



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 562 917

51 Int. Cl.:

C23C 14/02 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)
F16K 11/078 (2006.01)
F16K 25/00 (2006.01)
C23C 16/27 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 27.03.2008 E 08005755 (7)
 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 27.01.2016 EP 1980776

(54) Título: Componente de válvula para grifo

(30) Prioridad:

09.04.2007 US 784765

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **09.03.2016**

(73) Titular/es:

VAPOR TECHNOLOGIES, INC. (100.0%) 6400 DRY CREEK PARKWAY LONGMONT CO 80503, US

(72) Inventor/es:

BRONDUM, KLAUS; WELTY, RICHARD P.; RICHMOND, DOUGLAS S.; JONTE, PATRICK B. y THOMAS, KURT

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

DESCRIPCIÓN

Componente de válvula para grifo

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Esta solicitud es una Continuación Parcial de la Solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 11/201.395 presentada el 10 de agosto de 2005, que es una Continuación de la Solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 10/741.848 presentada el 18 de diciembre de 2003 (ahora la Patente de Estados Unidos n.º 6.935.618), que es una Continuación de la Solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 10/322.871 (ahora la Patente de Estados Unidos n.º 6.904.935), presentada el 18 de diciembre de 2002.

Antecedentes

La presente invención se refiere, en general, a revestimientos superficiales de múltiples capas para su uso con artículos de fabricación y productos que requieren superficies exteriores de protección, de baja fricción y poco desgaste. Más particularmente, la invención se refiere a artículos que tienen componentes mutuamente deslizantes, tales como componentes de válvula para las válvulas de mezcla de agua, que tienen capas de protección superficiales que comprenden una capa de refuerzo y un revestimiento de diamante amorfo exterior.

20

25

30

35

40

10

En ciertas aplicaciones, tales como por ejemplo, placas de válvula para válvulas de control de fluido, existe la necesidad de que las superficies mutuamente deslizantes 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 la mezcla de corrientes de aqua caliente y fría comprenden normalmente un disco estacionario y un disco de deslizamiento móvil, aunque los elementos de placa pueden tener cualquier forma o geometría con una superficie de estanqueidad, incluyendo, por ejemplo, superficies planas, esféricas y cilíndricas. El término "disco" en la presente memoria se refiere, por tanto, a placas de válvulas de cualquier forma y geometría que tienen superficies de acoplamiento que se acoplan y deslizan entre sí para formar una junta estanca a fluidos. El disco estacionario tiene normalmente una entrada de agua caliente, una entrada de agua fría, y una salida de descarga del agua mezclada, mientras que el disco móvil contiene características similares y una cámara de mezcla. Se debe entender que la cámara de mezcla no tiene que estar en el disco, sino que podría ser parte de una estructura adyacente. El disco móvil se superpone sobre el disco estacionario y se puede deslizar y/o girar en el disco estacionario de modo que se obtiene aqua mezclada a una temperatura y caudal deseado en la cámara de mezcla mediante la regulación del caudal y las proporciones de aqua caliente y aqua fría admitidas desde la entrada de aqua caliente y la entrada de agua fría y se descarga a través de la salida de descarga de agua mezclada. Los discos que acoplan las superficies de estanqueidad se deben fabricar con suficiente precisión para permitir que las dos superficies de estanqueidad se acoplen entre sí y formen una junta estanca a fluidos (es decir, deben ser co-conformes y lo suficientemente uniformes para evitar que el fluido pase entre las superficies de acoplamiento). El grado de planicidad (para una forma de placa plana), o de co-conformidad (para las superficies no planas) y la blandura requerida dependen en cierta medida de la construcción de la válvula y de los fluidos involucrados, y son generalmente bien conocidos en la industria. Otros tipos de válvulas de disco, si bien todavía utilizan superficies de estanqueidad de acoplamiento en contacto deslizante entre sí, pueden controlar solo una corriente de fluido o pueden proporcionar la mezcla por medio de una configuración de estructura o puerto diferente. El disco estacionario puede, por ejemplo, ser una parte integral del cuerpo de válvula.

45

50

55

La experiencia anterior con este tipo de válvula de control ha demostrado que hay un problema de desgaste de las superficies de acoplamiento de los discos debido al hecho de que los discos estacionarios y móviles están en contacto y se deslizan uno contra el otro (véase, por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos n.º 4.935.313 y 4.966.789). Con el fin de minimizar el problema de desgaste, estos discos de válvula se hacen generalmente de un material cerámico sinterizado, tal como alúmina (óxido de aluminio). Si bien los discos de alúmina tienen buena resistencia al desgaste, tienen características de fricción indeseables porque la fuerza de operación aumenta, y tienden a ser "pegajosos" después de que se desgasta y desaparece la grasa lubricante originalmente aplicada a los discos. 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, todavía son susceptibles a daños por corrientes de aguas contaminadas que contienen partículas abrasivas como arena; y una mejora en este sentido sería beneficioso. Adicionalmente, la naturaleza porosa de los discos de material cerámico sinterizado los hace propensos a "bloquearse" durante largos períodos de no utilización, debido a los minerales disueltos en el suministro de agua que se precipitan y cristalizan entre los poros coincidentes en las superficies de acoplamiento. Uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar discos que tengan características de desgaste reducido, mejor resistencia al rayado y a la abrasión y fricción reducida. Otro objetivo es proporcionar discos de válvula no porosos o de porosidad reducida para reducir el número de lugares en los que se pueden formar vidrios precipitados entre las superficies de acoplamiento.

65

60

Sería ventajoso utilizar un material para los discos, tales como metal, que sea menos costoso, más fácil de moler y pulir y que no sea poroso. Sin embargo, la resistencia al desgaste y el comportamiento de fricción de los discos de metal desnudos por lo general es inaceptable en aplicaciones de juntas de estanqueidad. Un objetivo adicional de la

presente invención es proporcionar discos de metal y un material de base que tengan mejores características de resistencia al desgaste, al rayado y a la abrasión y de fricción en comparación con los discos de material cerámico sin revestir.

Se divulga en la técnica anterior (por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos n.º 4.707.384 y 4.734.339) que los revestimientos de diamante policristalinos depositados por deposición química de vapor (CVD) a temperaturas de sustrato de aproximadamente 800-1000 C se pueden utilizar en combinación con capas de adhesión de diversos materiales con el fin de proporcionar componentes resistentes al rayado y al desgaste. Sin embargo, se sabe que las películas de diamante policristalino tienen superficies rugosas, debido a las facetas de cristal de los granos de diamante individuales, como es evidente en las fotografías de las Figuras 2 y 3 de la patente '384. Se conoce, en la técnica, pulir tales superficies a fin de minimizar el coeficiente de fricción en las aplicaciones de deslizamiento, o incluso depositar el diamante policristalino sobre un sustrato liso y retirar después la película del sustrato y utilizar la cara blanda de la película (que estaba previamente contra el sustrato) en lugar de la superficie original como la superficie de apoyo. La presente invención supera los problemas de la técnica anterior al proporcionar una serie de características ventajosas que incluyen, sin limitación, proporcionar una superficie blanda y muy dura para aplicaciones de deslizamiento, evitando al mismo tiempo el post-procesamiento difícil y costoso de una capa de superficie de diamante policristalino. La metodología emplea también ventajosamente materiales de substrato (tales como, metales, vidrios y materiales compuesto y orgánicos adecuados) que no se pueden procesar a las temperaturas elevadas necesarias para la deposición por CVD de diamante policristalino.

20

25

30

5

10

15

También se divulga en la técnica anterior (por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos n.º 6.165.616) que capas de interfaz diseñadas se pueden emplear para aliviar la tensión térmicamente inducida en una capa de diamante policristalino. Estas tensiones térmicamente inducidas surgen durante el enfriamiento del sustrato después de revestir la deposición a temperaturas relativamente altas, y se deben a la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre el sustrato y el revestimiento de diamante. Cálculos de ingeniería más bien complicados se especifican en '616 para predeterminar la composición y espesor deseados de la capa de interfaz. El espesor de la capa de interfaz divulgado en '616 para minimizar la tensión térmicamente inducida en la capa de diamante es del orden de 20 a 25 micrómetros de acuerdo con las Figuras 1 a 3. Tales capas de interfaz gruesas son caras de depositar, debido al tiempo necesario para su deposición y al elevado coste del equipo necesario. La presente invención incluye también ventajosamente, sin limitación, minimizar el coste del revestimiento, pero alcanzando aún los resultados deseados mediante el empleo de capas de interfaz mucho más finas que las enseñadas en '616, y evitar la creación de las tensiones térmicamente inducidas que requieren dichos cálculos de ingeniería complicados mediante la deposición de una capa de superficie dura a una temperatura relativamente baja en comparación con la técnica anterior, tal como la patente '616.

35

40

45

50

55

Se describe además en la técnica anterior (por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos n.º 4.935.313 y 4.966.789) que el carbono celosía cristalográfica cúbica (diamante policristalino) y otros materiales duros se pueden utilizar como revestimientos superficiales de discos de válvula, y que los pares de válvulas de discos mutuamente deslizantes que difieren el uno del otro, ya sea en la composición de la superficie o acabado superficial son preferibles a aquellos que son iguales en cuanto a estas características, con respecto a minimizar la fricción entre las placas. La presente invención proporciona una o más superficies de discos de válvula de acoplamiento que tienen un coeficiente de fricción inferior a los materiales divulgados en aplicaciones de superficies lubricadas por agua o humedecidas con fluidos, tales como válvulas de agua, y para permitir el procesamiento idéntico de ambas superficies de acoplamiento con el fin de evitar la necesidad de comprar y operar diferentes tipos de equipos de procesamiento. La presente invención proporciona además, sin limitación, una o más superficies de discos de válvula de acoplamiento que tienen un coeficiente de fricción más bajo que los materiales divulgados en aplicaciones de superficies lubricadas por agua o humedecidas con fluidos, tales como válvulas de agua. Adicionalmente, ambas superficies deslizantes acopladas de los discos pueden ser duras y tener una resistencia a la abrasión para las corrientes de agua contaminada y permitir el procesamiento idéntico de ambas superficies de acoplamiento con el fin de evitar la necesidad de comprar y operar diferentes tipos de equipos de procesamiento.

La solicitud de patente de Estados Unidos US2004/0118455 describe un componente de deslizamiento,

particularmente una placa de válvula de disco. El componente deslizante incluye una estructura superficial de múltiples capas que comprende una capa de refuerzo más dura que el material de sustrato, y una capa superior de diamante amorfo. La solicitud de patente Estados Unidos US2006/0038156 describe un método de formación de un componente resistente al desgaste que incluye proporcionar un material de base, depositar una capa de refuerzo en el material de base, y depositar por vapor una capa de diamante amorfo sobre la capa de refuerzo.

Sumario

60

65

Una realización ejemplar se refiere a un componente resistente al agua para una válvula de grifo que incluye un sustrato que comprende un material de base y una capa de refuerzo proporcionada por encima del sustrato en una cantidad suficiente para mejorar la resistencia a la abrasión del sustrato. La capa de refuerzo comprende tantalio. El componente resistente al desgaste incluye también una capa que incluye diamante amorfo proporcionado por encima de la capa de refuerzo, teniendo el diamante amorfo un enlace sp³ de al menos aproximadamente el 40 %, y

preferentemente con una dureza de al menos aproximadamente 45 GPa, y un módulo de elasticidad de al menos aproximadamente 400 GPa.

Otra realización ejemplar se refiere a un grifo que incluye una primera placa de válvula que comprende un material de base, una capa de refuerzo proporcionada por encima del material de base, y un material de diamante amorfo proporcionado por encima de la capa de refuerzo. Preferentemente, la capa de refuerzo incluye al menos un material seleccionado del grupo que consiste en carburo de tantalio y nitruro de tantalio. El material de diamante amorfo tiene un coeficiente de fricción que es inferior al carbono tipo diamante y tiene una dureza que es superior a la del carbono tipo diamante.

10

15

45

50

55

60

Otra realización ejemplar se refiere a una placa de válvula de grifo que incluye un sustrato y una capa de material que comprende al menos un material seleccionado del grupo que consiste en carburo de tantalio, nitruro de tantalio, nitruro de zirconio, nitruro de tungsteno y carburo de tungsteno proporcionado por encima de la sustrato. La placa de válvula incluye también una capa de diamante amorfo proporcionada por encima de la capa de material, teniendo la capa de diamante amorfo una dureza que es superior al del carbono tipo diamante y tiene un enlace sp³ de al menos aproximadamente el 40 %.

Breve descripción de los dibujos

20 La Figura 1 es una forma de válvula que incorpora una estructura multicapa con una capa de diamante amorfo que reviste un sustrato;

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

25 La Figura 3 ilustra otra estructura multicapa con una capa que promueve la adhesión adicional añadida;

La Figura 4 es una forma adicional de la estructura multicapa de la Figura 2, en la que una capa de refuerzo incluye dos capas de diferentes materiales; y

30 La Figura 5 es una fotomicrografía del aspecto superficial de una capa de diamante amorfo exterior sobre un sustrato o capa subyacente.

Descripción detallada

Las realizaciones de la invención se ilustran en general en las Figuras, donde la Figura 1 muestra una forma de la válvula 10 con el mango 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 deslizante20 y/o un componente fijo 22 de la válvula 10 que pueden comprender un material de base, en el que el material de base puede ser el mismo o diferente en el componente deslizante20 y el componente fijo 22. En otras realizaciones, uno de los componentes 20, 22 se puede fijar.

Preferentemente, el material de base es un material cerámico sinterizado o un metal. Los materiales de base pueden comprender también vidrios o materiales vítreos, 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, latón, circonio, titanio, aluminio, y aleaciones de estos tres últimos materiales. Acero inoxidable, titanio y circonio, y el aluminio son los metales más preferidos, con la expresión acero inoxidable haciendo referencia a cualquier tipo, tales como 304, 316, etc., y variaciones personalizadas del mismo y con las expresiones titanio, circonio y aluminio entendiéndose que incluyen aleaciones compuestas mayormente de esos metales. El acero inoxidable (en polvo) sinterizado es un material de sustrato preferido debido a que se puede moldear económicamente en formas complejas adecuadas para los discos y se puede moler y pulir económicamente para conseguir una superficie de estanqueidad blanda de acoplamiento. En el caso de acero inoxidable sinterizado, los sustratos "completamente densos" y los sustratos moldeados por inyección de metal son los preferidos. El titanio y el circonio son materiales de base preferidos porque se pueden oxidar o anodizar fácilmente para formar una capa superficial dura. El material cerámico puede ser cualquier material cerámico convencional, incluvendo 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 cermets convencionales, epoxis y poliamidas reforzados con fibra, y materiales compuestos de carbono-carbono. El vidrio y los materiales vítreos pueden incluir, por ejemplo, vidrio de borosilicato como Pyrex™, y materiales como el vidrio laminado templado y vitrocerámica. El vidrio, los materiales vítreos y los cermets son sustratos preferidos porque se pueden moldear económicamente en formas complejas adecuadas para los discos y se pueden moler y pulir económicamente en una superficie plana y blanda. El aluminuro de hierro se entiende que es un material que consiste principalmente en hierro y el aluminio, pero también puede contener pequeñas cantidades de otros elementos tales como molibdeno, circonio, y boro.

Como se muestra en la Figura 2, una capa de refuerzo 23 se puede colocar también directamente sobre la superficie de sustrato 18. 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 ejemplares, la capa de refuerzo puede no tener una dureza que sea superior a la del sustrato). Los materiales adecuados para la capa de refuerzo 23 pueden incluir compuestos de Cr, Ti, W, Zr, Ta, y cualquier otro metal convencionalmente conocido para su uso en revestimientos duros. Los compuestos incluyen, sin limitación, nitruros, carburos, óxidos, carbonitruros, y otros materiales de fase mixta que incorporan nitrógeno, oxígeno, y carbono.

Un material altamente preferido para la capa de refuerzo 23 es nitruro de cromo. El nitruro de cromo en la presente solicitud se refiere más preferentemente a un compuesto de fase única o mixta de cromo y nitrógeno que tiene un contenido de nitrógeno en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 por ciento atómico. La expresión nitruro de cromo se refiere también a un material que contiene tales elementos dopantes o de aleación como itrio, escandio, y lantano, además de cromo y nitrógeno.

Otro material adecuado para la capa de refuerzo 23 es el DLC (Carbono tipo Diamante) convencional, que es una forma de carbono no cristalino bien conocido en la técnica y diferente al diamante amorfo. Revestimientos de DLC se describen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos n.º 6.165.616 (en la que se les denomina revestimiento (a-C)). El DLC se puede depositar por pulverización o por CVD convencional. El DLC es un material amorfo con mayormente enlace carbónico sp² y algo del enlace sp³ tetraédrica que caracteriza el diamante amorfo. La dureza del DLC es sustancialmente inferior a la del diamante amorfo y es más similar a la dureza de los materiales de revestimiento duros convencionales, tales como nitruro de titanio y nitruro de cromo. Las tensiones internas en los revestimientos de DLC también son más bajas que las de los revestimientos de diamante amorfo, lo que permite que el DLC se deposite en capas más gruesas que las del diamante amorfo sin pérdida de adherencia. El término DLC como se utiliza en la presente memoria incluye formas hidrogenadas del material.

De acuerdo con otra realización ejemplar, la capa de refuerzo comprende un material que contiene tantalio tal como un carburo de tantalio (TaC), nitruro de tantalio (TaN), o un carbonitruro de tantalio. Una característica ventajosa de utilizar tantalio o un compuesto de tantalio para la capa de refuerzo es que el tantalio presenta una excelente resistencia a la corrosión y es relativamente dúctil cuando se utiliza como un metal. Además, el tantalio forma fácilmente carburos que tienen valores de dureza relativamente elevados (valores de dureza Mohs de 9+) que son deseables para la capa de refuerzo para proporcionar resistencia al rayado y a la abrasión para el sustrato.

La capa de refuerzo 23 funciona principalmente para mejorar la resistencia al rayado y a la abrasión del revestimiento de múltiples capas. La dureza de la capa de refuerzo 23 debe ser al menos superior a la del sustrato 18 con el fin de realizar su función prevista de mejorar la resistencia al rayado del disco revestido. El espesor de la capa de refuerzo 23 tiene al menos un espesor suficiente para mejorar la resistencia al rayado del sustrato 18. Para los materiales utilizados normalmente como revestimientos duros, tales como los descritos anteriormente, este espesor es generalmente de aproximadamente 500 nm a aproximadamente de 10 micrómetros, y preferentemente de aproximadamente 2000 nm a aproximadamente 5000 nm. En las pruebas de las válvulas de agua de grifo, se ha encontrado que una capa de refuerzo de nitruro de cromo con un espesor de aproximadamente 5 micrómetros ofrece una resistencia al rayado y a la abrasión adecuada (en combinación con una capa superior de diamante amorfo fina) para los tipos y tamaños de contaminantes considerados típicos en las fuentes de agua municipales y de pozos.

En algunas realizaciones de la presente invención como se muestra en la Figura 3 y para el componente 22 de la Figura 4, una fina capa 21 que promueve la adhesión se puede depositar sobre el sustrato 18 y después la capa de refuerzo 23 sobre la capa 21. Esta capa 21 funciones para mejorar la adherencia de la capa de refuerzo superpuesta 23 al sustrato 18. Los materiales adecuados para la capa 21 que promueve la adhesión incluyen preferentemente cromo y tantalio y pueden incluir también titanio, tungsteno, otros metales refractarios, silicio y otros materiales conocidos en la técnica que son adecuados como capas que promueven la adhesión. La capa 21 se puede hacer convenientemente utilizando el mismo material elemental elegido para la capa de refuerzo 23. La capa 21 tiene un espesor que es al menos suficiente para promover o mejorar la adherencia de la capa 23 sobre el sustrato 18. Este espesor es generalmente de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 200 nm, y más preferentemente de aproximadamente 30 nm a aproximadamente 60 nm. La capa 21 que promueve la adhesión se puede depositar mediante técnicas de deposición por vapor convencionales, incluyendo preferentemente la deposición física de vapor (PVD) y puede también realizarse por deposición química de vapor (CVD).

Los procesos de PVD son bien conocidos y convencionales e incluyen la evaporación por arco catódico (CAE), pulverización, y otros procesos de deposición convencionales. Los procesos de CVD pueden incluir la deposición química por vapor a baja presión (LPCVD), deposición química por vapor mejorada con plasma (PECVD), y los métodos de descomposición térmica. Las técnicas y equipos de PVD y CVD se divulgan, entre otros, en J. Vossen y W. Kern "Thin Film Processes II", Academic Press, 1991; R. Boxman y otros, " Handbook of Vacuum Arc Science and Technology ", Noyes, 1995; y en las Patentes de Estados Unidos n.º 4.162.954 y 4.591.418.

En el caso de materiales cerámicos sinterizados, si bien los gránulos individuales que forman el material sinterizado pueden tener una dureza elevada, la resistencia al rayado de la estructura sinterizada global medida por ensayo de rayado es mucho inferior a la del material que forma los gránulos (por ejemplo, alúmina). Esto se debe al hecho de que los materiales normalmente utilizados para sinterizar o unir 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 o incluso inferior a la dureza de los gránulos individuales que comprenden el disco de material cerámico, y ser aún más dura que la estructura de material cerámico sinterizada global. Se ha encontrado por experimentación, por ejemplo, que la profundidad del rayado causado por un lápiz óptico (radio = 100 micrómetros) que desliza bajo una carga de 30 Newtons es de aproximadamente 4-6 micrómetros sobre un sustrato de alúmina sinterizada sin revestir, mientras que la profundidad de rayado sobre un sustrato idéntico revestido con una gruesa capa de refuerzo de nitruro de cromo de 3 micrómetros es de solo 2-3 micrómetros.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

La capa de refuerzo 23 se puede formar por técnicas de deposición de vapor convencionales, incluyendo, pero sin limitación a pulverización, evaporación por arco catódico (CAE), y CVD. Los métodos más preferidos son la pulverización, CAE, u otros medios que se pueden realizar a una temperatura relativamente baja, minimizando de este modo las tensiones térmicamente inducidas en la pila de revestimiento después del enfriamiento. Si la capa de refuerzo 23 se deposita por CAE, también es deseable utilizar un filtro de macropartículas con el fin de controlar y garantizar la blandura de la superficie de sustrato 18. La capa de refuerzo 23 se puede formar también por otros métodos bien conocidos para la formación de revestimientos duros, tales como pirólisis por pulverización, técnicas de sol-gel, inmersión en líquido con tratamiento térmico posterior, métodos de nano-fabricación, métodos de deposición por capa atómica, y métodos de deposición por capa molecular.

La capa de refuerzo 23 se puede formar alternativamente por un proceso que produce una capa superficial endurecida sobre el material de base del sustrato. Tales procesos incluyen, por ejemplo, la oxidación térmica, la nitruración por plasma, la implantación de iones, tratamientos superficiales químicos y electroquímicos tales como revestimientos de conversión química, anodización incluyendo el anodizado duro y los post-tratamientos convencionales, la oxidación de micro-arco y cementación. La capa de refuerzo 23 puede incluir también múltiples capas 24 y 25 como se muestra en la Figura 4, donde las capas 24 y 25 juntas forman la capa de refuerzo 23. Por ejemplo, la capa 24 puede ser un óxido térmicamente crecido en el material de base del sustrato mientras que la capa 25 es un material depositado, tal como CrN. La capa de refuerzo 23 puede incluir también más de dos capas, y preferentemente puede comprender, por ejemplo, un tipo de revestimiento de supercelosía con un gran número de capas alternas muy finas. Tal forma de múltiples capas o supercelosía de la capa de refuerzo 23 puede incluir también una o múltiples capas de diamante amorfo.

En la estructura multicapa de las Figuras 1-4, la capa de diamante amorfo 30 se deposita sobre la capa de refuerzo 23 para formar una capa de superficie exterior. La finalidad de la capa de diamante amorfo 30 es proporcionar una superficie superior muy dura, lubricada, resistente al desgaste y a la abrasión en los componentes de deslizamiento. El diamante amorfo es una forma de carbono no cristalino que es bien conocido en la técnica, y se refiere también a veces como carbono amorfo tetraédricamente unido (taC). El mismo se puede caracterizar por tener al menos 40 por ciento de enlace carbónico sp³, una dureza de al menos 45 gigaPascales y un módulo elástico de al menos 400 gigaPascales. Los materiales de diamante amorfo se describen en las Patentes de Estados Unidos n.º 5.799.549 y 5.992.268. La capa de material de diamante amorfo 30 se puede aplicar en procesos que incluyen, por ejemplo, evaporación por arco catódico filtrado convencional y ablación por láser. La expresión diamante amorfo, como se utiliza en la presente memoria, incluye todas las formas de carbono tipo taC y también puede contener elementos de dopaje o de aleación tales como nitrógeno y metales, e incluye también materiales nanoestructurados que contienen diamante amorfo. Los materiales nanoestructurados significan, en la presente memoria, materiales que tienen características estructurales en la escala de nanómetros o decenas de nanómetros, incluyendo, pero sin limitarse a supercelosías.

El espesor de la capa de diamante amorfo 30 es al menos un valor eficaz para proporcionar una mejor resistencia al desgaste y a la abrasión del componente de deslizamiento. Este espesor es generalmente de al menos aproximadamente 100 nm, preferentemente de al menos aproximadamente 200 nm y más preferentemente de al menos aproximadamente 300 nm. El intervalo de espesor superior de la capa 30 se determina por las características del material, las consideraciones económicas y la necesidad de minimizar las tensiones intrínsecas del espesor dependientes en la capa 30 como se describe a continuación. También la capa de diamante amorfo 30 presenta ventajosamente una topología de superficie extremadamente blanda, como se puede observar al hacer referencia a la foto de la Figura 5, principalmente porque no hay granos de diamante individuales en un revestimiento amorfo. Además, la topografía de la superficie de la capa de diamante amorfo fina 30 replica esencialmente la de la subsuperficie sobre la que se deposita, y por lo tanto, la capa de diamante amorfo 30 tiene sustancialmente la misma rugosidad superficial media que la del subsuelo. Inclusiones de grafito, visibles como puntos de luz en la Figura 5, no contribuyen a la rugosidad superficial, como la expresión se utiliza en la presente memoria, ya que son muy blandas y se reducen a polvo lubricante cuando las superficies deslizantes se ponen en contacto. El diamante amorfo tiene la ventaja adicional de que se puede depositar a temperaturas mucho más bajas (por lo general, por debajo de aproximadamente 250 C) que el diamante policristalino, eliminando de este modo la necesidad de las capas de interfaz diseñadas gruesas divulgadas en la técnica anterior (véase, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos n.º 6.165.616) para aliviar la tensión térmicamente inducida en la capa de diamante. Estas tensiones térmicamente inducidas surgen durante el enfriamiento después de la deposición a altas temperaturas característico de la CVD, y se deben a la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre el sustrato y el revestimiento de diamante. Se ha encontrado que el tipo de cálculos divulgados en la patente '616 para determinar el espesor de su

capa de interfaz de alivio de tensiones térmicamente inducidas no son necesarios para las películas de diamante amorfo debido a la baja temperatura de deposición.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Una característica del diamante amorfo es que desarrolla tensiones internas (no inducidas térmicamente) intrínsecas altas, que aumentan a medida que aumenta el espesor del revestimiento y que se relacionan predominantemente con las distorsiones de enlace atómico y no con la expansión/contracción térmica. Si bien se cree que esta tensión intrínseca contribuye a la alta dureza del material, también limita el espesor del revestimiento puesto que las fuerzas inducidas por la tensión tienden a causar la deslaminación del revestimiento del sustrato 18 (o de la capa de refuerzo 23) por encima de un cierto espesor, Aunque el diamante amorfo se puede depositar directamente en un disco de aluminuro de metal, vidrio o hierro (opcionalmente con una capa de adhesión), es difícil depositar una capa lo suficientemente gruesa para proporcionar una adecuada resistencia al rayado para las aplicaciones de válvula de agua. La resistencia al rayado es importante porque los suministros de agua contienen, a veces, contaminantes abrasivos debido a las interrupciones del suministro, construcción, etc. La capa de refuerzo adicional 23 de la presente invención proporciona un mejor soporte de la capa de diamante amorfo 30 en comparación con el material de sustrato más blando. lo que permite ventaiosamente una capa más fina de diamante amorfo a utilizar, mientras que se sigue obteniendo una mejor resistencia al rayado y a la abrasión. La capa de refuerzo 23 se puede elegir también para que sea un material que tiene una velocidad de deposición mayor y/o menos costoso se depositar que la capa de diamante amorfo 30, con el fin de minimizar el coste global del revestimiento, manteniendo el rendimiento. En la realización más preferida, un límite de espesor superior para la capa de diamante amorfo 30 de aproximadamente 1-2 micrómetros se puede utilizar para evitar la deslaminación inducida por la tensión, mientras que un espesor superior de aproximadamente 800 nm, y más preferentemente de aproximadamente 300 a 500 nm, puede ser deseable por razones económicas sin dejar de alcanzar las características de rendimiento deseadas.

El diamante amorfo es muy adecuado para aplicaciones de deslizamiento en húmedo en aplicaciones de válvulas de agua. En particular, se ha demostrado que tiene un muy bajo coeficiente de fricción y también un desgaste por abrasión en las pruebas de deslizamiento lubricadas con agua en las que ambas superficies deslizantes se revisten con diamante amorfo. Por el contrario, se sabe que los revestimientos de DLC tienen altos coeficientes de fricción, mayores tasas de desgaste, y se deterioran por la fricción con el aumento de la humedad. Una ventaja adicional del diamante amorfo es que la temperatura de deposición relativamente baja permite una mayor variedad de materiales de sustrato y reduce al mínimo o elimina la distorsión permanente térmicamente inducida del sustrato.

En cuanto al bajo coeficiente de fricción reportado por los revestimientos de diamante amorfo en las pruebas de deslizamiento lubricadas con agua, se piensa que esto puede ser debido, al menos en parte, a las inclusiones de grafito (comúnmente denominadas macropartículas) que se incorporan en los revestimientos de diamante amorfo fabricados con algunos métodos. Tales inclusiones de grafito pueden ser numerosas en revestimientos de carbono depositados por evaporación por arco catódico, dependiendo de los materiales diana de elección y del uso del medio filtrante de macropartículas como se observará a continuación. Estas inclusiones de grafito no degradan el rendimiento del revestimiento de diamante amorfo, debido a su blandura y pequeña fracción de la superficie total que ocupan. Más bien, se cree que pueden mejorar el rendimiento mediante el aumento de la retención de lubricante entre las placas de deslizamiento.

Se divulga en la patente de Estados Unidos n.º 5.401.543 que los revestimientos de diamante amorfo que están esencialmente libres de macropartículas se pueden depositar mediante evaporación por arco catódico de un cátodo de carbono vítreo o grafito pirolítico. La densidad máxima de macropartículas (inclusiones de grafito) en tales revestimientos, calculada a partir de las dimensiones de área de las Figuras fotográficas y los recuentos de macropartículas divulgados, es de aproximadamente 200 macropartículas por milímetro cuadrado. Tales revestimientos de diamante amorfo libres de macropartículas se pueden utilizar como la capa 30 en la presente invención, pero son menos preferidos que los depositados a partir de un cátodo de grafito ordinario y que contienen un número considerable de inclusiones de grafito, tales como, por ejemplo, al menos aproximadamente 500 por milímetro cuadrado. También son menos preferidos porque los cátodos de carbono vítreo o de grafito pirolítico requeridos son bastante costosos en comparación con el grafito ordinario.

El número de inclusiones de grafito 40 incorporadas en los revestimientos (véase Figura 4 que las muestra esquemáticamente) depositado por evaporación por arco filtrado de un cátodo de grafito ordinario se puede controlar de acuerdo con la presente invención mediante la elección de los parámetros de diseño y operación del filtro de manera que permita que el número deseado de macropartículas se transmitan a través de la fuente. Los factores que influyen en la transmisión de las macropartículas a través de un filtro se describen por ejemplo en la patente de Estados Unidos n.º 5.840.163. Los parámetros de diseño y operación del filtro se eligen de manera convencional para reducir al mínimo el número de macropartículas que se transmiten a través de la fuente, sin embargo, esta opción reduce también generalmente la salida (deseada) de iones de carbono y reduce, por tanto, la velocidad de deposición. Contrariamente a esta práctica habitual, encontramos que es preferible a efectos de minimizar el coste del revestimiento elegir el parámetros de diseño y operación del filtro a fin de maximizar la salida de iones de carbono de la fuente (es decir, la velocidad de deposición) sin exceder el número máximo tolerable de inclusiones de grafito incorporadas en el revestimiento. El número máximo tolerable de inclusiones es aquél número por encima del que el rendimiento de las partes revestidas se deteriora inaceptablemente debido a la creciente fracción de la superficie ocupada por las inclusiones. Los factores críticos de rendimiento pueden incluir no-fugas del fluido de trabajo, coeficiente de fricción por deslizamiento, resistencia al rayado y a la abrasión, y la vida antes del desgate.

Se ha encontrado que densidades superficiales de inclusiones de grafito sustancialmente superiores a 500/mm² son tolerables, y pueden ser beneficiosas como se ha descrito anteriormente.

La adhesión de la capa de diamante amorfo 30 a una forma de nitruro de la lata capa de refuerzo 23 puede mejorarse, en algunos casos, mediante la introducción de un gas que contiene carbono, tal como metano, durante un período corto al final de la deposición de la capa de refuerzo 23. Esto da como resultado una zona de transición fina de carbonitruro y/o material de carburo entre la capa de refuerzo 23 y la capa de diamante amorfo 30. En otros casos, la adherencia se puede mejorar apagando todos los gases reactivos durante un período corto 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. También se ha observado que la introducción de metano durante la deposición por arco filtrado de la capa de diamante amorfo 30 aumenta la velocidad de deposición del revestimiento, y también puede mejorar la dureza del revestimiento y su resistencia al rayado. En aún otros casos, por ejemplo, el caso en el que la capa de diamante amorfo 30 se va a depositar sobre una superficie de metal térmicamente oxidada, puede ser deseable depositar la capa 21 que promueve la adhesión por separado 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 formadores de carburos refractarios, tales como, Ti, Ta, y W, y diferentes metales de transición tales como Cr, y también pueden incluir carburos de estos metales.

Con el fin de que la invención se pueda entender más fácilmente se proporcionan los siguientes ejemplos. Los ejemplos son ilustrativos y no limitan la invención a las características particulares descritas.

Ejemplo 1

5

10

15

20

25

30

40

55

60

65

Discos de válvula de acero inoxidable limpios se colocaron en una cámara de deposición al vacío que incorpora un cátodo de evaporación por arco y un cátodo de pulverización. La fuente de arco está provista de medios filtrantes para reducir la incorporación de macropartículas en el revestimiento, como se describe por ejemplo en las Patentes de Estados Unidos n.º 5.480.527 y 5.840.163. Fuentes de argón y nitrógeno se conectan a la cámara a través de un colector con válvulas ajustables para controlar el caudal de cada gas en la cámara. El cátodo de pulverización se conecta a la salida negativa de una fuente de alimentación CD. El lado positivo de la fuente de alimentación se conecta a la pared de la cámara. El material de cátodo es cromo. Los discos de válvula se disponen en frente del cátodo, y se pueden girar o moverse, de otro modo, durante la deposición para asegurar un espesor de revestimiento uniforme. Los discos se aíslan eléctricamente de la cámara y se conectan a través de su bastidor de montaje a la salida negativa de una fuente de alimentación de modo que una tensión de polarización se puede aplicar a los sustratos durante el revestimiento.

Antes de la deposición, la cámara de vacío se evacua a una presión de 2x10e5 Torr o menos. A continuación se introduce gas argón a una velocidad suficiente para mantener una presión de aproximadamente 25 militorr. Los discos de válvula se someten a continuación a una limpieza por plasma de descarga luminiscente en la que se aplica una tensión de polarización negativa de aproximadamente 500 voltios al bastidor y a los discos de válvula. La duración de la limpieza es de aproximadamente 5 minutos.

Una capa de cromo que tiene un espesor de aproximadamente 20 nm se deposita, a continuación, en los discos de válvula por pulverización. Después de que se deposita la capa de adhesión de cromo, una capa de refuerzo de nitruro de cromo que tiene un espesor de aproximadamente 3 micrómetros se deposita por pulverización reactiva.

Después de que se deposita la capa de nitruro de cromo, los discos de válvula se disponen frente a la fuente de arco, y una capa de diamante amorfo superior que tiene un espesor de aproximadamente 300 nm se deposita mediante el impacto de un arco en el electrodo de carbono y la exposición de los sustratos en el plasma de carbono que sale de la salida de la fuente. Una polarización CD negativa de aproximadamente 500 voltios se aplica inicialmente a los sustratos para proporcionar el bombardeo de iones de alta energía para la limpieza de la superficie y mejora la unión. Después de unos 5 minutos a una tensión de polarización alta, la tensión de polarización se reduce a aproximadamente 50 voltios para el resto del proceso de deposición. Una presión de argón de aproximadamente 0,5 militorr se mantiene en la cámara durante la deposición. Las tensiones de polarización de impulsos o CA se pueden emplear alternativamente, y un argón alto o más bajo se puede mantener también con el fin de estabilizar la operación de la fuente de arco y optimizar las propiedades de revestimiento.

Se ha encontrado experimentalmente que los discos de válvula de acero inoxidable y revestidos de acuerdo con el ejemplo anterior fueron capaces de soportar más de 15.000 ciclos de prueba en agua de circulación con 20 micrómetros de arena de sílice, mientras que los discos de la válvula de alúmina sin revestimiento estándar fallaron bajo la mismas condiciones en menos de 2.500 ciclos.

Ejemplo 2

Discos de válvula de circonio limpios se colocan en un horno de aire, se calentaron a una temperatura de 560 C, se mantuvieron a esta temperatura durante aproximadamente 6 horas, y se enfriaron. Una capa de refuerzo de óxido de circonio se forma de este modo sobre la superficie de sustrato, que tiene un espesor de 5-10 micrómetros. Los discos se colocan en una cámara de deposición al vacío que incorpora un cátodo de evaporación por arco filtrado y

un cátodo de pulverización. Una capa de adhesión de cromo que tiene un espesor de aproximadamente 20 nm se deposita sobre los discos de válvula mediante pulverización tal como se describe en el ejemplo 1. Después de que se deposita la capa de adhesión de cromo, una capa de diamante amorfo se deposita como se describe en el Ejemplo 1.

5

Los discos de válvula fabricados de circonio y tratados como se describe para formar una estructura multicapa en sus superficies se probaron para determinar la resistencia al rayado, utilizando un medidor de rayado con carga variable. Las profundidades del rayado generado en los discos de Zr tratados por una punta del palpador con un radio de 100 micrómetros bajo una carga de 3 Newtons fueron de aproximadamente 4,7 micrómetros de profundidad, mientras que en los discos de Zr sin tratar fueron de aproximadamente 9,5 micrómetros o más de dos veces la profundidad. El rendimiento de la prueba de rayado se cree que es un predictor relevante de la resistencia al rayado y a la abrasión en aplicaciones de campo.

Ejemplo 3

15

20

10

Discos de válvula de vidrio moldeados limpias se colocaron en una cámara de deposición al vacío que incorpora una fuente de láser de ablación, una fuente de PECVD, y un cátodo de pulverización. Los discos de válvula se someten a una limpieza de plasma por descarga de RF (radiofrecuencia) a través de medios conocidos. A continuación se deposita una capa de adhesión de titanio que tiene un espesor de aproximadamente 20 nm en los discos de válvula por pulverización. Una capa de refuerzo de DLC que tiene un espesor de aproximadamente 3 micrómetros se deposita, a continuación, en la parte superior de la capa de adhesión por PECVD utilizando los parámetros de deposición conocidos. Una capa de diamante amorfo que tiene un espesor de aproximadamente 300 nm se deposita, a continuación, en la parte superior de la capa de DLC mediante ablación por láser utilizando los parámetros de deposición típicos.

25

Ejemplo 4

30

35

Discos de válvula de acero inoxidable limpios se colocan en una cámara de vacío que contiene una fuente de evaporación por arco filtrado y un cátodo de pulverización. La cámara se evacua, se introduce gas nitrógeno, se establece una descarga de plasma entre los discos y las paredes de la cámara, y la superficie del disco se nitrura con plasma de acuerdo con parámetros conocidos. El nitrógeno se difunde en los sustratos de acero inoxidable para formar una capa superficial más dura que la del substrato en masa, y el proceso se continúa durante un período de tiempo suficiente para que la profundidad de la capa alcance aproximadamente 2 micrómetros. Una supercelosía que consiste en múltiples capas alternantes de nitruro de carbono y nitruro de circonio se deposita después sobre la superficie de acero inoxidable nitrurada mediante evaporación de arco filtrado y pulverización, respectivamente. Las capas individuales alternantes tienen aproximadamente 10 nm de espesor, y aproximadamente 100 capas de cada material se deposita con un espesor total de supercelosía de aproximadamente 2 micrómetros. La relación de nitrógeno a carbono en las capas de nitruro de carbono es preferentemente de aproximadamente 1,3, puesto que las supercelosías de nitruro de carbono + nitruro de zirconio que tienen esta relación N:C han demostrado tener principalmente un enlace de carbono sp³ y dureza en el intervalo de 50 gigaPascales. El nitruro de carbono como se utiliza aquí se refiere a un material que tiene una relación N:C entre aproximadamente 0,1 y 1,5.

40

45

El gran número de capas finas se pueden depositar convenientemente mediante el montaje del sustrato en un cilindro giratorio de tal manera que los sustratos se hacen pasar primero por delante de una fuente de deposición y después de la otra, de tal manera que un par de capas se depositan durante cada revolución del cilindro. El espesor total de la capa de refuerzo es de aproximadamente 4 micrómetros, incluyendo la capa de acero inoxidable nitrurada por plasma. Una capa de diamante amorfo que tiene un espesor de aproximadamente 200 nm se deposita a continuación en la parte superior de la capa de supercelosía por evaporación por arco filtrado como se describe en el Ejemplo 1.

50

Aquellos revisores de la presente divulgación apreciarán que una variedad de combinaciones puede ser posible dentro del alcance de la presente invención. Por ejemplo, de acuerdo con un realización ejemplar, una placa de válvula que se forma de alúmina u otro material adecuado se puede revestir con una primera capa de cromo y una segunda capa de nitruro de cromo, después de lo que una capa de diamante amorfo se puede aplicar sobre la misma. De acuerdo con otra realización ejemplar, una placa de válvula que se forma de alúmina u otro material adecuado puede tener una primera capa de tantalio provista sobre la misma, después de lo que una capa de carburo de tantalio o carbonitruro de tantalio se puede proporcionar antes de la aplicación de una capa de diamante amorfo.

55

60

La construcción y disposición de los elementos que se muestran en las realizaciones ejemplares preferidas y otros son solo ilustrativas. Si bien solo unas pocas realizaciones se han descrito en detalle en esta divulgación, los expertos en la técnica que revisen esta divulgación apreciarán fácilmente que muchas modificaciones (por ejemplo, variaciones en los tamaños, dimensiones, estructuras, formas y proporciones de los diversos elementos, valores de los parámetros, uso de materiales, etc.) son posibles sin apartarse materialmente de las nuevas enseñanzas y ventajas de la materia objeto aquí mencionada. Por ejemplo, un grifo puede incluir un revestimiento de diamante amorfo sobre solo uno o en ambos de los discos incluidos en el conjunto. El orden o secuencia de cualquier etapa

del proceso o método puede variar o re-secuenciarse de acuerdo con las realizaciones alternativas. Otras sustituciones, modificaciones, cambios y omisiones se pueden hacer en cuanto al diseño, condiciones operativas y disposición de las realizaciones ejemplares preferidas y otras sin apartarse del alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

- 1. Un componente de válvula (10) para un grifo, que comprende:
- un sustrato (18) que comprende un material de base; una capa de refuerzo (23) proporcionada por encima del sustrato (18) en una cantidad suficiente para mejorar la resistencia a la abrasión del sustrato (18), y una capa (30) que comprende diamante amorfo proporcionada por encima de la capa de refuerzo (23), teniendo el diamante amorfo un enlace sp³ de al menos 40 %, una dureza de al menos 45 GPa y un módulo elástico de al

10 menos 400 GPa,

15

30

35

50

55

- caracterizado por que la capa de refuerzo (23) comprende tantalio.
- 2. El componente de válvula (10) de la reivindicación 1, en el que la capa de diamante amorfo tiene un coeficiente de fricción que es inferior al del carbono tipo diamante y una dureza que es superior a la del carbono tipo diamante.

3. El componente de válvula (10) de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la capa de refuerzo (23) comprende nitruro de tantalio.

- 4. El componente de válvula (10) de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la capa de refuerzo (23) comprende carburo de tantalio.
 - 5. El componente de válvula (10) de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la capa de refuerzo (23) comprende carbonitruro de tantalio.
- 6. El componente de válvula (10) de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de refuerzo (23) tiene una dureza que es superior a la del sustrato (18).
 - 7. El componente de válvula (10) de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato (18) comprende un material seleccionado del grupo que consiste en acero inoxidable, aluminio, latón, titanio, circonio, un vidrio, un cermet, un material cerámico, un material que contiene vidrio, un material polimérico y un material compuesto.
 - 8. El componente de válvula (10) de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el sustrato (18) comprende alúmina.
 - 9. El componente de válvula (10) de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa (30) que comprende diamante amorfo tiene un espesor de menos de aproximadamente 10 micrómetros.
- 10. El componente de válvula (10) de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una capa (21) que promueve la adhesión entre la capa (30) que comprende diamante amorfo y la capa de refuerzo (23).
 - 11. El componente de válvula (10) de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de diamante amorfo consiste esencialmente en carbono.
- 45 12. El componente de válvula (10) de la reivindicación 10, en el que la capa (21) que promueve la adhesión comprende tantalio.
 - 13. El componente de válvula (10) de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de refuerzo (23) tiene un espesor entre 2000 nm y 5000 nm.
 - 14. Un grifo que comprende un componente de válvula (10) como se expone en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
 - 15. El grifo de la reivindicación 14, en el que el componente de válvula (10) es una primera placa de válvula (20).
 - 16. El grifo de la reivindicación 15, que comprende además una segunda placa de la válvula (22) que comprende un material de diamante amorfo provisto sobre la misma, estando proporcionada la segunda placa de válvula (22) en contacto con la primera placa de válvula (20).



