

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 384 298

51 Int. Cl.: F16K 25/00 F16K 11/078

(2006.01) (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: 09160427 .2
- 96 Fecha de presentación: 15.05.2009
- Número de publicación de la solicitud: 2136116
 Fecha de publicación de la solicitud: 23.12.2009
- 54 Título: Grifo
- 30 Prioridad:

18.06.2008 US 141848

73) Titular/es:

MASCO CORPORATION OF INDIANA 55 EAST 111TH STREET INDIANAPOLIS, IN 46280, US

- 45 Fecha de publicación de la mención BOPI: 03.07.2012
- 72) Inventor/es:

Brondum, Klaus; Welty, Richard P.; Jonte, Patrick B.; Richmond, Douglas S. y Thomas, Kurt

- Fecha de la publicación del folleto de la patente: 03.07.2012
- (74) Agente/Representante:

Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 384 298 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

Grifo

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Antecedentes

Esta invención se relaciona de manera general con recubrimientos de superficie multicapa para uso con artículos de fabricación y productos que requieren superficies exteriores de baja fricción, bajo desgaste, y que sean protectoras. Más particularmente, la invención se relaciona con artículos que tienen componentes mutuamente deslizantes, tal como componentes de válvulas que mezclan agua, que tienen capas protectoras de superficie que comprenden una capa de refuerzo y un recubrimiento de diamante amorfo externo.

En ciertas aplicaciones, tal como por ejemplo, placas de válvulas para válvulas de control de fluido, subsiste la necesidad de superficies mutuamente deslizantes que sean resistentes al desgaste, resistentes a la abrasión, resistentes a los rayones, y que tengan un bajo coeficiente de fricción. Los elementos de un tipo de válvula de control para mezclar flujos de agua caliente y fría comprenden normalmente un disco estático y un disco móvil deslizante, aunque los elementos de placa pueden tener cualquier forma o geometría que tenga una superficie deslizante, que incluye por ejemplo superficies cilíndricas planas, esféricas y cilíndricas. El término "disco" se refiere por lo tanto aquí a placas de válvulas de cualquier forma y geometría que tienen superficies coincidentes que se acoplan y deslizan el uno contra el otro para formar un sello hermético a los fluidos. El disco estático normalmente tiene una entrada de agua caliente, una entrada de agua fría y una salida de descarga de agua mezclada, aunque el disco móvil contiene características similares y una cámara de mezcla. Se debe entender que la cámara de mezcla no necesita estar en el disco sino que puede estar aparte en una estructura adyacente. El disco móvil se sobrepone al disco estático y se puede deslizar y/o girar sobre el disco estático de tal manera que se obtiene aqua mezclada a una temperatura e índice de flujo deseados en la cámara de mezcla al regular el índice de flujo y las proporciones de agua caliente y agua fría admitidas de la entrada de agua caliente y la entrada de agua fría y descargada a través de la salida de descarga de agua mezclada. Las superficies sellantes coincidentes de los discos se deben fabricar con suficiente precisión para permitir que las dos superficies sellantes coincidan y formen un sello hermético a los fluidos (es decir se deben coformar y ser suficientemente lisos para evitar que el fluido pase entre las superficies de sellado). El grado de planitud (para una forma de placa plana), o co-conformidad (para superficies no planas) y el liso requerido dependen en algo de la construcción de la válvula y los fluidos implicados, y son de manera general bien conocidos en la industria. Otros tipos de válvulas de disco, aunque aún utilizan superficies de sellado coincidentes en contacto deslizante entre sí, pueden controlar solo un flujo de fluido o pueden proporcionar mezcla por medio de una estructura diferente o puerto de configuración. El disco estático puede ser por ejemplo una parte integral del cuerpo de válvula.

La experiencia anterior con este tipo de válvulas de control ha demostrado que hay un problema de desgaste de las superficies coincidentes de los discos debido al hecho de que los discos móviles y estáticos están en contacto y se deslizan uno contra el otro (ver por ejemplo Patentes Estadounidenses Nos. 4,935,313 y 4,966,789). Con el fin de minimizar el problema de desgaste, estos discos de válvulas se hacen frecuentemente 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 indeseables ya que aumentan las fuerzas de operación, y tienden a volverse "pegajosos" después que la grasa lubricante aplicada originalmente a los discos se lava y se desgasta. La resistencia a la abrasión y a los rasguños de las placas de alúmina a partículas grandes y pequeñas (respectivamente) en el flujo de agua es bueno; sin embargo, aún son susceptibles de dañarse por flujos de agua contaminada que contienen partículas abrasivas tales como arena; y sería beneficioso una mejora a este respecto. Adicionalmente, la naturaleza porosa de los discos cerámicos sinterizados los hace propensos a "bloqueos" durante largos periodos de falta de uso, debido a los minerales disueltos en el suministro de agua que se precipitan y cristalizan entre poros coincidentes en las superficies coincidentes. Un objetivo de la presente invención es proporcionar discos que tengan desgaste reducido, resistencia mejorada a la abrasión y rayones y características de fricción reducidas. Otro objetivo es proporcionar discos de válvulas de porosidad reducida o sin porosidad para reducir el número de ubicaciones en donde se puedan formar cristales precipitados entre las superficies coincidentes.

Sería ventajoso utilizar un material para los discos, tal como metal, que es menos costoso, más fácil de moler y pulir y que no es poroso. Sin embargo, el comportamiento de fricción y resistencia al desgaste en los discos metálicos pelados generalmente no es aceptable para aplicaciones de sello deslizante. Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar discos hechos de metal, o un material base y que tienen desgaste mejorado, resistencia a la abrasión y rayones, y características de fricción mejoradas según se compara con los discos cerámicos no recubiertos.

En la técnica anterior se describe (por ejemplo las Patentes Estadounidenses Nos. 4,707,384 y 4,734,339) que los recubrimientos de diamante policristalinos depositados mediante deposición de vapor químicos (CVD) en temperatura de sustrato de aproximadamente 800-1000 C se puede utilizar en combinación de capas de adhesión de diversos materiales con el fin de proporcionar componentes resistentes al desgaste y los rayones. Sin embargo,

las películas de diamante policristalino se conocen por tener superficies ásperas debido a las facetas de los cristales de los granos de diamante individuales, como es evidente en las fotografías de las figuras 2 y 3 en la patente '384. En la técnica se conoce pulir dichas superficies con el fin de minimizar el coeficiente de fricción en aplicaciones deslizantes, o incluso para depositar el diamante policristalino sobre un sustrato liso y luego retirar la película del sustrato sin utilizar el lado liso de la película (que estaba anteriormente contra el sustrato) a diferencia de la superficie original como la superficie portadora. La presente invención supera los problemas de la técnica anterior al proporcionar una serie de características ventajosas, que incluye sin limitación proporcionar una superficie lisa y muy dura para aplicaciones deslizantes, mientras que evita el post-procesamiento difícil y costoso de una capa de superficie de diamante policristalino. La metodología también emplea ventajosamente materiales de sustrato (tal como, metales adecuados, vidrios, y compuestos y materiales orgánicos) que no se pueden procesar a las temperaturas elevadas necesarias para deposición CVD de diamante policristalino.

En la técnica anterior también se describe (por ejemplo Patente Estadounidense No. 6,165,616) que las capas de interfaz construidas con ingeniería también se pueden emplear para aliviar la tensión inducida en forma térmica en una capa de diamante policristalino. Esta tensión térmicamente inducida surge durante el enfriamiento del sustrato después de la deposición del recubrimiento a temperaturas relativamente altas, y se debe a la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre el sustrato y el recubrimiento de diamante. En la '616 se especifican cálculos de ingeniería bastante complicados para predeterminar la composición y el espesor de la capa de interfaz deseada. El espesor de la capa de interfaz descrito en la '616 para minimizar la tensión inducida térmicamente en la capa de diamante es del orden de 20 a 50 micras de acuerdo con las FIGURAS 1 a 3. Dichas capas gruesas de interfaz son costosas de colocar, debido al tiempo necesario para depositarlas y el alto coste del equipo requerido. La presente invención también incluye ventajosamente, sin limitación, minimizar el coste de recubrimiento pero también alcanzando los resultados deseados al emplear capas de interfaz mucho más delgadas que aquellas enseñadas por '616, y evitar crear tensiones inducidas térmicamente que necesiten dichos cálculos de ingeniería complicados al depositar una capa de superficie dura a una temperatura relativamente baja comparado con la técnica anterior, tal como la patente '616.

En la técnica anterior se describe adicionalmente (por ejemplo las Patentes Estadounidenses Nos. 4,935,313 y 4,966,789,) que se pueden utilizar carbón de red cristalográfica cúbico (diamante policristalino) y otros materiales como recubrimientos de superficies sobre los discos, y que los pares de discos de válvulas mutuamente deslizantes que difieren entre sí en su composición de superficie o acabado de superficie se prefieren a aquellos que son iguales en estas características, con respecto a minimizar la fricción entre las placas. La presente invención proporciona superficies de discos de válvulas coincidentes que tienen un menor coeficiente de fricción que aquellos materiales descritos en aplicaciones de superficie humectadas por líquido o lubricadas con agua tal como válvulas de agua, y permitir el procesamiento idéntico de ambas superficies coincidentes con el fin de evitar la necesidad de comprar y operar diferentes tipos de equipo de procesamiento. La presente invención proporciona adicionalmente, sin limitación superficies de válvula coincidente que tienen un menor coeficiente de fricción que aquellos materiales descritos en aplicaciones de superficies humectadas con fluido o lubricadas con agua tal como las válvulas de agua. Adicionalmente, ambas superficies deslizantes coincidentes de los discos pueden ser duras y tener una resistencia a la abrasión a los flujos de agua contaminados y permitir el procesamiento idéntico de ambas superficies coincidentes con el fin de evitar la necesidad de comprar y operar diferentes tipos de equipo de procesamiento.

40 La técnica anterior relevante adicional se describe en la US-A- 2007/0278444.

Resumen

10

15

20

25

30

35

45

50

55

Una realización de ejemplo se relaciona con una placa de válvula que comprende un material base y una capa de refuerzo suministrada por encima del material base, la capa de refuerzo comprende un carburo, nitruro, o carburo-nitruro de niobio. Se proporciona un material de diamante amorfo sobre la capa de refuerzo. El material de diamante amorfo tiene un coeficiente de fricción que es menor que aquel del carbón tipo diamante y tiene una dureza que es mayor que aquella del carbón tipo diamante.

Otra realización de ejemplo se relaciona con un grifo que incluye una válvula de control que comprende una pluralidad de componentes de válvula. Por lo menos uno de los componentes de válvula incluye un sustrato, una capa de refuerzo suministrada por encima del material base, la capa de refuerzo compren de un carburo, nitruro o carbonitruro de niobio, y un material de diamante amorfo suministrado por encima de la capa de refuerzo. El material de diamante amorfo tiene un coeficiente de fricción que es menor que aquel del carbón tipo diamante, una dureza que es mayor que aquella del carbón tipo diamante, y enlaces sp de por lo menos aproximadamente 40 %.

Un grifo incluye un primer componente de válvula y un segundo componente de válvula configurado para enganche en forma deslizante con el primer componente de válvula. Por lo menos uno del primer componente de válvula y el segundo componente de válvula comprenden un sustrato, una capa de refuerzo suministrada por encima del sustrato, la capa de refuerzo comprende un carburo, nitruro o carbo-nitruro de niobio y una capa de material de diamante amorfo suministrada por encima de la capa de refuerzo. El material de diamante amorfo tiene un

ES 2 384 298 T3

coeficiente de fricción que es menor que aquel del carbón tipo diamante y una dureza que es mayor que aquella del carbón tipo diamante.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIGURA 1 es una forma de válvula que incorpora una estructura multicapa con una capa de diamante amorfo que recubre un sustrato;

La FIGURA 2 es un detalle de una forma de una estructura multicapa de la invención;

La FIGURA 3 ilustra aún otra estructura multicapa con una capa adicional que promueve la adición;

La FIGURA 4 es una forma adicional de estructura multicapa de la FIGURA 2 en donde la capa de refuerza incluye dos capas de diferentes materiales, y

La FIGURA 5 es una fotomicrografía de la apariencia superficial de una capa de diamante amorfa exterior sobre una capa o sustrato de recubrimiento.

Descripción detallada

15

20

25

30

35

50

Las realizaciones de la invención se ilustran de manera general en las figuras, en donde la FIGURA 1 muestra una forma de la válvula 10 con una manija 12 que incorpora la invención. En particular, las FIGURAS 2-4 ilustran una porción de una válvula 10 que tiene un sustrato 18 para un componente deslizante 20 y/o un componente fijo 22 de la válvula 10 puede comprender un material base en 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. Preferiblemente el material base es un metal o una cerámica sinterizada. Los materiales base también pueden comprender vidrios o materiales vítreos, cementos, 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, que incluye sin limitación, acero inoxidable, latón, zirconio, titanio, aluminio y aleaciones de los últimos tres materiales. El acero inoxidable, titanio y zirconio y el aluminio son los metales más preferidos, prefiriéndose el término acero inoxidable a cualquier tipo tal como 304, 316, etc. y variaciones personalizadas de los mismos y con los términos titanio, zirconio, y aluminio que se entiende que incluye aleaciones comprendidas principalmente por estos metales. El acero inoxidable sintetizado (en polco) es un material de sustrato preferido porque puede ser moldeado económicamente en formas complejas adecuadas para discos y puede ser molido y pulido económicamente para lograr una superficie de sellado liso coincidente. En el caso del acero inoxidable sinterizado, se prefieren los sustratos "completamente densos" y los sustratos moldeados por inyección de metal. Se prefieren materiales base como el titanio y el zirconio porque ellos se oxidan fácilmente o se anodizan para formar una capa de superficie dura. Las cerámicas pueden ser cualquier material cerámico convencional, que incluye sin limitación, por ejemplo alúmina sinterizada (óxido de aluminio) y carburo de silicio, siendo la alúmina el material preferido. Los materiales compuestos pueden incluir, por ejemplo, cualquier cemento convencional, poliamidas y epóxidos reforzados con fibra, y compuestos carbono-carbono. Los materiales de vidrio y vítreos pueden incluir por ejemplo vidrio de borosilicato tal como Pyrex™, y materiales tales como vidrio templado laminado y cerámicas vítreas. El vidrio, los materiales vítreos y los cementos son sustratos preferidos porque se pueden moldear económicamente en formas complejas adecuadas para los discos y se pueden pulir y moler económicamente a una superficie plana y lisa. Se entiende que el aluminuro de hierro es un material que consiste principalmente de hierro y aluminio pero también puede contener cantidades pequeñas de otros elementos como molibdeno, zirconio y boro.

- Como se muestra en la FIGURA 2, también se puede colocar directamente sobre la superficie de sustrato 18 una capa de refuerzo 23. Esta capa 23 puede comprender un material que tiene mayor dureza que el sustrato 18 (aunque se debe entender que de acuerdo con otras realizaciones de ejemplo, la capa de refuerzo puede no tener una dureza que sea mayor que la del sustrato). Los materiales adecuados para la capa de refuerzo 23 incluyen los compuestos de Nb. Los compuestos incluyen nitruros, carburos o carbonitruros.
- De acuerdo con la invención, la capa de refuerzo comprende un material que contiene niobio tal como carburo de niobio, nitruro de niobio, o un carbonitruro.

La capa de refuerzo 23 funciona principalmente para mejorar la resistencia a la abrasión y a los rayones del recubrimiento multicapa. La dureza de la capa de refuerzo 23 debe ser por lo menos mayor que aquella del sustrato 18 con el fin de realizar su función pretendida de mejorar la resistencia a los rayones del disco recubierto. El espesor de la capa de refuerzo 23 es por lo menos un espesor suficiente para mejorar la resistencia del sustrato 18 a los rayones. Para materiales utilizados normalmente como recubrimientos duros, tal como aquellos descritos anteriormente, este espesor es generalmente de aproximadamente 500 micras a aproximadamente 10 micras, y

preferiblemente de aproximadamente 2000 nm a aproximadamente 5000 nm. Las pruebas de válvulas de agua de grifo se ha encontrado que una capa de refuerzo de nitruro de cromo que tiene un espesor de aproximadamente 5 micras proporciona resistencia adecuada a la abrasión y los rayones (en conjunto con una capa superior delgada de diamante amorfo) para los tipos y tamaños de contaminantes que se considera son típicos en las fuentes de agua municipal y pozos de agua.

En algunas realizaciones de la presente invención como se muestra en la FIGURA 3 y para el componente 22 de la FIGURA 4, se puede depositar una capa delgada de promoción de adhesión 21 sobre el sustrato 18 y luego la capa de refuerzo 23 sobre la capa 21. Esta capa 21 funciona para mejorar la adhesión de la capa de refuerzo que recubre 23 al sustrato 18. Los materiales adecuados para la capa de promoción de adhesión 21 incluyen materiales que comprenden cromo, titanio, tungsteno, tantalo, niobio, otros materiales refractarios, silicio, y otros materiales conocidos en la técnica por ser adecuados como capas que promueven la adhesión. La capa 21 se puede hacer convenientemente utilizando el mismo material elemente seleccionado para la capa de refuerzo 23. La capa 21 tiene un espesor que es por lo menos adecuado para promover o mejorar la adhesión de la capa 23 al sustrato 18. Este espesor es generalmente de aproximadamente 5 nm a aproximadamente a aproximadamente 200 nm, y más preferiblemente de aproximadamente 30 nm a aproximadamente 60 nm. La capa que promueve la adhesión 21 se puede depositar mediante técnicas de deposición y convección al vapor, que incluye preferiblemente deposición de vapor físico (PVD) y también se puede hacer mediante deposición de vapor guímico (CVD).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Los procesos PVD son bien conocidos y convencionales e incluyen evaporación catódica de arco (CAE), pulverización, y otros procesos de deposición convencional. Los procesos CVD pueden incluir deposición de vapor químico a baja presión (LPCVD), deposición de vapor químico mejorado por plasma (PECVD), y métodos térmicos de descomposición. Se describen equipos y técnicas PVD y CVD, entre otros, en J. Vossen and W. Kern "Thin Film Processes II", Academic Press, 1991; R. Boxman et al, "Handbook of Vacuum Arc Science and Technology", Noyes, 1995; y las Patentes Estadounidenses Nos. 4,162,954 y 4,591,418.

En el caso de materiales cerámicos sinterizados, aunque los gránulos individuales que forman el material sinterizado pueden tener alta dureza, la resistencia al rayado de la estructura sinterizada general según se mide por la prueba de rayado es mucho menor que aquella del material que forma los gránulos (por ejemplo alúmina). Esto se debe al hecho de que los materiales utilizados normalmente para sintetizar o unir los gránulos de alúmina, normalmente silicatos, no son tan duros como los gránulos mismos. La dureza de la capa de refuerzo 23 puede ser similar a incluso menor que la dureza de los gránulos individuales que comprenden el disco cerámico, y aún ser más duros que la estructura cerámica sinterizada general. Se ha encontrado que, por ejemplo, la profundidad del rayado provocado por un estilete (radio = 100 micras) que se desliza bajo una carga de 30 es de aproximadamente 4-6 micras sobre un sustrato de alúmina sinterizado no recubierto, aunque la profundidad del rayón sobre el sustrato idéntico recubierto con una capa de refuerzo de nitruro de cromo de 3 micras de espesor es de solo 2-3 micras.

La capa de refuerzo 23 se puede formar mediante técnicas de deposición de vapor convencionales que incluyen, pero no se limitan a dispersión, evaporación de arco catódico (CAE), y CVD. Los métodos más preferidos son pulverización, CAE, u otros medios que se pueden llevar a cabo a un intervalo de temperatura relativamente bajo, minimizando por lo tanto térmicamente las tensiones en el apilamiento del recubrimiento luego de enfriamiento. Si la capa de refuerzo 23 es depositada por el CAE, también es deseable utilizar filtrado de macropartículas con el fin de controlar y conservar la suavidad de la superficie del sustrato 18. La capa de refuerzo 23 también se puede formar mediante otros métodos bien conocidos para formar recubrimientos duros tales como pirolisis con aerosol, técnicas sol-gel, inmersión en líquido con posterior tratamiento térmico, métodos de nanofabricación, métodos de deposición de capas atómicas, y métodos de deposición de capas moleculares.

La capa de refuerzo 23 se puede formar alternativamente mediante un proceso que produce una capa de superficie endurecida sobre el material base del sustrato. Tal proceso incluye, por ejemplo, oxidación térmica, nitruración de plasma, implantes iónicos, tratamientos de superficie electroquímica y química tal como recubrimientos de conversión química, anodización que incluye anodización dura y tratamientos post-convencionales, endurecimiento de caja y oxidación de microarco. La capa de refuerzo 23 también puede incluir múltiples capas 24 y 25 como se muestra en la FIGURA 4, en la que las placas 24 y 25 forman la capa de refuerzo 23. Por ejemplo, la capa 24 se puede hacer crecer térmicamente sobre el material base de 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 una super-red del tipo de recubrimiento con un gran número de capas alternas moderadas. Dicha multicapa o forma de super-red de la capa de refuerzo 23 también puede incluir una o más capas de diamante amorfo.

En la estructura multicapa de las FIGURAS 1-4 se deposita la capa de diamante amorfo 30 sobre la capa de refuerzo 23 para formar una capa de superficie exterior. El propósito de la capa de diamante amorfo 30 es proporcionar una superficie superior lubricada y resistente a la abrasión por desgaste muy fuerte sobre los componentes deslizantes. El diamante amorfo es una forma de carbón no cristalino que es bien conocido en la técnica, y también se denomina en algunos casos como carbón amorfo tetrahédricamente enlazado (taC). Se puede

caracterizar por tener por lo menos 40 por ciento de enlaces carbono sp3, una dureza de por lo menos 45 gigaPascales y un módulo elástico de por lo menos 400 gigaPascales. Se describen materiales de diamante amorfo en las Patentes Estadounidenses Nos. 5,799,549 y 5,992,268. Se pueden aplicar procesos a la capa de material de diamante amorfo 30 que incluyen, por ejemplo, la operación de arco catódico filtrado convencional y ablación por láser. El término diamante amorfo como se utiliza aquí incluye todas las formas de carbón del tipo taC y también puede contener elementos de aleación o dopaje tales como nitrógeno y metales, y también incluye materiales nanoestructurados que contienen diamante amorfo. Materiales nanoestructurados significa aquí materiales que tienen características estructurales en la escala de los nanómetros o decenas de nanómetros, que incluye pero no se limita a super-redes.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

El espesor de la capa de diamante amorfo 30 tiene por lo menos un valor efecto para proporcionar resistencia mejorada a la abrasión y al desgaste del componente deslizante. Este espesor tiene generalmente por lo menos aproximadamente 100 nm, preferiblemente por lo menos aproximadamente 200 nm y más preferiblemente por lo menos aproximadamente 300 nm. El rango de espesor superior de la capa 30 se determina por las características materiales, consideraciones económicas y la necesidad de minimizar la tensión intrínseca dependiente del espesor en la capa 30 como se discute adelante. También la capa de diamante amorfo 30 presenta ventajosamente una topología de superficie extremadamente lisa como se puede ver mediante la referencia a la foto de la FIGURA 5, principalmente porque no hay granos de diamantes individuales en un recubrimiento amorfo. Adicionalmente, la topografía de la superficie de la capa de diamante amorfo 30 replica esencialmente que de la superficie sobre la que esta se deposita, y por lo tanto la capa de diamante amorfo 30 tiene sustancialmente la misma aspereza de superficie promedio que aquella de la sub-superficie. Las inclusiones grafíticas, visibles como puntos de luz en la FIGURA 5, no contribuyen a la aspereza de la superficie, como se utiliza el término aquí, debido a que son muy suaves y son reducidas a un polvo lubricante cuando las superficies deslizantes se ponen en contacto. El diamante amorfo tiene originalmente que se puede depositar a temperaturas mayores (generalmente por debajo de aproximadamente 250 C) que el diamante policristalino, eliminando así la necesidad de las capas gruesas de interfaz construidas por ingeniería descritas en la técnica anterior (véase, por ejemplo la Patente Estadounidense No. 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 altas temperaturas características del CVD, y se deben a la diferencia en el coeficiente de expansión térmico entre el sustrato y el recubrimiento de diamante. Hemos encontrado que el tipo de cálculos descritos en la patente '616 para determinar el espesor de su tensión inducida térmicamente que alivia la capa de interfaz no son necesariamente para películas de diamante amorfo debido a la baja temperatura de deposición.

Una característica del diamante amorfo es que desarrolla alta tensión interna intrínseca (no inducida térmicamente), que aumenta cuando aumenta el espesor del recubrimiento y que se relaciona predominantemente con distorsiones de enlaces atómicos y no con la contracción/expansión térmica. Aunque se considera que esta tensión intrínseca contribuye a la alta dureza del material, también limita el espesor del recubrimiento en razón a que las fuerzas inducidas por la tensión tienden a provocar la deslaminación del recubrimiento desde el sustrato 18 (o la capa de refuerzo 23) por encima de un cierto espesor. Aunque el diamante amorfo se puede depositar directamente sobre un metal, vidrio o disco de aluminio de hierro (finalmente con una capa de adhesión) es difícil depositar una capa suficientemente gruesa para proporcionar la resistencia adecuada a los rayones para las aplicaciones de válvula de aqua. La resistencia a los rayones es importante porque en algunos casos los suministros de aqua contienen contaminantes abrasivos debido a rupturas de tubería, construcción, etc.). La capa de refuerzo adicional 23 de la presente invención suministra mejor soporte de la capa de diamante amorfo 30 de lo que lo hace el material de sustrato más liso, permitiendo que se utilice ventajosamente una capa de diamante amorfo más delgada, mientras que aún se tiene resistencia mejorada a la abrasión y los rayones. La capa de refuerzo 23 también puede ser seleccionada para que sea de un material que tenga un mayor de deposición y/o sea menos costoso para depositar que la capa de diamante amorfo, con el fin de minimizar los costes de recubrimiento generales mientras se mantiene el desempeño. En una realización más preferida, un límite de espesor superior para la capa de diamante amorfo 30 es de aproximadamente 1-2 micras que se puede utilizar para evitar la deslaminación inducida por tensión, aunque un espesor superior de aproximadamente 800 nm, más preferiblemente aproximadamente 300-500 nm, pueden ser deseables por razones económicas aunque alcanza aún las características de desempeño deseadas.

El diamante amorfo es bien adecuado para aplicaciones deslizantes en húmedo en aplicaciones de válvulas de agua. En particular se ha mostrado que tiene un coeficiente de fricción muy bajo y también desgaste por abrasión extremadamente bajo en pruebas de deslizamiento lubricadas con aguas en las que ambas superficies deslizantes se cubren con diamante amorfo. En contraste, se conocen los recubrimientos DLC que tienen mayores coeficientes de fricción mayores que los índices de desgaste, y se deterioran en desempeño de fricción con aumento de la humedad. Una ventaja adicional del diamante amorfo es que la temperatura de deposición relativamente baja permite una elección más amplia de los materiales de sustrato o minimiza o elimina permanentemente la distorsión del sustrato inducida térmicamente.

Con respecto al bajo coeficiente de fricción indicado para los requerimientos de diamante amorfo en pruebas de deslizamiento lubricadas con agua, se considera que esto se puede deber a por lo menos en parte a inclusiones grafíticas (denominadas comúnmente macropartículas) que se incorporan en recubrimientos amorfos de diamante

realizados mediante algunos métodos. Dichas inclusiones grafíticas pueden ser numerosas en recubrimientos de carbono depositados por evaporación catódica de arco, dependiendo de la elección de los materiales objetivos y el uso de medios de filtración de macropartículas como se discute adelante. Estas inclusiones grafíticas no degradan el desempeño del recubrimiento de diamante amorfo debido a su suavidad y la pequeña fricción del área de superficie total que ocupan. Por el contrario, se considera que pueden mejorar el desempeño al aumentar la retención del lubricante entre las placas deslizantes.

En la Patente Estadounidense No. 5,401,543 se describe que los recubrimientos de diamante amorfos que están esencialmente libres de macropartículas se pueden depositar mediante evaporación de arcos catódicos a partir de un cátodo de grafito pirolítico o carbón vítreo. La densidad máxima de macropartículas (inclusiones grafíticas) en dichos recubrimientos, según se calcula a partir de las dimensiones aéreas de las figuras fotográficas y los conteos de macropartículas descritos, es de aproximadamente 200 macropartículas por milímetro cuadrado. Dichos recubrimientos de diamante amorfo libres de macropartículas se pueden utilizar como la capa 30 en la presente invención, pero se prefieren menos que aquellos depositados desde un cátodo de grafito ordinario y que contienen números sustanciales de inclusiones grafíticas, tal como, por ejemplo, por lo menos aproximadamente 500 por milímetro cuadrado. También son menos preferidos debido a que al carbón vítreo requerido o los cátodos de grafito pirolíticos tienen costes muy altos comparados con el grafito ordinario.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

El número de inclusiones grafíticas 40 incorporadas en los recubrimientos (ver FIGURA 4 que los muestra esquemáticamente) depositados por la operación de arco filtrado a partir de un cátodo de grafito ordinario se puede controlar de acuerdo con la presente invención al seleccionar el diseño de filtro y los parámetros de operación con el fin de permitir que el número deseado de macropartículas se transmite a través de la fuente. Los factores que influencian la transmisión de macropartículas a través de un filtro se discute por ejemplo en la Patente Estadounidense No. 5,840,163. Los parámetros de operación y diseño de filtro se seleccionan convencionalmente para minimizar el número de macropartículas transmitidas a través de la fuente, sin embargo esta elección también reduce de manera general la salida (deseada) de iones de carbón y por lo tanto reduce el índice de deposición. Contrario a esta práctica usual, encontramos que es preferible para propósitos de minimizar los costes de recubrimiento, seleccionar los parámetros de operación y diseño de filtro con el fin de maximizar la salida de iones de carbón de la superficie (es decir el índice de deposición) sin exceder el número máximo tolerable de inclusiones grafíticas incorporadas en el recubrimiento. El número máximo tolerable de inclusiones es aquel número sobre el que el desempeño de las partes recubiertas se deteriora en forma inaceptable debido al aumento de fracción del área de superficie ocupada por las inclusiones. Los factores de desempeño críticos pueden incluir ausencia de escape del fluido de trabajo, coeficiente de fricción deslizante, resistencia a la abrasión y rasguños, y vida útil. Consideramos que las densidades de superficie de inclusión grafítica sustancialmente mayores de 500/mm son tolerables, y pueden ser beneficiosas como se describió anteriormente.

La adhesión de la capa de diamante amorfo 30 a una forma de nitruro de la capa de refuerzo 23 puede en algunos casos ser mejorada por 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 resulta en una zona de transición delgada del material carbonitruro y/o carburo entre la capa de refuerzo 23 y la capa de diamante amorfo 30. En otros casos la adición se puede mejorar al apagar todos los gases reactivos durante un corto periodo al final de la deposición de la capa de refuerzo 23. Esto resulta en una capa de metal delgada entre la capa de refuerzo 23 y la capa de diamante amorfo 30. También se ha observado que la introducción de metano durante la deposición de arco filtrado de la capa de diamante amorfo 30 aumenta el índice de deposición de recubrimiento, y también puede mejorar la dureza del recubrimiento y la resistencia a los rayones. En todavía otros casos, por ejemplo el caso en el que la capa de diamante amorfo 30 se deposita sobre la superficie de metal térmicamente oxidada, puede ser deseable depositar la capa de promoción de adhesión separada 21 entre la capa de refuerzo 23 y la capa de diamante amorfo 30. Los materiales adecuados para la capa de adhesión 21 pueden incluir por ejemplo metales refractarios que forman carburo, tal como, Ti y W, y diversos metales de transición tales como Cr, y también pueden incluir carburos de esos metales.

De acuerdo con una realización de ejemplo, la capa de diamante amorfo proporciona una resistencia física ventajosa a la acción deslizante abrasiva y de desgaste de las partículas en el agua. Adicionalmente, el material de diamante amorfo propiamente dicho es químicamente inerte hacia los constituyentes de suministro de agua comunes (por ejemplo iones tales como cloruro y fluoruro, oxidantes como hipoclorito, etc.) en concentraciones que pueden estar presentes en suministros de agua municipal.

El sustrato también se puede formar a partir de un material que resiste la corrosión de estos constituyentes de suministro de agua. De acuerdo con una realización de ejemplo, se pueden utilizar para el sustrato los materiales tales como las cerámicas (por ejemplo, alúmina), metales (por ejemplo, Zr y Ti) y aleaciones (por ejemplo, acero inoxidable). De acuerdo con una realización de ejemplo particular, el sustrato se puede formar a partir de un material cerámico basado en alúmina con diversas cantidades de zirconia y sílice para proporcionar sensibilidad reducida al fluoruro para el sustrato.

ES 2 384 298 T3

Para resistir adicionalmente la corrosión de los constituyentes de suministro de agua comunes, la capa de refuerzo puede utilizar carbón y/o carburo de Nb. De acuerdo con una realización de ejemplo, una placa de válvula que se forma de alúmina u otro material adecuado puede tener una primera capa de niobio suministrada sobre esta, después de la cual se puede proporcionar una capa de nitruro de niobio, carburo de niobio o carbo-nitruro de niobio antes de la aplicación de una capa de diamante amorfo.

La construcción y disposición de los elementos mostrados en las realizaciones preferidas y otras de ejemplo solo son ilustrativas. Aunque solo se han descrito unas pocas realizaciones en detalle en esta descripción, aquellos expertos en la técnica que revisen esta descripción apreciarán fácilmente que son posibles muchas modificaciones (por ejemplo, variaciones en tamaño, dimensiones, estructuras, formas y proporciones de los diversos elementos, valores de parámetros, uso de materiales, etc.) sin apartarse sustancialmente de las ventajas y enseñanzas novedosas de la material objeto mencionada aquí. Por ejemplo, un grifo puede incluir un recubrimiento de diamante amorfo en solo uno o ambos de los discos incluidos en el ensamble. El orden o secuencia de cualquier proceso o etapas de método se puede variar o re-secuenciar de acuerdo con realizaciones alternativas. Otras sustituciones, modificaciones, cambios y omisiones se pueden hacer en el diseño, condiciones de operación y disposición de las realizaciones preferidas y otras de ejemplo sin apartarse del alcance de la presente invención.

10

15

REIVINDICACIONES

1. Una placa de válvula para un grifo comprende:

un sustrato (18) que comprende un material base;

una capa de refuerzo (23) provista por encima del sustrato, en la capa de refuerzo (23) comprende un carburo, nitruro o carbonitruro de niobio; y

una capa (30) de material de diamante amorfo suministrado por encima de la capa de refuerzo (23), el material de diamante amorfo tiene un coeficiente de fricción que es menor que aquel del carbón tipo diamante y tiene una dureza que es mayor que aquella del carbón tipo diamante.

- 2. La placa de válvula de la reivindicación 1, en donde la capa de refuerzo (23) comprende nitruro de niobio.
- 10 3. La placa de válvula de la reivindicación 1, en donde la capa de refuerzo (23) comprende carburo de niobio.
 - 4. La placa de válvula de la reivindicación 1, en donde la capa de refuerzo (23) comprende carbonitruro de niobio.
 - 5. La placa de válvula de la reivindicación 1, en donde la capa de refuerzo (23) tiene una dureza que es mayor que la dureza del material base.
- 6. La placa de válvula de la reivindicación 1, en donde la capa de material de diamante amorfo tiene un enlace sp³ de por lo menos aproximadamente 40 %, una dureza de por lo menos aproximadamente 45 GPa, y un módulo elástico de más de aproximadamente 400 GPa.
 - 7. La placa de válvula de la reivindicación 1, en donde el material base comprende un material seleccionado del grupo que consiste de acero inoxidable, aluminio, latón, titanio, zirconio, un vidrio, un cemento, un material que contiene vidrio, un material polimérico, y un material compuesto.
- 8. La placa de válvula de la reivindicación 1, en donde el material de diamante amorfo consiste esencialmente de carbón.
 - 9. La placa de válvula de la reivindicación 1, en donde el material de diamante amorfo tiene un espesor de menos de aproximadamente 10 micras.
- 10. La placa de válvula de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente una capa (21) de material que promueve la adhesión suministrado entre la capa de refuerzo (23) y la capa (30) del material de diamante amorfo que comprende por lo menos un material seleccionado del grupo que consiste de cromo, titanio, tungsteno, y silicio.
 - 11. La placa de válvula de la reivindicación 1, en donde la placa de válvula se proporciona en la forma de un disco.
 - 12. Un grifo que comprende una primera placa de válvula, en donde la primera placa de válvula tiene una construcción como se menciona en cualquiera de las Reivindicaciones 1-11.
- 13. El grifo de la reivindicación 12, en donde el grifo comprende adicionalmente una segunda placa de válvula en contacto con la primera placa de válvula, en donde la segunda placa de válvula tiene una construcción como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
 - 14. Un método para producir una placa de válvula como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 1-11, el método comprende:
- Depositar la capa de refuerzo (23) sobre el sustrato (18) utilizando una técnica de deposición de vapor; y

Depositar la capa (30) de material de diamante amorfo por encima de la capa de refuerzo (23) utilizando un proceso de evaporación de arco catódico filtrado o ablación por láser.

15. El método de la reivindicación 14, en donde la capa (30) de material de diamante amorfo se deposita utilizando un proceso de evaporación de arco catódico filtrado.





