МІНІСТЕРСТВО ЕКОНОМІЧНОГО РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA (11) 116560 (13) C2

(51) МПК (2018.01)
C03C 23/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **a 2015 09194**

(22) Дата подання заявки: **26.03.2014**

(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **10.04.2018**

(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **13 00719**

(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **28.03.2013**

(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: **FR**

(41) Публікація відомостей про заявку: **10.12.2015, Бюл.№ 23**

(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **10.04.2018, Бюл.№ 7**

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору PCT: **PCT/FR2014/050713, 26.03.2014**

(72) Винахідник(и):
Бусардо Дені (FR),
Герналєк Фредерік (FR)

(73) Власник(и):
КЄРТЕК,
9 rue de la Girafe, F-14000 Caen, France (FR)

(74) Представник:
Пахаренко Антоніна Павлівна, реєстр. №4

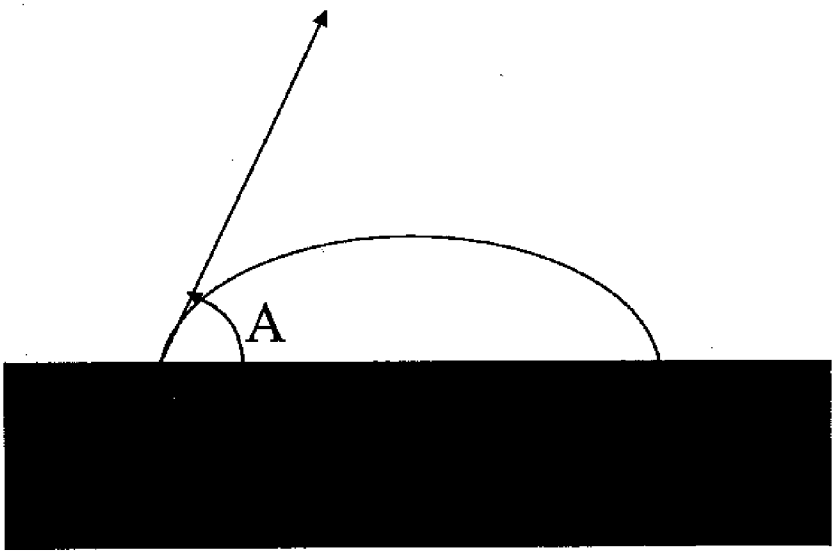
(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
US 4948760 A, 14.08.1990
US 6300641 B1, 09.10.2001
WO 2011001065 A1, 06.01.2011
WO 2012001325 A2, 05.01.2012

(54) СПОСІБ ОБРОБКИ ІОННИМ ПРОМЕНЕМ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ СУПЕРГІДРОФІЛЬНИХ СКЛЯНИХ МАТЕРІАЛІВ

(57) Реферат:

Спосіб обробки іонним променем скляного матеріалу, де:
напруга для прискорення іонів становить 5 кВ - 1000 кВ;
температура скляного матеріалу менша або дорівнює температурі склування;
дозу іонів азоту (N) або кисню (O) на одиницю площі поверхні вибирають в інтервалі 10^{12} іонів/см^2-10^{18} іонів/см^2 для зменшення кута контакту краплі води до величини, меншої 20°;
попередню обробку здійснюють іонами азоту (Ar), криптону (Kr) або ксенону (Xe) для підсилення довговічності супергідрофільної обробки. Таким чином, переважно одержуються супергідрофільні скляні матеріали з довгим терміном експлуатації.

UA 116560 C2



Фіг. 1

Об'єктом винаходу є спосіб обробки іонним променем скляного матеріалу і націлений в більшій мірі на перешкоджання запотіванню протягом довгого періоду часу. Спосіб винаходу застосовується до поверхні скляної основи, наприклад прозорої скляної основи, такої як дзеркало, лінзи або листове скло, таким чином, що згадана поверхня набуває гідрофільних, навіть насправді "супергідрофільних", властивостей.

Вважається, що поверхня має гідрофільні властивості, коли ця поверхня характеризується кутами контакту крапель води, меншими ніж 45°.

Вважається, що поверхня має "супергідрофільні" властивості, коли ця поверхня характеризується кутами контакту крапель води, меншими ніж 20°, наприклад меншими ніж 10°. За цих умов, поверхня має, зокрема, антизапотіваючі властивості.

Протягом холодних сезонів добре відомо, що вітрове скло і вікна автомобілів, структурні стекла і окулярні лінзи запотівають, що є наслідком того факту, що поверхня вищезгаданих об'єктів має температуру, нижчу за температуру конденсації навколишньої атмосфери. Потім одержують конденсат вологи, який створює серйозну заваду в залежності від необхідних умов видимості. Ця завада виражається заломленням світла на дрібних краплях, які покривають поверхню, деформацією зображень і приводить до втрати видимості. Ця візуальна завада може, наприклад, підвищувати ризики аварії на дорозі або псувати медичний діагноз, коли використовується зубне дзеркальце або ендоскопічні лінзи.

Механічна гарнітура, така як склоочисники, роблять можливим видаляти запотівання на вітровому склі. Для запобігання появі запотіванню, на поверхню можуть також наноситися гідрофільні або гідрофобні хімікати. Однак, ці хімікати мають ефективність, яка обмежується з часом, періодичне промивання водою є достатнім для їх зникнення.

Існують способи надання поверхні гідрофільних або гідрофобних властивостей.

Буде згаданий перший спосіб для запобігання запотіванню, у якому дзеркало покривається полімерним шаром, який піддається дії ультрафіолетового світла, а потім занурюється у водний лужний розчин для одержання високої концентрації кислих радикалів, які роблять поверхню полімеру гідрофільною. Однак, поверхня полімеру покривається забруднюючими речовинами, таким чином поступово втрачаючи свої гідрофільні характеристики. Потім необхідне промивання, яке може протягом відносно короткого періоду часу зруйнувати полімер.

Буде згадано другий спосіб, який полягає у прививанні до полімерного шару мономерів, які містять гідрофільні групи, інших мономерів, які містять гідрофобні групи. За цих умов, кут контакту краплі води не менший 50°, фактично не існують достатні антизапотіваючі характеристики.

Інший спосіб полягає в осадженні шару металевого оксиду (TiO_2, SnO_2, ZnO, Fe_2O_3) з товщиною кілька десятків нанометрів, насправді навіть кілька сотень нанометрів, який має фотокаталітичну функцію, яка розвиває гідрофільні властивості, насправді навіть супергідрофільні властивості, під дією ультрафіолетового світла разом з властивостями послаблення появи плісняви і відштовхування бруду. Однак, ця гідрофільність, насправді навіть супергідрофільність, може ставати менш помітною з часом, якщо поверхня поміщається, наприклад, в темряву на відносно довгий період часу. Гідрофільна природа поверхні, таким чином, залежить від інтенсивності світла, від його довжини хвилі, яка знаходиться в ультрафіолетовій області, і від тривалості фотоактивування фотокаталізатора. Надмірно низька інтенсивність ультрафіолетового світла протягом надмірно короткого періоду часу може також перешкоджати поверхні мати одночасно достатні гідрофільні характеристики, що, тим не менше, повинно вимагати ефективних антизапотіваючих властивостей. Точніше, поняття фотокаталізу близько пов'язане з діоксидом титану у його анатазному кристалографічному різновиді. TiO_2 є напівпровідником, здатним під дією випромінювання з відповідною довжиною хвилі до активування радикальних реакцій, які приводять до окиснення органічних продуктів. TiO_2 має різницю між двома енергетичними рівнями приблизно 3,2еВ, результатом чого є той факт, що згідно з формулою Планка $E=hv$ тільки фотони, які мають довжину хвилі, меншу або рівну 387 нм, будуть активними в реакції каталітичного фотоокиснення. Таке випромінювання належить до ближньої області ультрафіолетового випромінювання, результатом чого є те, що поширення фотокаталізу на видиму область залишається на цей момент часу обмеженим. З практичної точки зору, ці фотокаталізатори осаджуються з шаром діоксиду кремнію товщиною приблизно 200нм на скляний матеріал.

"Скло" означає некристалічний (аморфний) твердий матеріал, який проявляє феномен склування. Скло є головним чином твердим, крихким, часто прозорим і електроізоляційним. Головним чином, скло складається з оксиду кремнію (діоксид кремнію SiO_2) і флюсів; основним компонентом для виготовлення є пісок. Серед усіх типів скла найпоширенішим є натрієво-кальцієве скло, одержуване головним чином з діоксиду кремнію, вуглекислого натрію і вапна.

При температурі, нижчій за його температуру склування, яка є дуже високою, скло перебуває у прозорому стані.

Це приводить до потреби у способі обробки поверхні скляних матеріалів для надання гідрофільних, насправді навіть супергідрофільних (антизапотіваючих), властивостей, які стійкі до механічних напружень, не чутливі до умов освітлення і ефективні в будь-який момент часу, в який вони потрібні, протягом довгого періоду часу, переважно згідно зі способами, які можуть легко реалізовуватися в промисловості для надання можливості виготовлення таких скляних матеріалів в значній кількості і з розумними грошовими затратами.

Задачею винаходу є надання способу обробки скляних матеріалів, який є відносно недорогим і робить можливим обробку поверхонь, яка відповідає вимогам численних застосувань.

Винахід, таким чином, надає спосіб обробки іонним променем скляного матеріалу, який включає іонне бомбардування, де:

- іони іонного променю вибирають серед іонів елементів зі списку, до якого входить азот (N) і кисень (O);
- напруга для прискорення іонів перевищує або дорівнює 5кВ і менша або дорівнює 1000кВ;
- температура металевого шару менша за температуру склування скла;
- дозу іонів на одиницю площі поверхні вибирають в інтервалі 10^{12} іонів/см^2 - 10^{18} іонів/см^2 для зміни поверхневих характеристик скляного матеріалу в напрямі більшої гідрофільності (кращої зволожуваності), яка характеризується кутом контакту краплі води, меншим ніж 45°, насправді навіть в напрямі супергідрофільності, яка характеризується кутом контакту краплі води, меншим ніж 20°, переважно меншим ніж 10°.

Вибір іонів і умов бомбардування цими іонами згідно з винаходом робить можливим вигідно одержувати підвищення гідрофільності скляного матеріалу, яке виражається зменшенням кута контакту і збільшенням поверхневої енергії обробленого скляного матеріалу. Ці властивості є дуже важливими у запобіганні запотіванню вітрового скла автомобіля, окулярних лінз, лінз і дзеркал оптичних пристроїв або структурних стекол. Антизапотіваюча властивість позначає поведінку і якість скляного матеріалу при уповільненні, послабленні або перешкоджанні формуванню конденсату вологи у формі туману.

На подив, винахідники мали змогу виявити, що інтервали, вибрані згідно з винаходом для прискорювальної напруги і дози іонів на одиницю площі поверхні, роблять можливим вибирати експериментальні умови, де підсилення гідрофільних властивостей в напрямі супергідрофільності (характеризується кутом контакту краплі води, меншим ніж 20°, насправді навіть меншим ніж 10°), пов‘язаної з антизапотіваючими властивостями, можливе в силу іонного бомбардування.

Ця супергідрофільність, яка є наслідком антизапотіваючих властивостей, може також вважатися дуже вигідною для збільшення поверхневої енергії оптичного покриття оптичного волокна для, таким чином, покращення адгезії захисного покриття (одержаного з полімеру), яке оточує оптичне покриття.

Також можна підбирати гідрофільні, насправді навіть супергідрофільні, властивості для стимулювання ковзання еластомерного поршня в тілі скляного шприца.

Окрім того, вони мали змогу виявити, що спосіб згідно з винаходом може втілюватися "за холодних умов", зокрема при температурі навколишнього середовища, і що під час втілення способу для температури скляного матеріалу бажано залишатися меншою або рівною температурі склування скляного матеріалу. Таким чином, можна вигідно перешкоджати скляному матеріалу піддаватися кристалографічній модифікації у його тілі, шкідливій для його механічних властивостей.

Вибір дози іонів на одиницю площі поверхні в інтервалі доз згідно з винаходом може випливати з етапу попереднього калібрування, де передбачений зразок, який виготовлений зі скляного матеріалу, бомбардують одним з іонів, вибраним серед N або O. Бомбардування цього скляного матеріалу може здійснюватися на різних його ділянках дозами іонів в інтервалі згідно з винаходом, і оброблені ділянки оглядають для вибору належної дози в залежності від кута контакту краплі води зі скляним матеріалом або також мінімального кута від‘єднання цієї краплі води, одержуваного нахиляннням зразка відносно горизонтальної площини. За межами цього мінімального кута від‘єднання крапля води стікає і об‘єднується на своєму шляху з іншими краплями, які захоплюють і видаляють собою конденсат вологи, яка приводить до запотівання.

Оброблені ділянки можуть, таким чином, оглядатися простими технологіями огляду, такими як фотографування крапель, взятих у площині скляного матеріалу, покладеного на стіл, або також реєстрація кута нахилу, під яким крапля рухається по скляному матеріалу.

Не бажаючи зв'язуватися з якоюсь науковою теорією, можна гадати, що це явище можна пояснити природою хімічних зв'язків, створених випадковим іоном в скляному матеріалі. Випадковий іон повторно об'єднується з кремнієм переважно у формі оксиду кремнію або нітриду кремнію, формуючи високополяризовані зв'язки, сприятливі для збільшення поверхневої енергії, а, тому, для посилення початкової полярності. На подив, винахідники мали змогу виявити, що поверхня матеріалу потім припускає полярну, іншими словами гідрофільну природу, яка може інтенсифікуватися згідно з дозою і енергією введення в місце, яке стає супергідрофільним (кут контакту краплі води, менший ніж 20°, насправді менший ніж 10°).

Окремо від підсилення супергідрофільних властивостей, пов'язаних з антизапотіваючими властивостями, незалежно від яскравості світла, спосіб винаходу робить можливим загартовувати поверхню скляного матеріалу по товщині порядку мікрона. Спосіб винаходу, таким чином, має перевагу у збільшенні стійкості поверхонь до механічних напружень навколишнього середовища.

Згідно з різними альтернативними варіантами виконання:

- скляний матеріал не піддається жодній попередній обробці шляхом іонного бомбардування;

- скляний матеріал попередньо обробляють благородними іонами, таким як іони Ar, Kr або Xe. Ця попередня обробка завдяки переважному механізму атомного напилення має ефект зменшення кількості іонів лужних металів, таких як натрій (Na), на ділянці введення приблизно товщиною 200нм, таким чином створюючи ділянку виснаження. Ця ділянка виснаження має характеристику, яка полягає в слабшій хімічній активності стосовно процесів вилуговування.

Згідно з останнім варіантом виконання натрієво-кальцієве скло попередньо обробляють важкими благородними іонами, які належать до списку елементів, до якого входять аргон (Ar), криптон (Kr) і ксенон (Xe). Ця попередня обробка відіграє роль створення ділянки із зменшеною кількістю натрію (Na), сприятливої для послаблення явища вилуговування скла. Ось чому, слід пам'ятати, що оксидне скло головним чином має грану стійкість до корозії. Тим не менше, спосіб захисту скла від дощу може модифікуватися шляхом піддання останнього дії ванн з різними величинами pH. У випадку кислого вилуговувального розчину, потім між склом і ванною відбувається іонний обмін (іон лужного металу/водневі сполуки). Таким чином, на поверхні скла формують тонку плівку для захисту від дощу, яка складається з шару із зниженою лужністю. Цей шар характеризується нижчим показником заломлення ніж показник заломлення лежачого знизу міцного скла. Зниження показника пов'язане, з одного боку, з виходом зі скла іонів лужних металів, але й також з появою пор. Ці об'єми відповідають порожнинам, полишеним в матриці матеріалу шляхом видалення цих іонів. Явище вилуговування виражається знебарвленням скла. Зниження вмісту натрію на поверхні виражається зменшенням кількості пор.

Винахідники здійснили досліди щодо корозії шляхом мікрогравіметричного зважування (різниця в масі до і після занурення) чистих і оброблених зразків натрієво-кальцієвого скла шляхом занурення їх в розчин соляної кислоти (HCl) з pH = 1 при температурі навколишнього середовища (20 °C) на різні годинні періоди. Зразки обробляли променем багатозарядних іонів аргону (Ar) Ar^{+}, Ar^{2+}, Ar^{3+}, Ar^{4+}, Ar^{5+}, відповідні інтенсивності якого становлять 2, 1,29, 0,6, 0,22 і 0,11 мА, двома дозами величиною 10^{16} і 10^{17} іонів/см^2. Ці багатозарядні іони виділяються напругою 40кВ (кіловольт). Поверхнева стехіометрична композиція скла стосовно кремнію (Si), кисню (O) і натрію (Na) до і після обробки та до занурення в соляну кислоту (HCl) аналізувалася за допомогою XPS (Рентгенівська Фотоелектронна Спектроскопія). Ці результати вказані в таблиці a. Перед кожним зважуванням зразки, занурені в соляну кислоту (HCl), промивали дистильованою водою і потім сушили.

Таблиця a

	чистий	10^{16} іонів Ar/см^2	10^{17} іонів Ar/см^2
O	45,22%	47,11	49,36%
Si	17,12%	18,32	25,09%
Na	6,13%	3,69	0,92%

Результати, одержані за допомогою XPS, демонструють під впливом обробки бомбардуванням іонами аргону (Ar) зниження кількості натрію (Na) на поверхні, концентрація якого змінюється з 6,13% до 3,69%, а потім до 0,92%.

Винахідники вказали в таблиці b для деякого чистого скла і скла, обробленого двома дозами 10^{16} і 10^{17} (іонів Ar/см^2) тільки на одній стороні, маси зразків, виражені в грамах, згідно з різними періодами занурення в розчин HCl, вираженим у днях. Мікробаланс має точність 100 мікрограм.

Таблиця b

Тривалість занурення	0 днів	1 день	4 дні
Чисте	3,7069	3,7068	3,7067
10^{16} (іонів Ar/см^2)	3,8812	3,8812	3,8811
10^{17} (іонів Ar/см^2)	3,9523	3,9523	3,9523

На основі цих результатів очевидно, що ступінь корозії, яка відповідає втраті маси, нижча для обробленого скла ніж для чистого скла. Таким чином, насправді існує кореляція між зменшенням кількості натрію (Na) і збільшенням стійкості до корозії. Фігура 4 представляє цю тенденцію протягом періоду більше ніж 30 днів.

Винахідники спробували екстраполювати ці експериментальні результати для важких іонів будь-якого типу, таких як іони криптону (Kr) і ксенону (Xe). Для приблизної оцінки ходу і тенденцій у зниженні кількостей лужних металів (натрій), форми і розміру цієї ділянки виснаження, винахідники розробили напівемпіричну модель на основі як середнього рівня напилення по відношенню до маси натрієво-кальцієвого скла, вимірюваного експериментально шляхом втрати маси (мікрогравіметричні зважування, здійснювані до і після бомбардування зразка), так і на основі експериментальних даних, які відносяться до рівнів напилення, пов'язаних з різними атомними концентраціями речовин, які присутні в композиції скла, в залежності від типу іона, їх енергії і прийнятої дози (дані, наведені в роботі "Stopping and Range Ions in Matter" (SRIM) by James Ziegler). У цій моделі винахідники використали той факт, що атоми, які полишають скло, всі походять з ділянки руху випадкового іону в склі, і що, коли досягаються умови стаціонарного напилення (товщина напиленого матеріалу перевищує переміщення іона), отримуються експериментальні рівні напилення, пов'язані з кожним із атомних компонентів, які присутні в композиції скла. В силу цієї моделі, винахідники мали змогу продемонструвати, що до досягання умов стаціонарного напилення поступово з'являється ділянка з меншою кількістю речовини, де діє механізм зниження кількості натрію і кальцію (переважно випускання шляхом напилення іонів натрію), ефекти якого поступово стираються загальним напиленням по відношенню до маси скла. Коли досягаються стаціонарні умови, то профіль концентрації для іонів лужних металів стабілізується з наданням концентрацій, нижчих за початкові концентрації.

Використовуючи цю напівемпіричну модель і беручи за основу середню початкову стехіометричну композицію натрієво-кальцієвого скла, надану в таблиці c, винахідники одержали для цього натрієво-кальцієвого скла, бомбардованого важкими іонами Ar або Xe згідно з трьома різними енергетичними рівнями (20, 40 і 60 кеВ), для різних доз наступні приблизні результати:

Таблиця c

Початкова стехіометрична композиція натрієво-кальцієвого скла (у %)

O	60
Si	25
Na	10
Ca	3
Mg	1
Al	1
Загалом	100

Таблиця d

	Очікувана стехіометрична кількість Na (натрій)					
	Після бомбардування іонами Ar			Після бомбардування іонами Xe		
Доза (іонів/см^2)	20 кеВ	40 кеВ	60 кеВ	20 кеВ	40 кеВ	60 кеВ
0	10%					
10^{16}	9,6%	9,72%	9,8%	8%	8,8%	8,8%
2.10^{16}	9,3%	9,4%	9,8%	3%	6,5%	7%
5.10^{16}	7%	8%	8,8%	~0	~0	0
10^{17}	~0%	5,5%	7,2%	~0	~0	~0
2.10^{17}	~0%	~0	1%	~0	~0	~0
10^{18}	~0%	~0	~0	~0	~0	~0

З цієї напівемпіричної моделі з таблиці d загалом виявляється, що для енергій 10 - 100 кеВ повинна існувати можливість одержання значного зниження кількості іонів натрію (Na) і, таким чином, підсилення стійкості до вилуговування шляхом вибору дози, яка становить:

- переважно 5.1016 - 5.1017 іонів/см2 для бомбардування іонами аргону (Ar),
- переважно 5.1015 - 5.1016 іонів/см2 для бомбардування іонами ксенону (Xe),
- шляхом екстраполяції інтервал 1016 - 1017 іонів/см2 буде наданий для криптону (Kr).

Винахідники екстраполювали цю напівемпіричну модель для реальних променів багатозарядних іонів шляхом поєднання ефектів, одержаних для іонів аргону Ar^+ з багатьма енергетичними рівнями. Для променю іонів, до яких входять багатозарядні іони Ar^+, Ar^{2+}, Ar^{3+}, Ar^{4+} і Ar^{5+}, відповідні інтенсивності становлять 2, 1,29, 0,6, 0,22 і 0,11 мА, вони виділені напругою 35 кВ (кіловольт) і їх відповідні енергетичні рівні становлять 35, 70, 105, 140 і 175кеВ (кілоелектрон-Вольт). Винахідники мали змогу оцінити концентрації іонів лужного металу Na згідно з двома дозами введення $1,7 \times 10^{16}$ і $1,7 \times 10^{17}$ іонів/см^2. Фігури 3 і 4 представляють профіль атомної концентрації натрію (Na) після бомбардування цим променем іонів аргону (Ar) згідно з відповідною дозою $1,7 \times 10^{16}$ і $1,7 \times 10^{17}$ іонів/см^2. Профіль концентрації має ряд областей насичення, які вказують межі проникнення іонів аргону (Ar^+) з найменшим енергетичним рівнем – іонів аргону (Ar^{5+}) з найбільшим енергетичним рівнем. Абсциси відповідають глибині, вираженій в ангстремах (А), а ординати відповідають атомній концентрації (%). Виявляється, що для дози $1,7 \times 10^{17}$ іонів/см^2 концентрація натрію (Na) сильно зменшується, змінюючись від початкового вмісту 10% до залишкового вмісту 2% по глибині приблизно 0,16 мікрон. Можна помітити, що ці напівемпіричні результати загалом підтверджуються експериментально результатами, одержаними XPS аналізом. Слід пам'ятати, що для дози приблизно 10^{17} іонів Ar/см^2, виділених при напрузі 35 кВ (кіловольт), залишкова концентрація натрію (Na), виміряна експериментально XPS, дорівнює 0,92% для порівняння початкової концентрації 6,13% з залишковою концентрацією 2%, прогнозованою напівемпіричною моделлю для початкової концентрації 10%. Ці результати, таким чином, підтверджують вибір інтервалів доз, одержаних і рекомендованих винахідниками для криптону (Kr) і ксенону (Xe), для надання змоги прийнятно зменшувати концентрацію натрію (Na) і підвищувати стійкість до корозії.

Фігура 5 представляє зміну протягом довгого періоду часу, що становить понад 30 днів, в кородованих по товщині трьох квадратних зразках (2×2 см з товщиною 0,4 см): один із зразків є еталонним зразком, який не формував об'єкт якоїсь обробки, і два зразки обробляли тільки на одній поверхні іонами аргону (Ar) з енергією 40 кеВ згідно з двома відповідними дозами, рівними 10^{16} і 10^{17} іонів Ar/см^2. Ці скляні зразки занурювали в один і той же розчин HCl, pH = 1, при температурі навколишнього середовища (25 °C). Їх товщину корозії оцінювали з вимірювань втрати маси. Вісь абсцис представляє тривалість занурення, виражену в днях, а вісь ординат представляє товщину корозії, виражену в мікрометрах (мкм). Виявляється, що стійкість до корозії зразка, обробленого дозою 10^{17} іонів Ar/см^2, перевищує стійкість до корозії зразка, обробленого дозою 10^{16} іонів Ar/см^2, яка сама по собі перевищує стійкість до корозії еталонного зразка.

Підсилення стійкості до вилуговування скла попередньою обробкою важкими іонами може тільки стимулювати підвищення довговічності супергідрофільності, одержаної обробкою іонами азоту (N) або кисню (O). Для надання можливості створення дуже довговічного супергідрофільного шару, винахідники, таким чином, рекомендують цю попередню обробку шляхом бомбардування важкими іонами Ar, Kr або Xe у вищевказаних інтервалах доз для послаблення хімічної активності поверхні щодо будь-якого процесу вилуговування.

Згідно з різними варіантами виконання способу обробки винаходу для покращення гідрофільних властивостей скляного матеріалу, які можуть поєднуватися одна з одною:

- доза іонів на одиницю площі поверхні становить 10^{15} іонів/см^2 - 10^{18} іонів/см^2; згідно з одним варіантом виконання доза іонів на одиницю площі поверхні становить 10^{15} іонів/см^2 - 10^{17} іонів/см^2; згідно з одним варіантом виконання доза іонів на одиницю площі поверхні становить 5.10^{15} іонів/см^2 - 10^{18} іонів/см^2;

- напруга для прискорення іонів становить 5кВ - 200 кВ; згідно з одним варіантом виконання напруга для прискорення іонів становить 10 кВ - 100 кВ; напруга для прискорення іонів становить 10 кВ - 50кВ; напруга для прискорення іонів становить 20кВ - 40кВ;

- доза іонів на одиницю площі поверхні і напруга для прискорення іонів визначаються таким чином, що поверхнева атомна концентрація перевищує або дорівнює пороговій атомній концентрації 0,1% для азоту і пороговій атомній концентрації 2,5% для кисню;

- іони іонного променю є іонами азоту (N), прискорювальна напруга AV перевищує або дорівнює 10кВ і доза іонів на одиницю площі поверхні перевищує або дорівнює величині $DNmin = (AV/20)^2$, де DNmin виражається в 10^{16} іонів/см^2, а прискорювальна напруга AV виражається в кВ або інакше іони іонного променю являються іонами кисню (O), прискорювальна напруга AV перевищує або дорівнює 10 кВ і доза іонів на одиницю площі поверхні перевищує або дорівнює величині $DOmin = 10.(AV/20)^{1,5}$, де DOmin виражається в 10^{16} іонів/см^2 і прискорювальна напруга AV виражається в кВ;

- іони одержуються джерелом електронного циклотронного резонансу (ECR), яке надає багатозарядні іони і має перевагу, яка полягає в компактності і економії енергії;

- скляний матеріал вибирають зі списку, до якого входять натрієво-кальцієві стекла.

Згідно з одним варіантом виконання доза іонів на одиницю площі поверхні становить 10^{15} іонів/см^2 - 10^{17} іонів/см^2, а напруга для прискорення іонів становить 10кВ - 50кВ, наприклад 20кВ - 40кВ.

Згідно з одним варіантом виконання спосіб гідрофільної обробки винаходу включає попередній етап, де доза іонів на одиницю площі поверхні і напруга для прискорення іонів визначаються згідно з наступними етапами:

a. вибирають напругу для прискорення іонів рівною 10 кВ - 100 кВ;

b. вибирають дозу іонів на одиницю площі поверхні рівною 10^{15} іонів/см^2 - 10^{17} іонів/см^2;

c. обробку згідно з винаходом виконують за вибраних умов;

d. вимірюють кут контакту краплі води на таким чином обробленому скляному матеріалі;

e. виміряний кут контакту порівнюють з бажаною величиною для кута контакту;

f. якщо виміряний кут контакту перевищує бажану величину для кута контакту, то обробку згідно з винаходом знову виконують дозою іонів на одиницю площі поверхні, яка вдвічі більша за попередньо використовувану;

g. етапи c - f повторюють до визначення дози іонів на одиницю площі поверхні і напруги для прискорення іонів для одержання виміряного кута контакту, меншого або рівного бажаній величині для кута контакту.

Згідно з одним варіантом виконання бажана величина для кута контакту менша або дорівнює 20°, наприклад дорівнює 20° або дорівнює 15°, або дорівнює 10°.

Інші відмітні ознаки і переваги представленого винаходу з'являться в нижченаведеному описі необмежувальних прикладів втілення.

Згідно з прикладами втілення представленого винаходу зразки натірєво-кальцієвого скляного матеріалу формували об'єкт досліджень з використанням іонів азоту для деяких зразків і іонів кисню для інших зразків. Ці іони випускалися джерелом електронного циклотронного резонансу. Сім'я натрієво-кальцієвих стекол об'єднує стекла на основі діоксиду кремнію SiO_2, на основі кальцію і на основі натрію, які головним чином вводяться під час виробництва у формі CaO і Na_2O. Ці стекла є найпоширенішими; вони використовуються для виготовлення пляшок і вікон, і представляють порядку 90% виробництва скла.

Промінь іонів азоту з інтенсивністю 1 мА містить іони N^+, N^{2+} та N^{3+}; добувальна і прискорювальна напруга становить 20кВ; енергія N^+ становить 20кеВ, енергія N^{2+} становить 40кеВ і енергія N^{3+} становить 60кеВ.

Промінь іонів кисню з інтенсивністю 1 мА містить іони O^+, O^{2+} і O^{3+}; добувальна і прискорювальна напруга становить 20кВ; енергія O^+ становить 20кеВ, енергія O^{2+} становить 40кеВ і енергія O^{3+} становить 60кеВ.

Зразок, який обробляється, рухається відносно променю зі швидкістю 120 мм/с з бічним зміщенням 4 мм при кожному поверненні (10% діаметра променю, який становить 40 мм). Обробку здійснюють кількома етапами для досягання необхідної дози.

Гідрофільність поверхні може оцінюватися шляхом осадженням краплі води на поверхню. Фігура 1 представляє краплю води в рівновазі на плоскій поверхні. Можна шляхом вимірювання кута контакту (А) кількісно визначати гідрофільність поверхні з водою. Чим менший кут контакту, тим більша гідрофільність поверхні. Коли кут контакту менший ніж 20°, наприклад менший ніж 10°, то поверхня є супергідрофільною. Якщо кут контакту перевищує 90°, то поверхня є гідрофобною.

Досліди проводили шляхом осадження крапель води на поверхнях, оброблених способом винаходу для доз, які відповідають 10^{15}, 10^{16} і 10^{17} іонів/см² з прискорювальною напругою 20 кВ. Величини кутів контакту крапель води, осаджених на скляному матеріалі, обробленому, відповідно, різними дозами іонів азоту і іонів кисню згідно зі способом винаходу, надаються в таблицях 1 і 2.

Досліди також виконували шляхом осадження крапель води на поверхні, оброблені способом винаходу дозами іонів азоту, які відповідають 10^{15}, 10^{16} і 10^{17} іонам/см² з прискорювальною напругою 35 кВ, і їх результати надаються в другій частині таблиці 1.

Таблиця 1:

Азот

Скло	Чисте	10^{15} іонів/см² при 20 кВ	10^{16} іонів/см² при 20 кВ	10^{17} іонів/см² при 20 кВ
Кут контакту (°)	62	34	9 - 12	5
Скло	чисте	10^{15} іонів/см² до 35 кВ	10^{16} іонів/см² до 35 кВ	10^{17} іонів/см² до 35 кВ
Кут контакту (°)	62	61	56	40

Таблиця 2:

Кисень

Скло	чисте	10^{15} іонів/см² при 20 кВ	10^{16} іонів/см² при 20 кВ	10^{17} іонів/см² при 20 кВ
Кут контакту (°)	62	43	29	10

Виявляється, що гідрофільні властивості одержуються азотом або киснем з дозою 10^{15} іонів/см^2 для прискорювальної напруги 20кВ. Виявляється, що гідрофільні властивості одержуються азотом з дозою 10^{17} іонів/см^2 для прискорювальної напруги 35кВ. Кут контакту зменшується з дозою. Для однакової дози азот ефективніший за кисень у наданні супергідрофільних властивостей (кут контакту, менший ніж 20°, зокрема, менший ніж 10°). Для прискорювальної напруги 20кВ і для азоту супергідрофільні властивості чітко спостерігаються, починаючи з дози приблизно 10^{16} іонів/см^2; для кисню з тією ж прискорювальною напругою необхідно досягти дози, приблизно в десять раз більшої за 10^{17} іонів/см^2. Таким чином, для натрієво-кальцієвого скляного матеріалу має місце зміна гідрофільної поведінки на супергідрофільну поведінку, яка пов'язана, зокрема, з антизапотіваючими властивостями.

Винахідники, таким чином, демонструють, що існує інтервал можливих доз для досягання супергідрофільної природи. Мінімальна доза, одержана цим дослідом, становить 10^{16} іонів/см² для азоту і 10^{17} іонів/см^2 для кисню і для прискорювальної напруги 20кВ. Винахідники вважають, що, загалом, інтервал доз для досягання помітних гідрофільних властивостей (кут контакту краплі води, менший або рівний 20°) приблизно становить 5×10^{15} іонів/см^2 - 10^{18} іонів/см^2 для прискорювальної напруги 20кВ.

Окрім того, винахідники мали змогу виявити, що для більшої прискорювальної напруги, рівної 35 кВ, дози, необхідні для одержання супергідрофільних властивостей (кут контакту краплі води, менший ніж 10°), перевищують приблизно в три рази дози, необхідні для напруги 20 кВ, як для азоту так і для кисню. Для азоту доза становить приблизно 3×10^{16} іонів/см^2, а для кисню доза становить приблизно $2{,}5 \times 10^{17}$ іонів/см^2.

Для напруги 20кВ відповідні дози 10^{16} іонів азоту/см^2 і 10^{17} іонів кисню/см^2 відповідають після обрахунку поверхневій атомній концентрації введених іонів приблизно 0,1% для азоту і 2,5% для кисню.

Для напруги 35кВ відповідні дози 3 × 10^{16} іонів азоту/см^2 і 3 × 10^{17} іонів кисню/см^2 відповідають після обрахунку поверхневій атомній концентрації (на найдальшій поверхні) введених іонів приблизно 0,1% для азоту і 2,5% для кисню.

На основі цих експериментальних результатів винахідники оцінили шляхом обрахунку, що поверхнева атомна концентрація повинна перевищувати порогову атомну концентрацію приблизно 0,1% для азоту і 2,5% для кисню для одержання ефекту супергідрофільності. На основі цієї порогової атомної концентрації, для якої з'являються ці супергідрофільні властивості, винахідники мали змогу обрахувати шляхом екстраполяції для заданої прискорювальної напруги мінімальну дозу, необхідну для одержання цих супергідрофільних властивостей. Ці результати вказані в нижченаведеній таблиці для азоту і кисню:

Для азоту шляхом екстраполяції одержані наступні результати:

Прискорювальна напруга (кВ)	10	20	30	40	50
Необхідна мінімальна доза (10^{16} іонів/см^2)	0,15	1	2	3,6	8,8

Для прискорювальної напруги, більшої ніж 10кВ, з цієї таблиці можна одержати емпіричну формулу, яка зв'язує мінімальну дозу іонів азоту DNmin, виражену в 10^{16} іонів/см^2, з прискорювальною напругою AV, вираженою в кВ:

$DNmin = (AV/20)^{2.}$

Для кисню шляхом екстраполяції одержують наступні результати:

Прискорювальна напруга (кВ)	10	20	30	40	50
Необхідна мінімальна доза (10^{16} іонів/см^2)	2,25	10	17	28	41

Для прискорювальної напруги, більшої за 10кВ, з цієї таблиці можна одержати формулу, яка зв'язує мінімальну дозу іонів кисню DOmin, виражену в 10^{16} іонів/см^2, з прискорювальною напругою AV, вираженою в кВ:

$DOmin = 10.(AV/20)^{1,5}$

Здатність поверхні звільнятися від води, таким чином від запотівання, може оцінюватися шляхом вимірювання кута від'єднання краплі на поверхні. Фігура 2 представляє пристрій, який робить можливим вимірювання кута від'єднання. Краплю поміщають на зразок, кут нахилу якого відносно горизонтальної площини може змінюватися. Кут (A) дуже повільно збільшується. Масу W краплі перетворюють на тангенціальну силу Fs, яка має ефект змушення краплі ковзати по похилій площині, коли кут (A) перевищує мінімальний кут від'єднання, який є характеристикою здатності звільнення від води на зразку.

Результати наведені в таблицях 3 і 4, відповідно, для азоту і кисню з іонним променями, характеристики яких вказані вище.

Таблиця 3

Очікувані дози (10^{16} іонів N/см^2)	Мінімальний кут від'єднання (°)
0	55
0,1	33
1	25
10	15

Таблиця 4

Очікувані дози (10^{16} іонів O/см^2)	Мінімальний кут від'єднання (°)
0	55
0,1	48
1	32
10	20

Виявляється, що зразки, оброблені згідно зі способом винаходу, мають кути від'єднання, менші на 40° ніж кут від'єднання чистого зразка для азоту і на 35° для кисню. Це означає, що сила, необхідна для вимушення краплі води ковзати, є меншою. Ця сила ковзання Fs відповідає

масі W краплі, спроектовану на площину ковзання: Fs = W × sin(A). Застосовуючи це правило, припускається, що сила ковзання краплі для чистого зразка дорівнює W.sin(55°) і для дози 10^{17} іонів/см² дорівнює W.sin(15°), тобто, зменшується на 70% при прилипанні краплі до обробленого скляного матеріалу.

Згідно з різними варіантами виконання способу представленого винаходу, які можуть поєднуватися між собою:

- скляний матеріал здатен рухатися відносно іонного променю зі швидкістю R_{FP}, яка становить 0,1 мм/с - 1000 мм/с. Таким чином, можна переміщати зразок для обробки ділянок, для яких розмір перевищує розмір променю. Швидкість просування вперед R_{FP} може бути незмінною або змінною. Згідно з одним варіантом виконання скляний матеріал рухається, а іонний промінь є нерухомим. Згідно з іншим варіантом виконання іонний промінь проходить по скляному матеріалу. Скляний матеріал може також рухатися, коли іонний промінь здатен рухатися. Згідно з одним варіантом виконання однакова ділянка скляного матеріалу переміщається під іонним променем згідно з кількістю N проходів зі швидкістю R_{FP}. Таким чином, можна обробляти однакову ділянку скляного матеріалу дозою іонів, яка відповідає сумі доз іонів, прийнятих цією ділянкою за N проходів. Також слід відзначити, що, якщо розмір скляного матеріалу дозволяє це, то етап обробки може бути статичним і одержується з одного або більшої кількості променів іонів.

Супергідрофільні поверхні, оброблені згідно зі способом винаходу, таким чином, мають трикратну перевагу, яка полягає в:

- перешкоджанні запотіванню незалежно від яскравості світла протягом довгого періоду часу.

- забезпеченні кращого розподілу крапель, які зливаються з формуванням плівки води, яка швидше випаровується.

- швидшому звільненні від крапель, розташованих на трохи похилих площинах.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб виготовлення супергідрофільного скляного матеріалу, який **відрізняється** тим, що включає іонне бомбардування, де:
- іони іонного променя вибирають серед іонів елементів списку, до якого входять азот (N) і кисень (O);
- напруга AV для прискорення іонів перевищує або дорівнює 5 кВ і менша або дорівнює 1000 кВ;
- температура скляного матеріалу менша або дорівнює температурі склування;
- доза іонів на одиницю площі поверхні знаходиться в інтервалі 10^{12} іонів/см^2-10^{18} іонів/см^2.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що напруга AV для прискорення іонів перевищує або дорівнює 5 кВ і менша або дорівнює 200 кВ, переважно перевищує або дорівнює 10 кВ і менша або дорівнює 100 кВ.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що доза іонів на одиницю площі поверхні перевищує або дорівнює 10^{15} іонів/см^2, переважно перевищує або дорівнює 10^{15} іонів/см^2 і менше ніж або дорівнює 10^{17} іонів/см^2

4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що скляний матеріал формує об'єкт попередньої обробки, яка включає іонне бомбардування, де:
- іони іонного променя вибирають серед іонів елементів списку, до якого входять аргон (Ar), криптон (Kr) і ксенон (Xe);
- напруга для прискорення іонів перевищує або дорівнює 5 кВ і менша або дорівнює 1000 кВ;
- температура скляного матеріалу менша або дорівнює температурі склування;
- дозу іонів на одиницю площі поверхні вибирають в інтервалі 10^{12} іонів/см^2-10^{18} іонів/см^2.

5. Спосіб за п. 4, який **відрізняється** тим, що інтервал доз для іонів аргону (Ar) становить 5×10^{16}-5×10^{17} іонів на см^2 для довготривалого підсилення гідрофільних властивостей.

6. Спосіб за п. 4, який **відрізняється** тим, що інтервал доз для іонів криптону (Kr) становить 10^{16}-10^{17} іонів на см^2 для довготривалого підсилення гідрофільних властивостей.

7. Спосіб за п. 4, який **відрізняється** тим, що інтервал доз для іонів ксенону (Xe) становить 5×10^{15}-5×10^{16} іонів на см^2 для довготривалого підсилення гідрофільних властивостей.

8. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що дозу іонів на одиницю площі поверхні вибирають в інтервалі 5×10^{15} іонів/см^2-10^{18} іонів/см^2 для зменшення кута контакту краплі води до величини, меншої або рівної 20°.

9. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що дозу іонів на одиницю площі поверхні і напругу для прискорення іонів визначають таким чином, що поверхнева атомна концентрація перевищує або

дорівнює пороговій атомній концентрації 0,1 % для азоту і пороговій атомній концентрації 2,5 % для кисню.

10. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що іони іонного променя є іонами азоту (N), прискорювальна напруга AV перевищує або дорівнює 10 кВ, а доза іонів на одиницю площі поверхні перевищує або дорівнює величині $DNmin=(AV/20)^2$, де DNmin виражається в 10^{16} іонів/$см^2$, а прискорювальна напруга AV виражається в кВ.

11. Спосіб за будь-яким із пп. 1-9, який **відрізняється** тим, що іони іонного променя є іонами кисню (O), прискорювальна напруга AV перевищує або дорівнює 10 кВ і доза іонів на одиницю площі поверхні перевищує або дорівнює величині $DOmin=10.(AV/20)^{1,5}$, де DOmin виражається в 10^{16} іонів/$см^2$, а прискорювальна напруга AV виражається в кВ.

12. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що містить попередній етап, де дозу іонів на одиницю площі поверхні і напругу для прискорення іонів визначають згідно з наступними етапами:

a) вибирають напругу для прискорення іонів рівною 10кВ-100кВ;

b) вибирають дозу іонів на одиницю площі поверхні рівною 10^{15} іонів/$см^2$-10^{17} іонів/$см^2$;

c) обробку згідно з винаходом здійснюють згідно з вибраними умовами;

d) вимірюють кут контакту краплі води на таким чином обробленому скляному матеріалі;

e) виміряний кут контакту порівнюють з бажаною величиною для кута контакту;

f) якщо виміряний кут контакту перевищує бажану величину для кута контакту, то знову здійснюють обробку згідно з винаходом дозою іонів на одиницю площі поверхні, яка вдвічі перевищує попередньо використовувану;

g) етапи c-f повторюють до визначення дози іонів на одиницю площі поверхні і напруги для прискорення іонів для одержання виміряного кута контакту, меншого або рівного бажаній величині для кута контакту.

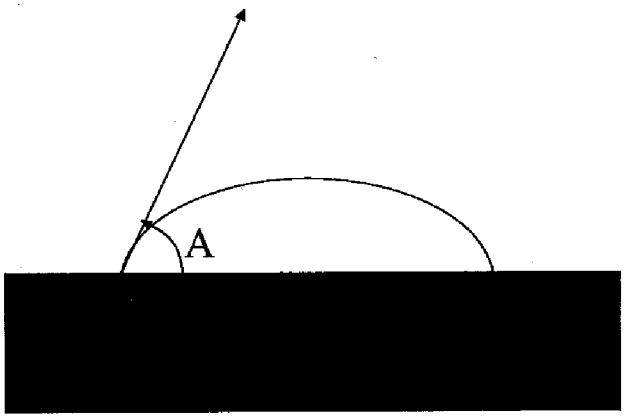
13. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що скляний матеріал здатен рухатися відносно іонного променя зі швидкістю R_{FP} 0,1 мм/с-1000 мм/с.

14. Спосіб за попереднім пунктом, який **відрізняється** тим, що однакову ділянку скляного матеріалу переміщають під іонним променем згідно з N проходами зі швидкістю R_{FP}.

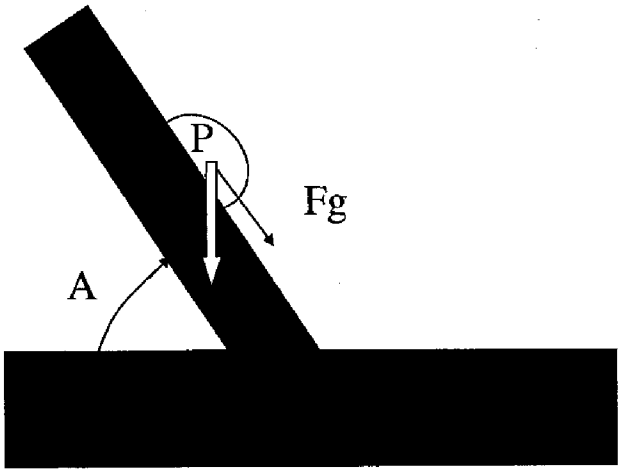
15. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що скляний матеріал вибирають зі списку, до якого входять натрієво-кальцієві стекла.

16. Скляна деталь, яка має принаймні одну гідрофільну поверхню, оброблену способом за будь-яким із попередніх пунктів.

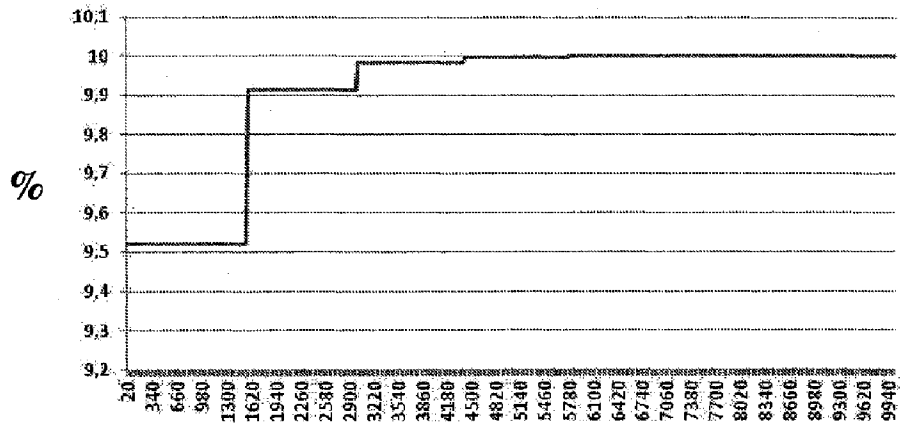
17. Застосування способу за будь-яким із пп. 1-15 для обробки об'ємної скляної деталі, вибраної зі списку, до якого входять вітрове скло автомобіля, окулярні лінзи, лінзи оптичного пристрою, дзеркало, вікно будівлі, оптичне волокно і тіло скляного шприца.



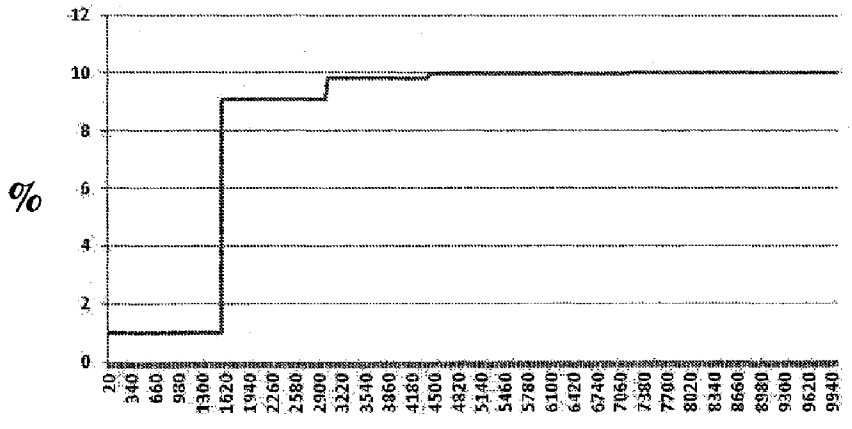
Фіг. 1



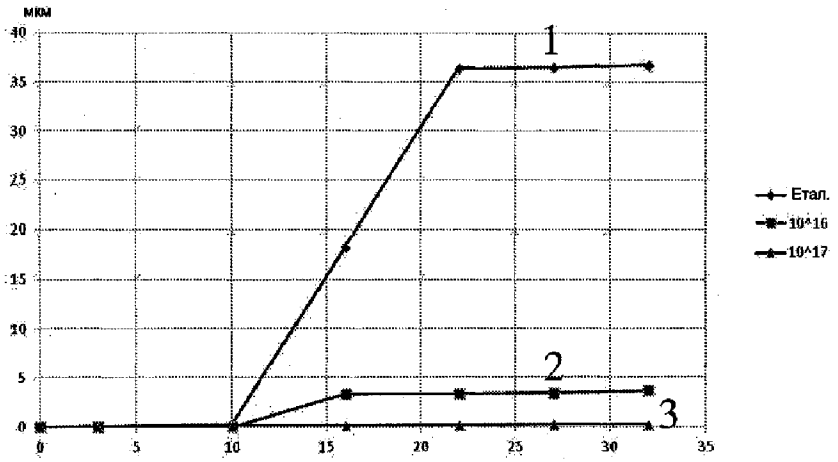
Фіг. 2



Фіг. 3



Фіг. 4



Фіг. 5

Комп'ютерна верстка О. Рябко

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601