



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0715434-8 A2**

(22) Data de Depósito: 13/06/2007
(43) Data da Publicação: 26/12/2012
(RPI 2190)



(51) *Int.Cl.:*
C03C 17/245
C03C 17/27
C03C 17/34

(54) Título: ARTIGO REVESTIDO QUE PODE SER TRATADO TERMICAMENTE COM CAMADA (S) À BASE DE ZIRCÔNIO ATIVADO COM ZINCO NO REVESTIMENTO

(30) Prioridade Unionista: 20/07/2006 US 11/489,729

(73) Titular(es): Guardian Industries Corp.

(72) Inventor(es): Douglas Klimesh, Jiangping Wang, Rudolph Hugo Petrmichl

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2007013789 de 13/06/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/010883de 24/01/2008

(57) Resumo: ARTIGO REVESTIDO QUE PODE SER TRATADO TERMICAMENTE COM CAMADA (S) À BASE DE ZIRCÔNIO ATIVADO COM ZINCO NO REVESTIMENTO. Certas modalidades, um artigo revestido inclui uma camada à base de zircônio ativado com zinco antes do tratamento térmico (HT). O artigo revestido é tratado termicamente suficientemente para fazer com que a camada à base de zircônio ativado com zinco se transforme em uma camada à base de zircônio ativado com zinco resistente a riscos e/ou quimicamente durável. Foi descoberto que o ativamento da camada com Zn melhora a resistência a riscos e/ou a resistência à corrosão.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**ARTIGO REVESTIDO QUE PODE SER TRATADO TERMICAMENTE COM CAMADA (S) À BASE DE ZIRCÔNIO ATIVADO COM ZINCO NO REVESTIMENTO**".

5 Esta invenção refere-se a um processo de obtenção de um artigo revestido a ser usado em uma unidade de janela ou em qualquer outra aplicação adequada tais como vidraça para mobília, vidro para vitrine, vidro para moldura de quadros ou similares. Por exemplo, certas modalidades desta invenção referem-se a um processo de obtenção de um artigo revestido que inclui uma etapa de tratamento térmico de um substrato de vidro revestido com pelo menos uma camada que compreende óxido e/ou nitreto de zircônio 10 ativado com zinco (Zn). Depois deste tratamento térmico, o artigo revestido inclui um substrato de vidro que suporta pelo menos uma camada que compreende óxido de zircônio ativado com zinco; em que a estrutura da camada é transformada devido ao tratamento térmico.

15 Opcionalmente, o DLC pode ser fornecido sobre a camada à base de zircônio ativado com zinco antes do tratamento térmico. O DLC pode ser usado para gerar energia durante o tratamento térmico (HT) para transformar pelo menos uma outra camada no revestimento de modo a formar uma (umas) nova (s) camada (s) pós-HT (por exemplo, óxido de zircônio 20 ativado com zinco) que pode não ter estado presente antes do tratamento térmico. Opcionalmente, uma camada barreira dielétrica que compreende nitreto de silício, óxido nitreto de silício ou similar pode ser fornecida sob a camada à base de Zr de modo a estar localizada entre pelo menos o substrato de vidro e camada à base de Zr.

25 Certas outras modalidades de exemplo desta invenção referem-se a um tal artigo revestido, tratado termicamente ou não, que possa ser usado em aplicações em janelas ou em qualquer outra aplicação adequada tal como para vidraça para mobília, vidro para vitrine ou similares.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

30 Janelas para veículos (por exemplo, para-brisas, lanternas traseiras, tetos solares e luzes laterais) são conhecidos na arte. Para fins de exemplo, os para-brisas de veículos tipicamente incluem um par de substratos

de vidros dobrados laminados unidos por uma intercamada de polímero tal como de polivinil butiral (PVB). É sabido que um dos dois substratos de vidro pode ter um revestimento (por exemplo, revestimento de baixa-E) para fins de controle solar tal como reflexão de radiação IV e/ou UV, de modo que o interior do veículo possa ser mais confortável em certas condições climáticas. Os para-brisas convencionais para veículos são obtidos como a seguir. São fornecidos o primeiro e o segundo substratos de vidro, um deles opcionalmente tendo um revestimento de baixo-E depositado sobre o mesmo. O par de substratos de vidro é lavado e colocado junto (isto é, empilhado um no outro) e então enquanto colocados eles são flexionados a quente juntamente com o formato do para-brisa a alta (s) temperatura (s) (por exemplo, 8 minutos em torno de 600-625 ou mais graus C). Os dois substratos de vidro flexionados são então laminados juntos por meio da intercamada de polímero para formar o para-brisa do veículo.

Unidades de janela com vidro isolante (IG) também são conhecidas na técnica. As unidades de janela IG convencional incluem pelo menos o primeiro e o segundo substratos de vidro (um dos quais pode ter um revestimento para controle solar sobre uma superfície interna do outro) que são acopladas entre si por meio de pelo menos um selo (s) ou um espaçador (es). O espaço ou intervalo resultante ou entre os substratos de vidro pode ou não estar cheio com gás e/ou evacuado a uma baixa pressão em diferentes casos. No entanto, muitas unidades IG precisam ser temperadas. A temperatura térmica dos substratos de vidros para tais unidades IG tipicamente requer o aquecimento dos substratos de vidro até temperatura(s) de pelo menos aproximadamente 600 graus C durante um período de tempo suficiente para permitir temperatura térmica.

Outros tipos de artigos revestidos também requerem tratamento térmico (HT) (por exemplo, tempera, flexão a quente e/ou reforçamento a quente) em certas aplicações. Por exemplo, e sem limitação, portas de vidro para chuveiros, topos de vidro para mesas e similares requerem HT em certos casos.

O carbono do tipo diamante (DLC) às vezes é conhecido por suas propriedades resistentes a riscos. Por exemplo, diferentes tipos de DLC são discutidos nas Patentes U.S. a seguir: 6.303.226, 6.303.225 etc., que são aqui incorporadas como referência.

5 Seria às vezes desejável fornecer uma unidade de janela ou outro artigo de vidro com um revestimento protetor que inclui DLC para protegê-lo de riscos e similares. Infelizmente, o DLC tende a se oxidar e entrar em combustão a temperaturas de desde aproximadamente 350 graus C (possivelmente de 380 a 400 graus C) ou mais altas, pois o tratamento térmico é
10 tipicamente conduzido em uma atmosfera que inclui oxigênio. /*** Desse modo, será considerado que o DLC como uma sobrecamada protetora não pode aguentar tratamentos térmicos (HT) às temperaturas extremamente altas descritas acima que frequentemente são necessárias na fabricação de
15 janelas para veículos, unidades de janela IG, topos de mesas de vidro, artigos de vidro temperado e/ou similares. Conseqüentemente, o DLC não pode ser usado como um revestimento para ser tratado termicamente, porque ele irá se oxidar durante o tratamento térmico e desaparecer substancialmente como um resultado do mesmo (isto é, ele irá sofrer combustão).

20 Certos outros tipos de materiais resistentes a riscos também não são capazes de suportar tratamento térmico suficiente para temperar, reforçar pelo calor e/ou flexionar um substrato de vidro base.

25 Conseqüentemente, os peritos na técnica irão considerar que existe uma necessidade na arte de um método de obtenção de um artigo revestido resistente a riscos que seja capaz de ser tratado termicamente (HT) de modo que depois do tratamento térmico o artigo revestido ainda seja resistente a riscos. Também existe uma necessidade para os artigos revestidos correspondentes, tanto tratados a quente como pré-HT.

30 O Documento da Patente U.S. 2006/0057294 (aqui incorporado como referência do mesmo Requerente do presente pedido de patente, divulga um artigo revestido que inclui uma camada à base de nitreto de zircônio que compreende DLC. O tratamento térmico (por exemplo, têmpera térmica) do artigo revestido faz com que a camada à base de nitreto de zircônio

se transforme em uma camada à base de nitreto de zircônio resistente a riscos. Embora os artigos revestidos tratados com calor do documento '294 sejam bons e realizem resultados satisfatórios em muitos casos, há espaço para melhoria em relação à resistência a riscos (SR).

5 BREVE SUMÁRIO DE EXEMPLOS DA INVENÇÃO

Em certas modalidades de exemplo desta invenção, é fornecido um processo para a obtenção de um artigo revestido (por exemplo, unidade de janela tal como para um veículo, um prédio ou similar) que seja capaz de ser tratado termicamente de modo que depois de ter sido tratado termicamente (HT) o artigo revestido é resistente a riscos até uma maior extensão do que o vidro não revestido.

Em certas modalidades de exemplo desta invenção, antes do tratamento térmico um artigo revestido inclui pelo menos uma (s) camada (s) de ou que inclui óxido de zircônio ativado por Zn e/ou nitreto sobre um substrato de vidro. Esta pode ser a única camada sobre o substrato de vidro em certas modalidades do exemplo ou alternativamente outras camadas podem estar presentes. Por exemplo, podem estar presentes uma ou mais camadas de carbono do tipo diamante (DLC) sobre o substrato de vidro sobre pelo menos a camada à base de zircônio ativado com Zn. Como um outro exemplo, uma camada barreira dielétrica pode estar presente entre o substrato de vidro e a camada à base de zircônio ativado com Zn. O tratamento térmico (por exemplo, têmpera térmica) do artigo revestido faz com que a camada à base de zircônio ativado com Zn se transforme em uma camada de ou que inclui óxido de zircônio ativado com Zn que pode ser usado para finalidades resistentes a riscos e/ou resistentes a corrosão.

Surpreendentemente, foi descoberto que a adição do zinco (Zn) à camada à base de zircônio melhora acentuadamente a resistência aos riscos da camada depois do tratamento térmico, comparado à possibilidade de o Zn não estar presente. Inesperadamente, foi descoberto que a adição do zinco (Zn) à camada à base de zircônio melhora acentuadamente a resistência aos riscos da camada, antes e/ou depois do tratamento térmico, comparada a um revestimento de ZrO puro sobre um substrato de vidro e também

comparada a um revestimento de ZnO puro sobre um substrato de vidro. Além disso, foi descoberto inesperadamente que a adição de zinco (Zn) à camada à base de zircônio melhora a resistência à corrosão do artigo revestido, antes e/ou depois do tratamento térmico, comparada a um revestimento de ZnO e é capaz de suportar a exposição a ambientes corrosivos que dissolveriam óxido de zinco puro. Assim, é fornecido um artigo revestido com melhor resistência a riscos (SR) e melhor resistência à corrosão / estabilidade química.

Em certos casos de exemplo, que não são limitativos, a camada que inclui óxido de zircônio ativado com Zn inclusive a camada depois do tratamento térmico pode ser polida ou tratada na superfície para melhorar a resistência ao risco da mesma. Além disso, a camada que inclui zircônio pode adicionalmente ser ativada com outros materiais tal como F em certos casos não limitativos de exemplo.

Em certas modalidades de exemplo, uma camada opcional de carbono semelhante a diamante (DLC) pode ser aplicada sobre o substrato de vidro sobre pelo menos a camada que inclui a camada que inclui zircônio antes do tratamento térmico, para fins de proteção da camada que inclui zircônio antes do tratamento térmico (HT). Em certas modalidades do exemplo, o the DLC pode ser hidrogenado. O HT faz com que a camada que compreende óxido e/ou nitreto de zircônio ativado com Zn seja transformada em uma camada nova pós-HT que compreende óxido de zircônio ativado com Zn e opcionalmente faz com que qualquer camada de DLC opcional queime ou entre em combustão. Durante o HT, a (s) camada (s) de DLC opcional (ais), seja oxidada e entre em combustão, entretanto a nova camada pós-HT pode conter algum carbono residual. A camada nova pós-HT que compreende óxido de zircônio ativado com Zn também pode incluir nitrogênio em certas modalidades de exemplo desta invenção.

Em certas modalidades de exemplo, pelo menos antes do tratamento térmico, a (s) camada (s) que compreende nitreto de zircônio também pode ser ativada com flúor (F) e/ou carbono (C). Surpreendentemente, foi

descoberto que isto tende a aumentar a transmissão visível do artigo revestido tratado com calor.

5 A nova camada pós-HT que compreende óxido de zircônio ativado com Zn é muito resistente a riscos. Desse modo, pode ser observado que foi fornecida uma técnica que é responsável por um produto resistente a riscos que pode ser tratado termicamente que também é resistente a corrosão e o artigo revestido também pode ter boas propriedades de transmissão. Em certas modalidades do exemplo, a resistência aos riscos do artigo revestido pós-HT pode até mesmo ser melhor do que aquela do DLC não-HT.

10 Em certas modalidades do exemplo, é fornecido um processo de obtenção de um artigo revestido tratado termicamente, o processo compreendendo: fornecer um revestimento suportado por um substrato de vidro, o revestimento compreendendo uma camada que compreende zircônio e zinco e temperando termicamente o substrato de vidro com a camada que compreende zircônio e zinco, de modo que depois de temperar uma camada que
15 compreende óxido de zircônio ativado com zinco é aplicada sobre o substrato de vidro.

Em outras modalidades de exemplo desta invenção, é fornecido um processo de obtenção de um artigo revestido, o processo compreendendo: fornecer um revestimento suportado por um substrato, o revestimento compreendendo uma camada que compreende zircônio e zinco e tratando a quente o substrato com a camada que compreende zircônio e zinco, de modo que depois de temperar uma camada que compreende óxido de Zn e Zr é fornecida como uma camada mais externa do artigo revestido.

25 Em outras modalidades ainda de exemplo desta invenção, é fornecido um artigo revestido que compreende: um substrato de vidro e uma camada que compreende óxido de zircônio ativado com Zn aplicado como uma camada mais externa de um revestimento aplicado sobre o substrato de vidro.

30 BREVE DESCRIÇÃO DAS ILUSTRAÇÕES

A figura 1 é um diagrama esquemático que ilustra as seções transversais de artigos revestidos de acordo com uma modalidade desta invenção antes e depois do tratamento térmico.

5 A figura 2 é um diagrama esquemático que ilustra as seções transversais de artigos revestidos de acordo com uma outra modalidade desta invenção antes e depois do tratamento térmico.

A figura 3 é um diagrama esquemático que ilustra as seções transversais de artigos revestidos de acordo com uma modalidade desta invenção antes e depois do tratamento térmico.

10 A figura 4 é um diagrama esquemático que ilustra as seções transversais de artigos revestidos de acordo com uma outra modalidade desta invenção antes e depois do tratamento térmico.

A figura 5 é um diagrama esquemático que ilustra as seções transversais de artigos revestidos de acordo com uma outra modalidade desta invenção antes e depois do tratamento térmico.

A figura 6 é um gráfico / diagrama que ilustra certos exemplos que foram realizados e testados de acordo com certas modalidades de exemplo desta invenção.

20 DESCRIÇÃO DETALHADA DE MODALIDADES DE EXEMPLO DA INVENÇÃO

Referindo-se agora mais particularmente às ilustrações anexas em que numerais de referência similares indicam partes ou camada similares nas diversas vistas.

25 Em certas modalidades de exemplo desta invenção, antes do tratamento térmico um artigo revestido inclui pelo menos uma (s) camada (s) de ou incluindo o óxido de zircônio ativado com Zn e/ou nitreto sobre um substrato de vidro. Esta pode ser a única camada sobre o substrato de vidro em certas modalidades de exemplo ou alternativamente outras camadas podem estar presentes. Por exemplo, podem estar presentes uma ou mais camadas de carbono do tipo diamante (DLC) sobre o substrato de vidro sobre pelo menos a camada à base de zircônio ativada com Zn antes do tratamento térmico em certos casos. Como um outro exemplo, pode estar pre-

sente uma camada barreira dielétrica entre o substrato de vidro e a camada à base de zircônio ativada com zinco antes e/ou depois do tratamento térmico. O tratamento térmico (por exemplo, têmpera térmica) do artigo revestido faz com que a camada à base de zircônio ativada com Zn se transforme em
5 uma camada de ou que inclui óxido de zircônio ativado com Zn que pode ser usada para finalidades de resistência a riscos e/ou de resistência à corrosão. Em certas modalidades do exemplo, a camada de topo do revestimento depois do tratamento térmico consiste essencialmente de óxido de zircônio ativado com zinco ($Zn:ZrO_x$) que é tanto resistente a riscos (SR) como resis-
10 tente à corrosão. Outra (s) camada (s), além disso a camada à base de zircônio ativada com Zn, pode ou não ser fornecida em diferentes modalidades de exemplo desta invenção.

Surpreendentemente, foi descoberto que a adição do zinco (Zn) à camada à base de zircônio melhora notavelmente resistência aos riscos da
15 camada, comparado a como se o Zn não estivesse presente. Inesperadamente, foi descoberto que a adição do zinco (Zn) à camada à base de zircônio melhora notavelmente resistência aos riscos da camada, antes e/ou depois do tratamento térmico, comparado a um revestimento de ZrO puro sobre um substrato de vidro e também comparado a um revestimento de ZnO
20 puro sobre um substrato de vidro. Além disso, foi descoberto inesperadamente que a adição do zinco (Zn) à camada à base de zircônio melhora a resistência à corrosão do artigo revestido, antes e/ou depois do tratamento térmico, comparado a um revestimento de ZnO e é capaz de aguentar exposição a ambientes corrosivos que dissolveriam óxido de zinco puro. Assim, é
25 fornecido um artigo revestido com resistência a riscos (SR) melhorada e resistência à corrosão / estabilidade química melhoradas. Conseqüentemente, é fornecido um revestimento escorregadio transparente para substratos de vidro e de cerâmica, que compreendem Zr, Zn e oxigênio com resistência a riscos melhor do que a de óxido de zircônio puro e com estabilidade química
30 e resistência a riscos melhores do que de óxido de zinco puro.

Em certas modalidades de exemplo desta invenção, a camada à base de zircônio ativada com Zn pode ser de ou incluir um ou mais de: Zn-

ZrO_x, Zn:ZrN_x, Zn:ZrO_xN_y, Zn:ZrB_x, Zn:ZrC_x ou misturas dos mesmos, antes do tratamento térmico. Em certas modalidades, o tratamento térmico (HT) pode envolver o aquecimento de um substrato de vidro para suporte, com pelo menos a camada (s) à base de zircônio ativada (s) com Zn, usando
5 temperatura (s) de desde 550 até 800 graus C, mais preferivelmente desde 580 até 800 graus C (que estão bem acima da temperatura de combustão de DLC). A alta temperatura desenvolvida durante o HT aquece a (s) camada (s) à base de zircônio ativada com Zn e faz com que a camada se transforme em óxido de zircônio ativado com Zn (Zn:ZrO_x) a camada à base como
10 um resultado do HT. O nitrogênio, o flúor e/ou o carbono podem opcionalmente estar presentes na camada final pós-HT em certas modalidades de exemplo.

Em certas modalidades de exemplo desta invenção, a (s) camada (s) pós-HT que compreende óxido de zircônio ativado com Zn inclui uma
15 estrutura de rede cúbica nanocristalina. A (s) camada (s) inteira (s) pode ser de um tipo de estrutura de rede cúbica nanocristalina ou alternativamente apenas parte da (s) camada (s) pode (m) incluir estrutura de rede cúbica nanocristalina pós-HT. Antes do HT, a camada não precisa ter uma estrutura de rede cúbica nanocristalina. Assim, será considerado que o HT faz com
20 que a camada à base de zircônio ativada com Zn se transforme em uma camada à base de óxido de zircônio ativado com Zn (Zn:ZrO_x) que tem uma estrutura de rede cúbica nanocristalina. Em certas modalidades de exemplo, como um resultado do HT, a quantidade de oxigênio na (s) camada (s) que inclui zircônio pós-HT é maior do que a quantidade de oxigênio na (s) cama-
25 da (s) que inclui zircônio pré-HT. Em vez de uma estrutura de rede cúbica nanocristalina, é opcional que a (s) camada (s) pós-HT que compreende óxido de zircônio ativado com Zn inclui estrutura de rede cúbica nanocristalina em qualquer modalidade desta invenção (isto é, cúbico pode ser substituído por tetragonal em qualquer modalidade neste caso).

30 Em certas modalidades de exemplo desta invenção, há mais Zr do que Zn na camada à base de óxido de zircônio ativado com Zn. Assim, diz-se que a camada é ativada com Zn. Em certas modalidades de exemplo

desta invenção, a camada à base de zircônio ativada com Zn (por exemplo, Zn:ZrO_x, Zn:ZrN_x, Zn:ZrO_xN_y, Zn:ZrB_x e/ou Zn:ZrC_x) pode conter menos do que 50 % de Zn (em relação ao seu teor de metal que é Zn + Zr). O teor de metal da camada pode ser de desde aproximadamente 2-50 % de Zn em certas modalidades de exemplo desta invenção, mais preferivelmente desde aproximadamente 3-40 % de Zn, até mesmo mais preferivelmente desde aproximadamente 5-25 % de Zn e mais preferivelmente ainda desde aproximadamente 10-20 % de Zn. Para fins de exemplo, uma camada de Zn:ZrO_x que contém 15 % de Zn tem 85 % de Zr e também é oxidada como discutido neste caso (isto é, o oxigênio não está incluído no teor de metal). Em certas modalidades de exemplo desta invenção, a razão de Zr:Zn na camada à base de zircônio ativada com Zn (por exemplo, Zn:ZrO_x, Zn:ZrN_x, Zn:ZrO_xN_y, Zn:ZrB_x, e/ou Zn:ZrC_x) pode ser de desde aproximadamente 50:1 até 1:1, mais preferivelmente desde aproximadamente 40:1 até 1,5:1, até mesmo mais preferivelmente desde aproximadamente 20:1 até 4:1 e ainda mais preferivelmente desde aproximadamente 10:1 até 5:1.

Além disso, em certas modalidades de exemplo desta invenção, a camada à base de zircônio ativada com Zn pode ter desde aproximadamente 1 até 250 nm de espessura, mais preferivelmente desde aproximadamente 1 até 100 nm de espessura e mais preferivelmente ainda desde aproximadamente 5 até 50 nm de espessura em certas modalidades de exemplo desta invenção, quando for desejada alta transmissão. Um exemplo de espessura é de aproximadamente 300 angstroms, em certas modalidades de exemplo desta invenção, os artigos revestidos neste caso têm uma transmissão visível de pelo menos aproximadamente 60 % (antes e/ou depois do HT), mais preferivelmente de pelo menos aproximadamente 70 % e possivelmente de pelo menos aproximadamente 75 % ou 80 %.

Em certas modalidades de exemplo, pelo menos antes do tratamento térmico, um ou mais da camada à base de óxido de zircônio ativada com Zn também pode ser ativada com flúor (F) e/ou carbono (C). Isto pode ser feito, por exemplo, pela utilização de um gás tal como C₂F₆ durante a deposição física de vapor da camada à base de óxido de zircônio ativada

com Zn. Surpreendentemente, foi descoberto que a ativação da camada à base de óxido de zircônio ativada com F e/ou C antes do tratamento térmico tende a aumentar a transmissão no visível do artigo revestido tratado termicamente. Evidentemente, depois do tratamento térmico a camada à base de óxido de zircônio ativada com Zn também pode ser ativada com F e/ou C em uma maneira correspondente pois esta estava presente antes do HT. Esta ativação com F e/ou C pode ser usada em associação com qualquer modalidade aqui discutida.

A camada à base de zircônio ativada com Zn (por exemplo, Zn:ZrO_x, Zn:ZrN_x, Zn:ZrO_xN_y, Zn:ZrB_x E/ou Zn:ZrC_x) pode ser depositada sobre o substrato de vidro (inclusive opcionalmente sobre uma camada barreira dielétrica ou de outro tipo de camada (s)) por qualquer técnica adequada inclusive porém não limitada a PVD e CVD. A deposição física de vapor é apropriada em certos casos de exemplo. O revestimento pode ser usado em forma depositada (isto é, sem têmpera ou similar), porém é tipicamente tratada a quente às altas temperaturas aqui discutidas (por exemplo, para têmpera, flexão a quente e/ou fortalecimento a quente) para densificar a camada à base de zircônio ativada com Zn e reduzir a sua absorção. O revestimento pode ser tratado termicamente em um forno padrão usado para têmpera de vidro em certos casos do exemplo. Se, por exemplo, o artigo revestido precisar ser usado em sua forma como depositada, a camada à base de zircônio ativada com Zn pode ser depositada usando um alvo de deposição física misto de zinco e zircônio metálicos ou de cerâmica ou alternativamente pode ser formada por união de fontes simples de zinco e zircônio (por exemplo, co-deposição em um alvo de Zn ou de ZnO e um alvo de Zr ou de ZrO). Se, por exemplo, o artigo revestido precisar ser usado depois do HT, ele pode ser obtido de uma maneira similar exceto que é usado HT ou alternativamente ele pode ser obtido partindo de camadas separadas contendo Zn e Zr e o óxido misto de Zn:Zr depois do HT pode ser formado por difusão que ocorre durante o HT. Opcionalmente, uma camada de sacrifício que compreende carbono ou DLC pode ser aplicada sobre o substrato de vidro sobre a camada

à base de zircônio ativada com Zn para proteção mecânica antes do HT (esta camada que inclui carbono tipicamente queima durante o HT).

A figura 1 é um diagrama esquemático que ilustra como pode ser obtido um artigo revestido de acordo com uma outra modalidade de exemplo desta invenção. Inicialmente, é formado um artigo revestido usando-se um substrato de vidro 1. O artigo revestido inclui, suportado pelo substrato de vidro 1, pelo menos uma camada barreira dielétrica opcional 3 de ou que inclui nitreto de silício, oxinitreto de silício, óxido de silício ou similares; pelo menos uma camada de ou que inclui nitreto de zircônio 7 ativado com Zn (por exemplo, Zn:ZrN ou qualquer outra estequiometria adequada) e uma camada de topo opcional de ou que inclui DLC 9.

O substrato de vidro 1 é tipicamente de ou inclui cal sodada-vidro de sílica, embora possam ser usados outros tipos de vidro em certos casos. É (são) fornecida (s) camada (s) dielétrica (s) 3 para evitar ou reduzir difusão de sódio para a camada à base de zircônio ativada com Zn 7 durante o HT (isto é, uma barreira de difusão). Qualquer um dos materiais da camada barreira 3 citados acima podem ser ativados (por exemplo, 0,5 a 15 %) com Al, aço inoxidável ou qualquer (quaisquer) outro (s) metal (ais) em certas modalidades desta invenção. A camada (s) barreira (s) 3 é (são) formada (s) sobre o substrato de vidro 1 por meio de deposição física de vapor ou por meio qualquer outra técnica adequada. A camada barreira dielétrica 3 pode ter desde aproximadamente 50 até 900 Å de espessura em certas modalidades de exemplo desta invenção, mais preferivelmente desde aproximadamente 80-700 Å de espessura e mais preferivelmente ainda desde aproximadamente 100 até 400 Å de espessura (por exemplo, aproximadamente 150 angstroms de espessura).

A camada 9 que compreende DLC pode ser de qualquer tipo adequado de DLC, inclusive porém não limitado a qualquer um dos tipos de DLC descritos em qualquer uma das Patentes U.S. N^os. 6.592.993; 6.592.992; 6.531.182; 6.461.731; 6.447.891; 6.303.226; 6.303.225; 6.261.693; 6.338.901; 6.312.808; 6.280,834; 6.284.377; 6.335.086; 5.858.477; 5.635.245; 5.888.593; 5.135.808; 5.900,342 e/ou 5.470,661, to-

das sendo incorporadas neste caso como referência. Para as finalidade de exemplo apenas, a (s) camada (s) que inclui (em) DLC 9 pode (m) ter desde aproximadamente 5 até 1.000 angstroms (A) de espessura em certas modalidades de exemplo desta invenção, mais preferivelmente desde 10-300 A de espessura e mais preferivelmente ainda de desde 25 até 50 A de espessura. Em certas modalidades de exemplo desta invenção, a (s) camada (s) de DLC 9 pode (m) ter uma dureza média de pelo menos em torno de 10 GPa, mais preferivelmente de pelo menos em torno de 20 Gpa e mais preferivelmente ainda desde aproximadamente 20-90 GPa. Tal dureza torna a camada 9 resistente a riscos, certos solventes e/ou similares, antes de a camada de sacrifício 9 sofrer combustão durante o HT. A camada 9 pode, em certas modalidades de exemplo, ser de ou incluir um tipo especial de DLC conhecido como carbono amorfo altamente tetrahédrico (t-aC) e pode ser hidrogenado (t-aC:H) em certas modalidades. Em certas modalidades hidrogenadas, o tipo t-aC:H de DLC 9 pode incluir desde 4 até 39 % de hidrogênio, mais preferivelmente desde 5-30 % de H e mais preferivelmente ainda de desde 10-20 % de H. Este tipo t-aC ou t-aC:H de DLC para a (s) camada (s) 5 e/ou 9 pode incluir mais ligações sp^3 carbono — carbono (C - - C) do que ligações sp^2 carbono — carbono (C - - C). Em certas modalidades de exemplo, pelo menos aproximadamente 50 % das ligações carbono — carbono na camada de DLC 9 podem ser ligações do tipo sp^3 carbono — carbono (C - - C), mais preferivelmente pelo menos aproximadamente 60 % das ligações carbono — carbono na camada na (s) camada (s) podem ser ligações sp^3 carbono — carbono (C - - C) e mais preferivelmente ainda pelo menos aproximadamente 70 % das ligações carbono — carbono na camada na (s) camada (s) podem ser ligações sp^3 carbono — carbono (C - - C). Em certas modalidades de exemplo desta invenção, o DLC na camada 9 pode ter uma densidade média de pelo menos aproximadamente 2,4 g/cm³, mais preferivelmente pelo menos aproximadamente 2,7 g/cm³. As fontes de feixe de íon linear que podem ser usadas para depositar camada 9 que inclui DLC no substrato 1 incluem qualquer um daqueles em qualquer uma das Patentes U.S. N°s. 6.261.693, 6.002.208, 6.335.086 ou 6.303.225 (todos aqui incorpo-

rados como referência). Quando se usa uma fonte de feixe de íon para depositar a camada 9, pode (m) ser usado (s) gás (gases) de estoque de alimentação de hidrocarboneto (por exemplo, C_2H_2), HMDSO ou qualquer outro gás adequado, na fonte de feixe de íon para fazer com que a fonte liber
5 um feixe de íons em direção ao substrato 1 para formar a camada 9. Observa-se que a dureza e/ou a densidade da camada 9 pode ser ajustada pela variação da energia do íon da aparelhagem de deposição. Em certas modalidades de exemplo, pelo menos aproximadamente 2.000 V (volts do anodo para o catodo), por exemplo, aproximadamente 3.000 V, podem ser usados
10 na fonte de íons na deposição da camada 9. É observado que a expressão "no substrato" como usado neste caso não está limitada a estar em contato direto com o substrato pois outra (s) camada (s) ainda podem ser fornecidas entre as mesmas.

A camada 7 que inclui nitreto de zircônio ativado com Zn é apli
15 cada sobre o substrato de vidro 1 e opcionalmente entre a camada de DLC 9 e a camada barreira dielétrica 3 na modalidade da figura 1. Em certas modalidades de exemplo, a camada 7 que inclui nitreto de zircônio ativado com Zn pode estar localizada diretamente entre a camada 9 de DLC e a camada barreira 3 de modo a entrar em contato com cada uma das mesmas; no en-
20 tanto, em outras modalidades de exemplos podem (m) ser aplicada (s) outra (s) camada(s) (que não são apresentadas) entre as mesmas. A camada 7 que inclui nitreto de zircônio ativado com Zn pode consistir essencialmente de zinco, zircônio e nitreto, ou alternativamente pode incluir outros materiais inclusive mas não limitados a oxigênio ou outros ativadores tais como Al, F,
25 C ou similares. A camada 7 que inclui nitreto de zircônio ativado com Zn pode ser formada por deposição física de vapor ou similar em certas modalidades de exemplo desta invenção. Como discutido acima, em certas modalidades de exemplo desta invenção a proporção de Zr:Zn na à base de zircônio ativada com Zn 7 (e na camada 11 pós-HT) (por exemplo, $Zn:ZrO_x$,
30 $Zn:ZrN_x$, $Zn:ZrO_xN_y$, $ZmZrB_x$, e/ou $Zn:ZrC_x$) pode ser desde aproximadamente 50:1 até 1:1, mais preferivelmente desde aproximadamente 40:1 até 1,5:1, até mesmo mais preferivelmente desde aproximadamente 20:1 até 4:1 e a-

inda mais preferivelmente desde aproximadamente 10:1 até 5:1. Além disso, em certas modalidades de exemplo desta invenção, a camada 7 que inclui nitreto de zircônio ativado com Zn pode ter uma densidade de pelo menos 6 g/cm³, mais preferivelmente de pelo menos 7 g/cm³. Adicionalmente, em certas modalidades de exemplo, a camada 7 de nitreto de zircônio ativado com Zn pode ter uma dureza média de pelo menos 650 kgf/mm, mais preferivelmente de pelo menos 700 kgf/mm e/ou pode ter uma população de sobreposição de ligação de pelo menos 0,25 (mais preferivelmente pelo menos aproximadamente 0,30) para fins de reforçamento. Em certos casos de exemplo, muitas das ligações Zr - N na camada 7 podem ser do tipo covalente, que são mais fortes do que as ligações iônicas, para fins de reforçamento. Em certas modalidades de exemplo desta invenção, a camada 7 de nitreto de zircônio ativado com Zn pode ser representada por Zn:Zr_xN_y, em que a proporção de x:y é de desde aproximadamente 0,5 até 1,3, mais preferivelmente desde aproximadamente 0,8 até 1,2 e pode ser aproximadamente 1,0 em certas modalidades de exemplo.

Uma vez formado o artigo revestido pré-HT apresentado no lado esquerdo da figura 1, este pode ou não ser sujeito ao tratamento térmico suficiente para pelo menos um de flexão pelo calor, têmpera térmica e/ou reforçamento térmico. Referindo-se à figura 1, quando sujeito a HT (por exemplo, em um forno que usa temperatura (s) de desde 550 até 800 graus C, mais preferivelmente de desde 580 até 800 graus C), a camada 9 superior ou externa que inclui DLC queima devido à combustão por causa das altas temperaturas usadas durante o HT. A alta temperatura aquece a camada 7 que compreende o nitreto de zircônio ativado com Zn a temperatura (s) suficiente (s) para fazer com que a camada se densifique e aumente a sua transmissão visível por diminuição de sua absorção. Sendo que a camada 7 que compreende nitreto de zircônio ativado com Zn é aquecida até uma temperatura tão alta durante o HT, a camada 7 é transformada durante o HT em uma nova camada pós-HT que compreende ou que consiste essencialmente de óxido de zircônio ativado com Zn 11. A nova camada pós-HT que compreende o óxido de zircônio ativado com Zn 11 também pode incluir ni-

trogênio (e/ou outros agentes de ativação) em certas modalidades de exemplo desta invenção (por exemplo, Zn:ZrO:N; ZnZrO₂—N ou qualquer outra estequiometria adequada). A nova camada pós-HT que compreende óxido de zircônio ativado com Zn 11 (opcionalmente com nitrogênio) é surpreendentemente resistente a riscos fornecendo assim um artigo revestido resistente a riscos tratado com calor. É observado que a expressão "óxido de zircônio" como usado neste caso inclui ZrO₂ e/ou alguma outra estequiometria em que Zr é pelo menos parcialmente oxidado. A camada pós-HT que compreende o óxido de zircônio ativado com Zn 11 pode incluir de 0-30 % de nitrogênio em certas modalidades de exemplo desta invenção, mais preferivelmente de 0-20 % de nitrogênio, até mesmo mais preferivelmente de 0-10 % de nitrogênio e possivelmente de aproximadamente 1-5 % de nitrogênio em certas modalidades de exemplo desta invenção. Em certas modalidades de exemplo desta invenção, a camada pós-HT que compreende o óxido de zircônio ativado com Zn 11 inclui uma estrutura de rede cúbica nanocristalina ou tetragonal (embora a camada pré-HT que compreende nitreto de zircônio ativado com Zn não inclui em certos casos), em certas modalidades de exemplo esta invenção, a camada que compreende o óxido de zircônio ativado com Zn 11 tratada com calor inclui Zn:Zr_xO_y, em que y/x é desde aproximadamente 1,2 até 2,5, mais preferivelmente desde aproximadamente 1,4 até 2,1.

Como explicado acima, foi descoberto que a adição do zinco (Zn) à camada à base de zircônio 7 (e 11) melhora acentuadamente a resistência aos riscos de uma camada que segue o tratamento térmico, comparado a se o Zn não estiver presente. Inesperadamente, foi descoberto que a adição do zinco (Zn) à camada à base de zircônio 7 (e 11) melhora acentuadamente a resistência aos riscos de uma camada e assim do artigo revestido, antes e/ou depois do tratamento térmico, comparado a um revestimento de ZrO puro sobre um substrato de vidro e também comparado a um revestimento de ZnO puro sobre um substrato de vidro. Além disso, foi descoberto inesperadamente que a adição do zinco (Zn) à camada à base de zircônio 7 (e 11) melhora a resistência à corrosão do artigo revestido, antes e/ou depois do

tratamento térmico (HT), comparado a um revestimento de ZnO e é capaz de suportar exposição a ambientes corrosivos que dissolveriam o óxido de zinco puro. Desse modo, é fornecido um artigo revestido com melhor resistência a riscos (SR) e melhor resistência à corrosão / estabilidade química.

5 O artigo revestido final HT (ou até mesmo não-HT) da figura 1 é resistente a riscos e pode ser usado em várias aplicações, inclusive porém não limitado a unidades de janela IG, para-brisas laminados para veículos, outros tipos de janelas para veículos, aplicações em mobília, vidros para vitrine e/ou similares.

10 A figura 2 ilustra uma outra modalidade de exemplo de acordo com esta invenção. A modalidade da figura 2 é similar à modalidade da figura 1, exceto que a camada 7 de nitreto de zircônio pré-HT ativada com Zn da modalidade da figura 1 foi substituída por uma camada T de óxido de zircônio ativado com Zn na modalidade da figura 2. As espessuras, os teores de
15 Zr, os teores de Zn, proporções etc. discutidos acima em relação à camada 7 também se aplicam à camada 7' na modalidade da figura 2. Em outras palavras, a modalidade da figura 2 é a mesma que a modalidade da a figura 1 exceto que o nitrogênio na camada 7 foi substituído por (ou suplementado com) oxigênio. A modalidade da camada 11 pós-HT n figura 2 é a mesma
20 que aquela descrita acima em relação à modalidade da figura 1. Isto é porque o HT faz com que tanto Zn:ZrO_x (ver 7' na figura 2) como Zn:ZrN_x (ver 7 na figura 1) se transformam em uma camada de topo 11 de Zn:ZrO_x menos absorvente como apresentado nas figuras 1-2.

A figura 3 ilustra uma outra modalidade de exemplo de acordo
25 com esta invenção. A modalidade da figura 3 é similar à modalidade da figura 1, exceto que a camada 7 de nitreto de zircônio ativado com Zn pré-HT da modalidade da figura 1 foi substituído por uma camada 7" de boreto de zircônio ativado com Zn na modalidade da figura 3. As espessuras, os teores de Zr, os teores de Zn, proporções etc. discutidos acima em relação à
30 camada 7 também se aplicam à camada 7" na modalidade da figura 3. Em outras palavras, a modalidade da figura 3 é a mesma que a modalidade da figura 1 exceto que o nitrogênio na camada 7 foi substituído por (ou suple-

mentado com) boro. O boro na modalidade da figura 3 (como o nitrogênio na modalidade da figura 1 e o oxigênio na modalidade da figura 2) pode ser fornecido por meio do gás usado no processo de deposição física de vapor da camada. A camada 11 pós-HT na modalidade da figura 3 é a mesma como descrito acima em relação à modalidade da figura 1. Isto é porque o HT faz com que tanto Zn:ZrB_x (ver 7" na figura 3) como Zn:ZrN_x (ver 7 na figura 1) se transformam em uma camada de topo 11 de Zn:ZrO_x mais densa e menos absorvente como apresentado nas figuras 1-3. Em certas modalidades de exemplo desta invenção, a camada 7" de boreto de zircônio ativado com Zn pode incluir desde 0,25 até 50 % de B, mais preferivelmente desde 1 até 50 % de B e mais preferivelmente ainda desde 5 até 40 % de B.

A figura 4 ilustra uma outra modalidade de exemplo de acordo com esta invenção. A modalidade da figura 4 é similar a uma modalidade da figura 1, exceto que a camada 7 de nitreto de zircônio ativado com Zn pré-HT da modalidade da figura 1 foi substituída por uma camada 7" de carbureto de zircônio ativado com Zn na modalidade da figura 4. As espessuras, os teores de Zr, os teores de Zn, proporções etc. discutidos acima em relação à camada 7 também se aplicam à camada 7" na modalidade da figura 4. Em outras palavras, a modalidade da figura 4 é a mesma que a modalidade da figura 1 exceto que o nitrogênio na camada 7 foi substituído por (ou suplementado com) carbono. O carbono na modalidade da figura 4 (como o nitrogênio na modalidade da figura 1 e o oxigênio na modalidade da figura 2) pode ser fornecido por meio do gás usado no processo de deposição física de vapor da camada ou alternativamente pode ser fornecido por meio de uma fonte de feixe de íon durante o processo de deposição. A camada 11 pós-HT na modalidade da figura 4 é a mesma que aquela descrita acima em relação a uma modalidade da figura 1. Isto é porque o HT faz com que tanto Zn:ZrC_x (ver 7" na figura 4) como Zn:ZrN_x (ver 7 na figura 1) se transformem em uma camada 11 de topo de ZnZrO_x mais densa e menos absorvente como apresentado nas figuras 1 -4. Em certas modalidades de exemplo desta invenção, a camada 11 de óxido de zircônio ativado com Zn inclui desde 0,25 até

50 % de C, mais preferivelmente desde 0,25 até 10 % de C e mais preferivelmente ainda desde 0,25 até 5 % de C.

A figura 5 ilustra uma outra modalidade de exemplo de acordo com esta invenção. A modalidade da figura 5 é similar à modalidade da figura 1, exceto que a camada 7 de nitreto de zircônio ativado com Zn pré-HT da modalidade da figura 1 foi substituída por um grande número de camadas à base de Zn e Zr (por exemplo, camadas de óxido de Zn e camadas de óxido de Zr) na modalidade da figura 5. Na modalidade da figura 5, são formadas uma ou mais camadas de ZnO e uma ou mais camadas de ZrO (por exemplo, por meio de deposição física de vapor) sobre o substrato 1. De novo, a barreira 3 e as camadas de carbono 9 são opcionais. Desse modo, um grande número de camadas separadas, de óxido de zinco 20 e de óxido de zircônio 22, são fornecidas antes do tratamento térmico na modalidade da figura 5. Então o HT (devido às altas temperaturas usadas naquele caso) provoca a difusão entre as camadas 20 e 22, fazendo desse modo com que o grande número de camadas separadas 20, 22 se transforme em uma camada 11 de topo que consiste essencialmente ou que compreende Zn:ZrO_x. Em outras palavras, na modalidade da figura 5 a camada 11 de óxido de zircônio ativado com Zn é obtida partindo das camadas separadas que contêm Zn e Zr 20, 22 e o óxido misto de Zn:Zr depois do HT é formado por difusão que ocorre durante o HT.

Em qualquer uma das modalidades de exemplos discutidas acima, uma ou mais das camadas que compreendem zircônio, zinco ou zircônio ativado com Zn (por exemplo, ver as camadas 7, 7', 7" e/ou 7''') podem ser ativadas com flúor (F) e/ou carbono (C). Isto pode ser feito, por exemplo, utilizando um gás tal como C₂F₆ durante a deposição física da (s) camada (s) que compreende zircônio. Por exemplo, a camada de Zn:ZrN:F pode ser formada por deposição física de alvo (s) de Zr/Zn em uma atmosfera que inclui uma mistura de gases N₂ e C₂F₆ (também pode ser usado Ar gasoso em certos exemplos de casos além de gases N₂ e C₂F₆). Quando for usado C₂F₆ gasoso na atmosfera de deposição física, a camada resultante que compreende Zn:ZrN é tipicamente ativada tanto com F como com C pois

ambos estão presentes no gás. Outros gases podiam ser usados em vez destes. Surpreendentemente, foi descoberto que a ativação da camada à base de zircônio ativado com Zn (por exemplo, 7, 7', 7" ou 7''') com F e/ou C antes do tratamento térmico tende a aumentar a transmissão visível do artigo revestido tratado termicamente. A ativação com F e C resulta inesperadamente em um filme com menor absorção comparado a filmes não ativados. Além disso, foi descoberto que a adição de F e/ou de C a estas camadas não faz variar significativamente a óptica do artigo revestido ou o esforço biaxial do filme dos filmes antes do HT. Além disso, quando F e/ou C são fornecidos na camada 7, T, 7" ou 7''', tanto a resistência a riscos como a estabilidade ambiental (por exemplo, medida pelo teste de névoa com sal) do produto HT são inafetados substancialmente pela presença de F e/ou C. Evidentemente, depois do tratamento térmico a camada 11 que compreende óxido de zircônio ativado com Zn também pode ser ativada com F e/ou C em uma maneira correspondente pois ela estava presente antes do HT. Esta ativação de óxido de zircônio ativado com Zn e/ou nitreto com F e/ou C pode ser usada em associação com qualquer modalidade aqui discutida. Em certas modalidades de exemplo desta invenção, uma ou mais das camadas 7, 7', 7", 7''' e/ou 11 pode ser ativada com desde aproximadamente 0,01 até 10,0 % de F, mais preferivelmente desde aproximadamente 0,1 até 8,0 % de F, até mesmo mais preferivelmente desde aproximadamente 0,3 até 5,0 % de F, ainda mais preferivelmente desde aproximadamente 0,4 até 2 % de F e mais preferivelmente ainda desde aproximadamente 0,5 até 1,0 % de F (em termos de percentagem atômica). Além disso, em certas modalidades de exemplo desta invenção, uma ou mais destas camadas pode ser ativada com desde aproximadamente 0,01 até 10,0 % de C, mais preferivelmente desde aproximadamente 0,1 até 8,0 % de C, até mesmo mais preferivelmente desde aproximadamente 0,3 até 5,0 % de C, ainda mais preferivelmente desde aproximadamente 0,4 até 2 % de C e mais preferivelmente ainda desde aproximadamente 0,5 até 1,0 % de C (em termos de percentagem atômica). A ativação com F e C pode ser usada em associação de modo que uma ou mais destas camadas é/são ativadas tanto com F como com C nes-

tas quantidades. Alternativamente, apenas um dos ativadores F e C pode ser usado para uma camada. Desse modo, em tais modalidades alternativas, uma ou mais destas camadas 7, 7', 11 e 11' podem ser ativadas com F na (s) quantidade (s) citada (s) antes, porém não ativadas com C. Como em
5 uma outra alternativa ainda, uma ou mais destas camadas podem ser ativadas com C na (s) quantidade (s) citada (s) antes, porém não ativadas com F.

Em certas modalidades de exemplo desta invenção, também pode ser obtida boa resistência a riscos por ativação da camada à base de zircônio ativada com Zn (por exemplo, uma ou mais de 7, 7', 7", 7"', 22 e/ou 11)
10 com uma mistura de Zn/Sn e/ou uma mistura de Zn/Cu. Isto pode, por exemplo, ser feito na formação da camada que inclui zircônio (7, 7', 7", 7"' e/ou 22) antes do HT, com os requisitos do material de ativação de seu percurso na camada 11 pós-HT da mesma forma. Desse modo, em certas modalidades de exemplo, a camada 11 à base de óxido de zircônio ativado com
15 Zn também pode incluir quantidades de Sn e/ou Cu. Em certos casos de exemplo, além do material ativador de Zn aqui discutido, a quantidade de Sn e/ou de Cu na camada (7, 7', 7", 7"', 11 e/ou 22) pode ser desde aproximadamente 0-10 %, mais preferivelmente desde aproximadamente 0-8 %, até mesmo mais preferivelmente desde aproximadamente 0,5-8 %, possivelmente desde aproximadamente 1-5 %.
20

Cada uma das modalidades citadas acima é responsável por um artigo revestido que pode ser tratado termicamente que é muito resistente a riscos e resistente a corrosão depois do HT. Por exemplo, os artigos revestidos pós-HT de acordo com certas modalidades desta invenção podem ter
25 uma carga crítica de riscos usando uma esfera de borossilicato de 3 de pelo menos aproximadamente 6,8 kg (15 libras), mais preferivelmente pelo menos 8,2 kg (18 libras), até mesmo mais preferivelmente pelo menos 9,1 kg (20 libras), mais preferivelmente ainda pelo menos 10,2 kg (22,5 libras) e mais preferivelmente ainda pelo menos 13,6 kg (30 libras). Adicionalmente,
30 os artigos revestidos de acordo com certos exemplos de modalidade desta invenção são estáveis em relação a UV e não se degradam significativamente por exposição a UV. Em certas modalidades de exemplo, os artigos reves-

tidos neste caso podem ter um ângulo de contato θ pós-HT com uma gota de água séssil de desde aproximadamente 25 até 60 graus e às vezes o ângulo de contato é menor do que 35 graus.

Um outro aspecto de certos exemplos de modalidade desta invenção é o aumento extremo na transmissão visível causada por tratamento 5 térmico. Em certas modalidades de exemplo, os aumentos na transmissão visível por pelo menos aproximadamente 20 % de transmissão visível devido ao HT, mais preferivelmente pelo menos 30 % e mais preferivelmente ainda pelo menos 40 %. Por exemplo, em certos exemplos desta invenção que 10 forma obtidos a transmissão visível pré-HT foi de aproximadamente 36-37 %.

Qualquer tipo adequado de substrato de vidro 1 pode ser usado em diferentes modalidades desta invenção. Por exemplo, podem ser usados vários tipos de cal sodada, vidro de sílica ou vidro de borossilicato para o 15 substrato 1. No entanto, em certas modalidades de exemplo desta invenção, o revestimento de qualquer uma das modalidades citadas acima pode ser suportado por um tipo especial de substrato de vidro que tem uma transmissão visível muito alta e uma cor muito clara. Em particular, em tais certas modalidades de exemplo desta invenção, o substrato de vidro 1 pode ser 20 qualquer um dos vidros descritos no Pedido de Patente U.S. do mesmo Requerente N°. de Série 10/667.975, cuja divulgação é aqui incorporada como referência. Em certas modalidades preferidas, o vidro resultante tem transmissão visível de pelo menos 85 %, mais preferivelmente de pelo menos 88 % e mais preferivelmente ainda de menos 90 % (por exemplo, a uma espesura de referência de aproximadamente 0,219 polegada (5,56 mm)). A vantagem de se utilizar um tal substrato de vidro 1 é que o produto resultante do HT é forçado a ter uma aparência visual similar àquela de vidro transparente não revestido — mesmo se o revestimento for aplicado sobre o próprio. Além do vidro base, exemplos da batelada de vidro e/ou do vidro final são a- 25 presentados a seguir (em termos de percentagem em peso da composição total do vidro, a não ser se for apresentada como ppm):

Exemplos de Colorantes e Cério Oxidante no Substrato de Vidro

Ingrediente	Geral	Preferido	Mais Preferido	Melhor
Ferro total	0,01-0,20%	0,01-0,15%	0,02-0,12%	0,03 a 0,10%
(Fe ₂ O ₃):				
Óxido de cobalto:	0 a 15 ppm	0,1 a 10 ppm	0,5 a 5 ppm	0,5 a 3 ppm
Óxido de cério:	0,005-1,0%	0,01-1,0%	0,01-0,5%	0,05 a 0,2%
Óxido de érbio:	0 a 1,0%	0,01-0,30%	0,02-0,20%	0,02 a 0,15%
Óxido de titânio	0 a 0,5%	0 a 0,2%	0,001 a 0,05%	0,01 a 0,02%
Óxido de cromo:	0 a 10 ppm	0 a 8 ppm	0 a 5 ppm	1 a 5 ppm
vidro redox:	<= 0,20	<= 0,12	<= 0,10	<= 0,08
% de FeO:	0,0001-0,05%	0,0001-0,01%	0,001-0,008%	0,001-0,003%

É observado que em outras modalidades desta invenção, podem ser adicionadas camadas adicionais (que não são apresentadas na figura) aos artigos revestidos discutidos acima e/ou certas camada(s) podem ser eliminadas. Como mencionado acima, as camadas 3 e 9 são opcionais.

5 EXEMPLOS

Para fins de exemplo e sem limitação, os foram obtidos exemplos de artigo revestidos a seguir e testados de acordo com exemplos de modalidades desta invenção. A figura 6 relaciona Exemplos Comparativos (CEs) CE1-CE8 e os Exemplos 1-4 de acordo com certos exemplos de modalidades desta invenção. Os Exemplos Comparativos CE1 e CE2 são simplesmente um vidro plano transparente de 6 mm de espessura 1 não revestido (CE1) e um substrato de vidro plano 1 com 6 mm de espessura revestido com apenas 140 angstroms de nitreto de silício 3 (CE2). Não estavam presentes camadas que incluem Zr ou Zn em CE1 e CE2. Os Exemplos Comparativos CE3 e CE4 foram obtidos por deposição física de uma camada de óxido de zircônio (com 420 angstroms de espessura) sobre CE1 e CE2, respectivamente. CE5, CE6, CE7 e CE8 foram obtidos por deposição física de uma camada de óxido de zinco com 30 angstrom de espessura sobre CE1, uma camada de óxido de zinco com 35 angstrom de espessura sobre CE2, uma camada de óxido de zinco com 415 angstrom de espessura sobre CE1 e

uma camada de óxido de zinco com 365 angstrom de espessura sobre CE2, respectivamente.

Enquanto isso, o, Exemplo 1 foi realizado por deposição física de uma camada 7' de óxido de zircônio ativado com Zn com 84 angstrom de espessura sobre CE1 (isto é, por deposição física de uma camada 7' de óxi-
5 do de zircônio ativado com Zn diretamente sobre e em contato com um substrato de vidro 1 transparente com 6 mm de espessura). O Exemplo 2 foi obtido por deposição física de uma camada 7' de óxido de zircônio ativado com Zn com 118 angstrom (A) de espessura sobre CE2 (isto é, por deposi-
10 ção física de uma camada 7' de óxido de zircônio ativado com Zn sobre um substrato de vidro 1 transparente com 6 mm de espessura com uma camada 3 de nitreto de silício fornecida entre os mesmos como apresentado na figura 2). O Exemplo 3 foi obtido por deposição física de uma camada 7' de óxido de zircônio ativado com Zn com 340 angstrom de espessura sobre CE1 (isto
15 é, por deposição física de uma tal camada 7' de óxido de zircônio ativado com Zn diretamente sobre e em contato com um substrato de vidro 1 transparente com 6 mm de espessura). O Exemplo 4 foi obtido por deposição física de uma camada 7' de óxido de zircônio ativado com Zn com 370 angstrom (A) de espessura sobre CE2 (isto é, deposição física de uma tal cama-
20 da 7' de óxido de zircônio ativado com Zn sobre um substrato de vidro 1 transparente com uma camada 3 de nitreto de silício fornecida entre as mesmas como apresentado na figura 2). A figura 6 compara o desempenho dos revestimentos dos Exemplos 1-4 aos exemplos de controle ou comparativos CE1-CE8. Todas as amostras foram tratadas a quente para simular
25 têmpera (700 graus C durante aproximadamente quatro minutos). Depois do HT, todas as amostras foram limpas com Windex. A resistência aos riscos relatada na figura 6 foi medida por meio de Linear Taber que usa uma esfera de borossilicato de 3 mm. A testagem à corrosão foi realizada por uma imersão preliminar durante cinco minutos de cada amostra em vinagre seguida por uma exposição durante uma hora da amostra a NaOH 0,1 N à
30 temperatura ambiente, seguida por uma exposição durante uma hora da

amostra a HCl a 5 %. Esta % na figura 6 representa a transmissão visível do artigo revestido depois do tratamento térmico.

A. 6 ilustra que os artigos revestidos dos Exemplos 1-4 tinham uma resistência a riscos muito melhor do que os artigos revestidos de CE3-CE4 que tinham um revestimento de óxido de zircônio puro (não ativado com Zn) sobre o substrato de vidro. Desse modo, pode ser observado que a adição do Zn à de óxido de Zr melhorou inesperadamente a resistência aos riscos do artigo revestido. Além disso, a figura 6 também demonstra que os artigos revestidos dos Exemplos 1-4 tinham uma muito melhor do que os artigos revestidos de CE5-CE8 que tinham um revestimento de óxido de zinco puro (sem a inclusão de Zr) sobre o substrato de vidro; isto é evidenciado pelo fato de que os revestimentos de óxido de zinco de CE5-CE8 desapareceram ou se dissolveram inteiramente durante a testagem de corrosão (ver espessura zero depois da testagem de corrosão na coluna mais à direita da figura 6 para CE5-CE8, comparada às camadas de topo de óxido de zircônio ativado com Zn particularmente espessas que permanecem depois da testagem de corrosão para os exemplos 1-4). Desse modo, pode ser observado que a mistura de Zn e Zr nas camadas 7, 7', 7'', 7''' e na camada de topo 11 melhorou inesperadamente a resistência à corrosão do artigo revestido comparado aos artigos revestidos com revestimentos de óxido de zinco puro como a camada de topo.

Embora a invenção tenha sido descrita em associação com as que são consideradas as modalidades mais práticas e preferidas, deve ser entendido que a invenção não precisa estar limitada às modalidades divulgadas, porém ao contrário, pretende-se abranger várias modificações e arranjos equivalentes incluídos no espírito e no âmbito das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de obtenção de um artigo revestido tratado termicamente, o processo compreendendo:

5 fornecer um revestimento suportado por um substrato de vidro, o revestimento compreendendo uma camada que compreende zircônio e zinco e

temperando termicamente o substrato de vidro com uma camada que compreende zircônio e zinco sobre a mesma, de modo que depois da têmpera uma camada que compreende óxido de zircônio ativado com zinco
10 é aplicada sobre o substrato de vidro.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a camada que compreende óxido de zircônio ativado com zinco é caracterizada por $(\text{Zn}:\text{Zr}_x\text{O}_y)$ em que y/x é desde aproximadamente 1,2 até 2,5.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, em que y/x é desde
15 aproximadamente 1,4 até 2,1.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a camada que compreende óxido de zircônio ativado com zinco também compreende flúor e/ou carbono.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a camada
20 que compreende zircônio e zinco, antes da têmpera, compreende material selecionado do grupo que consiste em: $\text{Zn}:\text{ZrO}_x$, $\text{Zn}:\text{ZrN}_x$, $\text{Zn}:\text{ZrO}_x\text{N}_y$, $\text{Zn}:\text{ZrB}_x$, $\text{Zn}:\text{ZrC}_x$ e misturas dos mesmos.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que antes da têmpera, o revestimento também compreende uma camada que com-
25 preende carbono semelhante a diamante localizado sobre o substrato de vidro sobre pelo menos a camada que compreende zircônio e zinco.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que antes e/ou depois da têmpera, o revestimento também compreende uma camada dielétrica entre o substrato de vidro e a camada que compreende zircônio e zinco.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a camada
30 que compreende óxido de zircônio ativado com zinco compreende uma estrutura de rede cúbica nanocristalina.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a camada que compreende óxido de zircônio ativado com zinco tem uma proporção de Zn:Zn de desde aproximadamente 40:1 até 1,5:1.

5 10. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a camada que compreende óxido de zircônio ativado com zinco tem uma proporção de Zn:Zn de desde aproximadamente 10:1 até 5:1.

11. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a camada que compreende óxido de zircônio ativado com zinco é uma mais externa camada do artigo revestido depois da têmpera.

10 12. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a % de transmissão visível do artigo revestido aumenta pelo menos 30 % em consequência da têmpera.

13. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o artigo revestido temperado tem uma transmissão visível de pelo menos 70 %.

15 14. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o artigo revestido depois da têmpera tem uma transmissão visível de pelo menos 70 % e uma carga de risco crítica que usa uma esfera de borossilicato de pelo menos aproximadamente 9,1 kg (20 libras), mais preferivelmente de pelo menos aproximadamente 11,3 kg (25 libras), mais preferivelmente ainda de
20 pelo menos aproximadamente 13,6 kg (30 libras).

15. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a camada comprising óxido de zircônio ativado com zinco é uma mais externa camada do artigo revestido depois da têmpera e é capaz de aguentar um teste de corrosão que compreende: (a) uma imersão preliminar durante cinco minutos em vinagre seguida por (b) uma exposição durante uma hora a NaOH 0,1 N à temperatura ambiente seguida por (c) uma exposição durante uma
25 hora a HCl a 5 %, sem dissolver completamente.

16. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a camada que compreende óxido de zircônio ativado com zinco também compreende
30 Sn.

17. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a camada que compreende óxido de zircônio ativado com zinco também compreende Cu.

5 18. Processo de obtenção de um artigo revestido, o processo compreendendo:

O fornecimento de um revestimento suportado por um substrato, o revestimento compreendendo uma camada que compreende zircônio e zinco e

10 tratamento térmico do substrato com a camada que compreende zircônio e zinco sobre a mesma, de modo que depois da têmpera uma camada que compreende óxido de Zn e Zr é fornecida como uma camada mais externa do artigo revestido.

15 19. Processo de acordo com a reivindicação 18, em que a camada que compreende óxido de Zn e Zr consiste essencialmente de Zn:ZrO_x e em que o artigo revestido também compreende uma camada que compreende um ou mais de nitreto de silício e/ou de óxido de silício que é aplicada sobre o substrato entre o substrato e a camada que consiste essencialmente de Zn:ZrO_x.

20 20. Artigo revestido que compreende:
um substrato de vidro e
uma camada que compreende óxido de zircônio ativado com Zn fornecida como uma camada mais externa de um revestimento aplicado sobre o substrato de vidro.

25 21. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 20, em que o revestimento consiste apenas de uma camada que compreende óxido de zircônio ativado com Zn.

22. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 20, em que o artigo revestido é tratado termicamente.

30 23. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 20, em que a camada que compreende óxido de silício e/ou nitreto de silício é aplicada sobre o substrato de vidro entre o substrato de vidro e a camada que compreende o óxido de zircônio ativado com Zn.

24. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 20, em que a camada que compreende óxido de zircônio ativado com Zn também compreende F e/ou C.

5 25. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 20, em que a camada que compreende óxido de zircônio ativado com zinco é caracterizada por $(\text{Zn}:\text{Zr}_x\text{O}_y)$ em que y/x é desde aproximadamente 1,2 até 2,5.

26. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 20, em que a camada que compreende óxido de zircônio ativado com zinco compreende uma estrutura de rede cúbica nanocristalina.

10 27. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 20, em que a camada que compreende óxido de zircônio ativado com zinco tem uma proporção de Zr:Zn de desde aproximadamente 40:1 até 1,5:1.

15 28. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 20, em que a camada que compreende óxido de zircônio ativado com zinco tem uma proporção de Zr:Zn de desde aproximadamente 10:1 até 5:1.

29. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 20, em que o substrato de vidro é temperado e o artigo revestido tem uma transmissão visível de pelo menos aproximadamente 70 %.

20 30. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 20, em que o artigo revestido tem uma carga de risco crítica que usa uma esfera de borossilicato de pelo menos aproximadamente 9,1 kg (20 libras), mais preferivelmente de pelo menos aproximadamente 11,3 kg (25 libras), mais preferivelmente ainda de pelo menos aproximadamente 13,6 kg (30 libras).

25 31. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 20, em que a camada que compreende óxido de zircônio ativado com zinco é capaz de suportar um teste de corrosão que compreende:(a) uma imersão preliminar durante cinco minutos em vinagre seguida por (b) uma exposição durante uma hora a NaOH 0,1 N à temperatura ambiente seguida por (c) uma exposição durante uma hora a HCl a 5 %, sem dissolver completamente.

30 32. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 20, em que a camada que compreende óxido de zircônio ativado com zinco também compreende Sn.

33. Artigo revestido de acordo com a reivindicação 20, em que a camada que compreende óxido de zircônio ativado com zinco também compreende Cu.

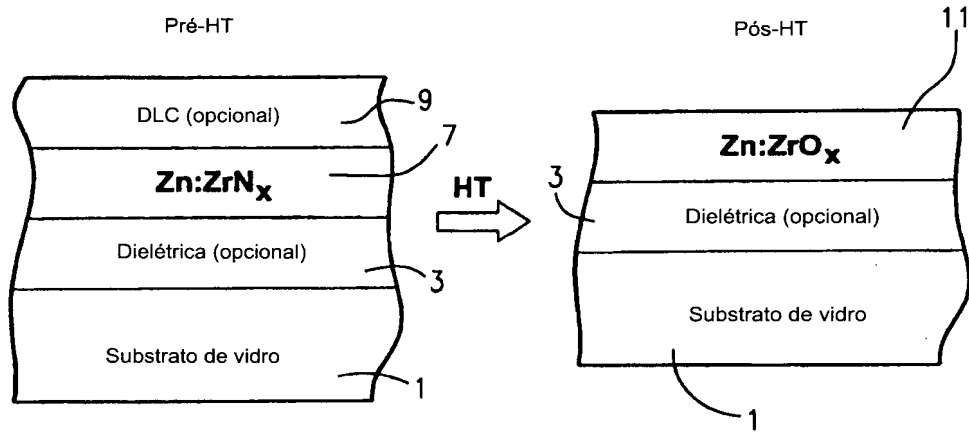


FIG. 1

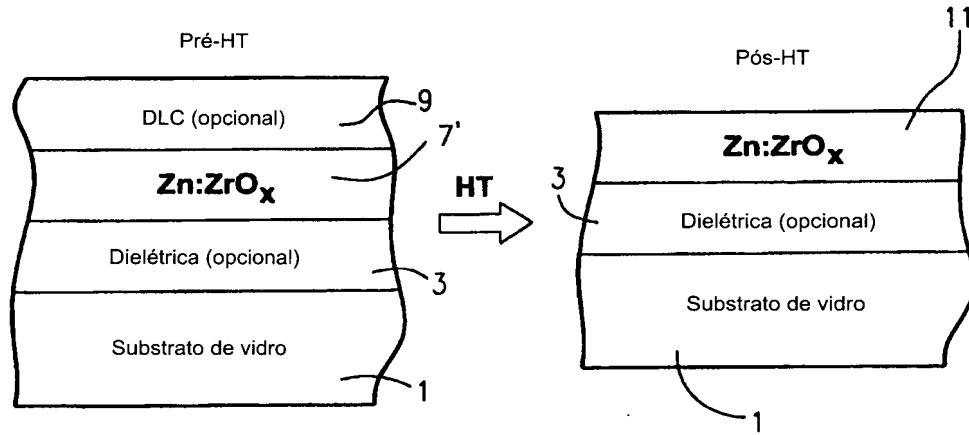


FIG. 2

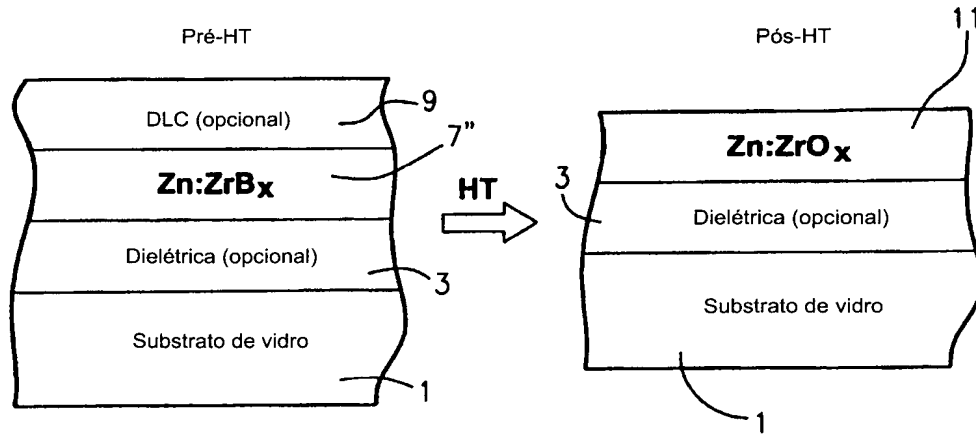


FIG. 3

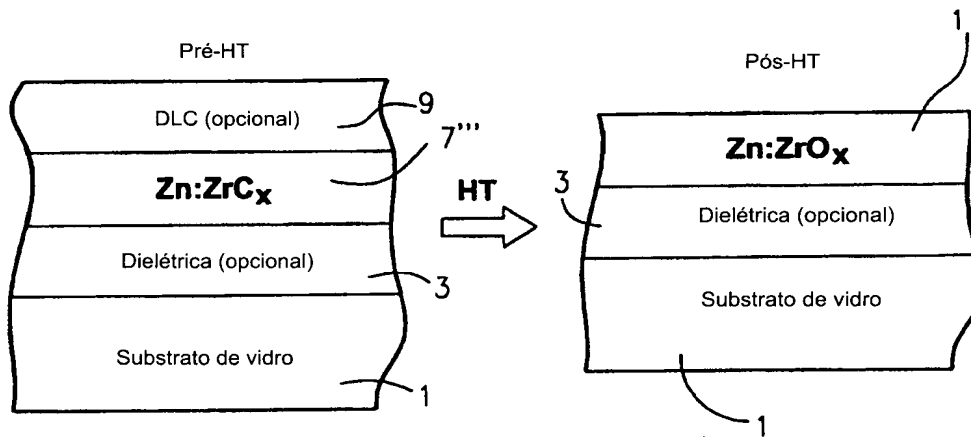


FIG. 4

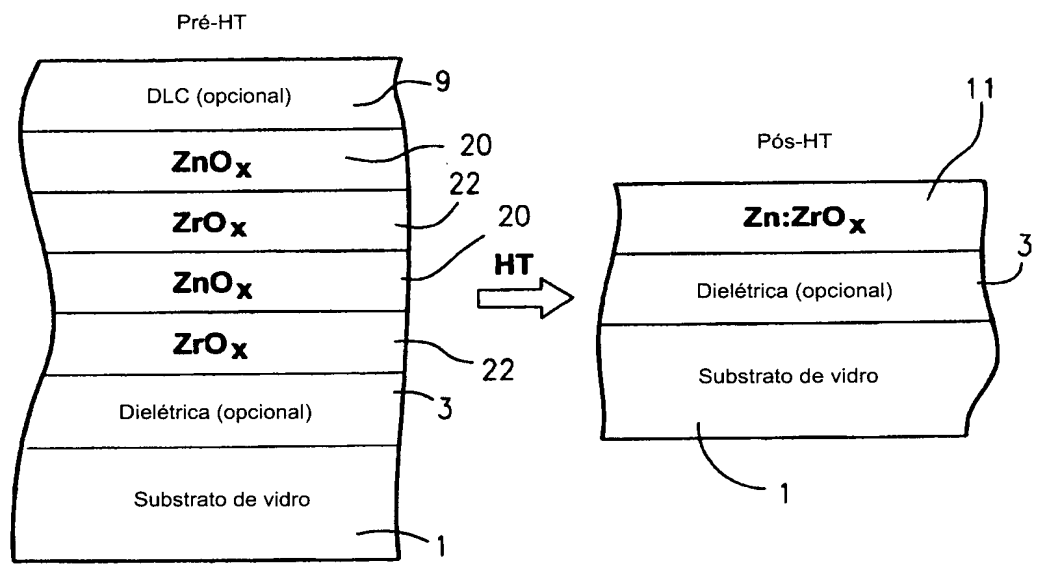


FIG. 5

Ex.	Configuração	Espessura A da camada de topo	Resistência a riscos	Tvis%	Camada de topo depois do teste de corrosão
CE1	Vidro transparente com 6 mm (1)	Nenhuma	0.4	89.15	n/a
CE2	140 Å Si ₃ N ₄ sobre vidro extra transparente (2)	Nenhuma	<0.4	89.16	n/a
CE3	ZrO _x sobre substr. 1	~420	10	79.1	nm
CE4	ZrO _x sobre substr. 2	~420	10	78.2	nm
CE5	ZnO _x sobre substr. 1	30	2.5	89.0	0
CE6	ZnO _x sobre substr. 2	35	5	89.2	0
CE7	ZnO _x sobre substr. 1	415	<15	82.6	0
CE8	ZnO _x sobre substr. 2	365	15	78.0	0
1	ZnZrO _x sobre substr. 1	84	15	87.5	98
2	ZnZrO _x sobre substr. 2	118	30	86.0'	103
3	ZnZrO _x sobre substr. 1	340	30	77.4	331
4	ZnZrO _x sobre substr. 2	370	35	76.1	364

FIG. 6

RESUMO

Patente de Invenção: **"ARTIGO REVESTIDO QUE PODE SER TRATADO TERMICAMENTE COM CAMADA (S) À BASE DE ZIRCÔNIO ATIVADO COM ZINCO NO REVESTIMENTO"**.

5 Em certas modalidades, um artigo revestido inclui uma camada à base de zircônio ativado com zinco antes do tratamento térmico (HT). O artigo revestido é tratado termicamente suficientemente para fazer com que a camada à base de zircônio ativado com zinco se transforme em uma camada à base de zircônio ativado com zinco resistente a riscos e/ou quimicamente durável. Foi descoberto que o ativamento da camada com Zn melhora
10 a resistência a riscos e/ou a resistência à corrosão.