyacente.

Descripción de las realizaciones preferidas

15 En las figuras se ilustran en general realizaciones de la invención, en las que la figura 1 muestra una forma de la válvula 10 con una manivela 12 que incorpora la invención. En particular, las figuras 2 a 4 ilustran una parte de una válvula 10 que tiene un sustrato 18 para un componente deslizante 20 y/o un componente fijo 22 de la válvula 10 que puede comprender un material base donde el material base puede ser el mismo o diferente en el componente deslizante 20 y el componente fijo 22. En otras realizaciones, uno de los componentes 20, 22 puede ser fijo.

20 Preferiblemente el material base es una cerámica sinterizada o un metal. Los materiales base pueden comprender también vidrios o materiales vidriosos, cermets, materiales poliméricos, materiales compuestos, compuestos intermetálicos tales como aluminuro de hierro, y otros materiales mecánicamente adecuados para la aplicación. Los metales pueden incluir, por ejemplo, cualquier metal convencional, incluyendo sin limitación, acero inoxidable, bronce, zirconio, titanio, aluminio, y aleaciones de los tres últimos materiales. Acero inoxidable, titanio, y zirconio, y aluminio son los metales más preferidos, haciendo referencia el término acero inoxidable a cualquier tipo tal como 304, 316, etc., y variaciones adaptadas de los mismos y entendiendo que los términos titanio, zirconio, y aluminio incluyen aleaciones comprendidas en su mayor parte por estos metales. El acero inoxidable (molido) sinterizado es un material de sustrato preferido porque puede moldearse de manera económica para dar formas complejas adecuadas para los discos y puede esmerilarse y pulirse de manera económica para conseguir una superficie de sellado lisa coincidente. En el caso del acero inoxidable sinterizado, se prefieren sustratos "completamente densos" y sustratos moldeados por inyección de metal. Titanio y zirconio son materiales base preferidos porque pueden oxidarse o anodizarse fácilmente para formar una capa de superficie dura. Las cerámicas pueden ser cualquier material de cerámica convencional incluyendo, sin limitación, por ejemplo, alúmina sinterizada (óxido de aluminio) y carburo de silicio, siendo la alúmina un material preferido. Los materiales compuestos pueden incluir, por ejemplo, cualquier cermet convencional, poliamidas y resinas epoxídicas reforzadas con fibras, y materiales compuestos de carbono-carbono. El vidrio y los materiales vidriosos pueden incluir por ejemplo vidrio de borosilicato tal como Pyrex™, y materiales tales como material vitrocerámico y vidrio laminado endurecido. El vidrio, materiales vidriosos y cermets son sustratos preferidos porque pueden moldearse de manera económica para dar formas complejas adecuadas para los discos y pueden esmerilarse y pulirse de manera económica para dar una superficie plana y lisa. Se entiende que el aluminuro de hierro es un material que consiste principalmente en ese hierro y aluminio pero que también puede contener pequeñas cantidades de otros elementos tales como molibdeno, zirconio y boro.

40 Como se muestra en la figura 2, una capa de refuerzo 23 puede colocarse también directamente en la superficie de sustrato 18. Esta capa 23 puede comprender un material que tenga una mayor dureza que el sustrato 18. Materiales adecuados para la capa de refuerzo 23 pueden incluir compuestos de Cr, Ti, W, Zr, y cualquier otro metal conocido convencionalmente para su uso en recubrimientos duros. Los compuestos que se incluyen sin limitación son nitruros, carburos, óxidos, nitruros de carbono, y otros materiales de fase mixta que incorporan nitrógeno, oxígeno y carbono. Un material altamente preferido para la capa de refuerzo 23 es el nitruro de cromo. El nitruro de cromo en la presente solicitud se refiere lo más preferiblemente a un compuesto de fase única o mixto de cromo y nitrógeno que tiene un contenido en nitrógeno en el intervalo de porcentaje atómico de aproximadamente 10 a aproximadamente 50. El término nitruro de cromo también se refiere a un material que contiene tales elementos dopantes o de aleación como itrio, escandio y lantano además de cromo y nitrógeno.

45 Otro material adecuado para la capa de refuerzo 23 es el DLC (carbono tipo diamante) convencional, que es una forma de carbono no cristalino muy conocida en la técnica y distinta del diamante amorfo. Los recubrimientos de DLC se describen por ejemplo en la patente estadounidense 6.165.616 (en la que se llaman recubrimientos (a-C)). El DLC puede depositarse mediante pulverización catódica o mediante CVD convencional. El DLC es un material amorfo con enlaces de carbono principalmente sp² y una pequeña cantidad de enlaces sp³ tetraédricos que caracteriza al diamante amorfo. La dureza del DLC es sustancialmente menor que la del diamante amorfo y es más similar a la dureza de los materiales de recubrimiento duros convencionales tales como nitruro de titanio y nitruro de

romo. Las tensiones internas en los recubrimientos de DLC también son más bajas que las de los recubrimientos de diamante amorfo, permitiendo al DLC depositarse en capas más espesas que el diamante amorfo sin pérdida de adhesión. El término DLC tal como se usa en el presente documento incluye formas hidrogenadas del material.

5 La capa de refuerzo 23 funciona fundamentalmente para mejorar la resistencia al rayado y a la abrasión del recubrimiento multicapa. La dureza de la capa de refuerzo 23 debe ser al menos mayor que la del sustrato 18 para realizar su función prevista de mejorar la resistencia al rayado del disco recubierto. El espesor de la capa de refuerzo 23 es de al menos un espesor suficiente para mejorar la resistencia al rayado del sustrato 18. Para materiales normalmente usados como recubrimientos duros, tales como los dados a conocer anteriormente, este espesor es de generalmente desde aproximadamente 500 nm hasta aproximadamente 10 micrones, y preferiblemente desde 10 aproximadamente 2000 nm hasta aproximadamente 5000 nm. En ensayos en válvulas de agua para grifos se ha encontrado que una capa de refuerzo de nitruro de cromo con un espesor de aproximadamente 5 micrones proporciona una resistencia adecuada al rayado y a la abrasión (junto con una capa superior fina de diamante amorfo) para tipos y tamaños de contaminantes que se consideran típicos en fuentes de agua municipales y de pozos.

15 En algunas realizaciones de la presente invención tal como se muestra en la figura 3 y para el componente 22 de la figura 4, una capa fina que promueve la adhesión 21 puede depositarse en el sustrato 18 y entonces la capa de refuerzo 23 en la capa 21. Esta capa 21 funciona para mejorar la adhesión de la capa de refuerzo 23 superpuesta al sustrato 18. Los materiales adecuados para la capa que promueve la adhesión 21 incluyen preferiblemente cromo y también pueden incluir titanio, tungsteno, otros materiales refractarios, silicio, y otros materiales conocidos en la técnica adecuados como capas que promueven la adhesión. La capa 21 puede realizarse convenientemente usando el mismo material elemental elegido para la capa de refuerzo 23. La capa 21 tiene un espesor que es al menos adecuado para promover o mejorar la adhesión de la capa 23 al sustrato 18. Este espesor es de generalmente desde aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente 200 nm, y lo más preferiblemente desde aproximadamente 30 nm hasta aproximadamente 60 nm. La capa que promueve la adhesión 21 puede depositarse mediante técnicas de deposición de vapor convencionales, que incluyen preferiblemente la deposición física de vapor (PVD) y también puede realizarse mediante deposición química de vapor (CVD).

Los procesos de PVD son muy conocidos y convencionales e incluyen la evaporación por arco catódico (CAE), pulverización catódica, y otros procesos de deposición convencionales. Los procesos de CVD pueden incluir deposición química de vapor a baja presión (LPCVD), deposición química de vapor activada por plasma (PECVD), y métodos de descomposición térmica. Las técnicas y equipos de PVD y CVD se dan a conocer, entre otras cosas, en J. Vossen y W. Kem *"Thin Film Processes II"*, Academic Press, 1991; R. Boxman *et al.*, *"Handbook of Vacuum Arc Science and Technology"*, Noyes, 1995; y las patentes estadounidenses n.^{os} 4.162.954 y 4.591.418.

En el caso de los materiales de cerámica sinterizada, aunque los gránulos individuales que forman el material sinterizado pueden tener una elevada dureza, la resistencia al rayado de la estructura sinterizada global medida mediante ensayo de rayado es mucho menor que la del material que forma los gránulos (por ejemplo alúmina). Esto se debe al hecho de que los materiales usados normalmente para sinterizar o enlazar los gránulos de alúmina entre sí, normalmente silicatos, no son tan duros como los propios gránulos. La dureza de la capa de refuerzo 23 puede ser similar a o incluso menor que la dureza de los gránulos individuales que comprende el disco de cerámica, y siendo aún más duros que la estructura de cerámica sinterizada global. Se ha encontrado mediante experimentación, por ejemplo, que la profundidad del rayado provocado por un lápiz (radio = 100 micrones) que se desliza bajo una carga de 30 Newtons es de aproximadamente 4-6 micrones en un sustrato de alúmina sinterizada no recubierto, mientras la profundidad del rayado en un sustrato idéntico recubierto con una capa de refuerzo de nitruro de cromo de 3 micrones de espesor es sólo de 2-3 micrones.

La capa de refuerzo 23 puede formarse mediante técnicas de deposición de vapor convencionales que incluyen, pero no se limitan a, pulverización catódica, evaporación por arco catódico (CAE) y CVD. Los métodos más preferidos son pulverización catódica, CAE, u otros medios que pueden llevarse a cabo a una temperatura relativamente baja, minimizando así tensiones inducidas térmicamente en la pila de recubrimiento tras el enfriamiento. Si la capa de refuerzo 23 se deposita mediante CAE, es deseable también usar filtrado de macropartículas para controlar y preservar la lisura de la superficie del sustrato 18. La capa de refuerzo 23 también puede formarse mediante otros métodos muy conocidos para formar recubrimientos duros tales como pirólisis por pulverización, técnicas sol gel, inmersión en líquido con tratamiento térmico posterior, métodos de nanofabricación, métodos de deposición de capas atómicas, y métodos de deposición de capas moleculares.

La capa de refuerzo 23 puede formarse alternativamente mediante un proceso que produzca una capa de superficie endurecida en el material base del sustrato. Tales procesos incluyen, por ejemplo, oxidación térmica, nitruración por plasma, implantación de iones, tratamientos de superficie químicos y electroquímicos tales como recubrimientos de conversión química, anodización, incluyendo tratamientos posteriores convencionales y de anodización dura, oxidación por microarco y carbocementación. La capa de refuerzo 23 puede incluir también múltiples capas 24 y 25 como se muestra en la figura 4, en la que las capas 24 y 25 forman en conjunto la capa de refuerzo 23. Por ejemplo, la capa 24 puede ser un óxido de crecimiento térmico en el material base del sustrato mientras que la capa 25 es un material depositado tal como CrN. La capa de refuerzo 23 también puede incluir más de dos capas, y puede

comprender preferiblemente por ejemplo un tipo de recubrimiento de superred con un gran número de capas alternantes muy finas. Una forma de multicapa o superred de este tipo de la capa de refuerzo 23 también puede incluir una o múltiples capas de diamante amorfo.

5 En la estructura multicapa de las figuras 1 a 4 la capa de diamante amorfo 30 se deposita sobre la capa de refuerzo 23 para formar una capa de superficie exterior. El fin de la capa de diamante amorfo 30 es proporcionar una superficie superior lubricada y resistente a la abrasión y al desgaste muy dura en los componentes deslizantes. El diamante amorfo es una forma de carbono no cristalino muy conocida en la técnica, y a veces también se denomina carbono amorfo enlazado de manera tetrahédrica (taC). Puede caracterizarse teniendo al menos un 40 por ciento de enlaces de carbono sp³, una dureza de al menos 45 gigapascales y un módulo elástico de al menos 400 gigapascales. En las patentes estadounidenses n.^{os} 5.799.549 y 5.992.268 se describen materiales de diamante amorfo. A la capa de material de diamante amorfo 30 se le pueden aplicar procesos que incluyen, por ejemplo, evaporación por arco catódico filtrado convencional y ablación por láser. El término diamante amorfo tal como se usa en el presente documento incluye todas las formas de carbono tipo taC y también puede contener elementos dopantes o de aleación tales como nitrógeno y metales, y también incluye materiales nanoestructurados que contienen diamante amorfo. Los materiales nanoestructurados significan en el presente documento materiales que tienen características estructurales a escala de nanómetros o decenas de nanómetros, que incluyen pero no se limitan a superredes.

20 El espesor de la capa de diamante amorfo 30 es al menos un una resistencia mejorada al desgaste y a la abrasión del componente deslizante. Este espesor es generalmente de al menos aproximadamente 100 nm, preferiblemente al menos aproximadamente 200 nm y más preferiblemente al menos aproximadamente 300 nm. El intervalo de espesor superior de la capa 30 se determina mediante las características del material, consideraciones económicas y la necesidad de minimizar las tensiones intrínsecas dependientes del espesor en la capa 30 como se trata a continuación. Además la capa de diamante amorfo 30 presenta ventajosamente una topología de superficie sumamente lisa como puede observarse haciendo referencia a la foto de la figura 5, principalmente porque no hay granos de diamante individuales en un recubrimiento amorfo. Además, la topografía de la superficie de la capa de diamante amorfo fina 30 reproduce esencialmente la de la subsuperficie sobre la que se deposita, y por tanto la capa de diamante amorfo 30 tiene sustancialmente la misma rugosidad de superficie promedio que la de la subsuperficie. Las inclusiones grafiticas, visibles como puntos luminosos en la figura 5, no contribuyen a la rugosidad de superficie, como se usa el término en el presente documento, porque son muy blandas y se reducen a un polvo lubricante cuando las superficies deslizantes se ponen en contacto. El diamante amorfo tiene la ventaja adicional de que puede depositarse a temperaturas mucho más bajas (generalmente por debajo de aproximadamente 250°C) que el diamante policristalino, eliminando así la necesidad de capas espesas, de contacto de ingeniería dadas a conocer en la técnica anterior (véase, por ejemplo, el documento US 6.165.616) para aliviar la tensión inducida térmicamente en la capa de diamante. Estas tensiones inducidas térmicamente surgen durante el enfriamiento después de la deposición a las temperaturas elevadas características de la CVD, y se deben a la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre el sustrato y el recubrimiento de diamante. Se ha encontrado que el tipo de cálculos dados a conocer en la patente '616 para determinar el espesor de su capa de contacto que alivia la tensión inducida térmicamente no son necesarios para películas de diamante amorfo debido a la baja temperatura de deposición.

40 Una característica del diamante amorfo es que desarrolla tensiones internas intrínsecas altas (no inducidas térmicamente), que aumentan a medida que aumenta el espesor de recubrimiento y que están relacionadas principalmente con distorsiones de unión atómica y no con expansión/contracción térmica. Mientras que se cree que esta tensión intrínseca contribuye a la alta dureza del material, también limita el espesor de recubrimiento ya que las fuerzas inducidas por la tensión tienden a provocar delaminación del recubrimiento desde el sustrato 18 (o la capa de refuerzo 23) por encima de un determinado espesor. Aunque el diamante amorfo puede depositarse directamente en un disco de metal, vidrio o aluminio de hierro (opcionalmente con una capa de adhesión), es difícil de depositar una capa lo suficientemente espesa para proporcionar una resistencia adecuada al rayado para aplicaciones en válvulas de agua. La resistencia al rayado es importante porque los suministros de agua a veces contienen contaminantes abrasivos debido a roturas de tubería, construcción, etc. La capa de refuerzo adicional 23 de la presente invención proporciona un mejor soporte de la capa de diamante amorfo 30 que el material de sustrato más blando, permitiendo ventajosamente el uso de una capa de diamante amorfo más fina, mientras que aún se obtiene una resistencia mejorada al rayado y a la abrasión. La capa de refuerzo 23 también puede elegirse de modo que sea un material que tenga una tasa de deposición mayor y/o sea menos cara de depositar que la capa de diamante amorfo 30, para minimizar el coste global del recubrimiento mientras se mantiene el rendimiento. En la realización más preferida, puede usarse un límite de espesor superior para la capa de diamante amorfo 30 de aproximadamente 1-2 micrones para evitar la delaminación inducida por tensión, mientras que puede ser deseable un espesor superior de aproximadamente 800 nm, y más preferiblemente aproximadamente 300-500 nm, por razones económicas mientras que aún se consiguen las características de rendimiento deseadas.

60 El diamante amorfo es muy adecuado para aplicaciones con deslizamiento mojadas en aplicaciones para válvulas de agua. En particular se ha demostrado que tiene un coeficiente de fricción muy bajo y también un desgaste por abrasión sumamente bajo en pruebas con deslizamiento con lubricación de agua en las que ambas superficies deslizantes se recubren con diamante amorfo. En cambio, se conoce que los recubrimientos de DLC tienen coeficientes de fricción más altos, tasas de desgaste más altas y que se deterioran en cuanto a su rendimiento de

fricción a medida que aumenta la humedad. Una ventaja adicional del diamante amorfo es que la temperatura de deposición relativamente baja permite una gama más amplia de materiales de sustrato y minimiza o elimina la distorsión del sustrato inducida térmicamente permanente.

5 Con respecto al bajo coeficiente de fricción notificado para recubrimientos de diamante amorfo en pruebas con deslizamiento con lubricación de agua, se piensa que puede deberse al menos en parte a inclusiones grafiticas (comúnmente llamadas macropartículas) que se incorporan en recubrimientos de diamante amorfo realizados mediante algunos métodos. Tales inclusiones grafiticas pueden ser numerosas en recubrimientos de carbono depositados mediante evaporación por arco catódico, dependiendo de los materiales objetivo elegidos y el uso de medios de filtrado de macropartículas como se trata a continuación. Estas inclusiones grafiticas no degradan el rendimiento del recubrimiento de diamante amorfo por su blandura y la fricción reducida del área de superficie total que ocupan. Más bien, se piensa que pueden mejorar el rendimiento incrementando la retención del lubricante entre las placas deslizantes.

15 En el documento US 5.401.543 se da a conocer que los recubrimientos de diamante amorfo que están esencialmente libres de macropartículas pueden depositarse mediante evaporación por arco catódico a partir de un carbono vítreo o cátodo de grafito pirolítico. La densidad máxima de macropartículas (inclusiones grafiticas) en tales recubrimientos, calculada a partir de las dimensiones de área de las figuras fotográficas y del recuento de macropartículas dado a conocer, es de aproximadamente 200 macropartículas por milímetro cuadrado. Tales recubrimientos de diamante amorfo libres de macropartículas pueden usarse como capa 30 en la presente invención, pero son menos preferidos que los depositados a partir de un cátodo de grafito ordinario y que contienen números sustanciales de inclusiones grafiticas, tales como, por ejemplo, al menos aproximadamente 500 por milímetro cuadrado. También son menos preferidos porque el carbono vítreo o los cátodos de grafito pirolítico requeridos son bastante caros comparado con el grafito ordinario.

25 El número de inclusiones grafiticas 40 incorporadas en los recubrimientos (véase la figura 4 que lo muestra de manera esquemática) depositadas mediante evaporación por arco filtrado a partir de un cátodo de grafito ordinario pueden controlarse según la presente invención eligiendo el diseño del filtro y los parámetros de funcionamiento de manera que se permita la transmisión del número deseado de macropartículas a través de la fuente. Los factores que influyen en la transmisión de macropartículas a través de un filtro se discuten, por ejemplo, en el documento US 5.840.163. Los diseños del filtro y los parámetros de funcionamiento se eligen de manera convencional para minimizar el número de macropartículas transmitidas a través de la fuente, sin embargo esta elección también reduce generalmente la salida (deseada) de iones de carbono y por tanto reduce la tasa de deposición. Al contrario que esta práctica habitual, se encuentra que es preferible para minimizar el coste del recubrimiento elegir el diseño del filtro y los parámetros de funcionamiento de manera que se maximice la salida de iones de carbono de la fuente (es decir, la tasa de deposición) sin sobrepasar el número tolerable máximo de inclusiones grafiticas incorporadas en el recubrimiento. El número tolerable máximo de inclusiones es el número por encima del cual se deteriora el rendimiento de las partes recubiertas de manera inaceptable debido al incremento de la fracción del área de superficie ocupada por las inclusiones. Los factores de rendimiento críticos pueden incluir la ausencia de fuga del fluido de trabajo, coeficiente de fricción de deslizamiento, resistencia al rayado y a la abrasión, y vida útil. Se ha encontrado que las densidades de las superficies de inclusión grafitica sustancialmente mayores de 500/mm² son tolerables, y pueden ser beneficiosas como se ha descrito anteriormente.

40 La adhesión de la capa de diamante amorfo 30 a una forma de nitruro de la capa de refuerzo 23 puede mejorarse en algunos casos mediante la introducción de un gas que contiene carbono, tal como metano, durante un corto periodo al final de la deposición de la capa de refuerzo 23. Esto da como resultado una zona de transición fina de material de carburo y/o nitruro de carbono entre la capa de refuerzo 23 y la capa de diamante amorfo 30. En otros casos la adhesión puede mejorarse retirando todos los gases reactivos durante un corto periodo al final de la deposición de la capa de refuerzo 23. Esto da como resultado una capa de metal fina entre la capa de refuerzo 23 y la capa de diamante amorfo 30. Se ha observado también que la introducción de metano durante la deposición por arco filtrado de la capa de diamante amorfo 30 aumenta la tasa de deposición de recubrimiento, y puede mejorar también la dureza del recubrimiento y la resistencia al rayado. En aún otros casos, por ejemplo, el caso en el que la capa de diamante amorfo 30 va a depositarse en una superficie de metal oxidada térmicamente, puede desearse depositar la capa que promueve la adhesión separada 21 entre la capa de refuerzo 23 y la capa de diamante amorfo 30. Materiales adecuados para la capa de adhesión 21 pueden incluir, por ejemplo, metales que formen carburos refractarios, tales como, Ti y W, y diversos metales de transición tales como Cr, y también pueden incluir carburos de esos metales.

55 Para que la invención pueda entenderse más fácilmente se proporcionan los ejemplos siguientes. Los ejemplos son ilustrativos y no limitan la invención a las características particulares descritas.

Ejemplo 1

Se colocan unos discos de válvula de acero inoxidable limpios en una cámara de deposición de vacío que incorpora un cátodo de evaporación por arco y un cátodo de pulverización catódica. La fuente del arco se dota de medios de filtrado para reducir la incorporación de macropartículas en el recubrimiento, como se describe por ejemplo en los

documentos US 5.480.527 y 5.840.163. Se conectan unas fuentes de argón y nitrógeno a la cámara a través de un distribuidor con válvulas ajustables para controlar la medida del caudal de cada gas al interior de la cámara. El cátodo de pulverización catódica se conecta a la salida negativa de un suministro de energía CC. El lado positivo del suministro de energía se conecta a la pared de la cámara. El material del cátodo es cromo. Los discos de válvula se disponen delante del cátodo, y pueden hacerse rotar o moverse de otro modo durante la deposición para garantizar un espesor de recubrimiento uniforme. Los discos se aíslan eléctricamente de la cámara y se conectan a través de su estructura de montaje a la salida negativa de un suministro de energía de modo que puede aplicarse una tensión de polarización a los sustratos durante el recubrimiento.

Antes de la deposición la cámara de vacío se evacua a una presión de $2,67 \times 10^{-7}$ bar (2×10^{-5} torr) o inferior. A continuación se introduce el gas argón a una tasa suficiente para mantener una presión de aproximadamente $0,33 \times 10^{-3}$ bar (25 militorr). Los discos de válvula se someten entonces a una limpieza por plasma de descarga luminiscente en la que se aplica una tensión de polarización negativa de aproximadamente 500 voltios a la estructura y los discos de válvula. La duración de la limpieza es de aproximadamente 5 minutos.

A continuación se deposita una capa de cromo que tiene un espesor de aproximadamente 20 nm en los discos de válvula mediante pulverización catódica. Después de que la capa de adhesión de cromo se haya depositado, se deposita mediante pulverización catódica reactiva una capa de refuerzo de nitruro de cromo que tiene un espesor de aproximadamente 3 micrones.

Después de depositar la capa de nitruro de cromo, se depositan los discos de válvula dirigidos a la fuente del arco, y se deposita una capa de diamante amorfo superior que tiene un espesor de aproximadamente 300 nm mediante cebado de un arco en el electrodo de carbono y se exponen los sustratos al plasma de carbono que sale de la salida de la fuente. Inicialmente se aplica una polarización de CC negativa de aproximadamente 500 voltios a los sustratos para proporcionar un bombardeo de iones de alta energía para la limpieza de la superficie y mejora de la unión. Después de aproximadamente 5 minutos a una tensión de polarización elevada, se reduce la tensión de polarización a aproximadamente 50 voltios para el resto del proceso de deposición. Se mantiene una presión del argón de aproximadamente 0,5 militorr en la cámara durante la deposición. Alternativamente pueden emplearse tensiones de polarización de CA o pulsadas y también puede mantenerse un argón más alto o más bajo para estabilizar la operación de la fuente del arco y optimizar las propiedades del recubrimiento.

Se ha encontrado mediante experimentos que los discos de válvula realizados de acero inoxidable y recubiertos según el ejemplo anterior podían resistir más de 15.000 ciclos de pruebas en agua en circulación llevando arena de sílice de 20 micrones, mientras que los discos de válvula de alúmina sin recubrimiento convencionales fallaron bajo las mismas condiciones en menos de 2500 ciclos.

Ejemplo 2

Se colocan discos de válvula de zirconio limpios en un horno de aire, se calientan hasta una temperatura de 560°C , se mantienen a esta temperatura durante aproximadamente 6 horas, y se enfrían. De este modo se forma una capa de refuerzo de óxido de zirconio en la superficie de sustrato, que tiene un espesor de 5-10 micrones. Los discos se colocan entonces en una cámara de deposición de vacío que incorpora un cátodo de evaporación por arco filtrado y un cátodo de pulverización catódica. Se deposita una capa de adhesión de cromo que tiene un espesor de aproximadamente 20 nm en los discos de válvula mediante pulverización catódica como se describe en el ejemplo 1. Después de que se deposite la capa de adhesión de cromo, se deposita una capa de diamante amorfo como se describe en el ejemplo 1.

Los discos de válvula realizados de zirconio y tratados como se describe para formar una estructura multicapa en sus superficies se sometieron a ensayo para determinar su resistencia al rayado, usando un elemento de ensayo de rayado con carga variable. La profundidad de los rayados generados en los discos de Zr tratados mediante una punta de lápiz con un radio de 100 micrones bajo una carga de 3 Newtons fue de aproximadamente 4,7 micrones, mientras que la de los discos de Zr no tratados fue de aproximadamente 9,5 micrones o más del doble de profunda. Se cree que el rendimiento de la prueba de rayado es un elemento de predicción relevante de resistencia al rayado y a la abrasión en aplicaciones del campo.

Ejemplo 3

Se colocan discos de válvula de vidrio moldeado limpios en una cámara de deposición de vacío que incorpora una fuente de ablación por láser, una fuente de PECVD, y un cátodo de pulverización catódica. Se somete a los discos de válvula a una limpieza por plasma de descarga de RF (radiofrecuencia) con medios conocidos. Entonces se deposita una capa de adhesión de titanio que tiene un espesor de aproximadamente 20 nm en los discos de válvula mediante pulverización catódica. Entonces se deposita una capa de refuerzo de DLC que tiene un espesor de aproximadamente 3 micrones sobre la capa de adhesión mediante PECVD usando parámetros de deposición conocidos. Entonces se deposita una capa de diamante amorfo que tiene espesor de aproximadamente 300 nm sobre la capa de DLC mediante ablación por láser usando parámetros de deposición típicos.

Ejemplo 4

5 Se colocan discos de válvula de acero inoxidable limpios en una cámara de vacío que contiene una fuente de evaporación por arco filtrado y un cátodo de pulverización catódica. Se evacua la cámara, se introduce el gas nitrógeno, se establece una descarga de plasma entre los discos y las paredes de la cámara y se aplica nitruración por plasma a la superficie del disco según parámetros conocidos. El nitrógeno difunde en los sustratos inoxidables para formar una capa de superficie más dura que el volumen del sustrato, y el proceso continúa por un periodo de tiempo suficiente para que la profundidad de la capa alcance aproximadamente 2 micrones. Entonces se deposita una superred consistente en múltiples capas alternantes de nitruro de carbono y nitruro de zirconio en la superficie de acero inoxidable nitrurado mediante evaporación por arco filtrado y pulverización catódica respectivamente. Las capas individuales alternantes son de aproximadamente 10 nm de espesor, y aproximadamente se depositan 100 capas de cada material para un espesor de superred total de aproximadamente 2 micrones. La proporción de nitrógeno con respecto a carbono en las capas de nitruro de carbono es preferiblemente de aproximadamente 1,3, puesto que se ha demostrado que las superredes de nitruro de carbono + nitruro de zirconio que tienen esta proporción N:C tienen principalmente carbono con enlaces sp³ y una dureza en el intervalo de 50 gigapascales. El nitruro de carbono tal como se usa en el presente documento se refiere a un material que tiene una proporción N:C entre aproximadamente 0,1 y 1,5.

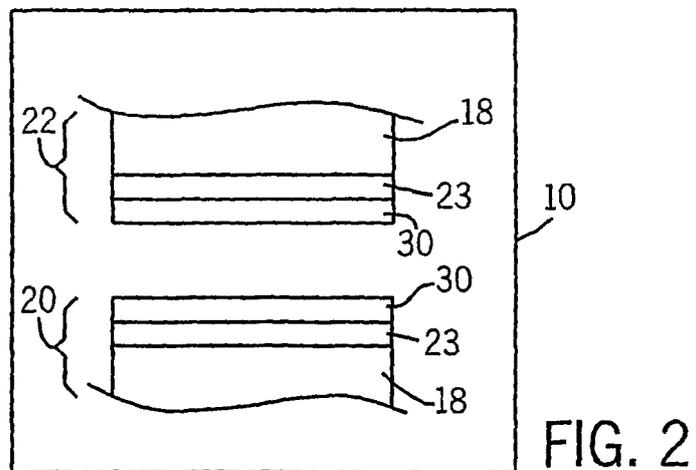
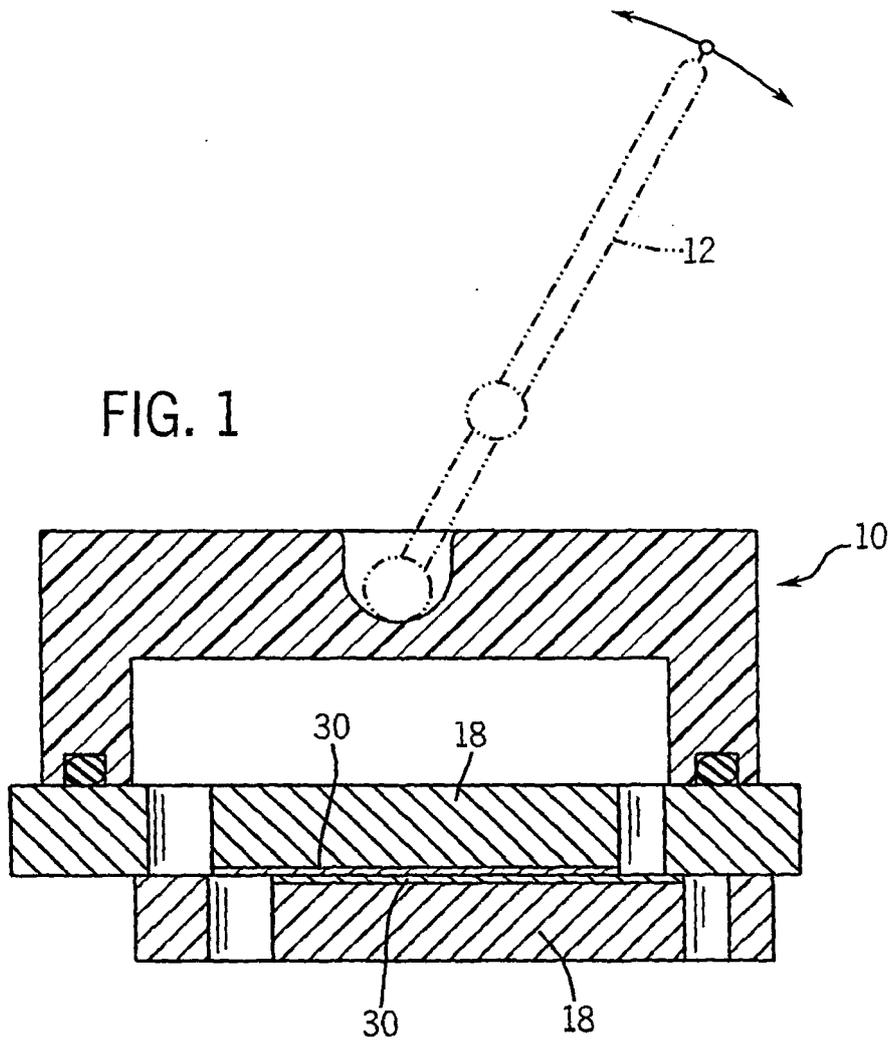
20 El gran número de capas finas puede depositarse convenientemente mediante el montaje del sustrato en un cilindro rotativo de tal manera que los sustratos pasen primero delante de una fuente de deposición y después la otra, de tal manera que se depositen un par de capas durante cada revolución del cilindro. El espesor de la capa de refuerzo total es de aproximadamente 4 micrones incluyendo la capa de acero inoxidable con nitruración por plasma. Entonces se deposita una capa de diamante amorfo que tiene un espesor de aproximadamente 200 nm sobre la capa de superred mediante evaporación por arco filtrado como se describe en el ejemplo 1.

25 La construcción y disposición de los elementos mostrados en las realizaciones preferidas y otras a modo de ejemplo es sólo ilustrativa. Aunque en esta descripción sólo se han descrito en detalle unas pocas realizaciones, los expertos en la técnica que revisen esta descripción apreciarán fácilmente que son posibles muchas modificaciones. Pueden realizarse otras sustituciones, modificaciones, cambios y omisiones en el diseño, condiciones de funcionamiento y disposición de las realizaciones preferidas y otras a modo de ejemplo sin apartarse del alcance de la presente invención tal como se limita mediante las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Primer componente de una válvula de disco (10), teniendo dicho primer componente (20, 22) una superficie de sellado en contacto deslizante con un segundo componente (20, 22) de dicha válvula (10) que también tiene una superficie de sellado, teniendo dicha superficie de sellado de dicho primer componente una superficie de sellado conformada lo suficientemente lisa para evitar de manera sustancial la transmisión de un fluido entre cada una de dichas superficies de sellado, comprendiendo dicho primer componente:
 - 5 un material base (18);
 - 10 una capa de refuerzo (23) dispuesta en el material base (18) y que comprende un material más duro que dicho material base, teniendo dicha capa de refuerzo (23) un espesor suficiente para mejorar la resistencia al rayado del material base (18) y teniendo un espesor menor de aproximadamente 10 micrones; y
 - 15 una capa de diamante amorfo (30) está dispuesta en dicha capa de refuerzo (23), formando dicha capa de diamante amorfo (30) dicha superficie de sellado, y teniendo dicha capa de diamante amorfo (30) un espesor de al menos un valor suficiente para mejorar la resistencia al desgaste de dicho primer componente (20, 22).
2. Componente según la reivindicación 1, en el que dicho material base (18) se selecciona del grupo que consiste en un vidrio, un material vitrocerámico, un material vídrioso y un material polimérico.
3. Componente según la reivindicación 1, en el que dicho material base (18) comprende al menos uno de aluminio de hierro, acero inoxidable, titanio, zirconio y aluminio.
- 20 4. Componente según la reivindicación 1, en el que dicha capa de refuerzo (23) comprende al menos uno de DLC (carbono tipo diamante), una estructura de superred, nitruro de cromo, una capa con nitruración por plasma, una capa de cementación, una capa oxidada, una capa con implantación de iones y una capa anodizada.
- 25 5. Componente según la reivindicación 1, en el que dicha capa de diamante amorfo (30) incluye inclusiones gráficas.
6. Componente según la reivindicación 5, en el que dichas inclusiones gráficas tienen una densidad de superficie de al menos aproximadamente 500/mm².
7. Componente según la reivindicación 1, en el que dicho material base (18) se selecciona del grupo que consiste en acero inoxidable, aluminio, bronce, titanio, zirconio, un cermet y una cerámica.
- 30 8. Componente según la reivindicación 1, en el que dicha capa de refuerzo (23) comprende un material seleccionado del grupo que consiste en una capa de óxido, una capa de carburo, una capa de nitruro de carbono, una capa de nitruro, una capa oxidada y una capa anodizada.
9. Componente según la reivindicación 1, en el que el espesor de dicha capa de refuerzo (23) es de aproximadamente 500 nm a aproximadamente 6 micrones.
- 35 10. Componente según la reivindicación 1, en el que el espesor de dicha capa de diamante amorfo (30) es de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 nm.
11. Componente según la reivindicación 9, en el que dicho material base (18) comprende acero inoxidable, dicha capa de refuerzo (23) comprende nitruro de cromo, y el espesor de dicha capa de diamante amorfo (30) es de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 nm.
- 40 12. Componente según la reivindicación 1, en el que la capa de diamante amorfo (20) incluye además una rugosidad de superficie promedio que de manera sustancial no es mayor que la de dicha capa de refuerzo (23).
13. Componente según la reivindicación 1, en el que la capa de refuerzo (23) tiene un espesor de al menos un valor suficiente para mejorar la resistencia al rayado de dichos componentes primero y segundo.
- 45 14. Método de formación de un componente deslizante (20, 22) de una válvula de disco (10), que tiene un material base, estando caracterizado el método por las etapas de:
 - depositar una capa de refuerzo (23) en el material base (18); y
 - depositar mediante deposición física de vapor una capa lisa de diamante amorfo (23) en la capa de refuerzo (30).

15. Método según la reivindicación 14, en el que la temperatura durante la deposición de la capa de refuerzo (23) y la capa amorfa (30) es menor que aproximadamente 200°C - 300°C, evitando de ese modo cualquier necesidad de calcular propiedades mecánicas y térmicas predeterminadas del material base (18), la capa de refuerzo (23) y la capa de diamante amorfo (30).
- 5 16. Método según la reivindicación 14, en el que la etapa de deposición incluye formar una fase de grafito dentro de la capa de diamante amorfo (30).
17. Método según la reivindicación 14, en el que la etapa de depositar una capa lisa de diamante amorfo (30) comprende formar una estructura de superred constituida por una pluralidad de capas de diamante amorfo.
- 10 18. Método según la reivindicación 17, en el que la etapa de depositar una pluralidad de capas de diamante amorfo (30) comprende formar una multicapa de superred con al menos una capa de diamante amorfo y otra capa de fase diferente de diamante.
19. Método según la reivindicación 14, en el que la capa de diamante amorfo (30) se deposita a una temperatura lo suficientemente baja para evitar la delaminación desde la capa de refuerzo.
- 15 20. Método según la reivindicación 14, en el que la capa de refuerzo (23) se forma mediante deposición de una pluralidad de capas de superred de nitruro de carbono y nitruro metálico.



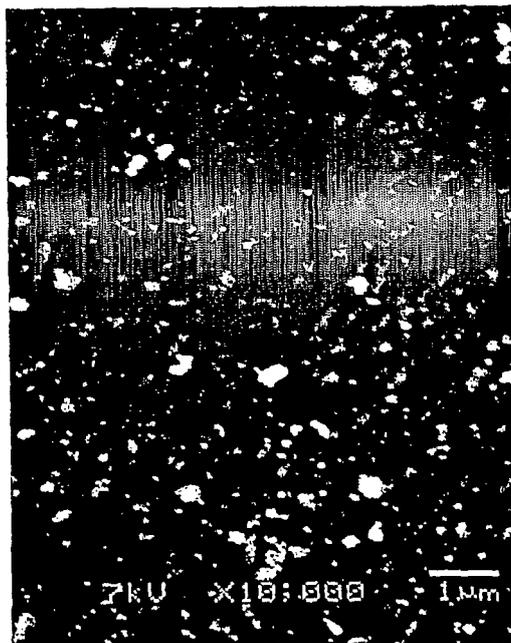
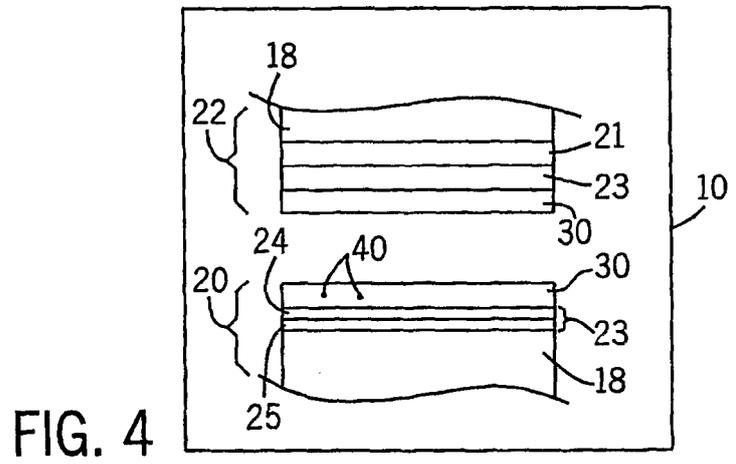
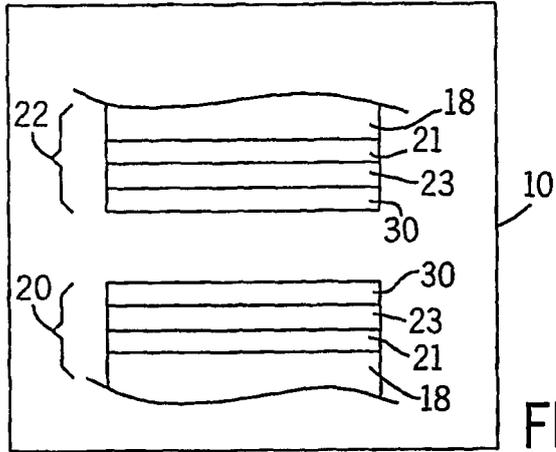


FIG. 5