

ARTÍCULO RECUBIERTO QUE COMPRENDE CAPAS SUPERIORES
PROTECTORAS DE NITRURO DE TITANIO, ZIRCONIO Y HAFNIO Y
CARBONO

Campo de la técnica

La presente divulgación se refiere, en general, a un artículo de vidrio recubierto que incluye una pila de capas que funciona con radiación solar, y más específicamente a un artículo recubierto provisto de una o más capas superiores protectoras que comprenden titanio, zirconio, hafnio o su nitruro con o sin carbono que se superpone a la pila de capas que funciona con radiación solar.

Antecedentes

El vidrio de control solar tiene una gran función en el futuro de la construcción, a medida que las temperaturas externas siguen aumentando y también lo harán las expectativas de confort. Los recubrimientos de control solar provistos de una pila de capa de vidrio/ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NiCr}/\text{Si}_3\text{N}_4$ y vidrio/ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Nb}/\text{Si}_3\text{N}_4$ son conocidos en la técnica, donde la capa de NiCr metálica y la capa Nb son las únicas capas absorbentes infrarrojas (IR), respectivamente en las pilas de recubrimiento. Estas capas absorbentes infrarrojas (IR) pueden ser formadas en nitruro. Por ejemplo, véase Patente de EE. UU. N.º 5,837,108; Publicación de EE. UU. N.º 2002-0192473; Patente de EE. UU. N.º 6,994,910 y Publicación de PCT N.º WO2005-105687.

Desafortunadamente, aunque dichas pilas de capa proporcionan un control solar eficaz, a veces carecen rendimiento mecánico tal como resistencia a rayas. La susceptibilidad a rayas es particularmente problemática en entornos tales como sitios de construcción, donde la pila de capa en el montaje único del vidriado enfrenta el interior de los edificios. Sin embargo, son propensos al depósito de residuos de construcción que a menudo se limpien con objetos filosos/químicos fuertes que hacen vulnerable la superficie recubierta a rayas. Se impone progresivamente otra limitación: cuando el vidriado puede tener que someterse a uno o más tratamientos de calor, tal como doblado si queremos

darle forma (ventana/ aplicación en la industria automotriz), un templado o hibridación si deben ser más fuertes/menos peligrosos en el caso de impactos.

Aunque la capa de nitruro de silicio existente de dichos artículos recubiertos es dura, se descubrió que tienen una tendencia a rayas debido a la fricción y dureza de la superficie alta, y dichas rayas pueden abrir otras capas a ataques químicos (es decir, corrosión). Por lo tanto, puede observarse que incluso el nitruro de silicio proporciona buenas características ópticas y es duro, tiene problemas de durabilidad químicos y/o mecánicos.

Hay documentos de la técnica anteriores que enseñan a proporcionar capas superiores protectoras sobre un recubrimiento de control solar o similares para aumentar la durabilidad. Sin embargo, en algunas instancias, estas capas superiores pueden presentar estrés cuando se depositan, o pueden presentar estrés cuando se calientan, durante el tratamiento de calor, el doblado de calor, el templado térmico y similares. En determinados casos, el estrés de estas capas superiores puede afectar de manera negativa la durabilidad general del recubrimiento. Por lo tanto, a veces puede ser deseable proporcionar una unidad de ventana u otros artículos de vidrio recubiertos con una capa superior más duradera.

A pesar de la presencia de estas capas superiores protectoras, las rayas aparecen con mucha frecuencia en la pila. Una vez que se crean estas rayas en un sustrato, su visibilidad aumenta considerablemente cuando el sustrato está sometido a un tratamiento de calor del tipo de endurecimiento. La susceptibilidad a rayas es perjudicial en cuanto a la estética y el rendimiento de producción. Esto puede provocar una tasa anormalmente alta de rechazo, más particularmente en el caso donde estos materiales son ventanas curvas/aplacadas. Se sabe que usan las capas superiores que comprenden óxido de zirconio (ZrOx), óxido de titanio zirconio (TiZrOx), óxido de titanio (TiOx) o sus nitruros. Por ejemplo, véase la Publicación de EE. UU. N.º 2017-355639; Patente de EE. UU. N.º 8,389,121 y Publicación de EE. UU. N.º US2017-355639. Además, las capas superiores

protectoras que comprenden otros materiales se proporcionan en la Publicación de EE. UU. N.º US2018-208503; Patente de EE. UU. N.º 8,043,707 y Patente de EE. UU. N.º 8,389,121. Dichas capas superiores se utilizan para pilas de capa basadas en plata y no basadas en plata. Sin embargo, a medida que los artículos recubiertos con pilas de capa basadas en plata en general se utilizan en configuraciones de doble vidrio, la función de las capas superiores en estos productos está limitada a prevenir las rayas solamente durante el proceso de manejo. Mientras que los artículos recubiertos que comprenden pilas de capa no basadas en plata se utilizan ampliamente en unidades lidadas únicas y, por lo tanto, necesitan que las capas superiores resistan a rayas no solamente durante el manejo, sino también la vida del artículo recubierto (donde en general se utilizan en aplicaciones de ventana y fachada) debido a su exposición a condiciones externas y la susceptibilidad a la interacción química y mecánica modos dura.

Además, estas capas superiores deben elegirse también según si el producto de vidrio recubierto resultante será hibridado o templado. Aunque es verdad que la técnica describe determinadas capas superiores para el hibridado y otros determinados para los productos templados, una capa superior protectora que es eficaz en las dos variantes de los artículos recubiertos será beneficiosa.

En vistas de lo anterior, se apreciará que existe una necesidad en la técnica para una capa y/o capa superior que pueden depositarse en una pila de control solar para aumentar el rendimiento mecánico general tal como resistencia a rayas del artículo recubierto, pero que aún es capaz de ser tratado con control solar aceptable (p. ej., al bloquear una cantidad razonable de IR y/o radiación UV) y/o calor con un valor de ΔE^* relativamente bajo (lateral de vidrio y reflectancia y/o transmisión del lateral de recubrimiento). Un objetivo de esta divulgación es eliminar las desventajas de la técnica anterior analizada anteriormente y cumplir con las necesidades de capas superiores protectoras

ideales cuyos detalles serán evidentes para el experto en la técnica una vez que se proporcione la siguiente divulgación.

Determinadas realizaciones de ejemplo de esta invención se refieren a un artículo recubierto que es duradero y tiene un aumento de estabilidad térmica y rendimiento mecánico al mismo tiempo que conserva las características ópticas del artículo. Determinadas realizaciones de ejemplo de esta invención también se refieren a un método para fabricarlas. La divulgación enseña el uso de capas superiores protectoras que comprenden titanio, zirconio, hafnio o su nitruro con o sin carbono. La capa superior protectora, según determinadas realizaciones de la presente divulgación, es de doble capa que comprende una capa de titanio, zirconio, hafnio o nitruro de titanio, zirconio y hafnio proporcionada directamente por debajo y en contacto con otra capa de carbono. La capa superior protectora, según otras realizaciones determinadas de la presente divulgación es una sola capa que comprende titanio, zirconio, hafnio o nitruro de titanio, zirconio y hafnio opcionalmente con dopaje con carbono.

Resumen de la divulgación

En un aspecto de la presente divulgación, se divulga un artículo recubierto que incluye una pila de capas que funciona con radiación solar proporcionado en la superficie del sustrato de vidrio que comprende al menos una capa funcional y una o más capas superiores protectoras depositadas en al menos una parte de las capas funcionales. Las capas funcionales son sin plata y plata que contiene aleaciones metálicas y las capas superiores protectoras comprenden TiZrHf o TiZrHfN con o sin carbono. Las capas superiores protectoras contribuyen a resistividad a rayas del artículo recubierto antes del tratamiento de calor hasta 5N en la prueba de rayas de Erichsen.

Otras características y aspectos de esta divulgación serán evidentes a partir de la siguiente descripción y las figuras que acompañan.

Breve descripción de los dibujos

Las realizaciones se ilustran a título de ejemplo y no se limitan a aquellas que se muestran en las figuras que acompañan.

La Figura 1 ilustra un artículo de vidrio de control solar recubierto, según una realización de la presente divulgación;

La Figura 2 ilustra una muestra A del artículo de vidrio de control solar recubierto junto con una muestra B comparativa, según otra realización de la presente divulgación; y

La Figura 3 ilustra una muestra C del artículo de vidrio de control solar recubierto según aún otra realización de la presente divulgación junto con una muestra D comparativa.

Los expertos en la técnica aprecian que los elementos en las figuras se ilustran con fines aclaratorios y simplificativos y que no se han dibujado necesariamente a escala. Por ejemplo, las dimensiones de algunos de los elementos de las figuras pueden estar exagerados en relación con otros elementos, a fin de ayudar a mejorar la comprensión de las realizaciones de la invención.

Descripción detallada

Siempre que sea posible, se usarán las mismas referencias numéricas en las figuras para hacer referencia a las mismas piezas o a piezas similares. Las realizaciones divulgadas en el presente documento están relacionadas al artículo de vidrio de control solar recubierto que comprende capas superiores protectoras de titanio, zirconio, hafnio o su nitruro con o sin carbono.

Un artículo de vidrio de control solar recubierto 100 según una realización de la presente divulgación se ilustra en la **Figura 1**. En esta realización el artículo de vidrio de control solar recubierto 100 se proporciona con una pila de capa 110 que incluye una capa superior protectora de doble capa 120 que comprende una capa de titanio, zirconio, hafnio (TiZrHf) o nitruro de titanio, zirconio y hafnio (TiZrHfN_x) superpuesta con una capa que comprende carbono. La capa superior

protectora de doble capa 120 se proporciona en una pluralidad de capas subyacentes que incluyen una capa funcional es decir, una capa absorbente infrarroja (IR) 112 (p. ej., Nb, Ta, Zr, Ni o sus aleaciones o nitruros o similares) en forma de sándwich entre al menos una capa superior 113 y una capa inferior 111. En la capa superior protectora de doble capa 120 de TiZrHf/ TiZrHfN_x y carbono, el TiZrHf/ TiZrHfN_x proporciona durabilidad mecánica y química (p. ej., resistencia a rayas y resistencia a la corrosión a partir de soluciones alcalinas y similares) y la capa de carbono superpuesta ayuda a reducir la fricción entre el templado y las quemaduras mientras se templea.

Por lo tanto, la capa de carbono, en determinadas realizaciones de la presente divulgación permite que el artículo de vidrio de control solar recubierto 100 tenga un valor ΔE^*_{Rg} ; ΔE^*_{Rc} y ΔE^*_T (reflectante y/o transmisión de lateral de vidrio) de no más de 3,5, debido al tratamiento de calor y las pruebas de abrasión hasta 2000 ciclos. Por lo tanto, de forma sorprendente, se ha descubierto que la combinación de TiZrHf/ TiZrHfN_x y carbono en una capa superior protectora de doble capa permite que el artículo de vidrio de control solar recubierto 100 que de otra forma es mecánica y químicamente susceptible, tenga características ópticas deseadas tal como transmisión y/o reflectancia, puede ser templeable y/o doblarse con calor de una manera comercialmente aceptable y tener una resistividad mecánica y química significativamente mejorada. Se ha descubierto también de manera sorprendente que la combinación de TiZrHf/ TiZrHfN_x y carbono en una capa superior protectora de doble capa mejora significativamente la resistencia donde el artículo de vidrio de control solar recubierto 100 a los daños, por lo tanto, mejora su vida de almacenamiento.

La Figura 1 ilustra una vista en sección transversal del artículo de vidrio de control solar recubierto 100. El artículo de vidrio de control solar recubierto 100 incluye un sustrato de vidrio 101 que puede ser un sustrato transparente, verde, bronce, gris, azul o azul-verde que mide aproximadamente 1,0 mm a 12,0 mm de grosor; al menos una capa inferior 112 que comprende nitruro u

óxido u oxinitruro u oxinitruro de aluminio de silicio o aluminio o una mezcla de al menos dos de estos compuestos proporcionados arriba del sustrato de vidrio 101; al menos una capa funcional es decir, la capa absorbente IR 112 que comprende al menos un metal o aleación metálica o nitruro de niobio, tantalio, zirconio o níquel arreglados arriba de la capa inferior 111 y al menos una capa superior 113 que comprende nitruro u óxido u oxinitruro u oxinitruro de aluminio de silicio o aluminio o una mezcla de al menos dos de estos compuestos arreglados arriba de la capa absorbente IR 112. La pila de capa 110 del artículo de vidrio de control solar recubierto 100 está superpuesta y protegido por la capa superior protectora de doble capa 120. En determinadas realizaciones de la presente divulgación, la capa superior protectora de doble capa 120 comprende de una capa que contiene TiZrHf o TiZrHfN_x 114 arreglados arriba de la capa absorbente IR 112 y otra capa de carbono 115 superpuesta y en contacto directo con la capa que contiene TiZrHf o TiZrHfN_x . La capa de carbono 115 está más lejos y la capa del artículo de vidrio de control solar recubierto 100 más externa.

En una realización de la presente divulgación, la capa inferior 111 y capa superior 113 en general son las capas dieléctricas de la pila de capa 110 y comprenden ya sea nitruro de silicio, óxido de silicio, oxinitruro de silicio o oxinitruro de aluminio de silicio o nitruro de aluminio, óxido de aluminio, oxinitruro de aluminio o nitruro de silicio con dopaje de aluminio. En un aspecto preferido de la presente realización, los dieléctricos de la capa inferior 111 y capa superior 113 pueden comprender, esencialmente, nitruro de silicio. Debe observarse que los términos “óxido” y “nitruro” como se utilizan en el presente documento incluyen varias estequiometrías.

Por lo tanto, el recubrimiento general del artículo de vidrio de control solar recubierto 100 incluye las capas 111 a 115. Las capas 111 a 115 pueden depositarse mediante pulverización de magnetrón u otros tipos de pulverización u otras técnicas adecuadas. Pueden proporcionarse otras capas entre las capas en otras realizaciones determinadas ilustradas de la presente divulgación. En

aún otras realizaciones de la presente divulgación, pueden eliminarse determinadas capas ilustradas. Por lo tanto, por ejemplo, el sistema de capa y capas de este que se muestra en la **Figura 1** se consideran “en” el sustrato 101 incluso cuando otras capas (que no se muestran) se proporcionan entremedio. Además, más de una capa absorbente IR puede proporcionarse en determinadas realizaciones de ejemplo de la presente divulgación.

La Figura 2 ilustra dos muestras de artículos de vidrio de control solar recubiertos para los fines de comparación. La muestra (A) está compuesta de la siguiente pila: vidrio/ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NbN}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiZrHfN}/\text{C}$, por lo tanto, que incluye una capa superior protectora de doble capa según la realización de la presente divulgación ilustrada en la **Figura 1**. Para los fines de comparación, la muestra (B) está compuesta de la siguiente pila: vidrio/ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NbN}/\text{Si}_3\text{N}_4$, sin la capa superior protectora de doble capa.

La muestra (A) demostró una mejora significativa en la resistencia a rayas en comparación con la muestra (B). De manera particular, antes del tratamiento con calor de las muestras (A) y (B), la muestra (A) no pudo rayarse significativamente con un probador de dureza de rayas Erichsen. Después del tratamiento con calor de la muestra (A), se descubrió que la resistencia de la muestra a la capacidad de rayas está levemente reducida, pero aun así se descubrió que la resistividad a rayas de muestra (A) después del tratamiento con calor era mayor que el de muestra (B). La muestra (B) mostró una cantidad de rayas después del tratamiento con calor que fue visible en reflexión. Por lo tanto, la presencia de las capas superiores protectoras en la muestra (A) ha contribuido a (I) la resistividad a rayas de la muestra (A) antes del tratamiento con calor y (II) el aumento de la resistividad a rayas de la muestra (A) después del tratamiento con calor. Se descubrió que la muestra (B) no era resistente a rayas antes o después del tratamiento con calor. Por lo tanto, el uso de las capas superiores protectoras de la presente divulgación es beneficioso para los productos que no

son tratados con calor y también para los productos que se someten al tratamiento con calor.

En otra realización de la presente divulgación, el artículo de vidrio de control solar recubierto puede comprender una capa superior protectora de capa única 130 que comprende TiZrHf o TiZrHfN. Por ejemplo, el artículo de vidrio de control solar recubierto, según esta realización está hecho de la siguiente pila: vidrio/ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NbN}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiZrHfN}$. De manera similar, una comparación de resistencia a rayas de una muestra hecha de la pila: $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NbN}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiZrHfN}$ (muestra [C]) con otra muestra hecha de la pila: $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NbN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ (muestra [D]) ilustrada en la **Figura 3**, mostró que la muestra (C) anterior mostró un aumento de la resistencia a rayas cuando se comparó con la muestra (D) debido a la presencia de la capa superior protectora de capa única que comprende TiZrHfN. Sin embargo, se debe observar que la resistividad a rayas proporcionada a la muestra C a partir del uso de la capa superior protectora de capa única es casi equivalente (si no es menos) a la resistividad a rayas proporcionada por el uso de la capa superior protectora de doble capa a la muestra (A).

Para mejorar la resistencia a rayas, las soluciones convencionales usan capas “duras” que comprenden materiales que tienen una dureza alta tal como óxido de titanio o carbono tipo amorfo DLC (carbono similar al diamante). La capa superior protectora según la presente divulgación se distingue claramente de estas capas conocidas como “duras”. El mecanismo detrás de la obtención de una buena protección para las rayas no reside en la dureza de la capa, sino en la disminución del coeficiente de fricción entre la capa subyacente y las capas superiores protectoras. Las capas superiores protectoras, según la presente divulgación, realizan la función de capa antifricción. Este efecto se observa fácilmente al frotar con un paño o papel levemente en la superficie de la muestra B provista de una pila de capas. En la ausencia de las capas superiores protectoras según la presente divulgación, se penetró la superficie superior de la pila. Mientras que, en la muestra A que incluye las capas superiores protectoras,

la superficie es “suave”. El uso de aleaciones metálicas junto con un compuesto polimérico tal como carbono es beneficioso debido a que mejora el fenómeno de fricción que es esencial durante los pasos de transporte.

De hecho, los artículos de vidrio recubiertos, en general, se transportan con la ayuda de carros de horquilla de vidrio. Estos carros de horquilla comprenden cadenas metálicas recubiertas con una vaina polimérica que se mantienen contra los artículos de vidrio recubiertos. Los contactos entre estas cadenas y la pila de capas, que pueden ocurrir durante la inserción de los artículos de vidrio recubiertos y/o durante su transporte, representan una de las causas principales de la generación de rayas. El coeficiente de fricción tribiológica de la aleación metálica por indentación/capas de la pila se disminuye cuando la pila incluye capas superiores protectoras según la presente divulgación. La mejora de la resistencia a rayas parece poder conectarse con esta reducción en el coeficiente de fricción.

La capa superior protectora 115 se deposita mediante pulverización reactiva a partir de un objetivo que comprende al menos 70% a 100% de carbono. La capa superior protectora 114 se deposita mediante pulverización reactiva a partir de un objetivo que comprende al menos 60% a 90%, y más preferentemente 70% a 80% de Ti; al menos 5% a 40% y más preferentemente 10% a 30% de Zr; al menos 0,1% a 30% y más preferentemente 0,1% a 10% de Hf. En realizaciones de la presente divulgación que comprenden una capa superior protectora 114 que comprende TiZrHfN, el porcentaje atómico de nitrógeno presente en la capa varía de 0,1% a 50%.

En aún otra realización de la presente divulgación, las capas superiores pueden comprender capas alternantes de TiZrHfN/carbono. Por ejemplo, en una realización alternativa de ejemplo de la presente divulgación, las capas superiores pueden comprender las siguientes capas que se desvían del sustrato de vidrio: TiZrHfN/carbono/ TiZrHfN/carbono/ TiZrHfN/carbono (donde TiZrHfN puede no hacerse nitruro para que sea una capa metálica de TiZrHf).

Aunque la **Figura 1** ilustra un artículo de vidrio de control solar recubierto según una realización de esta invención en forma monolítica, los artículos recubiertos según otras realizaciones de la presente divulgación pueden comprender unidades de ventana de IG (vidrio aislante) proporcionadas como unidades vidriadas dobles y triples. En realizaciones de IG, los recubrimientos de la **Figura 1** pueden proporcionarse en la pared interna del sustrato externo de la unidad de IG, y/o en la pared interna del sustrato interno, o en cualquier otra ubicación adecuada.

Pueden utilizarse varios grosores de forma coherente con una o más de las realizaciones analizadas. Sin embargo, solamente para los fines de ejemplo, los grosores de ejemplo para las capas 111 a 115 respectivas en el sustrato de vidrio 101 se proporcionan en la siguiente tabla:

Tabla 1: Intervalos de grosor de artículo de vidrio de control solar recubierto 100 en la **Figura 1**

Capas de pila	Grosor (nm)
Capa 111	10 a 100
Capa 112	0,5 a 40
Capa 113	10 a 100
Capa 114	0,5 a 5
Capa 115	0,1 a 5

Los grosores de las capas superiores también varían según si se utilizan como una capa superior protectora de capa única o una capa superior protectora de capa doble. Aunque se utiliza como una capa superior protectora de capa única, el grosor de la capa de TiZrHf o TiZrHfN varía entre 0,5 y 5 nm. De igual manera, el grosor de la capa de TiZrHf o TiZrHfN varía entre 0,5 nm y 5 nm y la de carbono varía entre 0,1 y 5 nm al mismo tiempo que se utiliza como una capa superior protectora de doble capa. A menos que se indique lo contrario, los grosores mencionados en la presente divulgación son grosores físicos y las

capas son películas finas. El término capa fina, una capa que tiene un grosor de entre 0,1 nm y 100 nm.

En toda la descripción del sustrato de vidrio según la presente divulgación se considera estar colocado de forma horizontal. La pila de capas finas se deposita por encima del sustrato de vidrio. La dirección de las expresiones “arriba”, “abajo” e “inferior” y “superior” deben considerarse con respecto a esta orientación. En la ausencia de la estipulación específica, las expresiones “arriba” y “abajo” no significa necesariamente que las dos capas y/o los recubrimientos se coloquen en contacto entre sí. Cuando se especifica que una capa se deposita en “contacto con” otra capa o recubrimiento, esto significa que no puede haber una o más capas interpuestas entre estas dos capas.

La capa funcional 112 puede ser una capa metálica o no metálica completamente libre de plata y plata que contiene aleaciones metálicas. Según varias realizaciones de la presente divulgación, la capa funcional 112 se basa en niobio, tantalio, zirconio, níquel. En realizaciones específicas, la capa funcional 112 puede seleccionarse del grupo que consiste en niobio, nitruro de niobio, tantalio, zirconio, nitruro de zirconio o cromo de níquel. El grosor de la capa funcional varía entre 0,5 nm y 40 nm, preferentemente entre 1 nm y 30 nm y más preferentemente entre 1,5 nm y 25 nm. Según la realización descrita, la capa funcional 112 puede comprender una sola capa o más de una capa.

En todas las realizaciones de la presente divulgación, la capa funcional 112 (una capa o más de una capa) se depositan entre al menos una capa superior y al menos una capa inferior. La capa superior y capa inferior en general son las capas dieléctricas que hacen posible ajustar las propiedades ópticas del artículo de vidrio de control solar recubierto. Estas capas dieléctricas también hacen lo posible para proteger la capa funcional de ataques químicos y mecánicos. La capa superior y capa inferior según materiales dieléctricos tienen un grosor mayor a 10 nm, preferentemente entre 10 y 80 nm y más preferentemente entre 10 y 50 nm.

La capa superior y capa inferior según materiales dieléctricos se depositan mediante pulverización ayudada por un campo magnético. Estas capas funcionan como barreras para la capa funcional, protegiéndolas contra la difusión de oxígeno y agua a temperaturas altas y tienen una función de estabilización. La capa superior y capa inferior son según nitruro u óxido u oxinitruro o aluminio oxinitruro de silicio o aluminio o una mezcla de al menos dos de estos compuestos.

La pila de capas que funciona con radiación solar, por lo tanto, comprende de manera beneficiosa al menos una capa funcional preferentemente sin plata, al menos dos recubrimientos según materiales dieléctricos, cada recubrimiento que incluye al menos una capa dieléctrica, de forma tal que cada una de la capa funcional está dispuesta entre dos recubrimientos según materiales dieléctricos. Las capas dieléctricas pueden ubicarse arriba y/o abajo de al menos una capa funcional o arriba y/o abajo de cada una de las capas funcionales y está en contacto directamente con o está separado por otras capas inferiores y capas superiores.

Según una realización, la capa superior está por debajo de las capas superiores protectoras, preferentemente, en contacto con la capa superior protectora 114. La capa superior protectora 115 es preferentemente la última capa de la pila, es decir, la capa más lejana del sustrato de vidrio recubierta con la pila de capas.

Las otras capas inferiores y capas superiores pueden comprender el mismo material que el de la capa superior 113 y capa inferior 111 según se describe en la realización anterior o pueden comprender materiales diferentes de las capas 113 y 111. El objetivo de las otras capas inferiores y capas superiores es proteger la capa funcional de una posible degradación vinculada con el depósito de un recubrimiento según materiales dieléctricos y la degradación como resultado del tratamiento con calor. Según una realización opcional de la presente divulgación, puede ser al menos otra capa inferior

ubicada por debajo y en contacto con la capa funcional y al menos otra capa superior arriba y en contacto directo con la capa funcional. En una realización preferida, otra capa inferior y otra capa superior pueden ser capas metálicas hechas de titanio. El grosor de cada una de la otra capa superior y otra capa inferior directamente en sándwich con la capa funcional puede ser al menos 2 nm o al menos 10 nm.

Por lo tanto, la pila de capas que funciona con radiación solar según una realización de la presente divulgación comprende comenzar lejos del sustrato de vidrio:

- una capa inferior que comprende un material dieléctrico
- otra capa inferior opcional
- al menos una capa funcional sin plata
- otra capa superior opcional
- una capa superior que comprende un material dieléctrico
- capa superior protectora que comprende TiZrHf o TiZrHfN
- capa superior protectora que comprende carbono

Según otra realización de la presente divulgación, la pila de capas que funciona con radiación solar comprende comenzar desde el sustrato de vidrio:

- una capa inferior que comprende un material dieléctrico
- al menos una capa funcional sin plata
- una capa superior que comprende un material dieléctrico
- capa superior protectora que comprende TiZrHf o TiZrHfN
- capa superior protectora que comprende carbono

El artículo de vidrio de control solar recubierto según las enseñanzas de la presente divulgación, puede ser hibridado o puede tener previsto someterse a tratamientos térmicos a temperaturas de más de 400 °C, preferentemente más de 500 °C o más preferentemente más de 600 °C. La inclusión de un tratamiento con calor o no depende completamente del uso previsto del artículo de vidrio de control solar recubierto. Las propiedades del artículo de vidrio de control solar

recubierto que se demuestran en el presente documento, a saber, la resistencia a rayas, son independientes de cualquier tratamiento térmico. Esto significa que las capas superiores protectoras propuestas por la presente divulgación proporcionan resistencia a rayas a los artículos de vidrio de control solar recubiertos que tienen previsto ser hibridadas, templadas, fortalecidas con calor, endurecidas, consolidadas y/o curvadas o dobladas o laminadas.

Tradicionalmente, la capa superior protectora usada que comprende óxido de titanio zirconio cuando se deposita arriba de una pila de capa que comprende una capa funcional sin plata o plata que contiene aleaciones proporciona resistencia a rayas para los artículos de vidrio de control solar recubiertos si los artículos de vidrio tienen previsto ser hibridados. Mientras que la capa superior de óxido de titanio zirconio no mejora la resistencia a rayas de artículos de vidrio de control solar recubiertos que tienen previsto ser tratados térmicamente, por ejemplo, templados. El hallazgo mencionado anteriormente es válido para la capa superior protectora que comprende carbono, a medida que la capa de carbono está completamente oxidada y quemada durante el tratamiento térmico del artículo de vidrio. Aunque la capa superior protectora que comprende óxido de titanio zirconio y capa superior protectora que comprende carbono mejoran la resistencia a rayas de los artículos de vidrio hibridados, no mejoran la resistencia a rayas de los artículos de vidrio tratados térmicamente.

Por otro lado, las capas superiores protectoras propuestas en la presente divulgación mejoran la resistencia a rayas de artículos de vidrio de control solar recubiertos que están hibridados o tratados térmicamente.

La presente divulgación también se refiere a un método para fabricar un artículo de vidrio de control solar recubierto provisto de una pila de capas finas depositada mediante pulverización ayudada por un campo magnético, el método que comprende los pasos de: depositar al menos una capa inferior según material dieléctrico en la superficie del sustrato de vidrio; depositar al menos una capa funcional arriba de la capa inferior; depositar al menos una capa superior

según material dieléctrico arriba de la capa funcional; depositar una capa superior protectora que comprende TiZrHf o TiZrHfN y opcionalmente depositar una capa superior protectora que comprende carbono arriba de la capa superior que comprende TiZrHf o TiZrHfN. El método incluye, además, el paso del tratamiento térmico del artículo de vidrio de control solar recubierto a temperaturas de más de 400 °C, preferentemente más de 500 °C y más preferentemente más de 600 °C.

El artículo de vidrio de control solar recubierto obtenido así puede utilizarse para la fabricación de un vidriado para solicitudes que incluyen, a mero título enunciativo, una ventana de vidrio o vidriado aislado para las construcciones y vidriado laminado para las aplicaciones de seguridad de vidrio. En varias realizaciones, el artículo de vidrio de control solar recubierto puede ser templado, hibridado, esmaltado, laminado y/o doblado.

Ejemplos

Ejemplo 1

La pila diferente de capas finas según las enseñanzas de la presente divulgación se pulverizó en 4 mm de sustratos de vidrio fabricados por Saint-Gobain India Private Limited. La memoria de los recubrimientos multicapa son de la siguiente manera:

Tabla 1: La pila de capas para artículos de vidrio de control solar recubiertos

	Vidrio/ Si ₃ N ₄ [Grosor en nm]	NiCr [Grosor en nm]	Ag [Grosor en nm]	NbN [Grosor en nm]	Nb [Grosor en nm]	NiCr [Grosor en nm]	Si ₃ N ₄ [Grosor en nm]	TiZrHf N [Grosor en nm]
Muestra 1	37	1,6	7	-	-	1,5	54	-

Muestra 2	37	1,6	7	-	-	1,5	52	2
Muestra 3	10	-	-	1,5	-	-	30	-
Muestra 4	10	-	-	1,5	-	-	28	2
Muestra 5	10	-	-	-	35		28	2

Las muestras 2, 4 y 5 se preparan según las enseñanzas de la presente divulgación con capa superior protectora que comprende TiZrHfN y las muestras 1 y 3 son las muestras comparativas que no incluyen ninguna capa superior protectora. Las propiedades de control ópticas y solares de las muestras de vidrio mencionado anteriormente se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2: Propiedades de control ópticas y solares

	T _L	Afuera			Adentro			Emisividad
		R _{ext}	a*G	b*G	R _{int}	a*C	b*C	E
Muestra 1	58	22,3	-1,8	-8,2	10,5	1,2	-3,2	0,13
Muestra 2	58,2	22	-1,9	-7,9	10,7	1,9	-3,7	0,13
Muestra 3	66,5	19	-2,2	-6,8	19	-1	-4	0,87
Muestra 4	66,9	18,9	-2,1	-7,4	20	-1,2	-4,1	0,87
Muestra 5	8,2	44,0	-2,3	0,4	34,9	-0,5	20,9	0,13

R_{ext} =reflexión externa; a^*G , $b^*G=a^*$, b^* valores medidos en el lateral externo, es decir, el lateral de vidrio; R_{int} =reflexión interna; a^*C , $b^*C=a^*$, b^* valores medidos en el lateral interno, es decir, el lateral de recubrimiento

La transmisión de luz de las muestras 1, 2, 3 y 4 son similares y comparables. El grosor de la capa superior protectora TiZrHfN en las muestras 2, 4 y 5 se han diseñado de forma tal que las propiedades ópticas de las muestras 1 y 3 permanecen sin cambios incluso después de la inclusión de la capa superior protectora TiZrHfN. En particular, los valores ópticos de las muestras 1 y 2, y las muestras 3 y 4 pueden observarse como similares.

Prueba de resistencia a rayas visible

La resistencia a rayas visible es un criterio importante para los artículos de vidrio de control solar recubiertos. Esta resistencia a rayas visible proporciona una resistencia mecánica contra las rayas que aparecen durante el corte y la molienda de bordes de vidrio que da como resultado el castillo de los bordes y también contra el manejo duro de las muestras. Se observaron todas las muestras de vidrio recubiertas para las rayas visibles en condición de hibridado y después del tratamiento térmico de las muestras. Por lo tanto, la resistencia a rayas de las muestras calculada se resume en la Tabla 3.

Tabla 3: Resistencia a rayas

Muestra	Resistente a rayas (N)	
	Hibridado	Templado
Muestra 1	<0,5	<0,3
Muestra 2	<1,5	<0,3
Muestra 3	<0,5	<0,3
Muestra 4	>5	≥2
Muestra 5	<2	<0,5

La Tabla 3 muestra la fuerza de rayas hasta que las rayas no son visibles. Para la muestra 4, en las rayas en forma de hibridado no son visibles hasta la

fuerza 5N. Por lo tanto, su resistencia a rayas es mayor a 5N. En la forma de templado, las rayas son visibles después de 2N, así que su resistencia a rayas es menos de 2N. La Tabla 3 demuestra que la capa superior protectora cuando se proporciona arriba de una pila de capas que comprende una capa funcional que es sin plata (muestra 4) proporcionado una resistencia a rayas bastante mejorada (en ambas muestras, hibridada y templada) que cuando se proporciona arriba de una pila de capas que comprende una capa funcional que comprende plata (muestra 2). Además, los resultados anteriores también demuestran que proporcionar una capa superior protectora según las enseñanzas de la presente divulgación arriba de una capa funcional que es sin plata no es obvio a partir de las referencias de la técnica anterior que enseñan el uso de la capa superior protectora TiZrHfN arriba de la pila de capas que comprende una capa funcional de plata.

Esto se debe a que la resistencia a rayas que se muestra por la muestra 5 es mucho menos que la registrada por la muestra 4, cuando a ambas muestras proporcionan una capa funcional sin plata. Por lo tanto, el depósito de la capa superior protectora TiZrHfN no siempre mejora la resistencia a rayas de los artículos de vidrio de control solar recubiertos. Ya que el grosor de la capa de TiZrHfN es mucho menor, el campo de estrés generado durante la prueba de rayas penetrará por la capa de TiZrHfN y alcanzará la capa funcional y posiblemente también el sustrato de vidrio. Por lo tanto, la capa funcional tiene una función clave en la mejora de la resistencia a rayas del artículo de vidrio recubierto. Este es uno de los motivos por que la resistencia a rayas de muestra 4 es mayor que la resistencia a rayas de la muestra 2.

Para demostrar aun más este efecto, la pila de capas que comprende una capa funcional muy gruesa de niobio se depositó con la capa superior TiZrHfN (muestra 5). Debido al aumento del grosor de la capa de niobio, la capacidad de carga de esta muestra es mejor que la muestra 2, pero aún no es tan buena como la de muestra 4. Esto implica claramente que la adición de la capa superior

protectoras solamente no mejorará necesariamente la resistencia a rayas todo lo que se desea.

Ejemplos comparativos

Ejemplo comparativo 1

La pila diferente de capas finas según las enseñanzas de la presente divulgación se pulverizó en 4 mm de sustratos de vidrio fabricados por Saint-Gobain India Private Limited. La memoria de los recubrimientos multicapa son de la siguiente manera:

Tabla 4: La pila de capas para artículos de vidrio de control solar recubiertos

	Vidrio/Si $_3\text{N}_4$ [Grosor en nm]	NbN [Grosor en nm]	NiCr [Grosor en nm]	Si_3N_4 [Grosor en nm]	TiZrO_x [Grosor en nm]	TiZrHf N [Grosor en nm]	Carbon o [Grosor en nm]
Muestra comp. 1	11	1,5		32	-	-	-
Muestra comp. 2	11	1,5		28	4	-	-
Muestra 6	11	1,5		30	-	-	1,5
Muestra 7	11	1,5		30	-	1,4	-
Muestra 8	12,9	1,4		25,3	-	1,7	1,5
Muestra 9	40		8,2	57		1,5	

La muestra 6, 7, 8 y 9 se preparan según la enseñanza de la presente divulgación que comprende las varias capas superiores protectoras TiZrHf, TiZrHfN y carbono propuestas. Las muestras comparativas 1 y 2 se preparan según las enseñanzas de la técnica anterior.

Prueba de rayas de Erichsen (EST):

Las muestras en la tabla 4 se giraron de manera circular en la máquina contra una indentación filosa con un aumento de la carga. Se observó que no se podía observar ninguna raya en las muestras 6, 7 y 8 y la muestra 2 comparativa hasta 5N. En otra variante del método de prueba, la muestra en la tabla 4 luego se trató con calor a una temperatura de 650 °C después de la Prueba de rayas de Erichsen (EST TT). Este paso revela la presencia de cualquier ralladura menor que se haya causado durante el procedimiento de prueba. Se descubrió que la resistencia a rayas de las muestras permaneció sin cambios. Por lo tanto, el proceso de calentamiento no tuvo un impacto en la resistencia a rayas de las muestras.

En otro experimento, las muestras primero se trataron con calor a una temperatura de 650 °C y luego se sometieron al procedimiento de la Prueba de rayas de Erichsen (TT EST). La resistencia a rayas de estas muestras hibridadas (EST), templadas después de EST (EST TT) y muestras templadas antes de EST (TT EST) se resumen en la Tabla 5. Los valores en la tabla representan la carga máxima de que resistieron las muestras.

Tabla 5: Resultados de la prueba de rayas de Erichsen

	Hibridado (EST)	Templado (EST TT)	Templado (TT EST)
Muestra comparativa 1	<0,5 N	<0,5 N	<0,3 N
Muestra comparativa 2	>5	>5	<1
Muestra 6	>5	>5	<0,3 N
Muestra 7	>5	>5	<2
Muestra 8	>5	>5	<2
Muestra 9	>5	>5	<3

Aunque la muestra 2 comparativa aumenta la resistencia a rayas de muestras hibridadas, no mejora la resistencia a rayas de muestras templadas. Lo mismo es válido para la muestra 6 provista de un carbono que comprende una capa superior protectora. Mientras que las muestras 7, 8 y 9 que comprenden una capa superior protectora que comprende TiZrHfN con o sin carbono mejoran la resistencia a rayas de las muestras en el estado hibridado y también en el estado templado.

Cambio de color después del tratamiento con calor:

El cambio de color de las muestras en la tabla 4 después del tratamiento con calor (ΔE^*) se midió y se resume en la tabla 6.

Tabla 6: Cambio de color

	Cambio de color después del tratamiento con calor		
Muestra	ΔE^*T	ΔE^*R_C	ΔE^*R_G
Muestra comparativa 1	1,7	2	2,3
Muestra comparativa 2	1	3	3,1
Muestra 6	1,1	1,9	1,6
Muestra 7	0,7	1,9	2,1
Muestra 8	2,5	3,2	3,4

R_C =reflexión del lateral de recubrimiento; R_G =reflexión del lateral de vidrio;
 T =transmisión

Como se puede observar en la tabla anterior, ΔE^* de menos de hasta 2 puede lograrse usando TiZrHfN de la capa superior protectora de una sola capa. Mientras que ΔE^* de menos de hasta 3,4 puede lograrse usando la capa superior protectora de dos capas que comprende una capa de TiZrHfN y otra capa de carbono.

Ejemplo 2

Grosor frente a resistencia a rayas

La resistencia a rayas de artículos de vidrio de control solar recubiertos también depende del grosor de la capa superior protectora usado arriba de la pila de capas. El impacto donde varios grosores de la capa superior de TiZrHfN proporcionados arriba de artículos de vidrio recubiertos en su resistencia a rayas se ilustra en la Tabla 7. Las muestras que se muestran en la Tabla 7 están provistas de la siguiente pila: Vidrio/ Si₃N₄/NbN/Si₃N₄. Se presentan los valores de resistencia a rayas para las muestras de hibridado y muestras de templado. Se observaron las características ópticas de todas las muestras son similares.

Tabla 7: Grosor de las capas superiores frente a resistencia a rayas

Grosor de TiZrHfNx	EST	TT EST
0,5 nm	<3	<0,5
1 nm	<4	<0,7
1,4 nm	>5	<2
1,9 nm	>5	<=5

Aplicación industrial

Los artículos de vidrio de control solar recubiertos descritos en la presente divulgación encuentra aplicación como un elemento vidriado en el edificio. En el caso de esta solicitud, el vidriado puede formar un vidriado doble o triple con el lateral de recubrimiento del vidrio arreglado que se enfrenta al espacio cerrado dentro del vidriado múltiple. El vidriado también puede formar un vidriado laminado cuya pila de capas puede estar en contacto con el material adhesivo termoplástico que se conecta con los sustratos, en general PVB. El vidriado según la invención, sin embargo, es particularmente útil cuando la pila multicapa está frente al entorno externo, ya sea un vidriado único o un vidriado laminado, pero también opcionalmente un vidriado múltiple. El vidriado también puede ser esmaltado.

Los artículos de vidrio de control solar recubiertos de la presente divulgación también pueden ser hibridados, fortalecidos, endurecidos, templados o curvados y/o doblados. La durabilidad extensiva en cuanto a resistividad a

rayas del artículo de vidrio de control solar recubierto proporciona una vida extendida del producto.

El artículo de vidrio de control solar recubierto templado también puede usarse en un panel de revestimiento en la construcción de muros cortina en aplicaciones interiores. El artículo de vidrio de control solar recubierto templado también puede utilizarse como una ventana lateral, una ventana trasera o techo solar para un automóvil u otro vehículo.

Debe tenerse en cuenta que todas las actividades descritas arriba en la descripción general o en los ejemplos son necesarias, que una parte de una actividad específica puede no ser necesaria, y que pueden realizarse una o más actividades adicionales a las ya descritas. Más aun, el orden en el que se enumeran las actividades no es necesariamente el orden en el que estas se realizan.

Arriba se describieron beneficios, otras ventajas y soluciones a problemas con respecto a realizaciones específicas. Sin embargo, los beneficios, las ventajas, las soluciones a problemas y cualquier característica que pueda causar que cualquier beneficio, ventaja o solución se produzca o se transforme en más pronunciada no se deben entender como características críticas, necesarias o esenciales para cualquiera de las reivindicaciones.

La memoria y las ilustraciones de las realizaciones descritas en el presente documento están destinadas a proporcionar un conocimiento general de la estructura de las distintas realizaciones. La memoria y las ilustraciones no están destinadas a servir como una descripción exhaustiva y abarcativa de todos los elementos y las características de equipos y sistemas que usan las estructuras o los métodos que se describen en el presente documento. Ciertas características, que se proporcionan a los fines de la claridad, descritas en el presente documento en el contexto de realizaciones separadas también se pueden proporcionar combinadas en una sola realización. A la inversa, varias características que, a los fines de la brevedad, se describen en el contexto de

una sola realización también pueden proporcionarse por separado o es una subcombinación. Asimismo, la referencia a los valores indicados en intervalos incluye a cada uno de los valores dentro del rango. Muchas otras realizaciones pueden ser evidentes a los expertos en la materia solo después de leer esta memoria. Otras realizaciones pueden usarse y derivarse de esta divulgación, de forma tal que una sustitución estructural, lógica u otro cambio puede hacerse sin desviarse del alcance de la divulgación. Por consiguiente, la divulgación debe considerarse ilustrativa más que restrictiva.

La descripción junto con las figuras se proporciona para ayudar a comprender las enseñanzas divulgadas en el presente documento, para ayudar a comprender las enseñanzas, y no deben interpretarse con una limitación en el alcance o la aplicabilidad de las enseñanzas. Sin embargo, se pueden usar otras enseñanzas en esta solicitud.

Tal como se usa en el presente documento, “comprende”, “que comprende”, “incluido”, “que incluye”, “tiene”, “que tienen”, o cualquier otra variación de estas, están destinadas a cubrir una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un método, artículo, equipo que comprende una lista de características no se limita necesariamente solo a esas características, sino que puede incluir otras características que no se encuentren enumeradas expresamente o que no sean inherentes a dicho método, artículo o equipo. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, “o” se refiere a un “o” inclusivo o a un “o” exclusivo. Por ejemplo, una condición A o B se satisface con una cualquiera de las siguientes: A es verdadera (o está presente) y B es falsa (o no está presente), A es falsa (o no está presente) y B es verdadera (o está presente), y ambas, A y B, son verdaderas (o están presentes).

También, “un” o “una” se emplean para describir elementos y componentes descritos en el presente documento. Esto se hace simplemente por conveniencia y para dar un sentido general del alcance de la invención. Se debe entender que esta descripción incluye una o, por lo menos, una y el singular

también incluye el plural, o vice versa, a menos que sea claro que se quiere decir lo contrario. Por ejemplo, cuando en el presente documento se describe un solo artículo, más de un artículo se puede usar en lugar de uno solo. De igual manera, donde se describe más de un artículo en el presente documento, se pueden sustituir dichos artículos con un solo artículo.

A menos que se defina de modo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo sentido que entiende comúnmente una persona con experiencia en la técnica a la cual pertenece esta invención. Los materiales, los métodos y los ejemplos son ilustrativos solamente y no se pretende que sean limitantes. En la medida en que ciertos detalles sobre materiales específicos y actos de procesamiento no se describen, dichos detalles pueden incluir métodos convencionales, que pueden encontrarse en libros de referencia y otras fuentes relacionadas con la fabricación.

Si bien se han mostrado y descrito aspectos de la presente divulgación particularmente con referencia a las realizaciones anteriores, los expertos en la materia entenderán que se pueden contemplar varias realizaciones adicionales mediante la modificación de las máquinas, los sistemas y los métodos divulgados sin apartarse del espíritu y el alcance de lo que se divulga. Debe entenderse que dichas realizaciones caen dentro del alcance de la presente divulgación según se determina con base en las reivindicaciones y cualquier equivalente de estas.

Lista de elementos

TÍTULO: ARTÍCULO RECUBIERTO QUE COMPRENDE CAPAS SUPERIORES PROTECTORAS DE NITRURO DE TITANIO, ZIRCONIO Y HAFNIO Y CARBONO

100 Artículo de vidrio de control solar recubierto

101 Sustrato de vidrio

110 Pila de capa

111 Capa inferior

112 Capa funcional

113 Capa superior

114 Capa que contiene TiZrHf o TiZrHfN_x

115 Capa que contiene carbono

120 Capa superior protectora de doble capa

130 Capa superior protectora de capa única