

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 415**

51 Int. Cl.:

C23C 14/02 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01)
C23C 14/18 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)
C03C 17/36 (2006.01)
C03C 17/34 (2006.01)
H01J 37/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.03.2004 PCT/US2004/009150**
87 Fecha y número de publicación internacional: **14.10.2004 WO04087985**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2004 E 04758328 (1)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 1611265**

54 Título: **Sustratos recubiertos con mezclas de materiales de titanio y aluminio**

30 Prioridad:

28.03.2003 US 458819 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.07.2017

73 Titular/es:

**VITRO, S.A.B. DE C.V. (100.0%)
Av. Ricardo Margain Zozaya No. 400, Col. Valle del Campestre, San Pedro Garza Garcia
Nuevo León, México 66265, MX**

72 Inventor/es:

FINLEY, JAMES J.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 627 415 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sustratos recubiertos con mezclas de materiales de titanio y aluminio

5 **Antecedentes de la invención****1. Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere en general a recubrimientos que comprenden titanio y aluminio sobre sustratos, a métodos para el recubrimiento de dichas mezclas y a materiales que contienen titanio y aluminio como objetivos de metalizado por bombardeo atómico.

2. Descripción de consideraciones técnicas

15 La tecnología para depositar tipos específicos de recubrimientos metálicos o que contienen óxido metálicos sobre sustratos de área mayor incluye diversos métodos, tales como deposición de vapor, como deposición química de vapor; pirólisis por pulverización; sol-gel; y metalizado por bombardeo atómico, tal como deposición de vapor por metalizado por bombardeo atómico ("MSVD", del inglés *magnetic sputtering vapor deposition*). Los sustratos de área mayor, de aproximadamente 1 pie cuadrado (30 centímetros cuadrados) y más grandes, presentan desafíos en la producción económicamente coherente de sustratos recubiertos de calidad por virtud del tamaño del sustrato que se recubre. La coherencia en la uniformidad del recubrimiento y la reducción de defectos en el recubrimiento de áreas mayores requiere un equipo que sea capaz de manejar los sustratos mayores y los volúmenes de material de recubrimiento y la fabricación del sustrato recubierto. Dicho equipo en general es más caro de adquirir y de operar; haciendo el funcionamiento eficiente del equipo, por tanto, imprescindible para la producción rentable.

25 Los recubrimientos metálicos (que contengan metales y/u óxido metálico) específicos sobre sustratos pueden estar presentes como recubrimientos de múltiples capas en los que cada capa está compuesta de los mismos o diferentes materiales de una o más aplicaciones de los materiales o precursores de recubrimiento. Además, una capa del recubrimiento puede tener una o más películas de más de una aplicación de los mismos o diferentes materiales. Son ejemplos de recubrimientos de múltiples capas sobre un sustrato los recubrimientos de baja emisividad a base de plata convencionales que se depositan sobre sustratos tanto de vidrio como de plástico, en general mediante metalizado por bombardeo atómico.

35 En el metalizado por bombardeo atómico para depositar metales y óxidos metálicos sobre sustratos de área mayor, como láminas o paneles de materiales que transmiten la luz, como el plástico o el vidrio, se han utilizado objetivos de cátodo del metal específico para la deposición como el metal u óxido metálico sobre el sustrato. Para sustratos de plástico y de vidrio de área mayor, tales como vidrio flotado con un área superficial de al menos 1 pie cuadrado (30 centímetros cuadrados), se han utilizado objetivos de cátodo alargados. Los objetivos se alargan a una longitud que es sustancialmente la longitud o el ancho del sustrato que se ha de recubrir. Por ejemplo, las Patentes de los EE.UU. N.º 4.990.234 y 5.170.291 de Szczrybowski et al. y 5.417.827 de Finley desvelan sílice y siliciuros de metalizado por bombardeo atómico, tales como siliciuro de metal de transición (NiSi₂), en una atmósfera oxidante para depositar películas de óxido dieléctricas.

45 La Patente de los EE.UU N.º 5.320.729 de Narizuka et al. desvela un objetivo de metalizado por bombardeo atómico con el que puede producirse una película delgada de alta resistividad que consiste en silicio, titanio y aluminio, y oxígeno. El objetivo se forma seleccionando el tamaño de grano del polvo de silicio y del polvo de dióxido de aluminio y titanio, secando los polvos por calentamiento y mezclando los polvos secos para obtener un polvo mixto que contiene del 20 al 80 por ciento en peso de silicio, por ejemplo del 50 al 80 por ciento, siendo el resto dióxido de titanio y aluminio, compactando el polvo mezclado en un troquel y sinterizando el polvo compactado por prensado en caliente para producir un objetivo que tiene una estructura mixta de dos fases. El objetivo de metalizado por bombardeo atómico se usa para la fabricación de resistencias de película delgada y circuitos eléctricos.

50 Los objetivos de cátodo de metalizado por bombardeo atómico de diversos materiales metálicos son útiles en las pilas de recubrimiento de baja emisividad ("E baja") depositadas al vacío que por lo general tienen la siguiente secuencia de capas general: $S/(D_1/M/P/D_2)^R$ en la que:

S es un sustrato, tal como un sustrato transparente como el vidrio;

D₁ es una primera capa dieléctrica transparente, por lo general un óxido metálico, y puede incluir una o más películas dieléctricas transparentes;

60 M es una capa reflectante de infrarrojos, por lo general de plata u otro metal noble;

P es una capa de imprimación para proteger la capa reflectante de infrarrojos subyacente;

D₂ es una segunda película dieléctrica transparente similar a D₁; y

R es un número entero igual o mayor que uno y es el número de repeticiones de las capas anteriores.

65 Las capas dieléctricas, D₁ y D₂, ajustan las propiedades ópticas de la pila de recubrimiento. Estas capas también proporcionan cierta protección física y química a la capa o capas reflectantes de infrarrojos frágiles. Por desgracia,

muchos materiales dieléctricos beneficiosos para el proceso y rentables son a menudo susceptibles a la abrasión así como a la corrosión. Por ejemplo, el óxido de cinc, por ejemplo, como se describe en la Patente de los EE.UU. N.º 5.296.302, que por lo general forma una película cristalina, es susceptible al ataque por ácidos y bases; el óxido de bismuto, que por lo general forma una película amorfa, es soluble en ciertos ácidos; el óxido de estaño, que por lo general forma una película amorfa, es susceptible al ataque en ciertos entornos básicos.

Las capas de imprimación o bloqueante P, como se conocen en la técnica, se incorporan en dichos recubrimientos de baja emisividad para proteger la capa o película M de la oxidación durante el proceso de metalizado por bombardeo atómico. La capa M, como la plata, es susceptible a la degradación durante la deposición de la capa o película dieléctrica subyacente si la relación de oxígeno a gas reactivo es alta, por ejemplo, mayor del 20 por ciento del volumen de gas. Las capas de imprimación, que puede estar compuestas de capas de metal puro o capas de cerámica, actúan como capas de protección oxidándose preferentemente para proteger la capa de plata o película subyacente. Generalmente son necesarios capas de imprimación más gruesas si el recubrimiento de baja emisividad ha de sobrevivir a la alta temperatura de un proceso de fabricación de vidrio (hasta 650 °C o 1202 °F), por ejemplo, el doblado y el templado del vidrio de sosa-cal.

Para reducir la corrosión, algunas pilas de recubrimiento de baja E tienen un recubrimiento exterior protector subyacente de una capa dieléctrica químicamente resistente. Esta capa tiene propiedades ópticas deseables, características de deposición por metalizado por bombardeo atómico manejables y es compatible con otros materiales de la pila de recubrimiento. Las películas de dióxido de titanio desveladas en las Patentes de los EE.UU. N.º 4.716.086 y 4.786.563 son películas protectoras que tienen las cualidades anteriores. Existen otros materiales químicamente resistentes que tienen limitaciones, por ejemplo, dan más problemas en el metalizado por bombardeo atómico. El óxido de silicio desvelado en la Patente Canadiense N.º 2.156.571, el óxido de aluminio y el nitruro de silicio desvelados en las Patentes de los EE.UU. N.º 5.425.861; 5.344.718; 5.376.455; 5.584.902; y 5.532.180 y en la Publicación Internacional PCT N.º WO 95/29883 son ejemplos de dichos materiales. Los recubrimientos de baja emisividad a base de plata de múltiples capas metalizados por bombardeo atómico y el vidrio con estos recubrimientos se usan en aplicaciones de acristalamiento de vehículos y ventanas.

Se sabe que la capa de imprimación continúa oxidándose durante el procesamiento a alta temperatura y es deseable que la oxidación continúe hasta su finalización con el fin de reducir la absorción de la luz visible de la capa de imprimación. Este efecto se usa mejor para los metales que forman óxidos metálicos con coeficientes de absorción bajos, por ejemplo, titanio y aluminio. Para el rendimiento de aplicaciones de acristalamiento, esto conduce a una mayor relación de transmisión de luz visible a transmitancia de infrarrojos. Si la oxidación continúa más allá del consumo de la capa de imprimación hasta la oxidación completa, el recubrimiento puede degradarse y el rendimiento puede resentirse. Los iones metálicos en las capas dieléctricas pueden inter-difundir con la capa de plata y la superficie de contacto bien definida puede volverse difusa. Esto puede conducir a una pérdida de la conducta antirreflectante y a la pérdida de una capa de plata continua. El grado de oxidación de la imprimación se relaciona con varios factores, incluyendo la reactividad del metal (energía libre de Gibbs), la densidad del óxido formado durante el calentamiento y la difusión o la disolución de oxígeno en el óxido o metal. Por ejemplo, un metal, tal como el titanio, en una película delgada de menos de aproximadamente 20 Angstroms pasará por varios estados de oxidación antes de llegar a la fase térmicamente estable de TiO₂. El titanio ha sido una elección preferida de material para capas de imprimación en recubrimientos de baja emisividad de múltiples capas.

La tecnología de los recubrimientos de metal y metálicos y los recubrimientos de múltiples capas avanzaría mediante un recubrimiento más químicamente y/o mecánicamente duradero que pudiera usarse como un recubrimiento protector para el sustrato o el sustrato recubierto por múltiples capas o también fuera útil como una capa dieléctrica o de imprimación en recubrimientos de múltiples capas sobre sustratos.

Sumario de la invención

La presente invención implica recubrimientos de al menos mezclas de materiales que contienen titanio y aluminio en sustratos planos y/o curvos que pueden ser mayores de por lo menos 1 pie cuadrado (30 centímetros cuadrados). La invención se define por la materia objeto de la reivindicación 1. Las realizaciones preferidas se definen en las reivindicaciones 2 y 3. En una realización no limitante de la invención, los recubrimientos que contienen titanio y aluminio ("recubrimiento Ti-Al") tienen una relación de peso de materiales que contienen titanio a materiales que contienen aluminio, respectivamente, en el intervalo de aproximadamente 99:1 a 1:99 para la mezcla de materiales que contienen titanio y aluminio ("materiales que contienen Ti-Al"), tales como de 40 a 80 de titanio a de 20 a 60 de aluminio, tal como de 50 a 80 de titanio a de 20 a 50 de aluminio, tal como de 50 a 70 de titanio a de 30 a 50 de aluminio, tal como de 60 a 70 de titanio a de 30 a 40 de aluminio. La aplicación de los materiales que contienen Ti-Al puede ser a través de varias técnicas de recubrimiento bien conocidas en la técnica, tales como, pero no limitadas a la deposición de vapor, la pirólisis por pulverización, métodos de sol gel y/o de metalizado por bombardeo atómico. Los sustratos planos o curvos pueden ser, pero no se limitan a, sustratos de base sin recubrir no metálicos, plásticos, PET, vidrio, sustratos que transmiten la luz y variaciones ya recubiertas de estos sustratos y similares en forma de sustratos planos, curvos o contorneados.

En una realización no limitante de la presente invención, el recubrimiento de Ti-Al se deposita mediante metalizado

por bombardeo atómico de materiales que contienen Ti-Al de objetivos de cátodo. Estos objetivos pueden ser objetivos alargados planos o cilíndricos compuestos de al menos mezclas o aleaciones de titanio y aluminio. Los objetivos también pueden tener otros materiales, tales como metales de transición, como el silicio, silicio-metal de transición o metal de transición y/o silicio. Los objetivos también pueden tener otros materiales para afectar a la conductividad del objetivo de cátodo. Los objetivos de mezclas de titanio y aluminio pueden ser metalizados por bombardeo atómico en una atmósfera que comprenda gas inerte, nitrógeno, oxígeno y/o mezclas de los mismos para producir recubrimientos que contengan metales de titanio y aluminio, incluyendo óxidos, nitruros y oxinitruros, así como películas metálicas sobre sustratos. Las composiciones de objetivo de cátodo metálico de titanio y aluminio de la presente invención comprenden suficiente metal para proporcionar la estabilidad del objetivo y una velocidad de metalizado por bombardeo atómico deseable.

Los objetivos que contienen titanio y aluminio, que como materiales de óxidos, nitruros y/o oxinitruros son muy duros y químicamente resistentes, producen recubrimientos de compuestos de mezcla o aleación de titanio y aluminio mecánicamente y/o químicamente duraderos y metalizados por bombardeo atómico. Cuando las mezclas de Ti-Al se metalizan por bombardeo atómico en argón puro o en una mezcla de gas oxígeno y argón, el recubrimiento de mezcla de titanio y aluminio resultante es químicamente más resistente que el titanio y el aluminio solos y más duro que el óxido de titanio solo.

Un propósito de estas mezclas de titanio y de aluminio es proporcionar materiales de objetivo que se metalicen por bombardeo atómico fácilmente en gas inerte, gas reactivo o mezclas de gas, para producir recubrimientos extremadamente duraderos con propiedades ópticas variables. Cada combinación de material de objetivo puede producir recubrimientos con diferentes constantes ópticas, es decir, índice de refracción y coeficiente de absorción. Cuando se metaliza por bombardeo atómico reactivamente, cada combinación de material de objetivo también puede producir recubrimientos con un intervalo de constantes ópticas, que en general aumentan a medida que la mezcla de gas reactivo, con o sin gas inerte, tal como argón, varía del oxígeno a combinaciones de oxígeno y nitrógeno con proporciones crecientes de nitrógeno, a nitrógeno.

En una realización de la presente invención, los recubrimientos con mezclas de Ti-Al permiten una ampliación del intervalo de la oxidación de las capas de imprimación y un mejor control del procesamiento térmico de los recubrimientos de baja emisividad.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista en sección (no a escala) de un artículo recubierto que incorpora características de la invención;

La Figura 2 es un gráfico de una composición de recubrimiento frente a la posición para una placa de vidrio recubierto;

La Figura 3 es un gráfico de la resistencia laminar frente al porcentaje en peso de óxido de titanio para un artículo recubierto que incorpora características de la invención;

Las Figuras 4 y 5 son gráficos de la reflectancia frente al tiempo para los artículos recubiertos de la invención;

La Figura 6 es un gráfico de la reflectancia frente al tiempo para un artículo recubierto de la invención;

La Figura 7 es un gráfico de la reflectancia frente al tiempo para un artículo recubierto de la invención;

La Figura 8 es un gráfico del espesor frente al porcentaje atómico de aluminio para un recubrimiento de la invención;

La Figura 9 es un gráfico de la resistencia laminar frente a la posición para una placa de vidrio recubierto;

La Figura 10 es un gráfico de la resistencia laminar frente al porcentaje en peso de aluminio para un artículo recubierto de la invención;

La Figura 11 es un gráfico de la resistencia laminar frente al porcentaje de titanio para un recubrimiento de la invención;

La Figura 12 es un gráfico de la resistencia laminar frente al porcentaje de aluminio para un recubrimiento de la invención;

Las Figuras 13 y 14 son gráficos de la resistencia laminar frente al espesor de los recubrimientos de la invención antes y después del calentamiento;

Las Figuras 15 y 16 son gráficos de la transmitancia frente al espesor de los recubrimientos de la invención antes y después del calentamiento;

La Figura 17 es un gráfico del porcentaje de recubrimiento retirado frente al tiempo para diversos recubrimientos de la invención;

La Figura 18 es un gráfico del tiempo hasta la retirada del 80 por ciento del recubrimiento frente al porcentaje atómico de aluminio para un recubrimiento de la invención;

La Figura 19 es un gráfico del porcentaje de recubrimiento retirado frente al tiempo para diversos recubrimientos de la invención; y

La Figura 20 es un gráfico del índice de refracción y del coeficiente de extinción frente al porcentaje atómico de aluminio y al porcentaje en peso de aluminio para recubrimientos de la invención.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a películas o capas que contienen titanio y aluminio que puede usarse como capas o películas dieléctricas, de imprimación y/o protectoras que pueden proteger todas o algunas capas o películas seleccionadas de recubrimiento subyacentes de una pila de recubrimiento del desgaste mecánico y/o el ataque químico. En el siguiente análisis, las realizaciones de la invención pueden proteger capas o películas subyacentes de metal reflectantes al infrarrojo como parte de una película o capa funcional y capas de óxido metálico del tipo presente en cualquier tipo convencional de pila de recubrimiento.

Las películas o capas que contienen titanio y aluminio de la presente invención pueden formarse o depositarse sobre sustratos mediante diversos métodos, tales como, pero no limitados a, sol gel, deposición de vapor y metalizado por bombardeo atómico.

Tanto para los métodos de CVD (del inglés *chemical vapor deposition*) como de pirólisis por pulverización del recubrimiento de los materiales de titanio y aluminio de la presente invención, la temperatura del sustrato durante la formación del recubrimiento sobre el mismo debe estar dentro del intervalo que provocará que el precursor que contiene metal se degrade y forme un recubrimiento. Como se apreciará, el límite inferior de este intervalo de temperaturas se ve afectado en gran medida por la temperatura de degradación del precursor seleccionado que contiene metal. Para los precursores que contienen titanio, como los de la Patente de los EE.UU. 6.027.766 (Greenberg et al.) y otros bien conocidos en la técnica, la temperatura mínima del sustrato que proporcionará una degradación suficiente del precursor está normalmente dentro del intervalo de temperatura de 400 °C (752 °F) a 500 °C (932 °F). El límite superior de este intervalo de temperatura puede verse afectado por el sustrato que se ha de recubrir. Por ejemplo, cuando el sustrato es una cinta de vidrio flotado y el recubrimiento se aplica a la cinta flotada durante la fabricación de la cinta flotada, el vidrio flotado puede alcanzar temperaturas en exceso de 1000 °C (1832 °F). La cinta de vidrio flotado por lo general se atenúa o se dimensiona (por ejemplo, se estira o se comprime) a temperaturas superiores a 800 °C (1472 °F). Si el recubrimiento se aplica al vidrio flotado antes o durante la atenuación, el recubrimiento puede agrietarse o arrugarse a medida que la cinta flotada se estira o se comprime, respectivamente. Por tanto, en una práctica de la invención, el recubrimiento se aplica cuando la cinta flotada es dimensionalmente estable, por ejemplo, por debajo de 800 °C (1472 °F) para el vidrio de sosa-cal-sílice y la cinta flotada está a una temperatura para degradar el precursor que contiene metal, por ejemplo, por encima de 400 °C (752 °F). La formación de un recubrimiento mediante métodos de CVD o pirólisis por pulverización está particularmente bien adaptada para la práctica durante la fabricación de la cinta de vidrio flotado. En general, una cinta de vidrio flotado se fabrica fundiendo materiales del lote de vidrio en un horno y entregando el vidrio fundido refinado a un baño de estaño fundido. Se tira del vidrio fundido sobre el baño a través del baño de estaño en forma de una cinta de vidrio continua, mientras se dimensiona y se enfría de forma controlable para formar una cinta de vidrio flotado dimensionalmente estable. La cinta flotada se retira del baño de estaño y se traslada mediante rodillos de transporte a través de un horno de recocido para recocer la cinta flotada. La cinta flotada recocida se mueve después a través de estaciones de corte sobre rodillos transportadores donde la cinta se corta en láminas de vidrio de la longitud y el ancho deseados. Las Patentes de los EE.UU. N.º 4.466.562 y 4.671.155 proporcionan un análisis del proceso de vidrio flotado.

Las temperaturas de la cinta flotada en el baño de estaño en general varían de 1093 °C (2000 °F) en el extremo de entrega del baño a 538 °C (1000 °F) en el extremo de salida del baño. La temperatura de la cinta flotada entre el baño de estaño y el horno de recocido está en general en el intervalo de 480 °C (896 °F) a 580 °C (1076 °F); las temperaturas de la cinta flotada en el horno de recocido en general varían de 204 °C (400 °F) a 557 °C (1035 °F) máximo.

Las Patentes de los EE.UU. N.º 4.853.257; 4.971.843; 5.464.657 y 5.599.387 describen aparatos y métodos de recubrimiento por CVD que pueden usarse en la práctica de la invención para recubrir la cinta flotada durante la fabricación de la misma. Debido a que el método de CVD puede recubrir una cinta flotada móvil incluso resistiendo a los ambientes severos asociados a la fabricación de la cinta flotada, el método de CVD es muy adecuado para proporcionar el recubrimiento de la cinta flotada.

El aparato de recubrimiento por CVD puede emplearse en varios puntos en el proceso de fabricación de la cinta flotada. Por ejemplo, puede emplearse un aparato de recubrimiento por CVD a medida que la cinta flotada se desplaza a través del baño de estaño después de que sale del baño de estaño, antes de que entre en el horno de recocido, a medida que se desplaza a través del horno de recocido o después de que sale del horno de recocido.

Como puede apreciarse por los expertos en la materia, la concentración del precursor que contiene metal en el gas transportador, el caudal del gas transportador, la velocidad de la cinta flotada (la "velocidad de la línea"), el área superficial del aparato de recubrimiento por CVD con respecto al área superficial de la cinta flotada, las áreas de superficie y el caudal del gas transportador de escape a través de conductos de ventilación de escape del aparato de recubrimiento por CVD, más en particular, la relación de la velocidad de escape a través de los conductos de ventilación de escape frente a la velocidad de entrada de gas transportador a través de la unidad de recubrimiento por CVD, conocida como la "relación de emparejamiento de escape" y la temperatura de la cinta flotada están entre los parámetros que afectarán al espesor final y a la morfología del recubrimiento formado sobre la cinta flotada

mediante el proceso por CVD.

Las Patentes de los EE.UU. N.º 4.719.126; 4.719.127; 4.111.150 y 3.660.061 describen un aparato y métodos de pirólisis por pulverización que pueden usarse con el proceso de fabricación de cinta flotada. Aunque el método de pirólisis por pulverización, como el método de CVD, es muy adecuado para el recubrimiento de una cinta de vidrio flotado en movimiento, la pirólisis por pulverización tiene un equipo más complejo que el equipo de CVD y por lo general se emplea entre el extremo de salida del baño de estaño y el extremo de entrada del horno de recocido.

Como puede apreciarse por los expertos en la materia, los constituyentes y la concentración de la suspensión acuosa pulverizada pirolíticamente, la velocidad de línea de la cinta flotada, el número de pistolas de pulverización pirolítica, la presión o el volumen de pulverización, el patrón de pulverización y la temperatura de la cinta flotada en el momento de la deposición están entre los parámetros que afectarán al espesor final y a la morfología del recubrimiento formado sobre la cinta flotada por pirólisis por pulverización.

Como es sabido por los expertos en la materia, la superficie de la cinta de vidrio flotado sobre el estaño fundido (habitualmente denominada el "lado del estaño") tiene estaño esparcido en la superficie que proporciona al lado del estaño un patrón de absorción de estaño que es diferente del de la superficie opuesta no en contacto con el estaño fundido (habitualmente denominada "el lado al aire"). Esta característica se analiza en *Chemical Characteristics of Float Glass Surfaces*, Seiger, J., *JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS*, Vol. 19, págs. 213-220 (1975); *Penetration of Tin in The Bottom Surface of Float Glass: A Synthesis*, Columbin L. et al., *JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS*, Vol. 38 y 39, páginas. 551-556 (1980); y *Tin Oxidation State, Depth Profiles of S-i 2+--and SnA-+ and oxygen Diffusivity in Float Glass by Mössbauer Spectroscopy*, Williams, K. F. E. et al., *JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS*, Vol. 211, págs. 164-172 (1997). Como puede apreciarse por los expertos en la materia, puede formarse un recubrimiento sobre el lado al aire de la cinta flotada mientras está soportada sobre el baño de estaño (mediante el método de CVD); sobre el lado al aire de la cinta flotada después de que sale del baño de estaño mediante cualquiera de los métodos de CVD o pirólisis por pulverización y sobre el lado del estaño de la cinta flotada después de que sale del baño de estaño mediante el método CVD.

Las Patentes de los EE.UU. N.º 4.379.040; 4.861.669; 4.900.633; 4.920.006; 4.938.857; 5.328.768; y 5.492.750 describen aparatos y métodos de MSVD para aplicar como recubrimiento mediante metalizado por bombardeo atómico películas de óxido metálico sobre un sustrato, incluyendo un sustrato de vidrio. El proceso de MSVD no es compatible en general con la provisión de un recubrimiento sobre una cinta de vidrio flotado durante su fabricación, ya que, entre otras cosas, el proceso de MSVD requiere presión negativa durante la operación de metalizado por bombardeo atómico, que es difícil de formar sobre una cinta flotada en movimiento continuo. Sin embargo, el método de MSVD es aceptable para depositar el recubrimiento sobre el sustrato, por ejemplo, una lámina de vidrio. Como puede apreciarse por los expertos en la materia, el sustrato puede calentarse a temperaturas en el intervalo de 400 °C (750 °F) a 500 °C (932 °F) de manera que el recubrimiento metalizado por bombardeo atómico por MSVD sobre el sustrato se cristalice durante proceso de deposición, eliminando de este modo una operación de calentamiento posterior.

El sustrato recubierto puede calentarse durante la operación de metalizado por bombardeo atómico. El recubrimiento por metalizado por bombardeo atómico puede cristalizarse en el aparato de recubrimiento por MSVD directamente y sin tratamiento térmico posterior mediante el uso de plasma de alta energía y/o el bombardeo de iones.

Un método para proporcionar un recubrimiento utilizando el método de MSVD es metalizar por bombardeo atómico un recubrimiento sobre el sustrato, retirar el sustrato recubierto del aparato de recubrimiento por MSVD y posteriormente tratar térmicamente o tratar mediante el uso de plasmas atmosféricos sobre el sustrato recubierto para cristalizar el recubrimiento por metalizado por bombardeo atómico. Por ejemplo, pero sin limitar la invención, con el método de MSVD, un objetivo de titanio metálico y aluminio metálico metalizado por bombardeo atómico en una atmósfera de argón/oxígeno que tiene del 40 al 100 % de oxígeno, el resto mezcla de gas argón, por ejemplo del 50 al 80 por ciento de oxígeno, el resto mezcla de gas argón, a una presión de 0,67-1,33 Pa (5-10 millitorr) para depositar por metalizado por bombardeo atómico un recubrimiento de óxido de titanio y aluminio al espesor deseado sobre el sustrato. El recubrimiento depositado no puede cristalizarse. El sustrato recubierto puede retirarse del aparato de recubrimiento y calentarse a una temperatura en el intervalo de 400 °C (752 °F) a 600 °C (1112 °F) durante un período de tiempo suficiente para promover la formación de las formas cristalinas del óxido de titanio y aluminio y mezclas y compuestos de óxido de titanio y aluminio. Cuando el sustrato es una lámina de vidrio cortada de una cinta de vidrio flotado, el recubrimiento puede depositarse por metalizado por bombardeo atómico sobre el lado al aire y/o el lado del estaño.

En un aspecto de la presente invención, pueden metalizarse por bombardeo atómico óxidos, nitruros y oxinitruros que comprenden titanio y aluminio, titanio y aluminio-silicio, titanio y aluminio-silicio-metal de transición usando magnetron de metalizado por bombardeo atómico de corriente continua. Para este fin, pueden usarse titanio y aluminio, con o sin otros materiales tales como silicio o metales de transición, para los objetivos de metalizado por bombardeo atómico. La transmitancia y la reflectancia del recubrimiento se miden como un indicador de las propiedades ópticas de índice de refracción y coeficiente de absorción. La resistencia laminar eléctrica en ohmios por cuadrado se mide como un indicador de la emisividad y el rendimiento solar, es decir, la energía solar

transmitida y reflejada. Una disminución en la resistencia laminar indica una mejora en estas propiedades.

En una realización no limitante de la invención, los objetivos de cátodo de mezcla o aleación de titanio y aluminio y de titanio aluminio-silicio pueden tener una relación de peso de materiales que contienen titanio a materiales que contienen aluminio que varía del 1 al 99 por ciento en peso de aluminio y del 99 al 1 por ciento en peso de titanio, por ejemplo del 10 al 95 por ciento en peso de aluminio o del 20 al 80 por ciento en peso de aluminio o del 20 al 60 por ciento en peso de aluminio, tal como del 20 al 50 por ciento en peso de aluminio, tal como del 20 al 40 por ciento en peso de aluminio, tal como del 30 al 40 por ciento en peso de aluminio. Los metales de titanio, aluminio con o sin silicio pueden metalizarse por bombardeo atómico en una atmósfera de argón, nitrógeno y/u oxígeno; por ejemplo en una mezcla de gases argón-oxígeno con hasta el 100 por ciento de oxígeno o en una mezcla de gases nitrógeno-oxígeno que contiene hasta el 95 por ciento de oxígeno. Los objetivos de cátodo de aleación de titanio-aluminio-silicio pueden tener algo del silicio sustituido con metal de transición. En una realización no limitante de la invención, la cantidad de metal de transición está por debajo del 15 por ciento en peso basado en el peso combinado del titanio y el aluminio, el silicio y el metal de transición, por ejemplo en el intervalo del 5 al 15 por ciento, con al menos el 5 por ciento de silicio basado en el peso total del titanio y el aluminio, el silicio y el metal de transición.

Los objetivos de cátodo de aleación de titanio y aluminio-silicio-metal de transición con del 5 al 15 por ciento en peso de metal de transición y del 5 al 65 por ciento en peso de silicio, por ejemplo del 5 al 10 por ciento en peso de metal de transición y del 5 al 40 por ciento en peso de silicio, pueden metalizarse por bombardeo atómico, por ejemplo, en un gas inerte tal como argón, en el 100 % de oxígeno, en mezclas de gases argón-oxígeno o en mezclas de gases nitrógeno-oxígeno que contienen hasta el 95 por ciento de oxígeno. En una realización no limitante de la invención, los objetivos de cátodo de aleación de titanio y aluminio-metal de transición pueden contener hasta el 20 por ciento en peso de metal de transición basado en el peso combinado de titanio y aluminio, pero puede contener más metal de transición u otro metal de transición sujeto a la limitación de que la aleación permanece no magnética para el magnetron de metalizado por bombardeo atómico.

Las composiciones de objetivo de cátodo de titanio y aluminio, titanio aluminio-silicio, titanio-aluminio-silicio-metal de transición y titanio y aluminio-metal de transición de la presente invención pueden determinarse mediante análisis químico a partir de piezas de material de objetivo para determinar el porcentaje en peso de silicio o metal de transición. Las composiciones de recubrimiento pueden medirse usando fluorescencia de rayos X para determinar el porcentaje en peso de titanio, aluminio, silicio o metal de transición.

Los objetivos en general pueden alargarse teniendo una longitud mayor que su ancho y varían desde 30 hasta 100 centímetros o más. En una realización de la presente invención, los recubrimientos pueden producirse en un dispositivo de magnetron de metalizado por bombardeo atómico a gran escala capaz de recubrir vidrio de hasta 100 x 144 pulgadas (2,54 x 3,66 metros).

El artículo que tiene al menos una película o capa de materiales de titanio y aluminio de la presente invención en un recubrimiento puede ser un artículo que tiene una pila de recubrimiento de baja E metalizada por bombardeo atómico sobre un sustrato. El recubrimiento que contiene material de titanio y aluminio puede ser una capa protectora sobre la pila de recubrimiento. El sustrato puede estar hecho de cualquier material, por ejemplo, plástico, vidrio, metal o cerámica. En una realización no limitante de la invención, el sustrato es transparente, por ejemplo, una lámina nylon, vidrio o de plástico Mylar®. En el siguiente análisis, el sustrato es vidrio. El vidrio puede ser de cualquier composición que tenga cualesquiera propiedades ópticas, por ejemplo, cualquier valor de transmitancia visible, transmisión ultravioleta, transmisión infrarroja y/o transmisión total de energía solar. Se desvelan tipos de vidrios que pueden usarse en la práctica de la invención, pero no se limitan a los mismos, en la Patente de los EE.UU. N.º 4.746.347; 4.792.536; 5.240.886; 5.385.872; y 5.393.593.

La pila de recubrimiento metalizada por bombardeo atómico puede tener cualquier disposición incluyendo, pero no limitada a, una capa de base también denominada una capa dieléctrica, una capa de emparejamiento de fases o una capa antirreflectante; una capa de metal reflectante de infrarrojos, tal como una película de plata o cualquier metal noble; una capa de imprimación o protectora, que puede ser, pero no se limita a, una película de acero inoxidable depositado, una película de niobio, una película de cobre depositado o una película de titanio depositado y una segunda capa dieléctrica o capa antirreflectante. Se desvelan pilas de recubrimiento que son pilas de recubrimiento de película de plata individual que pueden usarse en la práctica de la invención, pero que no limitan la invención, en las Patentes de los EE.UU. N.º 4.320.155; 4.512.863; 4.594.137; y 4.610.771.

Para un vidrio recubierto específico, las capas dieléctricas pueden tener estannato de cinc; la capa de imprimación puede depositarse como cobre metálico y la capa de IR puede ser de plata. Aunque no es necesario, la capa de base puede depositarse sobre la superficie al aire de una lámina de vidrio cortada de una cinta de vidrio flotado. La superficie al aire es la superficie opuesta a la superficie de la cinta flotada soportada sobre el conjunto fundido de metal, por ejemplo, como se desvela en la Patente de los EE.UU. N.º 4.055.407. Una pila de recubrimiento de ejemplo como se ha descrito anteriormente se desvela en las Patentes de los EE.UU. N.º 4.610.771 y 4.786.563 anteriormente mencionadas.

La capa que contiene titanio y aluminio, por ejemplo, la capa protectora, de la presente invención se analiza a

continuación en combinación con una configuración no limitante de una pila de recubrimiento funcional, pero debe apreciarse que la capa protectora puede usarse con muchos tipos diferentes de recubrimientos de funcionales conocidos por los expertos en la materia.

5 Con referencia a la Figura 1, se muestra un artículo recubierto 40 que tiene una pila de recubrimiento funcional 42 de un tipo que se encuentra normalmente en artículos recubiertos por metalizado por bombardeo atómico de baja E que tienen dos capas de metal reflectante de infrarrojos. La pila de recubrimiento 42 se lleva sobre un sustrato 14. En general, la pila de recubrimiento 42 incluye una capa de base 44 que puede incluir una o más películas de diferentes materiales dieléctricos o materiales antirreflectantes o materiales de emparejamiento de fases, una primera capa metálica reflectante de infrarrojos 46, una capa de imprimación 48 para evitar la degradación de la capa metálica 46 durante el metalizado por bombardeo atómico de una capa dieléctrica o capa antirreflectante o capa de emparejamiento de fases 50. La capa 50 puede tener una o más películas. Una segunda capa metálica reflectante de infrarrojos 52 se deposita sobre la capa 50. Una segunda capa de imprimación 54 se deposita sobre la segunda capa metálica reflectante de infrarrojos 52 y una capa dieléctrica o una capa antirreflectante 56 se deposita sobre la segunda capa de imprimación 54.

En una realización no limitante de la invención y con referencia continuada a la Figura 1, una pila de recubrimiento 42 reflectante de doble capa metálica que puede usarse en la práctica de la invención incluye una capa de base 44 que comprende una película de estannato de cinc 58 sobre la superficie al aire de un sustrato de vidrio 14 cortado de una cinta de vidrio flotado y una película de óxido de cinc 60 sobre la película de estannato de cinc 58; una primera capa metálica reflectante de infrarrojos 46 que comprende una película de plata sobre la película de óxido de cinc 60; una primera capa de imprimación 48 que comprende una película metálica de titanio metalizada por bombardeo atómico sobre la película de plata 46, en la que el titanio metálico se oxida a la película de dióxido de titanio 48 durante el metalizado por bombardeo atómico de la siguiente película dieléctrica; una capa dieléctrica 50 que comprende una película de óxido de cinc 62 sobre la capa de imprimación 48, una película de estannato de cinc 64 sobre la película de óxido de cinc 62 y una película de óxido de cinc 66 sobre la película de estannato de cinc 64; una segunda capa reflectante de infrarrojos 52 que comprende una segunda película de plata sobre la película de óxido de cinc 66; una segunda capa de imprimación 54 que comprende una segunda película de titanio metálico depositada sobre la película de plata 52, en la que el titanio se oxida a dióxido de titanio como se ha analizado anteriormente; una capa dieléctrica 56 que comprende una película de óxido de cinc 68 sobre la película de óxido de titanio 54 y una película de estannato de cinc 70 sobre la película de óxido de cinc 68. La pila de recubrimiento 42 es del tipo desvelado en la Solicitud EPO Publicada N.º 0 803 481 basada en la Solicitud de Patente de los EE.UU. N.º de serie 08/807.352 presentada el 27 de febrero de 1997, en los nombres de Mehran Arbab, Russell C. Criss y Larry A. Miller para "Coated Articles" y en los productos comercializados por PPG Industries, Inc., con su vidrio recubierto de marca comercial SUNGATE® 1000 y el vidrio recubierto SOLARBAN® 60, o como se desvela en el documento WO 03/020656 A.

La capa o película protectora 16 de la presente invención que se analiza con más detalle a continuación se deposita sobre la pila de recubrimiento 42. La deposición del recubrimiento funcional 42 no es limitante de la invención y puede depositarse mediante cualquier método, por ejemplo, por deposición mediante metalizado por bombardeo atómico, deposición metálica sin corriente eléctrica y/o deposición pirolítica. Como alternativa, el recubrimiento funcional puede comprender uno o más nitruros metálicos conductores, por ejemplo, nitruro de titanio y aleaciones de níquel y cromo.

45 Ha de entenderse que la invención no se limita a la realización mostrada en la Figura 1. Por ejemplo, la capa que contiene titanio y aluminio (por ejemplo, la capa protectora) de la invención puede utilizarse como una capa de recubrimiento exterior 16 como se muestra en la Figura 1. Sin embargo, la capa de la invención que contiene titanio y aluminio también se podría utilizar como una o las dos capas de imprimación 48 y/o 54, o como una capa adicional, o en lugar de una o más de las capas dieléctricas 44, 50, 56.

50 La capa protectora 16 de la presente invención puede ser la última capa depositada sobre la pila de recubrimiento o puede ser una capa subyacente a la capa más externa. Por ejemplo, la capa protectora de Ti-Al 16 de la presente invención puede depositarse como la última película de recubrimiento funcional para proporcionar una protección contra el ataque mecánico y químico al menos igual a la de las películas protectoras conocidas y utilizadas actualmente. Como alternativa, la capa de Ti-Al 16 puede utilizarse como una o más de las capas, por ejemplo, las capas de imprimación o las capas dieléctricas, de la pila de recubrimiento.

En una realización no limitante de la invención, la capa protectora 16 comprende adicionalmente silicio. Esto puede conseguirse mediante la adición de silicio al objetivo de titanio-aluminio. Cuando se usa un objetivo de cátodo de titanio-aluminio-silicio para metalizar por bombardeo atómico un recubrimiento en una atmósfera inerte, el material depositado puede incluir titanio, aluminio, silicio, titanio-aluminio, titanio-silicio, aluminio-silicio, titanio-aluminio-silicio y combinaciones de los mismos. Cuando se usa un objetivo de cátodo de titanio-aluminio-silicio para metalizar por bombardeo atómico un recubrimiento en una atmósfera de oxígeno, el material depositado puede incluir óxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de (titanio-aluminio), óxido de (titanio-silicio), óxido de (aluminio silicio), óxido de (titanio-aluminio-silicio) y combinaciones de los mismos. Cuando se usa un objetivo de cátodo de titanio-aluminio-silicio para metalizar por bombardeo atómico un recubrimiento en atmósfera de nitrógeno, el material

depositado puede incluir nitruro de titanio, nitruro de aluminio, nitruro de silicio, nitruro de (titanio-aluminio), nitruro de (titanio-silicio), nitruro (aluminio-silicio), nitruro de (titanio-aluminio-silicio) y combinaciones de los mismos. Cuando se usa un objetivo de cátodo de titanio-aluminio-silicio para metalizar por bombardeo atómico un recubrimiento al aire, el material depositado puede incluir óxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de (titanio-aluminio),

5 óxido de (titanio de silicio), óxido de (aluminio-silicio), óxido de (titanio-aluminio-silicio), nitruro de titanio, nitruro de aluminio, nitruro de silicio, nitruro de (titanio-aluminio), nitruro de (titanio-silicio), nitruro de (aluminio-silicio), nitruro de (titanio-aluminio-silicio), oxinitruro de titanio, oxinitruro de aluminio, oxinitruro de silicio, oxinitruro de (titanio-aluminio), oxinitruro de (titanio-silicio), oxinitruro de (aluminio-silicio), oxinitruro de (titanio-aluminio-silicio) y combinaciones de los mismos.

10 En la práctica de la invención, puede usarse silicio con combinaciones de óxidos, nitruros y oxinitruros para proporcionar la película de la presente invención. Como se analiza a continuación, el óxido, nitruro o combinaciones de óxido, nitruro u oxinitruro de titanio, aluminio, como capas dieléctricas y/o protectoras ofrecen recubrimientos duraderos con una flexibilidad mejorada en la elección del color y la reflectancia.

15 La capa dieléctrica y/o protectora de la presente invención puede ser "homogénea", "graduada" o "no homogénea".

En los siguientes ejemplos, a menos que se indique lo contrario, los recubrimientos se depositaron a una escala más pequeña, usando cátodos de magnetrón plano que tienen objetivos de titanio-aluminio y titanio-aluminio-silicio de 5 x 17 pulgadas (12,7 x 43,2 centímetros). La presión de base estaba en el intervalo bajo de 10^{-5} a 10^{-6} torr. Los recubrimientos se hicieron admitiendo primero el gas de metalizado por bombardeo atómico a una presión que variaba de 3 a 4 militorr y después fijando el cátodo a una potencia constante. En cada ejemplo, se hicieron pasar sustratos de vidrio flotado transparentes bajo el objetivo sobre un rodillo transportador a una velocidad de 120 pulgadas (3,05 metros) por minuto. La transmitancia se monitorizó durante el proceso de metalizado por bombardeo atómico a una longitud de onda de 550 nanómetros usando un monitor óptico Dyn-Optics 580D.

Después de que se depositara el recubrimiento, la transmitancia y la reflectancia tanto de la superficie de vidrio como de la recubierta se midieron en el intervalo de longitud de onda de 380 a 720 nanómetros usando un espectrofotómetro TCS fabricado por BYK Gardner en Columbia, MD. Estos datos se usaron con un programa de software disponible en el mercado para calcular el índice de refracción del recubrimiento (n) y el coeficiente de absorción (k), la transmitancia integrada y la reflectancia. Los espesores de los recubrimientos se midieron usando un perfilador de exploración larga Tencor P-1.

35 Ejemplos

Se descubrió que las películas que contenían una combinación de Ti y Al produjeron varias características sorprendentes. Las gamas de la mezcla de metales mostraron una oxidación preferencial, en relación con cualquiera de las películas de metales puros de titanio o de aluminio. Independientemente de esto, se produjo una potenciación del recubrimiento de baja emisividad cuando se incorporó la mezcla de metales como una capa de imprimación. Se observó una mejora drástica en la exposición a largo plazo al entorno de un recubrimiento procesado térmicamente. Una gama de la imprimación metálica mixta no mostró ninguna degradación, en comparación con las imprimaciones de metal puro después de más de 1,5 años de exposición en el entorno del laboratorio. Además, la resistencia laminar de la capa de baja emisividad fue menor para una gama de la mezcla de metales que para cualquiera de las imprimaciones de metal puro. Ambos beneficios indican claramente una mejora sobre las imprimaciones de metal puro de la técnica.

Los recubrimientos de óxido y nitruro de titanio-aluminio mostraron una durabilidad química muy potenciada en comparación con un recubrimiento de dióxido de titanio, como se indica mediante la exposición al ensayo de humedad de condensación.

Para producir muestras de película delgadas compuestas de una mezcla de metales, un objetivo de cátodo plano, es decir, una placa de metal puro sólido de 5" x 14" (12,5 cm x 35 cm), era ya sea un objetivo sólido compuesto de la mezcla o aleación de metal específica o un objetivo dividido, dividido en dos placas de los dos metales una al lado de la otra de 5" x 7" (2,5 cm x 17,5 cm). Se usaron aleaciones específicas de Ti-Al para los objetivos sólidos y se fabricaron mediante de prensado isostático caliente (HIP, del inglés *Hot Isostatic Pressing*) de los polvos de la aleación, o fusión en horno crisol de inducción plana de vacío (VIM, del inglés *Vacuum planar Induction skull Melting*) y el moldeo de un objetivo en lingote a partir de los polvos de metal o el plasma pulverizado. Se usó el análisis químico de la aleación de objetivo para determinar el porcentaje en peso de los metales individuales. Tanto los objetivos divididos como los de aleación específica se atornillaron a una placa de respaldo y después al montaje del cátodo.

Los ejemplos se disponen en dos áreas generales: Los Ejemplos 1-4 describen los recubrimientos de Ti-Al metalizados por bombardeo atómico sobre vidrio; los Ejemplos 5-7 describen capas de Ti-Al como parte de una pila de recubrimiento de bajo emisividad.

Ejemplo 1

Metal mixto o aleaciones metalizados por bombardeo atómico a partir de un objetivo dividido de Al y Ti puros

5 **Muestras G1 y G2**

10 El objetivo dividido produjo recubrimientos compuestos por una mezcla de Al-Ti en una sola ejecución. Esta mezcla tenía una composición de gradiente (no lineal) a lo largo del ancho de la lámina de vidrio y una composición constante en la dirección del desplazamiento. Las muestras de gradiente (G1) (G2) se produjeron sobre vidrio flotado transparente de 12" x 12" (30 cm x 30 cm) - 2,3 mm en una cámara Airco ILS. La presión basal en la cámara antes del metalizado por bombardeo atómico era de 1,0 x 10⁻⁵ torr. El objetivo de Al-Ti se metalizó por bombardeo atómico a una presión de 3 micrómetros en una atmósfera de gas argón al 100 %. La potencia del objetivo de cátodo para la muestra G1 fue de 1 kilovatio dando como resultado una tensión de 395 voltios y una corriente de 2,52 amperios. El objetivo se hizo pasar bajo el objetivo del 3 veces a una velocidad de 120 pulgadas (304,8 cm) por minuto hasta que la transmisión se redujo al 20,9 %. La muestra G2 se depositó a una potencia de 5 kilovatios, dando como resultado una tensión de 509 voltios y una corriente de 9,72 amperios. Después de 5 pases bajo el objetivo, la transmisión se redujo al 0,1 %. La transmisión en el aparato de recubrimiento ILS se lee en el centro de la placa, por tanto, la lectura de la transmisión es aproximadamente la del centro de la capa de gradiente. Los valores de los parámetros de funcionamiento para cada muestra se muestran en la Tabla A a continuación.

25 Después de la deposición usando el objetivo dividido, se cortó una tira de 1,375 pulgadas (3,5 cm) perpendicular a la dirección del desplazamiento (a lo largo del gradiente) en ocho cuadrados de 1,375 pulgadas (3,5 cm) para el análisis por fluorescencia de rayos X (XRF). La cantidad promedio de titanio y aluminio en cada muestra individual en términos de microgramos/cm² (mg/cm²) se calculó a partir de estas mediciones. El porcentaje en peso de Al y Ti se calculó después a partir de la cantidad de µg/cm² para cada muestra. Por ejemplo, el centro de la muestra de XRF G1, situado a 3,438 pulgadas (8,7 cm) del borde de la primera muestra, contiene un peso promedio del 90,1 % de titanio. En lugar de convertir la posición central de cada muestra de XRF a pulgadas o centímetros, se creó una plantilla marcando la posición central de cada muestra de XRF a lo largo del ancho de la placa de muestra. Por tanto, G1 tiene el valor de 3 unidades en la plantilla con un 90,1 % en peso de titanio. Las posiciones entre los centros de cada muestra se encuentran en una parte fraccionaria de la distancia entre las posiciones en la plantilla. La composición promedio de los metales mixtos se determinó promediando el porcentaje en peso de ambas muestras (G1 y G2) para cada posición a lo largo del ancho de la placa. Los microgramos/cm² y el porcentaje en peso para Al y Ti en cada posición para cada muestra se muestran en la Tabla B, junto con el promedio de las muestras en cada posición. Se usó un ajuste de 5 parámetros sigmoideo para ajustar los datos. El porcentaje de Ti y Al para cada posición a lo largo del ancho de la placa y el ajuste calculado a los datos se muestran en la Figura 2.

La ecuación para el ajuste de datos es:

40
$$\% \text{ en peso} = y_0 + a / (1 + \exp((1 + \exp(-(x-x_0)/b))^c))$$

donde a = 0,9485

b = 0,743

45 c = 1,2513

x₀ = 4,3454

50 y₀ = 0,0226

Tabla A

N.º de Ejemplo	Tensión	Corriente	Potencia (kW)	Número de pases	Transmitancia
G1	395	2,52	1,0	3	20,9
G2	509	9,72	5,0	5	0,1

Tabla B

Posición de la muestra	G1				G2				Promedio de G1, G2	
	microgr/cm ²		% en peso		microgr/cm ²		% en peso		% en peso promedio	
	Al	Ti	Al	Ti	Al	Ti	Al	Ti	Al	Ti
1	0,09	4,78	1,8	98,2	0,96	37,35	2,5	97,5	2,2	97,8
2	0,2	4,79	4,0	96,0	1,9	37,32	4,8	95,2	4,4	95,6
3	0,5	4,53	9,9	90,1	4,48	35,33	11,3	88,7	10,6	89,4

4	1,5	3,6	29,4	70,6	13,12	28,18	31,8	68,2	30,6	69,4
5	3,35	1,94	63,3	36,7	28,13	14,94	65,3	34,7	64,3	35,7
6	4,32	0,82	84,0	16,0	36,7	5,74	86,5	13,5	85,3	14,7
7	4,56	0,35	92,9	7,1	38,91	2,33	94,4	5,6	93,6	6,4
8	4,54	0,18	96,2	3,8	38,86	1,15	97,1	2,9	96,7	3,3

Resultados de la oxidación por calentamiento de metal mixto o aleaciones metalizadas por bombardeo atómico a partir de un cátodo dividido

5 Después de que la placa descrita anteriormente se calentara hasta el punto de curvado del vidrio de sosa y cal, se observó que una sección de la placa de mezcla de metales se había oxidado, mientras que el metal puro no. Para la mezcla de Ti-Al, esto ocurrió en una posición entre 3,5 y 4,0 unidades en la plantilla como se indica en la Tabla B y la Figura 2. Esto corresponde a un porcentaje en peso de titanio del 85 al 68 por ciento en peso, respectivamente,
10 como se muestra en la Tabla B y la Figura 3. El intervalo será mayor para los recubrimientos más delgados y más estrecho para recubrimientos más gruesos.

La oxidación de la mezcla de metales hace que sea posible la aplicación de composiciones más gruesas de metal Ti-Al, por ejemplo, en forma de una capa de recubrimiento de metal para la oxidación posterior durante el procesamiento térmico. La capa de mezcla de metales podría también oxidarse mediante otros métodos que
15 conducen la temperatura del recubrimiento al punto de oxidación.

La mezcla de metales puede segregarse después del calentamiento, produciendo una capa más rica en un metal que en el otro.

20 La mezcla de metales también puede metalizarse por bombardeo atómico en una mezcla de gas con un pequeño porcentaje de un gas reactivo (O₂ o N₂), por debajo del punto de conmutación.

El objetivo compuesto de la mezcla de metal, un compuesto o aleación de los metales puede metalizarse por bombardeo atómico en un gas inerte, reactivo o una mezcla de gas inerte-reactivo, tal como argón, O₂, N₂ o
25 combinaciones.

Ejemplo 2

30 **Películas de óxido y nitruro de Ti-Al metalizadas por bombardeo atómico a partir de objetivos de aleación Ti-50Al y Ti-30Al**

Los recubrimientos de películas delgadas de aleaciones de óxido y nitruro de Ti-Al han mostrado resultados sorprendentes en el ensayo de la Cámara de Condensación de Cleveland (CCC) (el Aparato de Ensayo de Condensación de Cleveland Q-T-C es fabricado por The Q-Panel Company de Cleveland, Ohio). En comparación,
35 los recubrimientos de óxido y nitruro de aluminio metalizados por bombardeo atómico a temperatura ambiente se retiran por completo en una hora o menos cuando se exponen en la cámara de ensayo CCC. El dióxido de titanio (Patentes de los EE.UU. N.º 4.716.086 y 4.786.563), el nitruro y los oxinitruros de titanio, por otro lado, tienen buena durabilidad química y resisten días de exposición en la cámara de ensayo CCC antes de deteriorarse. Se descubrió que las películas delgadas de aleaciones de óxido y nitruro de Ti-Al y superan con mucho el rendimiento del dióxido
40 de titanio en la cámara de ensayo CCC.

Los recubrimientos se depositaron en un aparato de recubrimiento Airco ILS 1600 sobre sustratos de vidrio flotado transparentes cuadrados de 12" x 12" (30 cm x 30 cm) por 2,3 mm de espesor a temperatura ambiente. El sustrato se transportó a una velocidad lineal de 120 pulgadas (304,8 cm) por minuto. La presión de base estaba en el
45 intervalo bajo de 10⁻⁵ torr y la presión de funcionamiento fue de 4 micrómetros (mTorr). El sustrato estaba a temperatura ambiente durante la deposición. Se fabricaron objetivos planos de Ti-30Al y Ti-50Al, en los que la cantidad de aluminio se expresa en porcentaje atómico, por prensado isostático en caliente (HIP) de los polvos de la aleación (excepto cuando se indique). Las películas de óxido de las aleaciones se depositaron en una atmósfera del
50 50 % de argón y el 50 % de oxígeno.

Muestra E1

Una muestra de óxido de Ti-50Al se hizo funcionar a un ajuste de potencia de 3,0 kilovatios, con una tensión de 432 voltios y una corriente de 6,98 amperios. Después de 10 pases, la transmisión fue del 91,2 % y el espesor fue de
55 114 Angstroms.

Muestra E2

Una segunda muestra de óxido de Ti-50Al se hizo funcionar a un ajuste de potencia de 4,0 kilovatios con una

tensión de 494 voltios y una corriente de 8,14 amperios. La transmisión fue del 87,5 % después de 10 pases y el espesor fue de 274 Angstroms.

Muestra E3

5 Una muestra de óxido de Ti-30Al se hizo funcionar a un ajuste de potencia de 3,0 kilovatios con una tensión de 490 voltios y una corriente de 6,14 amperios. La transmisión fue del 91,3 % después de 10 pases y el espesor fue de 89 Angstroms.

10 Muestra de E4

Una muestra de nitruro de Ti-50Al se hizo funcionar en una atmósfera del 100 % de nitrógeno a una potencia de 3,0 kilovatios con un tensión de 640 voltios y una corriente de 4,72 amperios. La transmisión fue del 30,5 % después de 15 pases y el espesor fue de 713 Angstroms.

15 Muestra Comparativa CE1

La muestra de dióxido de titanio, que se muestra para la comparación, se hizo funcionar a un ajuste de potencia de 4,0 kilovatios con una tensión de 451 voltios y una corriente de 8,86 amperios. La transmisión fue del 88,2 % después de 10 pases y el espesor fue de 92 Angstroms.

La Tabla C resume el material de objetivo, el ajuste del aparato de recubrimiento y el recubrimiento resultante.

25 **Resultados del ensayo de exposición a la cámara de condensación de Cleveland (CCC) para las muestras E1 a E4 y CE1**

Las películas delgadas de óxido de Ti-30Al y 50Al no mostraron ningún deterioro después de semanas de exposición en la cámara de ensayo de CCC. Este fue un resultado inesperado para estos óxidos de aleación, teniendo en cuenta el mal comportamiento del óxido de aluminio en el ensayo de CCC; sería de esperar que la adición de óxido de aluminio disminuya la resistencia a la corrosión de la aleación. Más bien, la presencia de aluminio potencia la resistencia a la corrosión por encima de la del óxido de titanio. El ensayo a más largo plazo de los óxidos de aleación muestra que el óxido de Ti-50Al es aún más resistente a la corrosión que el óxido de Ti-30Al. Este es un resultado aún más sorprendente dada la mayor concentración de aluminio en el recubrimiento.

35 La Figura 4 (que es la misma que la Figura 5 pero con una escala expandida) muestra el cambio en la reflectancia integrada (Y(R1)) de la superficie recubierta como una función del tiempo de exposición en horas en la CCC. La película de TiO₂ se muestra para la comparación. Después de al menos 350 horas de exposición no hay ningún cambio significativo en la reflectancia del recubrimiento. El TiO₂ muestra un pequeño cambio después de 28 horas seguido de una rápida disminución de la reflectancia que indica una rápida degradación del recubrimiento. Después de 200 horas, el recubrimiento es de aproximadamente el 8 %, que es la reflectancia del sustrato de vidrio sin recubrir. Esto indica que el recubrimiento se ha retirado por completo. Las Figuras 4 y 5 muestran el comportamiento a largo plazo de los recubrimientos de óxido de Ti-Al en la cámara de ensayo CCC. El recubrimiento de óxido de Ti-50Al muestra una disminución más lenta en la reflectancia que la de los recubrimientos de óxido de Ti-30Al lo que indica la degradación más lenta del recubrimiento. Como se ha señalado anteriormente, esto es sorprendente teniendo en cuenta la mayor cantidad de aluminio en el recubrimiento. La Figura 6 muestra el recubrimiento de óxido de Ti-50Al de 274 Angstrom. El comportamiento es similar a la película más delgada con una disminución lenta, en lugar de rápida, de la reflectancia, como se muestra por la película de TiO₂.

50 Una película delgada de nitruro de Ti-50Al ha mostrado resultados similares o mejores en la exposición a la cámara de ensayo CCC. De nuevo, esto es sorprendente teniendo en cuenta la alta susceptibilidad del nitruro de aluminio a la corrosión del agua. La Figura 7 muestra la reflectancia integrada (Y(R1)) de la superficie recubierta como una función del tiempo de exposición en horas en la cámara CCC. Hay menos de un 1 % de cambio en la reflectancia después de casi 2000 horas de exposición. La inspección visual de la película de nitruro de Ti-50Al no mostró ninguna degradación apreciable en comparación con la sección no expuesta del recubrimiento.

Tabla C

N.º de muestra	Aleación de objetivo	Configuración del aparato de recubrimiento ILS				% de T de ILS	Gas	Espesor (a)	XRF (ug/cm²)		% en peso	
		KW	Pases	Voltios	Amperios				Al	Ti	Al	Ti
E1	TI-50Al	3,0	10	432	6,98	91,2	50 % de O2-Ar	114	0,58	1,19	33,9	66,1
E2	TI-50Al	4,0	20	494	8,14	87,5	50 % de O2-Ar	274				
E3	TI-30Al	3,0	10	490	6,14	91,3	50 % de O2-Ar	89	0,26	1,19	18,7	81,3
E4	TI-50Al	3,0	15	640	4,72	30,5	100 % de N2	713				
CE1	Ti	4,0	10	451	8,86	88,2	50 % de O2-Ar	92	0,00	1,89	0,0	100

Ejemplo 3**Películas de óxido de Ti-Al metalizadas por bombardeo atómico a partir de objetivos de aleación de Ti-90Al y Ti-10Al**

5 Se depositaron películas metálicas de Ti-Al en un aparato de recubrimiento Airco ILS 1600 sobre sustratos de vidrio flotado transparentes cuadrados de 12" x 12" (30 cm x 30 cm) por 2,3 mm de espesor a temperatura ambiente. El sustrato se transportó a una velocidad lineal de 120 pulgadas (304,8 cm) por minuto. La presión de base estaba en el intervalo bajo de 10^{-6} torr y la presión de funcionamiento fue de 4 micrómetros (mTorr). Se usaron objetivos planos de Ti-10Al y Ti-90Al, donde la cantidad de aluminio se expresa en porcentaje atómico, para depositar los recubrimientos. El objetivo de Ti-10Al se fabricó mediante prensado isostático en caliente (HIP) del polvo de aleación. El análisis del material de objetivo indicó un 5,85 por ciento en peso de aluminio siendo el resto titanio. El objetivo de Ti-90Al se fabricó mediante fusión en horno crisol de inducción de vacío y el moldeo un objetivo en lingote de los polvos metálicos. El análisis del material de objetivo indicó un 16,3 por ciento en peso de titanio siendo el resto aluminio. Las películas de aleación se depositaron en una atmósfera de mezcla de gases de argón al 80 % y oxígeno al 20 %.

Muestra E6

20 Una muestra de película metálica de Ti-90Al se hizo funcionar a un ajuste de potencia de 4 kilovatios, con una tensión de 419 voltios y una corriente de 9,5 amperios. La transmisión fue del 90,1 % después de 10 pases por debajo del objetivo y el espesor se midió a 166 Angstroms.

Muestra E7

25 Una muestra de película metálica de Ti-90Al se hizo funcionar a un ajuste de potencia de 4,0 kilovatios, con una tensión de 404 voltios y una corriente de 9,5 amperios. La transmisión fue del 88,7 % después de 20 pases por debajo del objetivo y el espesor se midió a 365 Angstroms.

Muestra E8

30 Una muestra de película metálica de Ti-90Al se hizo funcionar a un ajuste de potencia de 4 kilovatios, con una tensión de 400 voltios y una corriente de 9,95 amperios. La transmisión fue del 87,1 % después de 30 pases por debajo del objetivo y el espesor se midió a 583 Angstroms.

35 **Muestra E9**

Una muestra de película metálica de Ti-10Al se hizo funcionar a un ajuste de potencia de 4 kilovatios, con una tensión de 534 voltios y una corriente de 7,45 amperios. La transmisión fue del 88,0 % después de 10 pases por debajo del objetivo y el espesor se midió a 135 Angstroms.

Muestra E10

45 Una muestra de película metálica de Ti-10Al se hizo funcionar a un ajuste de potencia de 4,0 kilovatios, con una tensión de 536 voltios y una corriente de 7,4 amperios. La transmisión fue del 81,5 % después de 20 pases por debajo del objetivo y el espesor se midió a 278 Angstroms.

Muestra E11

50 Una muestra de película metálica de Ti-10Al se hizo funcionar a un ajuste de potencia de 4,0 kilovatios, con una tensión de 532 voltios y una corriente de 7,45 amperios. La transmisión fue del 75,2 % después de 30 pases por debajo del objetivo y el espesor se midió a 407 Angstroms.

55 La Tabla D resume el material de objetivo, la configuración del aparato de recubrimiento y el recubrimiento resultante.

La Tabla E ilustra la velocidad de metalizado por bombardeo atómico para diversas combinaciones de material de objetivo (basadas en el porcentaje atómico de cada componente) en términos de Angstroms por kilovatio-pase.

60 La Figura 8 representa la velocidad de metalizado por bombardeo atómico para los diferentes objetivos que se muestran en la Tabla E.

Tabla D

N.º de muestra	Aleación de objetivo	Configuración del aparato de recubrimiento ILS				% de T de ILS	Gas	Espesor (Å)	XRF (ug/cm²)		% en peso	
		KW	Pases	Voltios	Amperios				Al	Ti	Al	Ti
E6	Ti-90Al	4	10	419	9,5	90,1	80 % de O ₂ /Ar	166	1,84	0,44	80,7 %	19,3 %
E7	Ti-90Al	4	20	404	9,5	88,7	80 % de O ₂ /Ar	365	3,73	0,87	81,1 %	18,9 %
E8	Ti-90Al	4	30	400	9,95	87,1	80 % de O ₂ /Ar	583	5,75	1,28	81,8 %	18,2 %
E9	Ti-10Al	4	10	534	7,45	88	80 % de O ₂ /Ar	135	0,15	2,34	6,0 %	94,0 %
E10	Ti-10Al	4	20	536	7,4	81,5	80 % de O ₂ /Ar	278	0,29	4,96	5,5 %	94,5 %
E11	Ti-10Al	4	30	532	7,45	75,2	80 % de O ₂ /Ar	407	0,41	7,28	5,3 %	94,7 %

Tabla E
Velocidad de metalizado por bombardeo atómico (Angstroms por kilovatios-pase) para de recubrimientos de óxido Ti-Al de objetivo de Ti-Al en mezcla de gases 80 % de O₂/Ar

N.º de la muestra	Material de objetivo	Presión μ	N.º de pases	kw	kw ² pase (kwp)	Tensión (voltios)	Corriente (amperios)	% de T de ILS	Espesor (Å)	% en peso de Al promedio	A/kwp (ajuste de mínimos cuadrados)	R ²
CE2	Al	4	120	1	120	283	3,44	89,4	422			
CE3	Al	4	80	1	80	289	3,36	89,5	284	0,00	3,54	0,999
CE4	Al	4	40	1	40	285	3,48	89,9	146			
CE5	Ti	4	30	4	120	493	8,06	74,6	358			
CE6	Ti	4	20	4	80	490	7,94	82,5	239	1,00	3,01	0,990
CE7	Ti	4	10	4	40	506	7,9	88,2	136			
E11	Ti-10Al	4	30	4	120	532	7,45	75,2	407			
E10	Ti-10Al	4	20	4	80	536	7,4	81,5	278			
E9	Ti-10Al	4	10	4	40	534	7,45	88	135			
E12	Ti-10Al	4	30	4	120	514	7,6	74	396			
E13	Ti-10Al	4	20	4	80	539	7,36	81,8	274			
E14	Ti-10Al	4	10	4	40	548	7,27	88	121			
E15	Ti-10Al	4	5	4	20	545	7,31	89,5	101	0,06	3,38	0,985
E16	Ti-30Al	4	30	4	120	509	7,8	81,2	358			
E17	Ti-30Al	4	20	4	80	544	7,3	85,9	210			
E18	Ti-30Al	4	10	4	40	553	7,2	88,9	123			
E19	Ti-30Al	4	30	4	120	601	6,66	80,7	379			
E20	Ti-30Al	4	20	4	80	602	6,65	85,2	256			
E21	Ti-30Al	4	10	4	40	603	6,63	88,9	141	0,17	3,04	0,967
E22	Ti-50Al	5	30	4	120	423	9,42	84,2	384			
E23	Ti-50Al	5	20	4	80	460	8,65	87,5	258			
E24	Ti-50Al	5	10	4	40	459	8,67	89,5	91			
E25	Ti-50Al	4	30	4	120	460	8,73	83,6	409			
E26	Ti-50Al	4	20	4	80	479	8,35	86,4	314			
E27	Ti-50Al	4	10	4	40	477	8,36	89,1	128	0,33	3,34	0,948
E8	Ti-90Al	4	30	4	120	400	9,95	87,1	583			
E7	Ti-90Al	4	20	4	80	404	9,5	88,7	365			
E6	Ti-90Al	4	10	4	40	419	9,5	90,1	166			
E28	Ti-90Al	4	30	4	120	392	9,65	86,8	600			
E29	Ti-90Al	4	20	4	80	395	9,71	86	452			
E30	Ti-90Al	4	10	4	40	408	9,56	88,4	210	0,80	4,96	0,967

Ejemplo 4**Películas metálicas de Ti-Al metalizadas por bombardeo atómico a partir de objetivos metálicos de Ti-Al**

5 Se depositaron películas metálicas de Ti-al en un aparato de recubrimiento Airco ILS 1600 en sustratos de vidrio flotado transparente cuadrados de 12" x 12" (30 cm x 30 cm) por 2,3 mm de espesor a temperatura ambiente. El sustrato se transportó a una velocidad lineal de 120 pulgadas por minuto (304,8 cm). La presión de base estaba en el intervalo bajo 10^{-5} torr y la presión de funcionamiento fue de 4 micrómetros. Se fabricaron objetivos planos de Ti-30Al y Ti-50Al, donde la cantidad de aluminio se expresa en porcentaje atómico, mediante prensado isostático en caliente (HIP) de los polvos de la aleación. Un objetivo plano de Ti-90Al, donde la cantidad de aluminio se expresa en porcentaje atómico, se fabricó mediante fusión en horno crisol de inducción de vacío (VIM) y moldeo de un objetivo de lingote a partir de los polvos metálicos. Las películas de aleación se depositaron en una atmósfera de gas argón al 100 %.

15 **Muestra D1**

Una muestra de película metálica de Ti-30Al se hizo funcionar a un ajuste de potencia de 3,0 kilovatios, con una tensión de 529 voltios y una corriente de 5,72 amperios. La transmisión fue del 21,3 % después de 1 pase por debajo del objetivo y el espesor se midió a 161 Angstroms.

20

Muestra D2

Una muestra de película metálica de Ti-30Al se hizo funcionar a un ajuste de potencia de 3,0 kilovatios, con una tensión de 529 voltios y una corriente de 5,7 amperios. La transmisión fue del 8,5 % después de 2 pases por debajo del objetivo y el espesor se midió a 270 Angstroms.

25

Muestra D3

Una muestra de película metálica de Ti-30Al se hizo funcionar a un ajuste de potencia de 3,0 kilovatios, con una tensión de 529 voltios y una corriente de 5,72 amperios. La transmisión fue del 0 % después de 5 pases por debajo del objetivo y el espesor se midió a 704 Angstroms.

30

Muestra D4

Una muestra de película metálica de Ti-30Al se hizo funcionar a un ajuste de potencia de 3,0 kilovatios, con una tensión de 528 voltios y una corriente de 5,70 amperios. La transmisión fue del 0 % después de 10 pases por debajo del objetivo y el espesor se midió a 1306 Angstroms.

35

Muestra D5

Una muestra de película metálica de Ti-50Al se hizo funcionar a un ajuste de potencia de 3,0 kilovatios, con una tensión de 610 voltios y una corriente de 4,94 amperios. La transmisión fue del 19,1 % después de 1 pase por debajo del objetivo y el espesor se midió a 169 Angstroms.

40

45 **Muestra D6**

Una muestra de película metálica de Ti-50Al se hizo funcionar a un ajuste de potencia de 3,0 kilovatios, con una tensión de 609 voltios y una corriente de 4,96 amperios. La transmisión fue del 7,4 % después de 2 pases por debajo del objetivo y el espesor se midió a 312 Angstroms.

50

Muestra D7

Una muestra de película metálica de Ti-50Al se hizo funcionar a un ajuste de potencia de 3,0 kilovatios, con una tensión de 605 voltios y una corriente de 5,0 amperios. La transmisión fue del 0 % después de 5 pases por debajo del objetivo y el espesor se midió a 756 Angstroms.

55

Muestra D8

Una muestra de película metálica de Ti-50Al se hizo funcionar a un ajuste de potencia de 3,0 kilovatios, con una tensión de 603 voltios y una corriente de 5,0 amperios. La transmisión fue del 0 % después de 10 pases por debajo del objetivo y el espesor se midió a 1500 Angstroms.

60

Muestra D9

Una película metálica de Ti-90Al se depositó a un ajuste de potencia de 3,0 kilovatios, con una tensión de 827 voltios y una corriente de 3,18 amperios. La transmisión fue del 8,8 % después de 1 pase por debajo del objetivo y el

65

espesor se midió a 162 Angstroms.

Muestra D10

- 5 Una película metálica de Ti-90Al se depositó a un ajuste de potencia de 3,0 kilovatios, con una tensión de 827 voltios y una corriente de 3,13 amperios. La transmisión fue del 2,1 % después de 1 pase por debajo del objetivo y el espesor se midió a 311 Angstroms.

Muestra D11

- 10 Una película metálica de Ti-90Al se depositó a un ajuste de potencia de 3,0 kilovatios, con una tensión de 827 voltios y una corriente de 3,15 amperios. La transmisión fue del 0,0 % después de 1 pase por debajo del objetivo y el espesor se midió a 756 Angstroms.

15 Muestra D12

Una película metálica de Ti-90Al se depositó a un ajuste de potencia de 3,0 kilovatios, con una tensión de 827 voltios y una corriente de 1,13 amperios. La transmisión fue del 0,0 % después de 1 pase por debajo del objetivo y el espesor se midió a 1505 Angstroms.

- 20 La Tabla F resume el material de objetivo, la configuración del aparato de recubrimiento y el recubrimiento resultante.

Tabla F

N.º de muestra	Aleación de objetivo	Configuración del aparato de recubrimiento ILS			% de T de ILS	Gas	Espesor (Å)	XRF (ug/cm ²)		% en peso	
		KW	Pases	Tensión				Corriente	Al	Ti	Al
D1	Ti-30Al	3,0	1	529	5,72	Ar	161	0,88	4,13	17,3	82,7
D2	Ti-30Al	3,0	2	529	5,70	Ar	270	1,76	8,48	17,1	82,9
D3	Ti-30Al	3,0	5	529	5,72	Ar	704	4,31	21,31	16,8	83,2
D4	Ti-30Al	3,0	10	528	5,70	Ar	1306	8,24	42,29	16,3	83,7
D5	Ti-50Al	3,0	1	610	4,94	Ar	169	1,81	3,56	33,6	66,4
D6	Ti-50Al	3,0	2	609	4,96	Ar	312	3,49	6,83	33,8	66,2
D7	Ti-50Al	3,0	5	605	5,00	Ar	756	8,66	17,80	32,7	67,3
D8	Ti-50Al	3,0	10	603	5,00	Ar	1500	16,58	35,17	32,0	68,0
D9	Ti-90Al	3,0	1	827	3,18	Ar	162	3,26	0,87	78,9	21,1
D10	Ti-90Al	3,0	2	827	3,13	Ar	311	6,44	1,69	79,2	20,8
D11	Ti-90Al	3,0	5	827	3,15	Ar	756	15,99	4,13	79,5	20,5
D12	Ti-90Al	3,0	10	827	3,13	Ar	1505	31,02	7,85	79,8	20,2

Ejemplo 5**Capas de imprimación de Ti-Al metalizadas por bombardeo atómico a partir de un objetivo dividido de Al y Ti**5 **Muestra G3**

Un sustrato de vidrio de sosa-cal de 12x12 pulgadas (30 cm x 30 cm) se colocó en un aparato de recubrimiento Airco ILS con una presión base de $1,1 \times 10^{-5}$ torr. La secuencia de capas para el recubrimiento de baja emisividad era:

10

Vidrio/estannato de cinc/imprimación de Al-Ti/plata/imprimación de Al-Ti/estannato de cinc.

15

20

25

La primera capa de una aleación de cinc y estaño del 48 % de estaño y el 52 % de cinc en peso se depositó a una presión de 4 micrómetros en una atmósfera de mezcla 50 %/50 % en flujo de argón y oxígeno. La potencia al objetivo de cátodo se fijó en 1,7 kilovatios dando como resultado una tensión de 395 voltios y una corriente de 4,30 amperios. El vidrio se hizo pasar bajo el cátodo 4 veces hasta que la transmisión alcanzó el 81,9 %. La segunda capa se depositó usando el cátodo gradiente descrito anteriormente. La presión en la cámara era de 3 micrómetros en una atmósfera de gas argón al 100 %. La potencia al cátodo se fijó en 0,4 kilovatios, dando como resultado una tensión de 348 voltios y una corriente de 1,14 amperios. El vidrio se hizo pasar bajo el cátodo 1 vez, dando como resultado una transmisión del 66,7 %. La tercera capa se depositó usando un cátodo de plata. La presión en la cámara era de 3 micrómetros en una atmósfera de gas argón al 100 %. La potencia al cátodo se fijó en 0,6 kilovatios, dando como resultado una tensión de 394 voltios y una corriente de 1,52 amperios. El vidrio se hizo pasar bajo el cátodo 1 vez, dando como resultado una transmisión del 50,9 %. La cuarta capa se depositó en las mismas condiciones que la segunda capa. La transmisión después de esta capa fue del 41,0 %. La quinta y última capa se depositaron en las mismas condiciones que la primera capa. La transmisión final fue del 72,0 %. La velocidad del transportador fue de 120 pulgadas (304,8 cm) (304,8 cm) por minuto. Después, el recubrimiento se calentó por encima del punto de curvado del vidrio.

30

35

40

45

La muestra se mantuvo en el entorno abierto del laboratorio durante más de 1,5 años y después se volvió a evaluar. Se descubrió que un recubrimiento se había degradado en un patrón que siguió el gradiente de Ti/Al como se muestra en la Tabla B y la Figura 3. El extremo de aluminio de la muestra mostró grandes áreas de recubrimiento que se habían degradado por completo; el extremo de titanio mostró áreas irregulares de degradación del recubrimiento, típicas del recubrimiento que ha estado en un ambiente desprotegido durante un período prolongado de tiempo. Sorprendentemente, había un área del recubrimiento que claramente no mostró ninguna degradación en la región donde el aluminio y el titanio estaban mezclados. Puesto que la resistencia laminar del recubrimiento tiende a aumentar a medida que se degrada el recubrimiento, se hicieron mediciones a lo largo del gradiente del recubrimiento. Aunque los valores de resistencia no se hicieron inicialmente, los valores más bajos de la resistencia laminar correspondían a la sección del recubrimiento que no mostró ninguna degradación durante el período de tiempo.

50

55

60

Todas las áreas medidas se seleccionaron a lo largo del ancho de la muestra de regiones en las que el recubrimiento aún no se había degradado. Se usó una sonda de 4 puntos Alessi con un multímetro digital Kiethley System para hacer las mediciones de resistencia laminar. Cuando fue posible, se realizaron varias mediciones, en cada lugar a lo largo del gradiente y se calculó la desviación típica. En algunos lugares en los que había una gran cantidad de degradación solo fue posible hacer una medición. Se usó la plantilla calibrada para determinar el porcentaje de titanio y aluminio en cada punto a lo largo del ancho de la muestra en la que se hicieron las mediciones de resistencia laminar. La resistencia laminar para el recubrimiento de baja emisividad para cada posición a lo largo de la plantilla se muestra en la Figura 9. Las barras de error denotan +/- una desviación típica.

Las Figuras 3 y 10 muestran la resistencia laminar como una función del porcentaje en peso de titanio y aluminio, respectivamente, en las capas de imprimación de la capa de baja emisividad. El gráfico muestra que para valores de % en peso de titanio mayores del 10 % y menores del 80 % la resistencia del recubrimiento es menor que la del metal puro o la mezcla de bajo porcentaje. Existe un fuerte aumento de la resistencia para los recubrimientos de menos del 10 % de aluminio lo que indica que la imprimación de aluminio, incluso después del calentamiento, es inestable después de la exposición en un ambiente desprotegido. Para valores de titanio mayores del 80 % existe una nivelación en el valor de la resistencia, lo que indica el comportamiento normal de los recubrimientos habituales en la técnica hoy en día. El recubrimiento en el intervalo del 10 al 80 por ciento en peso de titanio y el resto de aluminio, no solo tiene una menor resistencia laminar, sino que también tiene una estabilidad aumentada cuando se deja sin protección. Los pesos atómicos correspondientes se muestran en las Figuras 11 y 12.

Ejemplo 6**Capas de imprimación de Ti-Al metalizadas por bombardeo atómico a partir de objetivos de aleación de Ti-50Al y Ti-30Al**

65

Se usaron capas de imprimación utilizando objetivos de aleación de Ti-Al para fabricar muestras de recubrimientos

de baja emisividad teniendo el recubrimiento la secuencia de capas:

Vidrio/estannato de cinc/plata/Al-Ti/estannato de cinc.

- 5 La configuración del recubrimiento difiere de la configuración del objetivo de gradiente (muestra G3) con la omisión de la capa de aleación por debajo de la capa de plata. Los siguientes ejemplos ilustran la funcionalidad de la capa de aleación en comparación con una capa de titanio, que se usa en la técnica. (Patentes de los EE.UU. N.º 4.898.789 y 4.898.790)
- 10 Los objetivos planos utilizados para la capa de imprimación encima de la de plata fueron Ti-30Al y Ti-50Al, en los que la cantidad de aluminio se expresa en porcentaje atómico, que se fabricaron mediante prensado isostático caliente (HIP) de los polvos de la aleación. El análisis del material de objetivo de Ti-30Al indicó el 19,19 por ciento en peso de aluminio con el resto de titanio. El análisis del material de objetivo de Ti-50 indicó el 36,48 por ciento en peso de aluminio con el resto de titanio. Se usó un objetivo de titanio puro para producir muestras de imprimaciones para la comparación con las imprimaciones de aleación.
- 15

Muestra B1

- 20 Un sustrato de vidrio flotado transparente de 12 pulgadas x 12 pulgadas (30 cm x 30 cm) por 2,3 mm de espesor se colocó en un aparato de recubrimiento Airco ILS con una presión base en el intervalo bajo de 10^{-5} Torr. La primera capa de una aleación de cinc y estaño del 48 % de estaño y el 52 % de cinc en peso se depositó a una presión de 4,0 micrómetros en una atmósfera de mezcla de gas de argón al 80 % y gas de oxígeno al 20 % como se fija en el controlador de flujo. La potencia al objetivo de cátodo se fijó en 2,2 kilovatios dando como resultado una tensión de 360 voltios y una corriente de 6,12 amperios. El vidrio se hizo pasar por debajo del cátodo 5 veces a una velocidad de transporte de 120 pulgadas por minuto (3,05 metros por minuto) hasta que la transmisión alcanzó el 81,2 %. El espesor de la primera capa fue de 312 Angstroms. La segunda capa se depositó usando un cátodo de plata. La presión en la cámara fue de 4,0 micrómetros en una atmósfera de gas argón al 100 %. La potencia al cátodo se fijó en 0,6 kilovatios, dando como resultado una tensión de 458 voltios y una corriente de 1,32 amperios. El vidrio se hizo pasar por debajo del cátodo 1 vez, que dio como resultado una transmisión del 64,2 %. El espesor de la segunda capa fue de 111 Angstroms. La tercera capa se depositó usando el objetivo de Ti-30Al a un ajuste de potencia de 0,3 kilovatios, con una tensión de 354 voltios y una corriente de 0,86 amperios. Se calculó que el espesor de la capa de imprimación de Ti-Al era de 13 Angstroms, después de 1 pase la transmisión fue 55,60 %. La cuarta y última capa se depositó en las mismas condiciones que la primera capa, dando como resultado una transmisión final del recubrimiento del 87,0 %. La resistencia laminar después del recubrimiento era de 5,96 ohmios por cuadrado. Después, el sustrato de vidrio recubierto se calentó durante 5 minutos a 704 °C (1300 °F), dando como resultado una temperatura del sustrato de 649 °C (1200 °F). La resistencia laminar eléctrica fue infinito y la transmitancia fue del 77,4 % después del calentamiento.
- 25
- 30
- 35

Muestra B2

- 40 La primera y la cuarta capa se depositaron a partir del objetivo de aleación de cinc y estaño y la segunda capa se depositó a partir del objetivo de plata mediante el mismo método de la Muestra B1. La tercera capa se depositó haciendo pasar el vidrio una vez por debajo del objetivo de Ti-30Al a un ajuste de potencia de 0,6 kilovatios, con una tensión de 390 voltios y una corriente de 1,56 amperios. La transmisión fue del 47,1 % después de la deposición de la tercera capa. La transmitancia final del recubrimiento después de la deposición de la cuarta capa fue del 79,6 %. La resistencia laminar después del recubrimiento fue de 7,85 ohmios por cuadrado. Después, el recubrimiento se calentó mediante el método descrito para la Muestra B1. La transmitancia fue del 82,9 % y la resistencia laminar eléctrica fue de 9,1 ohmios por cuadrado después del calentamiento.
- 45

Muestra B3

- 50 La primera y la cuarta capa se depositaron a partir del objetivo de aleación de cinc y estaño y la segunda capa se depositó a partir del objetivo de plata mediante el mismo método de la Muestra B1. La tercera capa se depositó haciendo pasar el vidrio una vez por debajo del objetivo de Ti-30Al a un ajuste de potencia de 0,9 kilovatios, con una tensión de 410 voltios y una corriente de 2,20 amperios. La transmisión fue del 40,3 % después de la deposición de la tercera capa. La transmitancia final del recubrimiento después de la deposición de la cuarta capa fue del 68,5 %. La resistencia laminar después del recubrimiento fue de 7,15 ohmios por cuadrado. Después, el recubrimiento se calentó mediante el método descrito para la Muestra B1. La transmitancia fue del 83,5 % y la resistencia laminar eléctrica fue de 6,6 ohmios por cuadrado después del calentamiento.
- 55
- 60

Muestra B4

- 65 La primera y la cuarta capa se depositaron a partir del objetivo de aleación de cinc y estaño y la segunda capa se depositó a partir del objetivo de plata mediante el mismo método de la Muestra B1. La tercera capa se depositó haciendo pasar el vidrio una vez por debajo del objetivo de Ti-30Al a un ajuste de potencia de 1,2 kilovatios, con una tensión de 423 voltios y una corriente de 2,84 amperios. La transmisión fue del 47,1 % después de la deposición de

la tercera capa. La transmitancia final del recubrimiento después de la deposición de la cuarta capa fue del 60,7 %. La resistencia laminar después del recubrimiento fue de 7,66 ohmios por cuadrado. Después, el recubrimiento se calentó mediante el método descrito para la Muestra B1. La transmitancia fue del 74,8 % y la resistencia laminar eléctrica fue de 8,4 ohmios por cuadrado después del calentamiento.

5

Muestra B5

La primera y la cuarta capa se depositaron a partir del objetivo de aleación de cinc y estaño y la segunda capa se depositó a partir del objetivo de plata mediante el mismo método de la Muestra B1. La tercera capa se depositó haciendo pasar el vidrio una vez por debajo del objetivo de Ti-50Al a un ajuste de potencia de 0,3 kilovatios, con una tensión de 380 voltios y una corriente de 0,82 amperios. La transmisión fue del 52,4 % después de la deposición de la tercera capa. La transmitancia final del recubrimiento después de la deposición de la cuarta capa fue del 86,2 %. La resistencia laminar después del recubrimiento fue de 6,97 ohmios por cuadrado. Después, el recubrimiento se calentó mediante el método descrito para la Muestra B1. La transmitancia fue del 84,7 % y la resistencia laminar eléctrica fue de 13,6 ohmios por cuadrado después del calentamiento.

10

15

Muestra B6

La primera y la cuarta capa se depositaron a partir del objetivo de aleación de cinc y estaño y la segunda capa se depositó a partir del objetivo de plata mediante el mismo método de la Muestra B1. La tercera capa se depositó haciendo pasar el vidrio una vez por debajo del objetivo de Ti-50Al a un ajuste de potencia de 0,6 kilovatios, con una tensión de 426 voltios y una corriente de 1,42 amperios. La transmisión fue del 44,1 % después de la deposición de la tercera capa. La transmitancia final del recubrimiento después de la deposición de la cuarta capa fue del 74,3 %. La resistencia laminar después del recubrimiento fue de 8,46 ohmios por cuadrado. Después, el recubrimiento se calentó mediante el método descrito para la Muestra B1. La transmitancia fue del 85,1 % y la resistencia laminar eléctrica fue de 6,9 ohmios por cuadrado después del calentamiento.

20

25

Muestra B7

La primera y la cuarta capa se depositaron a partir del objetivo de aleación de cinc y estaño y la segunda capa se depositó a partir del objetivo de plata mediante el mismo método de la Muestra B1. La tercera capa se depositó haciendo pasar el vidrio una vez por debajo del objetivo de Ti-50Al a un ajuste de potencia de 0,9 kilovatios, con una tensión de 485 voltios y una corriente de 1,98 amperios. La transmisión fue del 37,6 % después de la deposición de la tercera capa. La transmitancia final del recubrimiento después de la deposición de la cuarta capa fue del 63,7 %. La resistencia laminar después del recubrimiento fue de 8,20 ohmios por cuadrado. Después, el recubrimiento se calentó mediante el método descrito para la Muestra B1. La transmitancia fue del 80,6 % y la resistencia laminar eléctrica fue de 8,9 ohmios por cuadrado después del calentamiento.

30

35

Muestra B8

La primera y la cuarta capa se depositaron a partir del objetivo de aleación de cinc y estaño y la segunda capa se depositó a partir del objetivo de plata mediante el mismo método de la Muestra B1. La tercera capa se depositó haciendo pasar el vidrio una vez por debajo del objetivo de Ti-50Al a un ajuste de potencia de 1,2 kilovatios, con una tensión de 482 voltios y una corriente de 2,52 amperios. La transmisión fue del 32,6 % después de la deposición de la tercera capa. La transmitancia final del recubrimiento después de la deposición de la cuarta capa fue del 55,5 %. La resistencia laminar después del recubrimiento fue de 8,08 ohmios por cuadrado. Después, el recubrimiento se calentó mediante el método descrito para la Muestra B1. La transmitancia fue del 72,9 % y la resistencia laminar eléctrica fue de 13,1 ohmios por cuadrado después del calentamiento.

40

45

Muestra CB1

La primera y la cuarta capa se depositaron a partir del objetivo de aleación de cinc y estaño y la segunda capa se depositó a partir del objetivo de plata mediante el mismo método de la Muestra B1. La tercera capa se depositó haciendo pasar el vidrio una vez por debajo del objetivo de Ti a un ajuste de potencia de 0,3 kilovatios, con una tensión de 317 voltios y una corriente de 0,96 amperios. La transmisión fue del 54,6 % después de la deposición de la tercera capa. La transmitancia final del recubrimiento después de la deposición de la cuarta capa fue del 87,3 %. La resistencia laminar después del recubrimiento fue de 6,36 ohmios por cuadrado. Después, el recubrimiento se calentó mediante el método descrito para la Muestra B1. La transmitancia fue del 74,6 % y la resistencia laminar eléctrica fue infinita después del calentamiento.

50

55

60

Muestra CB2

La primera y la cuarta capa se depositaron a partir del objetivo de aleación de cinc y estaño y la segunda capa se depositó a partir del objetivo de plata mediante el mismo método de la Muestra B1. La tercera capa se depositó haciendo pasar el vidrio una vez por debajo del objetivo de Ti a un ajuste de potencia de 0,6 kilovatios, con una tensión de 340 voltios y una corriente de 1,78 amperios. La transmisión fue del 46,6 % después de la deposición de

65

la tercera capa. La transmitancia final del recubrimiento después de la deposición de la cuarta capa fue del 80,1 %. La resistencia laminar después del recubrimiento fue de 7,42 ohmios por cuadrado. Después, el recubrimiento se calentó mediante el método descrito para la Muestra B1. La transmitancia fue del 82,3 % y la resistencia laminar eléctrica fue de 7,90 ohmios por cuadrado después del calentamiento.

5

Muestra CB3

La primera y la cuarta capa se depositaron a partir del objetivo de aleación de cinc y estaño y la segunda capa se depositó a partir del objetivo de plata mediante el mismo método de la Muestra B1. La tercera capa se depositó haciendo pasar el vidrio una vez por debajo del objetivo de Ti a un ajuste de potencia de 0,9 kilovatios, con una tensión de 354 voltios y una corriente de 2,56 amperios. La transmisión fue del 39,5 % después de la deposición de la tercera capa. La transmitancia final del recubrimiento después de la deposición de la cuarta capa fue del 68,8 %. La resistencia laminar después del recubrimiento fue de 7,85 ohmios por cuadrado. Después, el recubrimiento se calentó mediante el método descrito para la Muestra B1. La transmitancia fue del 79,7 % y la resistencia laminar eléctrica fue de 6,50 ohmios por cuadrado después del calentamiento.

10

15

Muestra CB4

La primera y la cuarta capa se depositaron a partir del objetivo de aleación de cinc y estaño y la segunda capa se depositó a partir del objetivo de plata mediante el mismo método de la Muestra B1. La tercera capa se depositó haciendo pasar el vidrio una vez por debajo del objetivo de Ti a un ajuste de potencia de 1,2 kilovatios, con una tensión de 364 voltios y una corriente de 3,32 amperios. La transmisión fue del 33,9 % después de la deposición de la tercera capa. La transmitancia final del recubrimiento después de la deposición de la cuarta capa fue del 59,6 %. La resistencia laminar después del recubrimiento fue de 7,78 ohmios por cuadrado. Después, el recubrimiento se calentó mediante el método descrito para la Muestra B1. La transmitancia fue del 74,0 % y la resistencia laminar eléctrica fue de 8,2 ohmios por cuadrado después del calentamiento.

20

25

La Tabla G resume el material de objetivo, la configuración del aparato de recubrimiento y los recubrimientos resultantes.

TABLA G
Capas de imprimación de Ti-Al

N.º de muestra	Material de objetivo	Configuración de aparato de recubrimiento				Espesor (Angstroms)	Resistencia de lámina (ohmios/cuadrado)		% de transmitancia	
		ILS		Corriente (amperios)	antes del calor		después del calor	ILS antes del calor	TCS después del calor	
		Potencia (kilovatios)	Pases							Tensión (voltios)
B1	Ti-30Al	0,3	1	354	1,32	13	5,96	∞	87,0	77,04
B2	Ti-30Al	0,6	1	390	1,56	27	7,85	9,1	79,6	82,84
B3	Ti-30Al	0,9	1	410	2,20	40	7,51	6,6	68,5	83,49
B4	Ti-30Al	1,2	1	423	2,84	53	7,66	8,4	60,7	74,83
B5	Ti-50Al	0,3	1	380	0,82	15	6,97	13,6	86,2	84,73
B6	Ti-50Al	0,6	1	426	1,42	30	8,46	6,9	74,3	85,16
B7	Ti-50Al	0,9	1	458	1,98	45	8,2	8,9	63,7	80,65
B8	Ti-50Al	1,2	1	482	2,52	60	8,08	13,1	55,5	72,93
CB1	Ti	0,3	1	317	0,96	13	6,35	∞	87,3	74,55
CB2	Ti	0,6	1	340	1,78	25	7,42	7,9	80,1	82,28
CB3	Ti	0,9	1	354	2,56	38	7,85	6,5	68,8	79,72
CB4	Ti	1,2	1	364	3,32	51	7,78	8,2	59,6	73,96

Resultados - Capas de imprimación de Ti-Al

La figura 13 muestra el comportamiento de la resistencia laminar con un espesor de imprimación de las imprimaciones de Ti-30Al y Ti-50Al antes de calentar. La imprimación de Ti se muestra como una comparación con las imprimaciones de aleación. Los imprimaciones se comportan de manera similar a la imprimación de Ti-50Al que tiene una resistencia ligeramente mayor que las imprimaciones de Ti y Ti-30Al.

La Figura 14 muestra el comportamiento de la resistencia laminar con un espesor de imprimación de las imprimaciones de Ti-30Al y Ti-50Al después del calentamiento. La imprimación de Ti se muestra como una comparación con las imprimaciones de aleación. La imprimación de Ti-50 todavía es eléctricamente conductora con una capa de imprimación de menos de 20 Angstroms, lo que indica una capa de plata continua después del calentamiento. Las imprimaciones de Ti y Ti-30Al no son conductoras después de calentar con una capa de imprimación de menos de 25 Angstroms y en consecuencia la capa de plata no es continua. Las capas de imprimación alcanzan una resistencia laminar mínima de 6,5 ohmios por cuadrado, pero la imprimación de Ti-50Al alcanza la resistencia mínima a un espesor inferior. Todas las capas de imprimación aumentan de forma considerable la resistencia eléctrica más allá de la mínima resistencia.

La Figura 15 muestra el comportamiento de la transmitancia del recubrimiento en el aparato de recubrimiento ILS con el espesor de imprimación de las imprimaciones del Ti-30Al y el Ti-50Al antes de calentar. La imprimación de Ti se muestra como una comparación con las imprimaciones de aleación. La transmitancia del recubrimiento disminuye con el aumento del espesor de las imprimaciones. Todas las imprimaciones muestran casi el mismo comportamiento. Esto es debido a la creciente absorción de las capas de imprimación con el aumento del espesor.

La Figura 16 muestra el comportamiento de la transmitancia del recubrimiento, como se mide en el espectrofotómetro TCS, con el espesor de imprimación de las imprimaciones del Ti-30Al y el Ti-50Al después del calentamiento. La imprimación de Ti se muestra como una comparación con las imprimaciones de aleación. Sorprendentemente, la capa de imprimación de Ti-50Al tiene una transmitancia más alta que las capas de imprimación de Ti y Ti-30Al. Existe una gama de capas de imprimación delgadas, en las que el gráfico indica una alta transmitancia constante de 15 a 30 Angstroms. Esto es altamente deseable, en particular cuando los requisitos de transmitancia mínima de la luz imponen limitaciones al rendimiento del recubrimiento, por ejemplo, los requisitos de transmitancia de la luz del 70 % y el 75 % (iluminante A) para los parabrisas en los EE.UU. y Europa, respectivamente.

Ejemplo 7Capas de recubrimiento externo de óxido de Ti-Al y Ti-Al metalizadas por bombardeo atómico sobre recubrimientos de baja emisividad

Se depositaron recubrimientos de baja emisividad con la secuencia de capas de recubrimiento:

Vidrio/estannato de cinc/plata/titanio/estannato de cinc/óxido de Ti-Al o Ti-Al

en un aparato de recubrimiento Airco ILS 1600 sobre sustratos de vidrio flotado transparente cuadrados de 12" x 12" (30,5 cm x 30,5 cm), por 2,3 mm de espesor a temperatura ambiente. El sustrato se transportó a una velocidad lineal de 120 pulgadas por minuto (3,05 m por minuto). La presión de base estaba en el intervalo bajo de 10^{-6} Torr y la presión de funcionamiento fue de micrómetros (m Torr). El sustrato estaba a temperatura ambiente durante la deposición. Se usaron objetivos planos de aleación de Ti-Al, en los que la cantidad de aluminio se expresa en porcentaje atómico, para depositar películas de óxido metálico o metálicas sobre los recubrimientos de baja emisividad, como se indica en la secuencia de capas anterior. Se fabricaron objetivos de aleación de Ti-30 y Ti-50Al mediante el prensado isostático en caliente (HIP) de polvos de la aleación. El objetivo de aleación de Ti-90Al se fabricó mediante fusión en horno crisol de inducción de vacío (VIM) y mediante moldeo un objetivo de lingote a partir de los polvos metálicos. Se utilizó el análisis químico de la aleación para determinar el porcentaje en peso de los metales individuales. Las películas de óxido de aleación se depositaron en una atmósfera de una mezcla de gases de argón al 20 % y oxígeno al 80 %. Las películas de aleación se depositaron en gas argón al 100 %. Los recubrimientos con recubrimientos exteriores de Ti-Al sobre la baja emisividad se compararon con recubrimientos exteriores de óxido de titanio y sin recubrimientos exteriores sobre el recubrimiento de baja emisividad. Las composiciones de objetivo se muestran en la Tabla H a continuación.

Se calentaron muestras de vidrio recubierto de 4 pulgadas x 4 pulgadas (10,2 cm x 10,2 cm) x 2,3 mm de espesor en un horno Thermolyne Type 30400 fijado a 1300 °F (703 °C). Las muestras se colocaron sobre un de hierro de curvado de 3,5 pulgadas x 3,5 pulgadas (8,9 cm x 8,9 cm) y se colocaron en el horno durante 240 segundos. El vidrio recubierto alcanzó una temperatura de 1170 °F (632 °C) en ese tiempo como se determinó mediante mediciones de termopares de recubrimientos de baja emisividad similares. La resistencia laminar y transmitancia del recubrimiento se registraron tanto antes como después del calentamiento en el horno. La transmitancia se leyó en el aparato de recubrimiento ILS antes de calentar y en el medidor de TCS después del calentamiento.

Tabla H: Composición de objetivos

Análisis de la composición de objetivos de Ti-Al		Método de fabricación de los objetivo
Ti-a % de Al	% en peso de Al (resto Ti)	
Ti-10Al	5,85	HIP
Ti-30Al	19,2	HIP
Ti-50Al	36,48	HIP
Ti-90Al	16,31	VIM
Ti-75Al	63,3	Pulverización de plasma

Muestra F13

- 5 La primera capa de una aleación de cinc y estaño del 48 % de estaño y el 52 % de cinc en peso se depositó en una atmósfera de mezcla de gas argón al 20 % y gas oxígeno al 80 % como se fija en el controlador de flujo. La potencia al objetivo de cátodo se fijó a 2,14 kilovatios, que da como resultado una tensión de 385 voltios y una corriente de 5,56 amperios. El vidrio se hizo pasar por debajo de cátodo 6 veces a una velocidad de transporte de 120 pulgadas por minuto (3,05 metros por minuto) hasta que la transmisión alcanzó el 80,3 %. El espesor de la primera capa fue de 426 Angstroms. La segunda capa se depositó usando un cátodo de plata en una atmósfera de gas argón al 100 %. La potencia al cátodo se fijó en 0,40 kilovatios, dando como resultado una tensión de 437 voltios y una corriente de 0,91 amperios. El vidrio se hizo pasar por debajo del cátodo 1 vez, que dio lugar a una transmisión de del 65,7 %. El espesor de la segunda capa fue de 95 Angstroms. La tercera capa se depositó usando un objetivo de titanio a una potencia de 0,42 kilovatios, con una tensión de 322 voltios y una corriente de 1,30 amperios. El espesor de la capa de imprimación de titanio se calculó que era de 20 Angstroms, después de 1 pase la transmisión fue del 51,2 %. La cuarta capa se depositó en las mismas condiciones que la primera capa, dando como resultado una transmisión del 83,5 %. La capa de recubrimiento se depositó haciendo pasar el vidrio 3 veces por debajo del objetivo de Ti-90Al, en una atmósfera de mezcla de gas argón al 20 % y gas oxígeno al 80 %, a una potencia de 3,10 kilovatios, con una tensión de 373 voltios y una corriente de 8,28 amperios. La transmitancia final del recubrimiento después de la deposición de la capa de recubrimiento fue del 82,1 % y después del calentamiento fue del 85,9 %. El grosor del recubrimiento es de 50 Angstroms. La resistencia laminar después del recubrimiento fue de 9,07 ohmios por cuadrado después de la deposición y de 7,88 ohmios por cuadrado después del calentamiento.

Muestras F1 - F12, F14 - F22, FC1-5

- 25 La primera y la cuarta capa se depositaron a partir del objetivo de aleación de cinc y estaño, la segunda capa se depositó a partir del objetivo de plata y la tercera capa se depositó a partir del objetivo de titanio de una de manera similar a la Muestra F13. Los espesores de plata y óxido de ZnSn se muestran en la Tabla I: Capas de recubrimiento exterior de Ti-Al sobre recubrimiento de baja emisividad. La capa de recubrimiento exterior de óxido (F1-F14) se depositó haciendo pasar el vidrio con el recubrimiento de baja emisividad bajo el objetivo de Ti-Al o el objetivo de Ti (FC1), ajustado a una potencia constante en la fuente de alimentación, en una atmósfera de argón al 20 % y oxígeno al 80 %. La capa de recubrimiento exterior metálica (F15-F22) se depositó mediante metalizado por bombardeo atómico en un gas de argón al 100 %. La tensión y las corrientes para cada ajuste de potencia para los recubrimientos exteriores se muestran en la Tabla I. El grosor del recubrimiento exterior, la transmitancia final del recubrimiento después de la deposición y después del calentamiento, y la resistencia laminar después de la deposición y después del calentamiento, junto con el porcentaje de cambio de la resistencia laminar se muestran en la Tabla I. Las muestras sin capa de recubrimiento exterior (FC3-5) se indican mediante el espesor 0 en la sección de capa de recubrimiento exterior de la Tabla I.

Tabla I: Capas de recubrimiento exterior de Ti-Al sobre recubrimiento de baja emisividad de Ti-Al sobre recubrimiento de baja emisividad (incluye capa de recubrimiento exterior)														
N.º de muestra	Capa de recubrimiento exterior						Recubrimiento de baja emisividad (incluye capa de recubrimiento exterior)							
	Material de objetivo	Gas del proceso	Pases por debajo del objetivo	Lecturas del suministro de potencia		Esesor	Transmitancia en porcentaje		Resistencia laminar (ohmios/cuadrado)		Espesor (Å)			
				Kw	Tensión	Corriente	(Å)	ILS	Después del calor	Antes del calor	Después del calor	% de cambio	Capa de óxido de ZnSn	Capa de Ag
FC1	Ti	Ar-800 ₂	4	2,4	477	5,00	32	83,0	84,27	8,27	7,94	-3,99	417	101
F1	Ti-10Al	Ar-800 ₂	4	2,26	491	4,60	26	82,7	85,03	6,87	6,22	-9,46	435	110
F2	Ti-10Al	Ar-800 ₂	4	3,77	518	7,30	47	82,3	82,09	8,29	8,31	0,24	439	101
F3	Ti-30Al	Ar-800 ₂	4	2,5	528	4,74	26	83,3	85,59	8,24	6,69	-18,81	431	103
F4	Ti-30Al	Ar-800 ₂	4	3,8	565	6,72	46	82,8	84,85	8,27	6,52	-21,16	434	104
F5	Ti-30Al	Ar-800 ₂	4	3,8	561	6,78	57	82,3	83,5	8,77	7,36	-16,08	449	97
F6	Ti-30Al	Ar-800 ₂	4	4	575	6,69	71	83,0	84,92	7,97	7,24	-9,16	411	101
F7	Ti-30Al	Ar-800 ₂	6	4	560	7,15	75	82,0	83,95	8,75	8,87	1,37	436	101
F8	Ti-50Al	Ar-800 ₂	4	2,2	402	5,47	34	82,9	86,44	7,66	6,17	-19,45	418	106
F9	Ti-50Al	Ar-800 ₂	4	2,9	414	7,00	48	82,0	86,33	7,7	6,7	-12,99	353	114
F10	Ti-50Al	Ar-800 ₂	5	3,5	433	8,08	70	81,9	86,61	7,82	7,36	-5,88	304	104
F11	Ti-50Al	Ar-800 ₂	4	3,6	436	8,26	73	82,0	83,6	8,83	7,78	-11,89	434	95
F12	Ti-90Al	Ar-800 ₂	2	2,6	381	6,81	21	82,9	87,3	7,98	6,26	-21,55	386	103
F13	Ti-90Al	Ar-800 ₂	3	3,1	373	8,28	50	82,1	85,9	9,07	7,88	-13,12	427	95
F14	Ti-90Al	Ar-800 ₂	4	3,5	384	9,06	70	81,5	86,51	7,25	5,78	-20,28	403	113
FC2	Ti	Ar	1	0,65	336	1,93	31	47,1	82,44	7,91	7,05	-10,87	424	101
F15	Ti-1Al	Ar	1	0,55	336	1,60	25	53,4	84,79	8,24	7,17	-12,99	417	101
F16	Ti-30Al	Ar	1	0,5	396	1,26	23	54,7	84	8,55	7,34	-14,15	416	94
F17	Ti-30Al	Ar	1	1,1	458	2,4	54	37,0	82,42	8,79	7,94	-9,67	401	93
F18	Ti-50Al	Ar	1	0,4	0,4	1,06	25	49,5	86,72	7,93	6,05	-23,71	285	105
F19	Ti-50Al	Ar	1	0,5	396	1,26	35	47,4	83,3	8,26	7,01	-15,13	441	100
F20	Ti-90Al	Ar	1	0,43	452	1,00	28	42,0	84,72	8,08	5,83	-27,85	406	100
F21	Ti-90Al	Ar	1	0,6	0,6	1,22	39	30,4	44,85	7,96	∞	-	405	103
F22	Ti-90Al	Ar	1	0,6	486	1,23	42	30,8	44,3	8,27	∞	-	433	99
FC3	-	-	0	0	0	0	0	83,7	84,14	7,66	7,56	-1,31	445	107
FC4	-	-	0	0	0	0	0	83,3	85,03	8,64	8,43	-2,43	410	102
FC5	-	-	0	0	0	0	0	83,1	85,17	7,94	7,66	-3,53	431	105

ES 2 627 415 T3

La Tabla J muestra los parámetros de deposición para recubrimientos de óxidos, de nitruros y metálicos para un objetivo que tiene una composición de aleación de titanio con 75 de peso atómico de aluminio. Los resultados de la Tabla J se muestran en las Figuras 17 y 18 que se analizan a continuación.

Tabla J

N.º de muestra	Aleación objetivo	Configuración de aparato de recubrimiento ILS				Gas	Esesor medido (Å)			XRF (ug/cm2)		% de Al en peso	
		KW	Pases	Voltios	Amperios		% de T de ILS	Al	Ti	Al	Ti	Al	Al
J1	Ti-75Al	4,0	5	339	11,6	88,6	80 % de O2-Ar	114	0,80	0,58	58,0		
J2	Ti-75Al	4,0	30	372	10,73	84,6	80 % de O2-Ar	663	5,26	3,88	57,5		
J3	Ti-75Al	3,0	3	480	6,26	85,0	100 % de N2	173	1,66	1,16	58,9		
J4	Ti-75Al	3,0	20	480	6,26	73,2	100 % de N2	898	11,60	8,32	58,2		
J5	Ti-75Al	3,0	1	544	5,51	13,9	Ar	202	3,34	2,37	58,5		
J6	Ti-75Al	3,0	5	549	5,47	0,0	Ar	1064	17,9	13,0	57,9		

Ejemplo 8

Comparación de los tiempos de retirada del recubrimiento para diversos recubrimientos de Ti-Al

- 5 Las composiciones de objetivos de la Tabla H anterior se aplicaron a muestras de vidrio flotado de 2,3 mm de espesor y después se midió el tiempo de retirada del recubrimiento usando un procedimiento Ensayo de Condensación de Cleveland (CCC) convencional. Se cortaron muestras para ensayo de múltiples muestras de una lámina de vidrio recubierto. Para cada muestra sometida a ensayo, usando el procedimiento de CCC, se midió primero una muestra colindante (control) usando XRF para determinar el número de microgramos por centímetro
- 10 cuadrado del recubrimiento. Después, las muestras sometidas a ensayo, se colocaron en el dispositivo de CCC y se retiraron después de períodos de tiempo fijados (véase la Figura 17). Después, una sección de la muestra de ensayo se midió usando XRF para determinar la cantidad de recubrimiento restante, que se calculó dividiendo la XRF medida de la muestra frente a la XFR del control.
- 15 La Figura 17 muestra el porcentaje de recubrimiento retirado frente al tiempo para recubrimientos de titanio y de aluminio puros, así como recubrimientos de titanio y aluminio que tienen el 10, el 30, el 50, el 75 y el 90 por ciento de porcentaje atómico de aluminio. Las muestras se metalizaron por bombardeo atómico de la manera descrita en las Tablas C, D y J. Los espesores de los recubrimientos se muestran en la Tabla K a continuación.

Tabla K

N.º de muestra	Aleación objetivo	Configuración de aparato de recubrimiento ILS				% de T de ILS	Gas	Espesor calculado		XRF (ug/cm ²)		% de Al en peso	
		KW	Pases	Voltios	Amperios			(Å)	Al	Ti	Al	Ti	Al
K1	Ti	3,00	6	541	5,54	33,8	100 % de N2	253	0,00	7,98	0,00	0,0 %	
K2	Ti-10Al	2,83	6	577	4,90	37,8	100 % de N2	245	0,40	7,24	0,40	5,24 %	
K3	Ti-30Al	2,61	5	646	4,03	46,4	100 % de N2	223	1,06	5,13	1,06	17,1 %	
K4	Ti-50Al	2,84	4	560	5,06	59,2	100 % de N2	196	1,65	3,38	1,65	32,8 %	
K5	Ti-75Al	3,00	6	499	6,01	76,7	100 % de N2	197	2,54	1,78	2,54	58,8 %	
K6	Ti-90Al	3,05	5	380	7,90	83,8	100 % de N2	238	3,69	0,71	3,69	83,9 %	
K7	Al	2,74	5	351	7,82	87,3	100 % de N2	186	3,39	0,00	3,39	100 %	
K8	Ti	2,96	28	494	5,99	77,6	80 % de O2-Ar	286	0,00	5,71	0,00	0,0 %	
K9	Ti-10Al	2,96	25	500	5,89	81,8	80 % de O2-Ar	279	0,22	5,05	0,22	4,17 %	
K10	Ti-30Al	2,93	28	454	6,45	83,5	80 % de O2-Ar	318	0,85	4,89	0,85	14,8 %	
K11	Ti-50Al	2,95	20	428	6,90	87,5	80 % de O2-Ar	238	1,07	2,63	1,07	28,9 %	
K12	Ti-75Al	3,00	16	354	8,48	88,1	80 % de O2-Ar	210	1,69	1,26	1,69	57,3 %	
K13	Ti-90Al	2,88	17	322	8,89	88,9	80 % de O2-Ar	270	2,57	0,66	2,57	79,6 %	
K14	Al	2,94	24	305	9,63	88,9	80 % de O2-Ar	288	3,13	0,00	3,13	100 %	

En general, los recubrimientos de titanio sobreviven más tiempo que los recubrimientos de aluminio en un Ensayo de Condensación de Cleveland. Por tanto, se podría prever que la adición de aluminio a un recubrimiento de titanio degradaría el recubrimiento de titanio. Sin embargo, sorprendentemente, se descubrió que, en una proporción de aproximadamente el 50 por ciento en porcentaje atómico de aluminio, el recubrimiento de titanio y aluminio mostró sorprendentemente mejores resultados (es decir, llevó más tiempo que se retirase el recubrimiento).

La Figura 18 muestra el tiempo hasta que se retiró aproximadamente el 80 % del recubrimiento frente al porcentaje atómico de aluminio en el recubrimiento. La parte izquierda de la gráfica representa titanio puro y la parte derecha de la gráfica representa aluminio puro. Se podría prever que la adición de aluminio al titanio degradaría gravemente la capacidad del recubrimiento para resistir al ataque mecánico y/o químico. Sin embargo, la Figura 18 muestra, sorprendentemente, que en lugar de degradar el titanio, la presencia de aluminio en el intervalo de aproximadamente el 10 al 75 por ciento en porcentaje atómico en realidad mejora el rendimiento del recubrimiento, es decir, lleva más tiempo que se retire el recubrimiento. Parecería que este efecto es más pronunciado en el intervalo de aproximadamente el 40 al 60 por ciento en porcentaje atómico de aluminio, con un máximo a aproximadamente el 50 por ciento en porcentaje atómico de aluminio.

La Figura 19 es similar a la Figura 17 pero muestra los resultados para los recubrimientos de nitruro de la Tabla K. Una vez más, un recubrimiento de nitruro de titanio y aluminio con un 50 por ciento en porcentaje atómico de aluminio muestra resultados sorprendentemente inesperados.

La Figura 20 muestra el índice de reactivo (n) y el coeficiente de extinción (k) para recubrimientos que contienen titanio y aluminio depositados en atmósferas de nitrógeno puro o de oxígeno al 80 % siendo el resto argón. A partir de la Figura 20, un recubrimiento de óxido de titanio y aluminio proporciona un índice de refracción menor que un recubrimiento de nitruro en el intervalo de aproximadamente el 0 al 60 por ciento en porcentaje atómico de aluminio. Además, el uso de recubrimientos que contienen titanio y aluminio, por ejemplo, óxidos, oxinitruros, nitruros o metales, en una pila de recubrimiento proporciona una capa que puede proporcionar un intervalo de índices de refracción y/o coeficientes de extinción. Al variar el coeficiente de extinción, se puede variar la absorción en el recubrimiento. El recubrimiento de la invención proporciona una gama de índices de refracción. Como se muestra en la Figura 19, por encima del 75 por ciento en porcentaje atómico de Al existe poca o ninguna absorción para el nitruro de titanio y este material tiene un alto índice de refracción. Al 50 por ciento en porcentaje atómico de Al, existe un coeficiente de extinción de gama media y un índice de refracción alto. Puede imaginarse el uso de combinaciones del material de titanio y aluminio de la invención en forma de óxidos, nitruros, oxinitruros o metales para producir una amplia diversidad de materiales de alto índice y de bajo índice. Un índice de refracción menor permite una capa óptica más gruesa y al mismo tiempo proporciona una resistencia a la corrosión potenciada. Se puede proporcionar una mejor coincidencia de índice con materiales de vinilo, tales como PVB. Las capas de absorción más alta proporcionan una menor transmitancia con funcionalidad, por ejemplo, un coeficiente de sombra inferior. Los materiales de mayor absorción contienen cantidades de nitruro de titanio, que se demuestra en los datos de corrosión anteriores que son muy duraderos. Dichos recubrimientos podrían usarse como un primer o segundo recubrimiento de superficie sobre acristalamientos de ventanas, de automoción o decorativos, solo por nombrar unos pocos.

Los ejemplos anteriores ilustran la presente invención que se refiere al uso de objetivos de cátodo de titanio y aluminio-silicio, de titanio y aluminio-silicio-metal de transición y de titanio y aluminio-metal de transición, metalizados por bombardeo atómico en nitrógeno puro, en mezclas de nitrógeno-oxígeno que varían hasta el 40 por ciento de oxígeno y en mezclas de argón-oxígeno que comprende hasta el 50 por ciento de oxígeno. Basándose en los datos ilustrados en las figuras, se puede usar un único objetivo de cátodo de aleación de titanio y aluminio que contenga un porcentaje en peso dado de silicio, silicio-metal de transición o metal de transición para el metalizado por bombardeo atómico estable de una gama de composiciones de película, incluyendo óxidos, nitruros y oxinitruros con absorción variable a altas velocidades de metalizado por bombardeo atómico.

Ha de apreciarse que todos los recubrimientos protectores analizados anteriormente pueden usarse dentro de un recubrimiento de baja emisividad, tal como, pero no limitado a los analizados anteriormente e ilustrados en la Figura 1. Más en particular, pueden usarse los óxidos, nitruros y oxinitruros de Ti-Al y Ti-Al-Si y combinaciones de los mismos, como capas dieléctricas como las capas de óxido de ZnSn o de óxido de Zn (capas 44, 50 y 56) y el recubrimiento exterior protector en la Figura 1 (capa 16).

También ha de apreciarse que los recubrimientos metálicos o de aleación de Ti-Al y Ti-Al-Si pueden usarse como capas de imprimación como se muestra en la Figura 1 (capas 54 y 48) sobre las capas de plata. Los recubrimientos metálicos o de aleación de Ti-Al y Ti-Al-Si también pueden usarse como la capa de recubrimiento exterior protector como se ha descrito anteriormente y se muestra en la Figura 1 (capa 16). El recubrimiento metálico o de aleación puede oxidarse posteriormente para formar un recubrimiento de óxido metálico o de aleación durante el procesamiento a alta temperatura del vidrio, tal como el templado o el curvado.

Ha de apreciarse adicionalmente, que todos los recubrimientos protectores anteriores como se han descrito anteriormente, cuando se incorporan en o sobre un recubrimiento de baja emisividad, por ejemplo, como se ha descrito anteriormente y se muestra en la Figura 1, pueden procesarse a altas temperaturas, tales como el templado

y el curvado del vidrio flotado transparente.

5 Se apreciará fácilmente por los expertos en la materia que pueden hacerse modificaciones a la invención sin apartarse de los conceptos desvelados en la descripción anterior. En consecuencia, las realizaciones particulares descritas en detalle en el presente documento son solo ilustrativas y no son limitantes del alcance de la invención, sino que se proporciona la amplitud completa de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo recubierto (40), que comprende:

- 5 un sustrato (14);
un recubrimiento funcional (42) depositado sobre al menos una parte del sustrato (14),

en el que el recubrimiento funcional (42) comprende:

- 10 una capa base (44);
una primera capa metálica reflectante de infrarrojos (46) sobre la capa base (44);
una primera capa de imprimación (48) sobre la primera capa metálica reflectante de infrarrojos (46);
una primera capa dieléctrica (50) sobre la primera capa de imprimación (48);
15 una segunda capa metálica reflectante de infrarrojos (52) sobre la capa dieléctrica (50);
una segunda capa de imprimación (54) sobre la segunda capa metálica reflectante de infrarrojos (52);
un segundo dieléctrico (56) o una capa antirreflectante (56) sobre la segunda capa de imprimación (54); y
una capa protectora (16) sobre el recubrimiento funcional (42);
siendo una o las dos capas de imprimación (48, 54) una capa de Ti-Al que comprende titanio y aluminio, en la
que el aluminio está presente en el intervalo del 40 al 60 por ciento en porcentaje atómico de aluminio.
20
2. El artículo de la reivindicación 1, en el que el metal reflectante de infrarrojos se selecciona entre el grupo que
consiste en plata, oro, cobre, acero y combinaciones de los mismos.
3. El artículo de la reivindicación 1, en el que la capa de Ti-Al (48, 54) comprende películas de óxidos y/o nitruros y/o
25 oxinitruros y/o metal que comprenden titanio y aluminio.

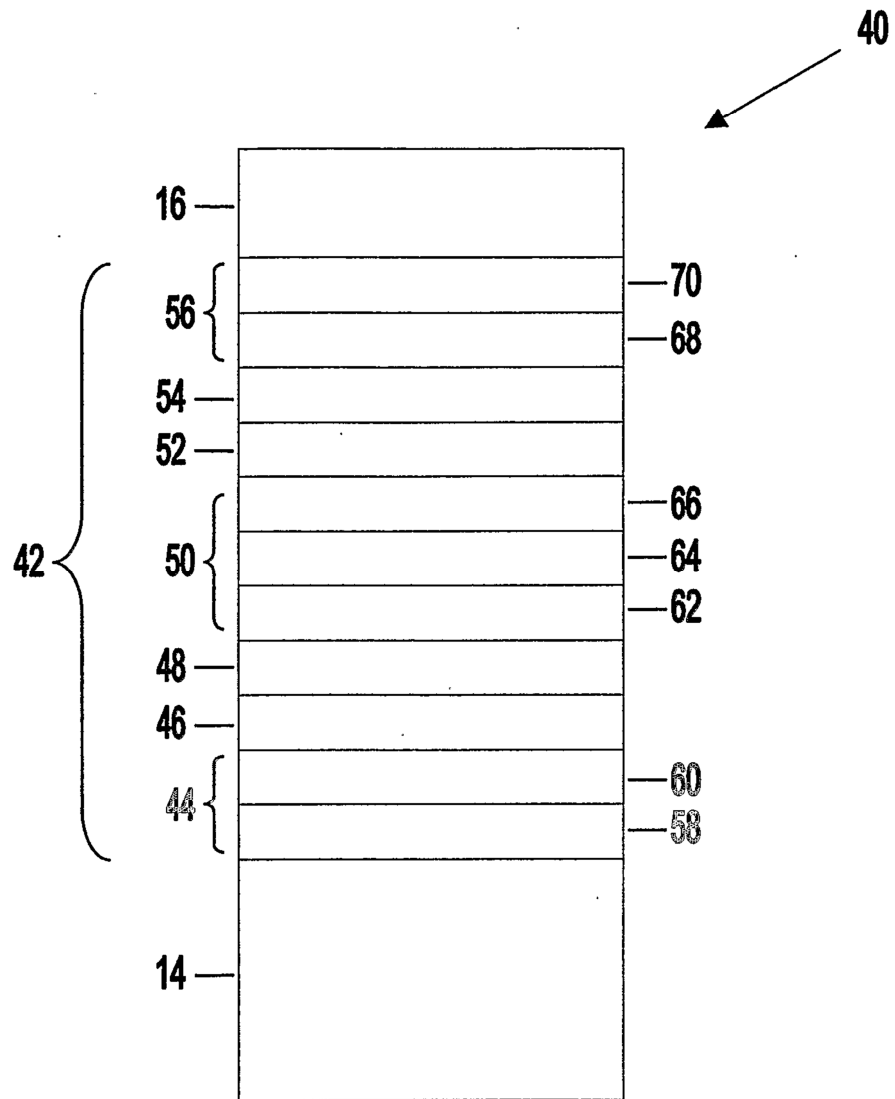


Fig. 1

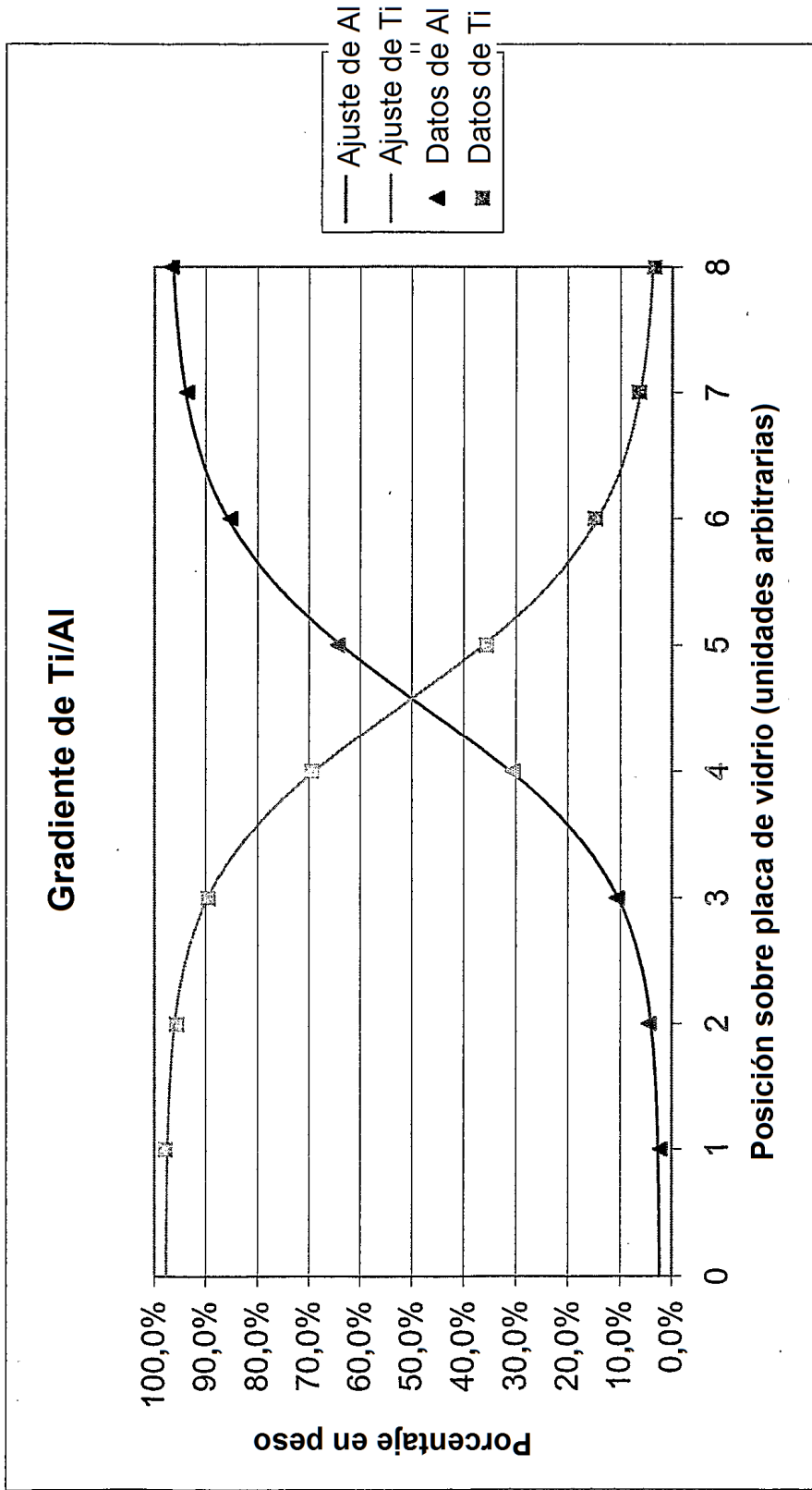


Fig. 2

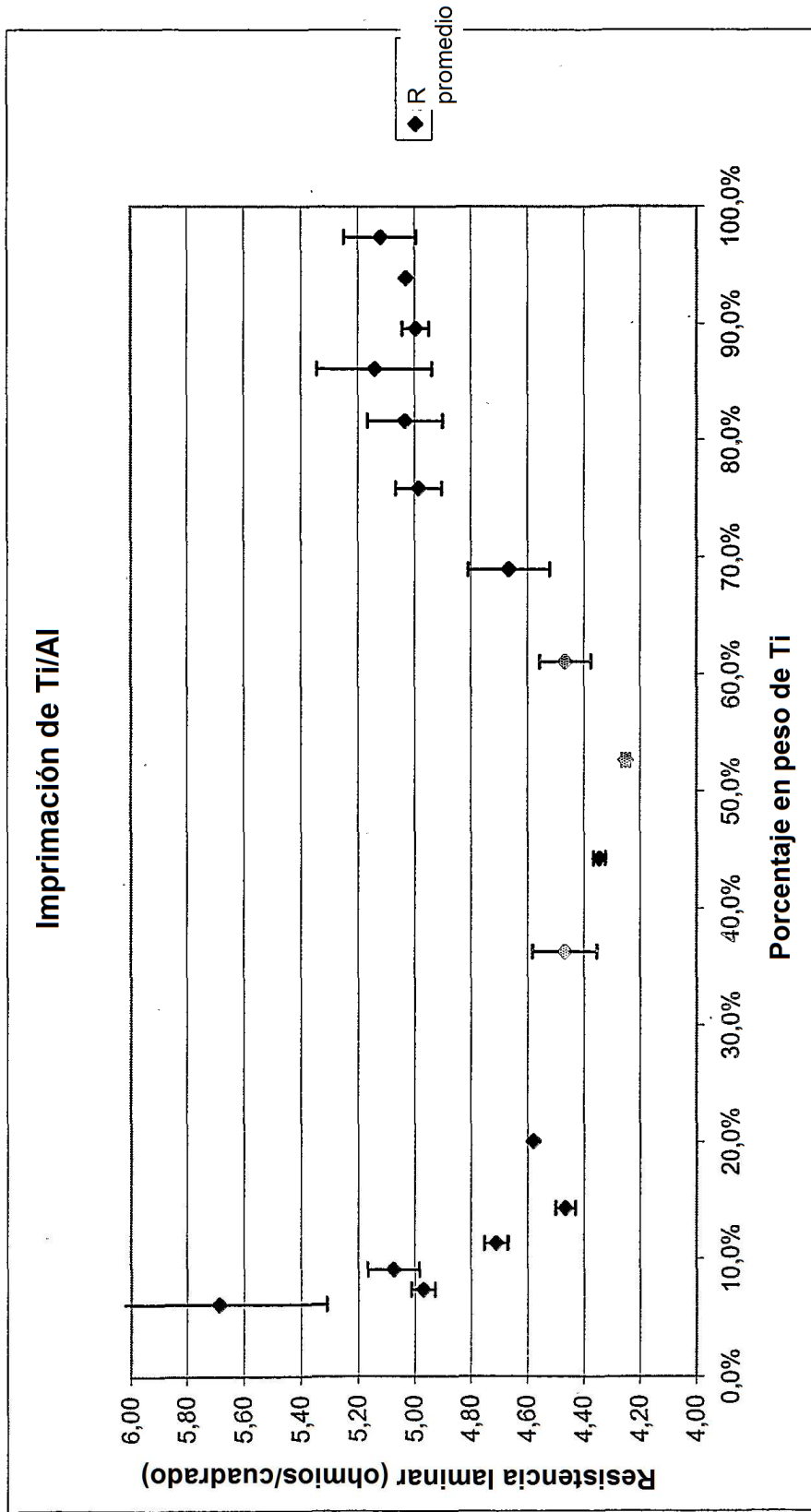


Fig. 3

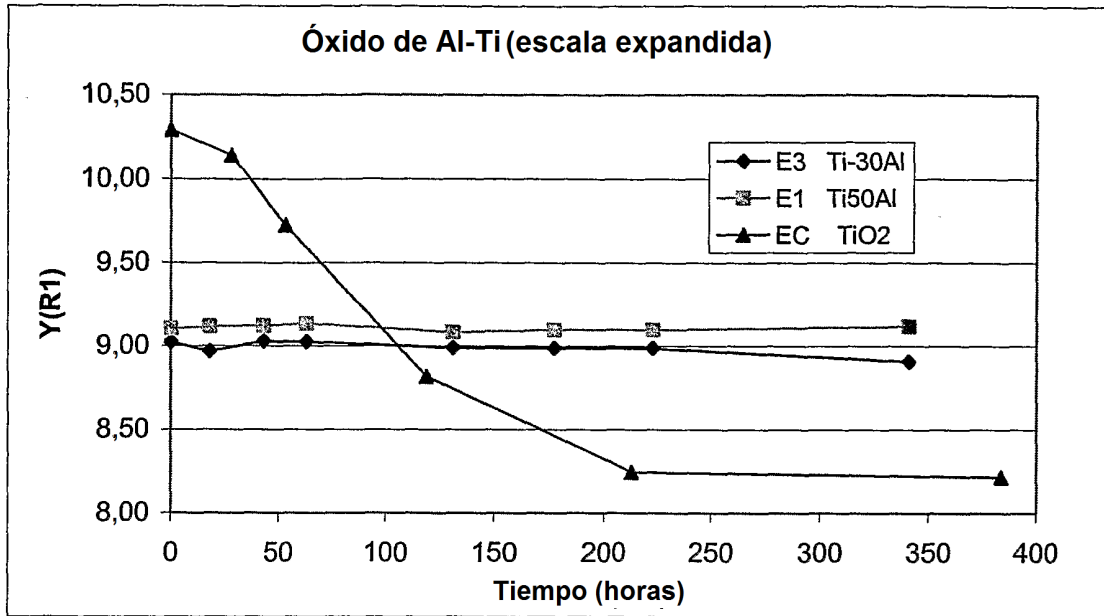


Fig. 4

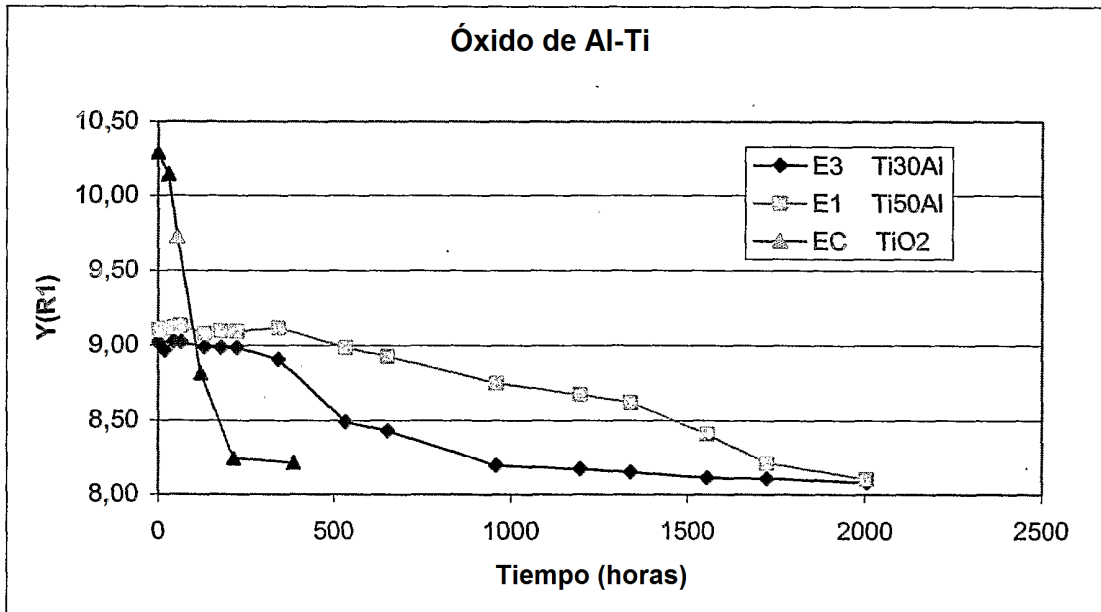


Fig. 5

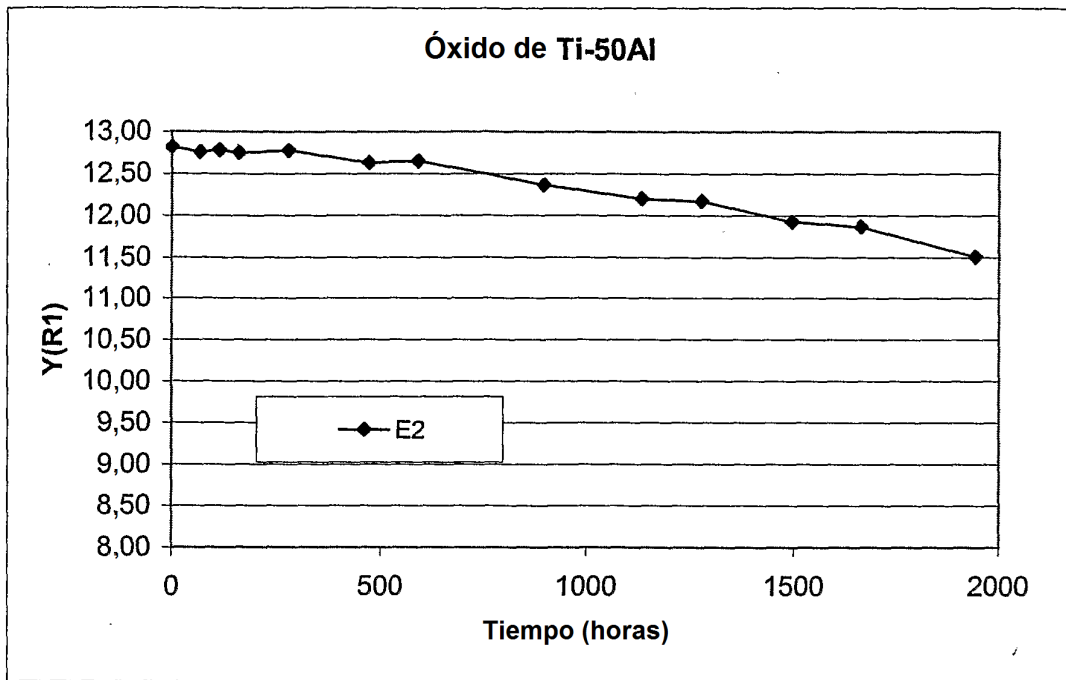


Fig. 6

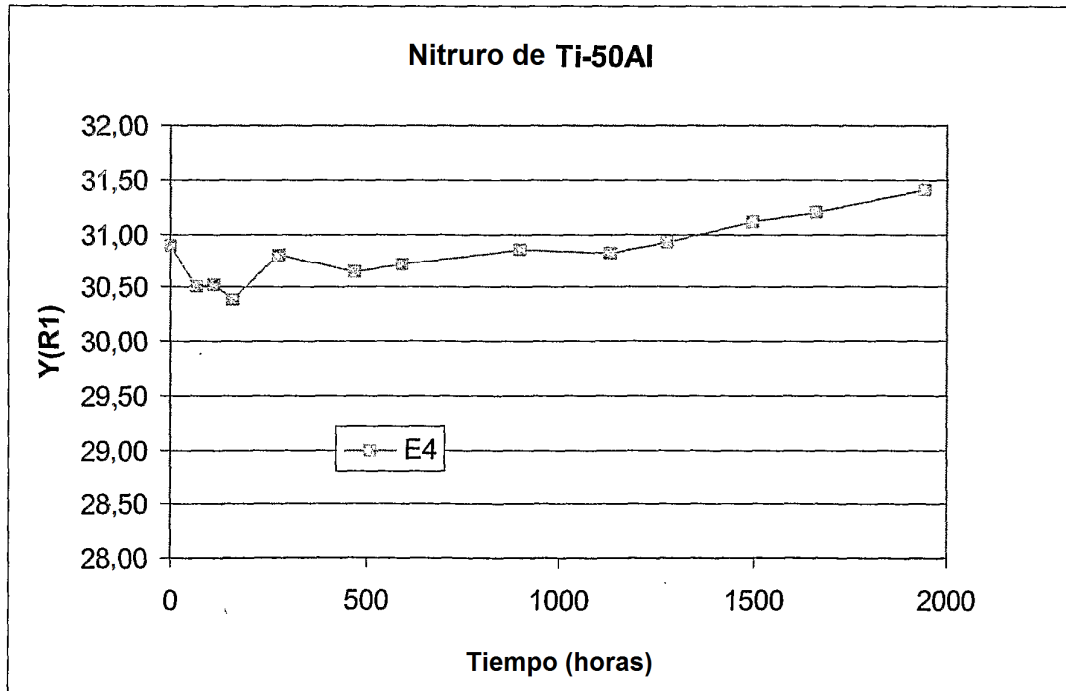


Fig. 7

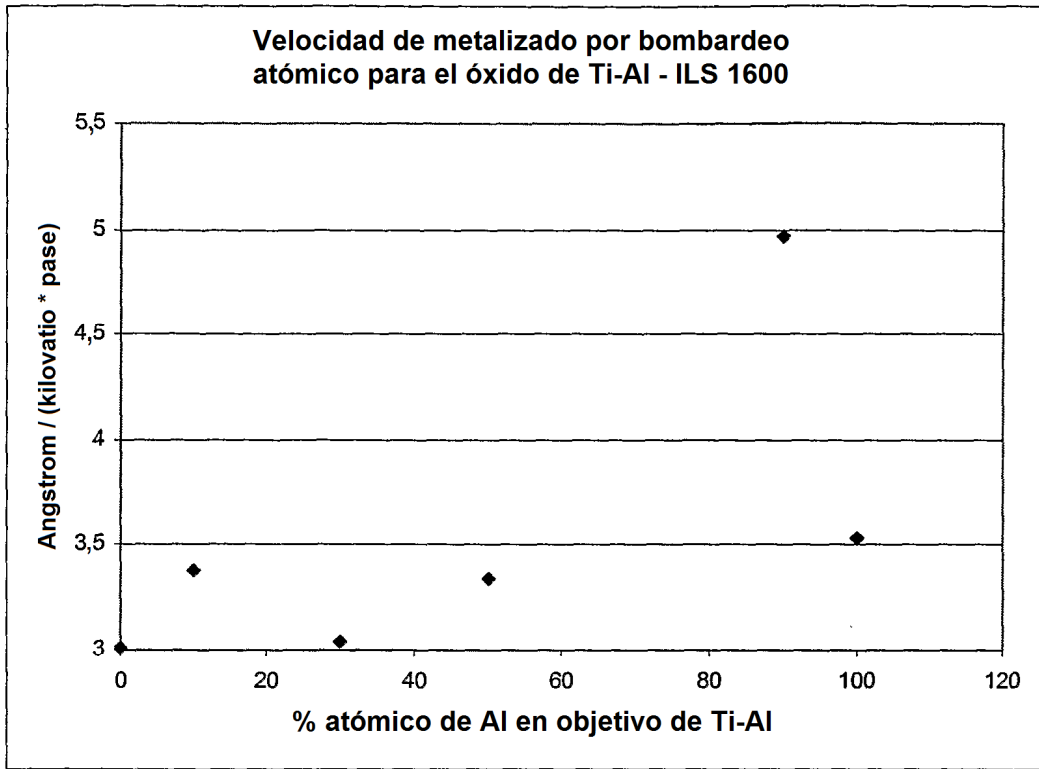


Fig. 8

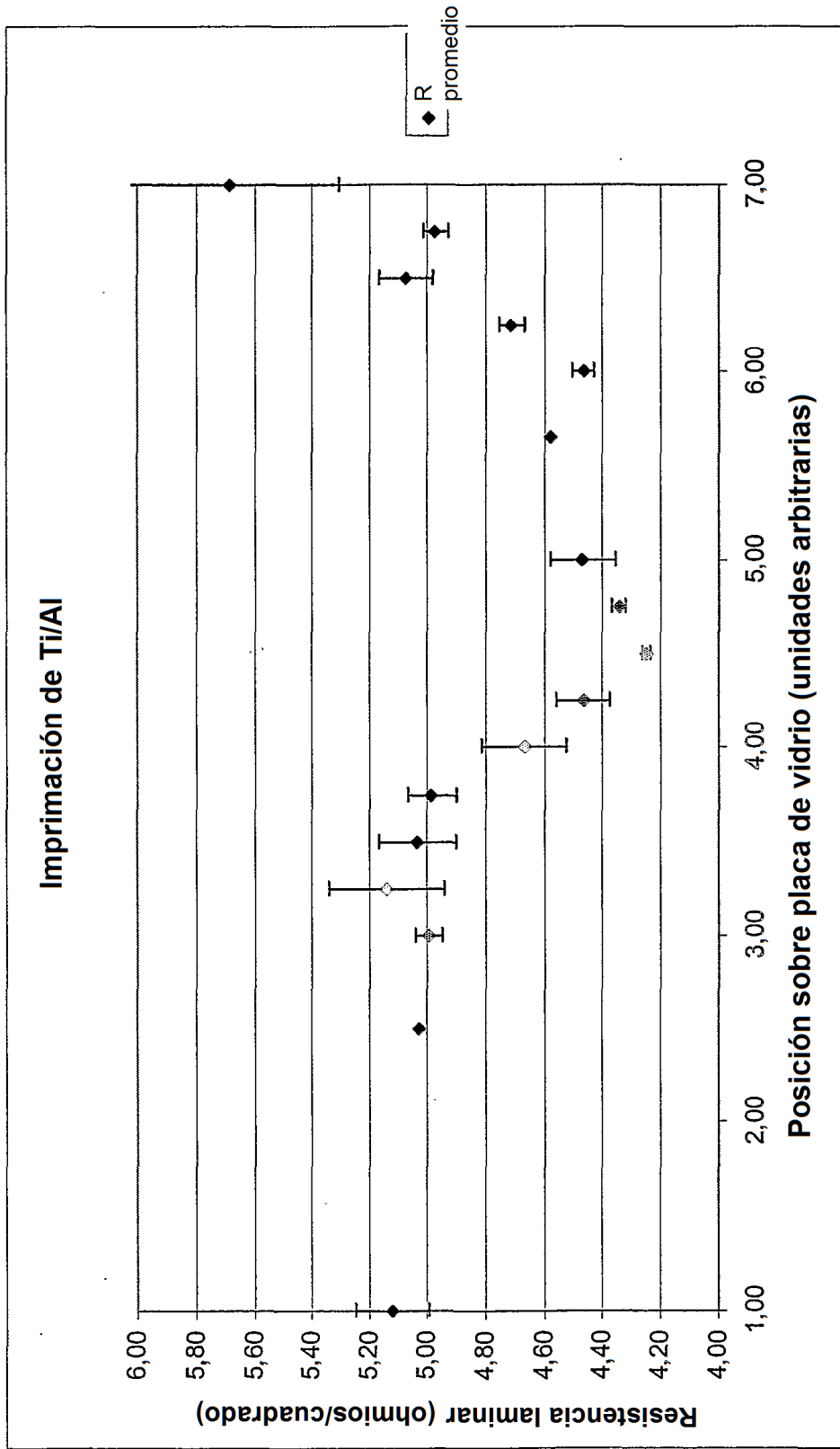


Fig. 9

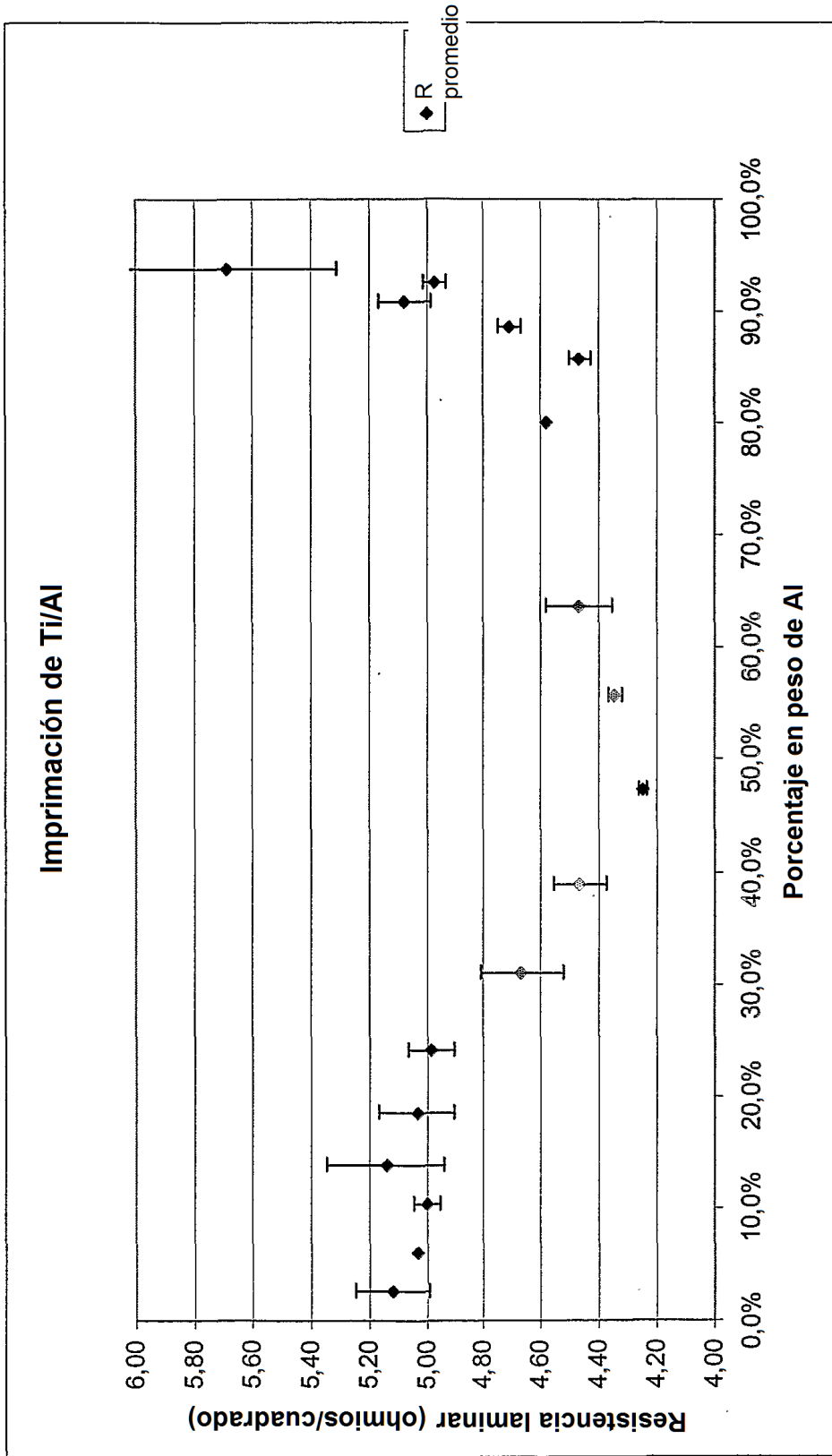


Fig. 10

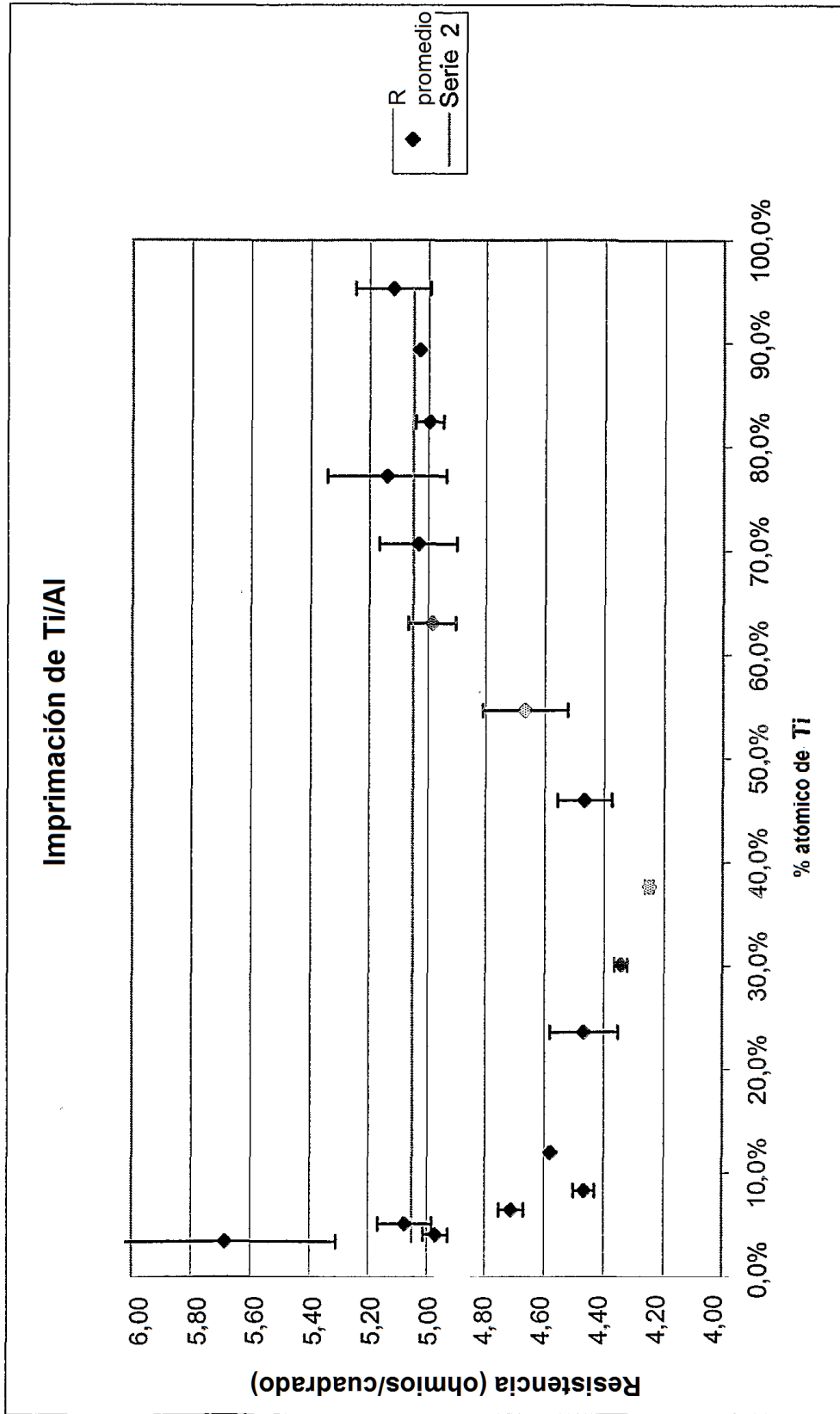


Fig. 11

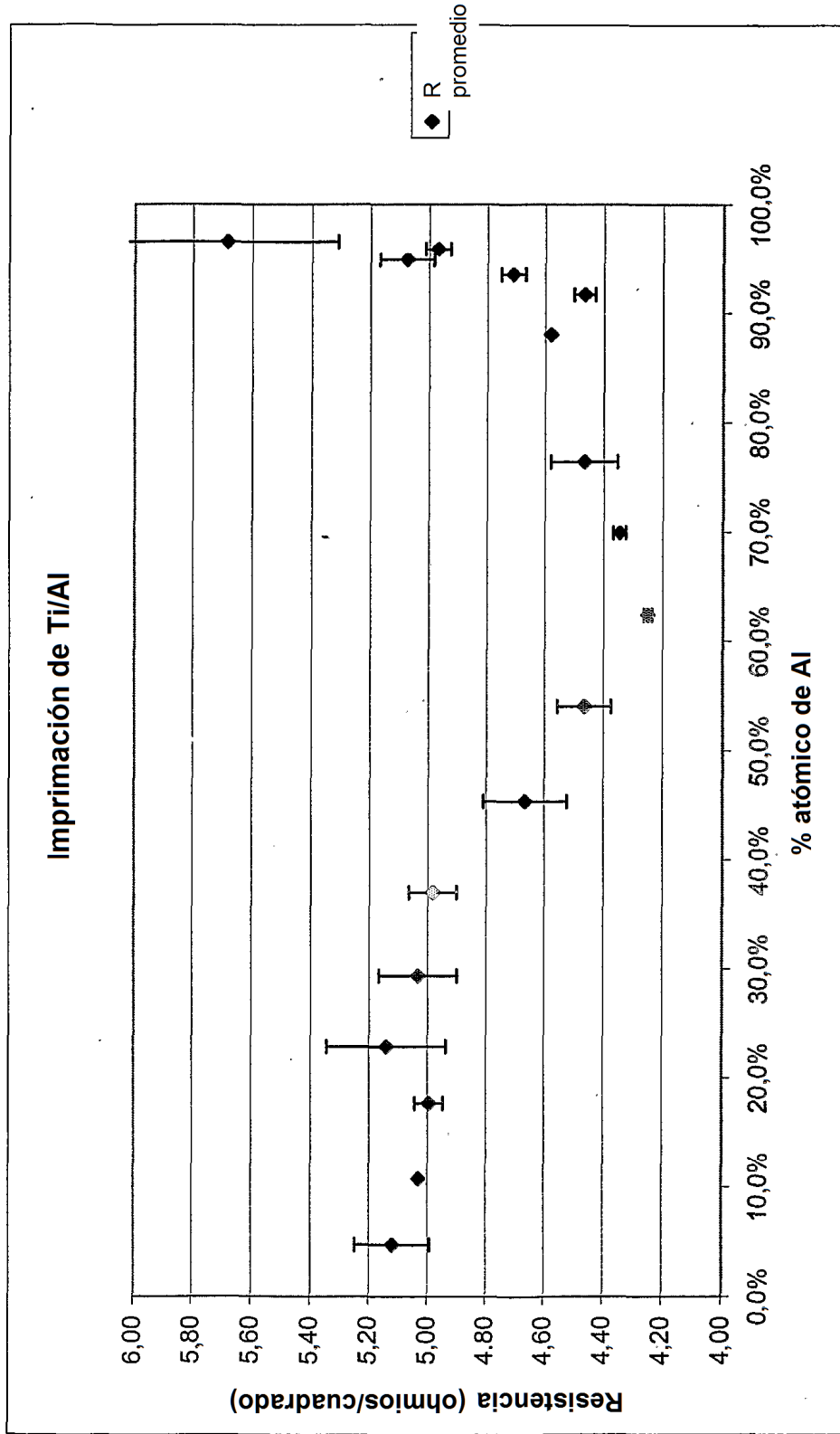


Fig. 12

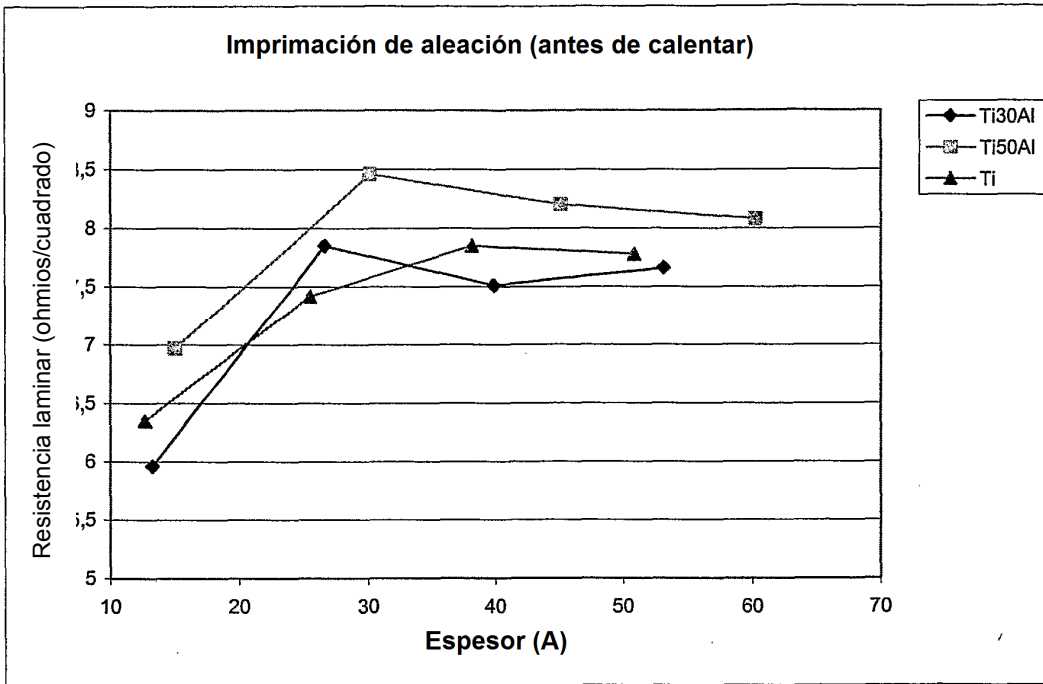


Fig. 13

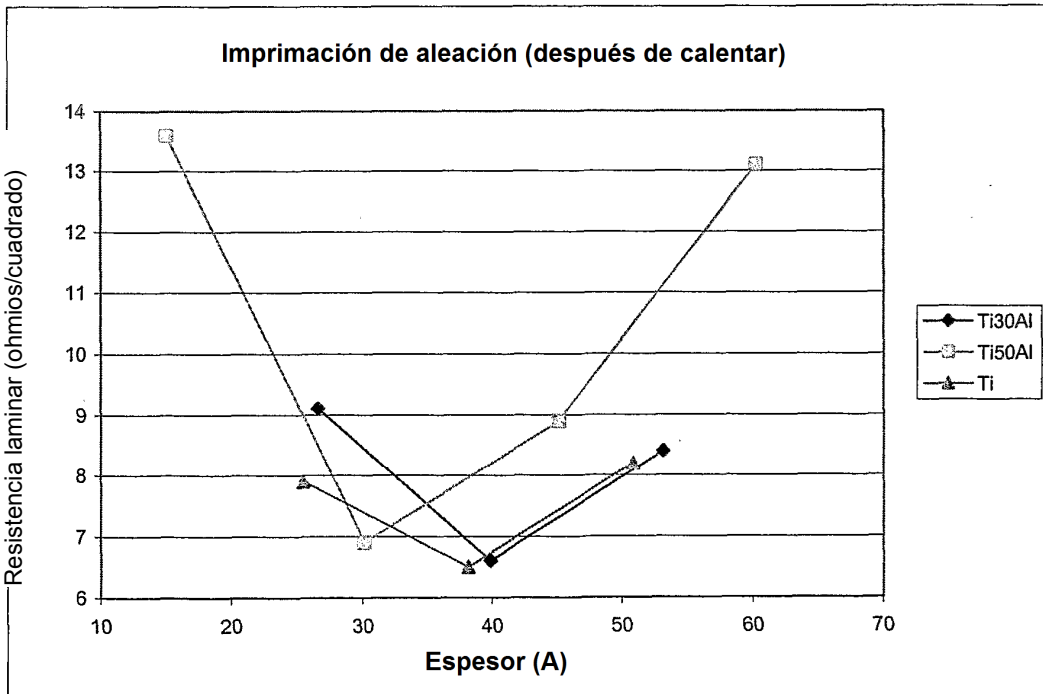


Fig. 14

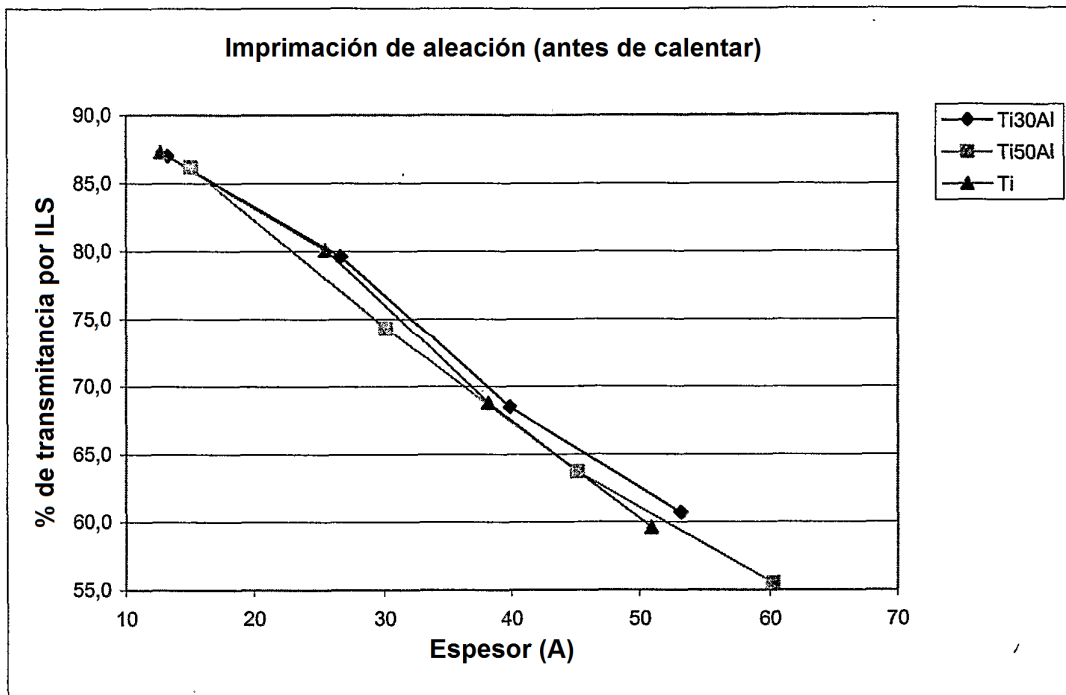


Fig. 15

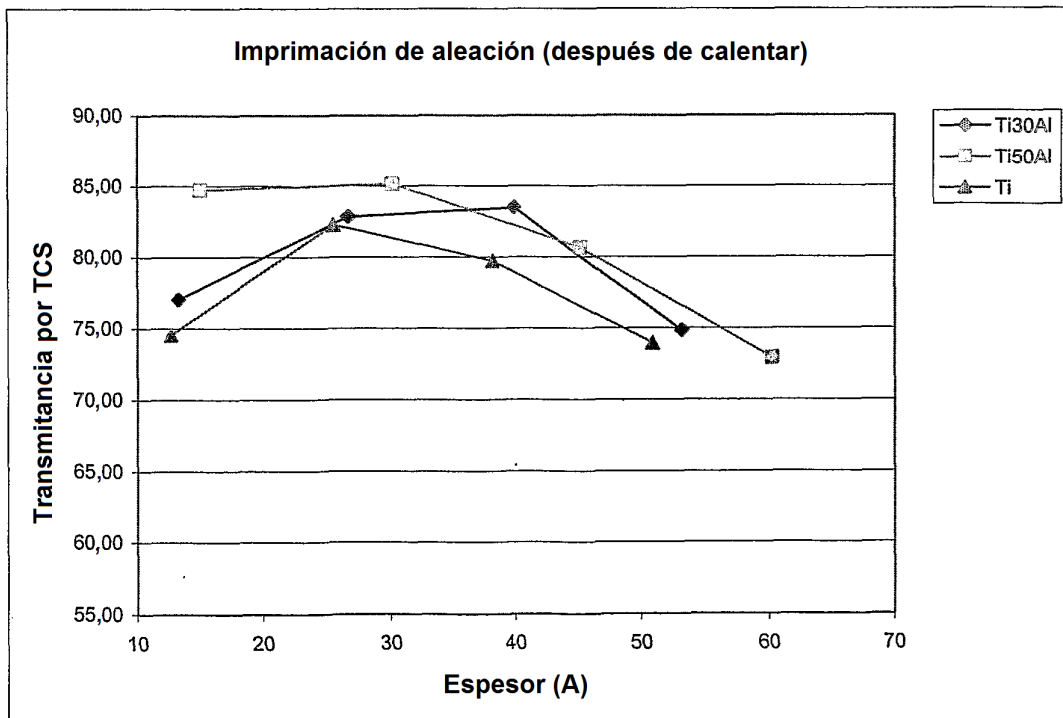


Fig. 16

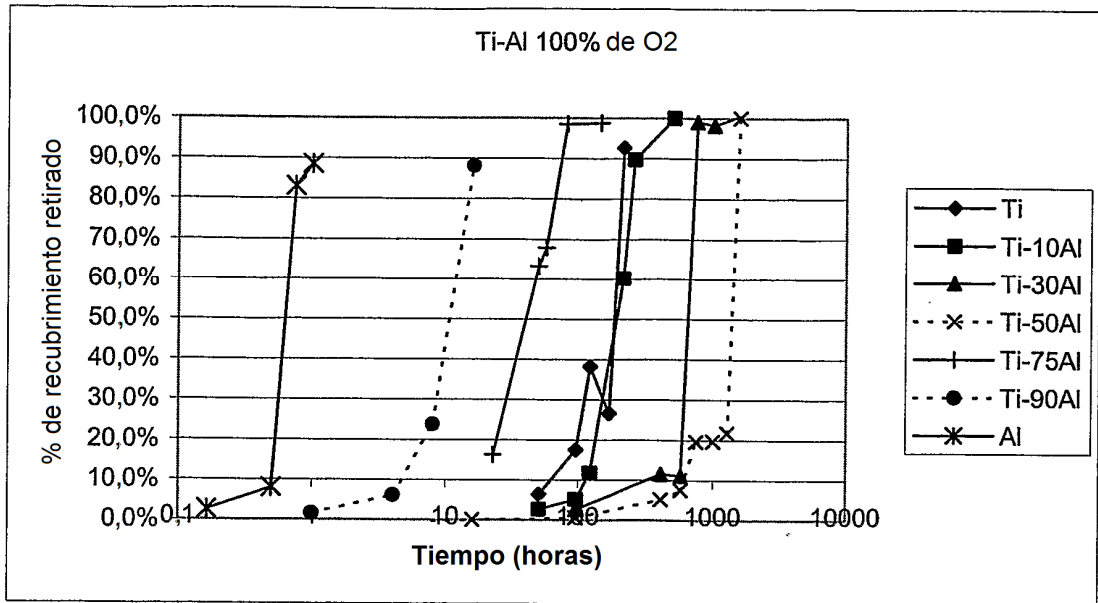


Fig. 17

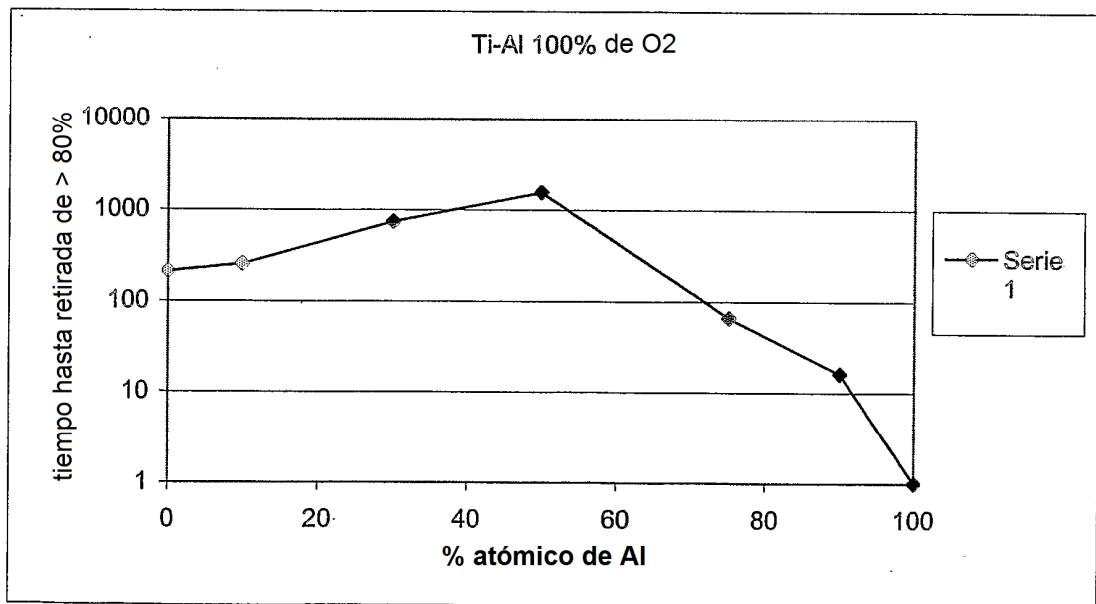


Fig. 18

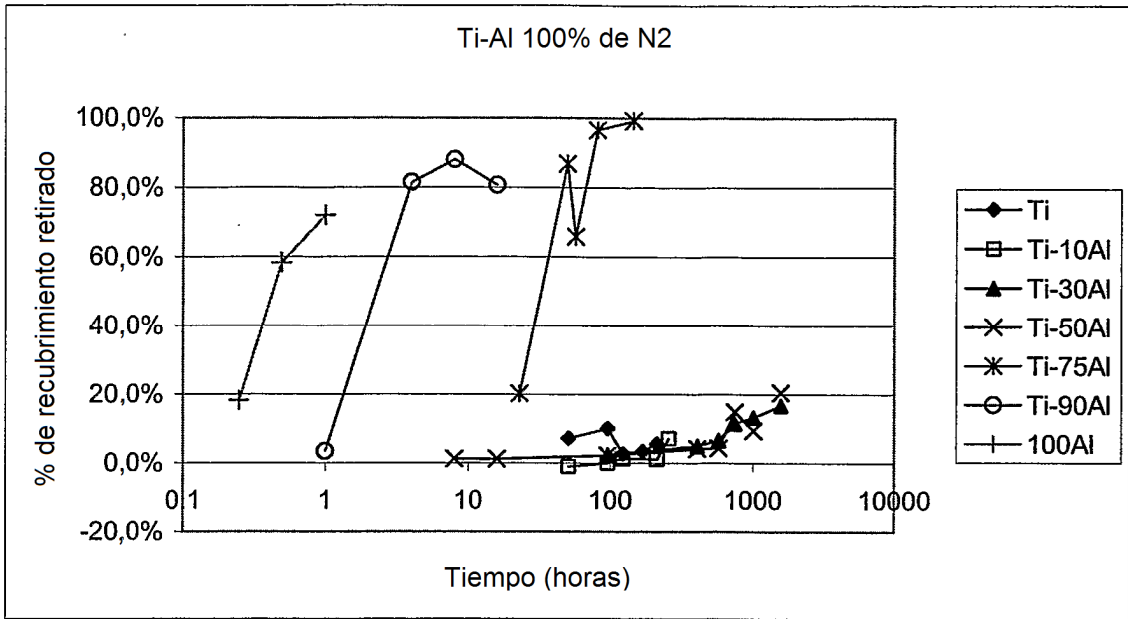


Fig. 19

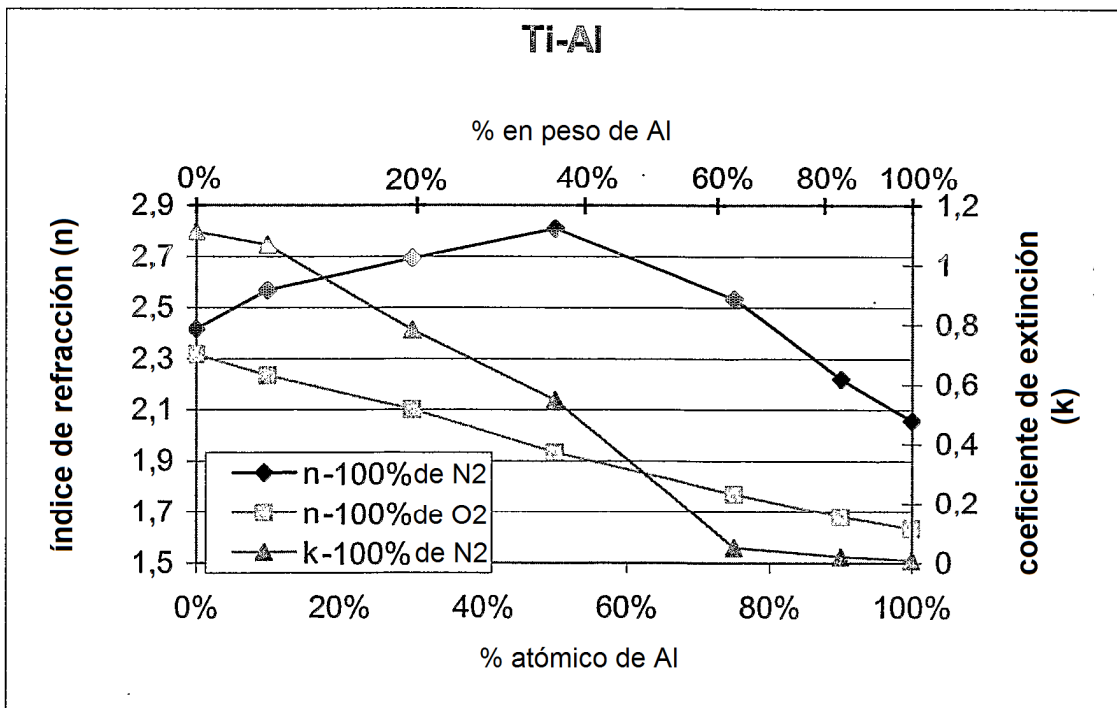


Fig. 20