### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНИКЕ И ХИМИИ

Ю.Н. Вершинин\*, А.М. Гашимов\*\*, Е.Д. Гурбанов\*\*

## ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

\*Институт Электрофизики УрО РАН, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, \*\*Институт Физики НАН Азербайджана Аz-1143, Баку, пр. Джавида, 33

Изменения электрофизических свойств диэлектрических материалов под воздействием электрических разрядов исследуются давно. Электроразрядная активация поверхности материалов представляет особый интерес по сравнению с механической, химической, температурной модификациями в силу ее применения к материалам, имеющим жесткие ограничения по температуре, сравнительной безопасности работы, исключения из процесса токсичных и взрывоопасных веществ, а также благодаря результатам, с помощью традиционных методов.

Для диэлектрических материалов целесообразно использовать активацию низкотемпературными неравновесными электрическими разрядами – коронным, тлеющим, барьерным, факельным, общее свойство которых – малый расход энергии на нагрев материала. Чем выше степень неравновесности, то есть разница  $T_e - T_i$ , тем меньше энергии уходит на нагрев газа, то есть вся энергия, получаемая "горячими" электронами от электрического поля, расходуется на процессы ионизации, возбуждения и диссоциации молекул газа или атомов поверхностного слоя материалов. Следует отметить, что неравновесные разряды развиваются в полях высокой напряженности.

Коронный разряд [1] обычно служит генератором зарядов. Для обработки поверхности он малоэффективен из-за малой протяженности и сосредоточенности возле электрода с малым радиусом кривизны.

В технологических процессах активации поверхности полимерных пленок широко применяется барьерный разряд. Он развивается в тонких газовых промежутках, ограниченных с одной или двух сторон диэлектрическим барьером. Межэлектродные промежутки имеют длину от 0.5 до 2-3 мм, частоту напряжения 50-20 кГц. Электрическое поле в зазоре однородное или слабонеоднородное. Физически барьерный разряд представляет собой многолавинный процесс, развивающийся в полях с высокой напряженностью – от 30 до 70 кВ/см, а энергии электронов в чехле короны и в барьерном разряде составляют от 2 до 15-20 эВ на хвосте распределения, что соответствует электронным температурам от  $25x10^3$  до  $250x10^3$  К [2]. Активация барьерным разрядом проводилась в различных газах: воздухе, азоте, кислороде, двуокиси углерода, аммиаке, инертных газах. Обработка поверхности в кислородсодержащих газах более эффективна в силу образования атомарного кислорода и озона [3], в том числе в виде отрицательных ионов  $O^- - O_3^-$ , которые под действием электростатических сил сразу же после образования прилипают к поверхности диэлектрика.

Факельный разряд в отличие от барьерного и коронного охватывает большие объемы газа и весь межэлектродный промежуток. Физически он представляет собой поток положительных катодонаправленных стримеров в промежутках длиной 2-20 см. Особо перспективной является обработка материалов в диспергированном виде, например в виде волокон или порошков. Простота обработки на воздухе без использования камер и откачивающих средств свидетельствует о преимуществах факельного разряда.

<sup>©</sup> Вершинин Ю.Н., Гашимов А.М., Гурбанов Е.Д., Электронная обработка материалов, 2006, № 1, С. 28–32.

Для подготовки поверхности используют тлеющий разряд, который создается в камере при давлении газа 1-15 Па и напряжении в несколько киловольт. Изделия в тлеющем разряде обрабатывают в кислороде, остаточной воздушной среде, в инертных [4-6] или во фторсодержащих газах [7]. Показано, что основными параметрами тлеющего разряда, влияющими на степень обработки, являются давление, плотность тока и время обработки. В [8] указано на наличие максимума в зависимости степени активации от тока разряда. С увеличением времени обработки активность поверхности возрастает, а затем либо не изменяется, либо уменьшается, что может быть связано с разрушением поверхностного слоя. Адгезионные свойства сохраняются от нескольких суток до нескольких лет. В тлеющем разряде обрабатывались образцы стекол С43-2 и ситаллов СТ50-1 в кислороде, остаточном воздухе и в инертных газах. Прирост адгезии в остаточном воздухе был немного ниже, чем в кислороде, в инертном газе он значительно ниже, чем в кислороде и воздухе. Модифицирующее воздействие этого типа разряда связано с двумя механизмами: во-первых, это очистка поверхности от адсорбированных слоев, которые при последующем нанесении покрытий создают слабосвязанную межфазную границу; во-вторых, это ионная имплантация. Использование тлеющего разряда технологически связано с применением откачивающих устройств и герметизацией реакторов, что не всегда приемлемо, особенно при массовом производстве относительно крупногабаритных изделий.

Использование барьерного и факельного разрядов применительно к стекловолокнам приводит к значительной активации поверхности жгутов и улучшению адгезии стекловолокна к эпоксидной смоле. В процессе производства стекловолокон на них наносится парафиновый или политерпеновый замасливатель, содержащий инертные вещества, предохраняющие стекловолокна от механических повреждений и воздействия влаги. Замасливатель сильно снижает смачиваемость и адгезию на границе раздела фаз стекловолокно—связующее [9–10].

Физико-химическая активация поверхностного слоя стекловолокон зависит от их расположения в жгуте относительно активной зоны разряда, времени контакта и физических механизмов взаимодействия разряда и вещества поверхностного слоя. В активной зоне разряда носители заряда, то есть ионы обоих знаков и электроны, под действием полей осаждаются на поверхности волокон – происходит зарядка поверхности. Кинетика зарядки частиц в электрическом поле определяется экспоненциальными уравнениями [11] типа

$$q = Q \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right),\tag{1}$$

где q — заряд волокна; Q — предельный заряд; t — время зарядки;  $\tau$  — постоянная времени переходного процесса зарядки. Величина предельного заряда определяется увеличением собственного противополя при зарядке и разрядными явлениями в самих волокнах. Расчеты зарядов и напряженностей полей для волокон диаметром 13 мм дают величину предельного заряда на единицу длины провода [11]:

$$Q_{r \delta \hat{a} \hat{a}} = \frac{\pi \varepsilon_0 \varepsilon \cdot rE}{1 + (\varepsilon - 1) \cdot \chi_\alpha} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ Kp/m}, \tag{2}$$

где r — радиус волокна, E — напряженность поля (для фронта стримера E = 5\*10<sup>6</sup> В/м);  $\chi_{\alpha}$  — коэффициент деполяризации, равный отношению напряженности внешнего поля и поля собственного заряда; для диэлектриков в то время, когда заряд близок к предельному,  $E_1/=|E_2/$  и  $\chi\sim 1$ . При зарядах  $Q_{npe0}$  электростатические силы вполне достаточны для отталкивания волокон друг от друга, расчетные ускорения a=F/m дают значения 0,1-1 м/с², что достаточно для отталкивания волокон друг от друга, если нет слипания из-за замасливателей. Постоянная времени зарядки стекловолокон составляет  $10^{-4}-10^{-8}$  с в зависимости от условий стекания зарядов, определяемых удельным сопротивлением поверхностного слоя, влажностью и т.д. Таким образом, и при зарядке стримерами, и при зарядке в электронных лавинах волокна через короткое время приобретают заряды, достаточные для их взаиморасталкивания, что ведет к распушению жгута [12]. Это явление наблюдалось визуально в факельном разряде. Колебательное движение волокон в зоне разряда наблюдалось как при протяжке жгута через нее, так и в статическом положении.

Интегральный эффект активации факельным и барьерным разрядами устанавливается путем измерения некоторых параметров готовых изделий. Активация поверхности стекловолокон непосредственно перед их пропиткой эпоксидным связующим с последующей полимеризацией приводит

к двум эффектам: более полному смачиванию связующим поверхности стекловолокон и более высокой адгезии на межфазной границе волокно-связующее [13]. В связи с этим в ориентированных стеклопластиках, например стержнях с продольным расположением волокон, уменьшается вероятность образования продольных капилляров вдоль границы волокно-связующее. Этот эффект приводит к уменьшению влагопоглощения и увеличению электрической прочности в продольном направлении.

При воздействии на твердые диэлектрики высоковольтных импульсов наносекундной длительности уже необходимо учитывать скорость распространения разряда, параметры состояния плазмы в канале разряда, ее геометрические размеры и т.д. Недостаточно знать только параметры разрядного промежутка d и импульса высокого напряжения. При прямом измерении скорости распространения каналов разряда методом электронно-оптической хронографии было установлено, что скорость звука является пределом для скоростей распространения канала разряда с катода и анода, то есть  $V_k < C_0 < V_a$ , где  $V_k$  — скорость разряда с катода,  $V_a$  — скорость распространения разряда с анода,  $C_0$  — скорость звука. Изменение этой границы «сверху» и «снизу» за счет изменения параметров импульса (U, dU/dt) было безуспешным. Механизм перехода от дозвукового первичного канала к сверхзвуковому анодному требует специального изучения. Скорость  $V_a$  определяется преимущественно напряжением  $U_0$  и соответствующим ему мгновенным значением dU/dt, а скорость  $V_k$  зависит исключительно от величины  $U_0$ . Влияние межэлектродного расстояния d и dU/dt отсутствует [14]. Это может быть связано с неустойчивостью фазовой границы твердого диэлектрика со своим расплавом. Сверхзвуковая скорость изменения кривизны границы при воздействии сверхсильных полей приводит к возникновению ударной волны, которая является следствием бурного энерговыделения за счет инжекции электронов из валентной зоны в зону проводимости и образования комплекса «ударная волна + зона энерговыделения», получившего название электронной детонации. В результате этого возникает плотная неидеальная плазма высокого давления, при саморазрушении которой выделяется энергия, запасенная в ионной подсистеме. Степень ионизации инжектированных электронов будет определяться [15] как

$$\chi_e = \omega \frac{\Delta}{V_a} \tag{3}$$

где  $\omega = \frac{n}{N}$  – вероятность ионизации, с<sup>-1</sup>, n – число электронно-дырочных пар, образующихся в ед.

времени ед. объема, N — число валентных электронов в ед. объема. В свою очередь  $\omega$  зависит от ширины запрещенной зоны и определяется, как

$$\omega = \frac{n}{N} = \frac{\left(eEd^*\right)^2}{2\pi h E_{\ddot{A}}^*} \exp\left(\frac{Ed^*}{eEd^*} \ln\frac{1}{\alpha}\right) \tag{4}$$

где  $\alpha$  – отношение ширины валентной зоны к ширине зоны проводимости,  $E_{_{\mathcal{I}}}^{\phantom{\dagger}}$  и  $d^*$  – эффективное значение ширины запрещенной зоны и постоянной решетки при ударном сжатии соответственно.

При сжатии твердых тел зависимость толщины запрещенной зоны от давления соответственно представляется следующей формулой:

$$E_{\ddot{A}}^* = E_{\ddot{A}_0} - \dot{a}_{\breve{\delta}} \cdot \check{\delta},\tag{5}$$

где  $a_p = \gamma \cdot k$  — барический коэффициент,  $\ddot{\mathbf{A}}$   $\hat{\mathbf{a}}$   $\dot{\mathbf{I}}$   $\hat{\mathbf{a}}^{-1}$ ;  $\kappa$  — коэффициент сжимаемости;  $\gamma$  — коэффициент пропорциональности.

Эти выражения позволяют количественно оценить в диэлектриках зависимость давления P, вероятности ионизации  $\omega$  и значение  $E_{\ddot{A}}^*$  от скорости электронно-детонационной волны. Выявленные закономерности позволяют использовать представления и методы физики высоких плотностей энергии для описания динамики и параметров состояния вещества в канале разряда на фронте перехода при дозвуковых и сверхзвуковых скоростях его распространения [16]. Очевидно, что скорость этого процесса в различных диэлектрических средах и его «стартовые» параметры  $(U_0, dU/dt)$  представляют особый интерес.

Для корректного количественного учета влияния сжимаемости на процесс инжекции электронов в твердых диэлектриках необходимо провести ряд экспериментов и теоретических исследований. Прежде всего это относится к изучению влияния давления на электронную структуру широкозонных

диэлектриков и позволит более строго определять значения барических коэффициентов  $a_p$ . Можно сказать, что в этом случае зависимость будет нелинейной в широком интервале давлений.

Таким образом, в обзоре подведены итоги недавних исследований физики высоковольтных электрических разрядов на переменном напряжении и импульсных разрядов наносекундной длительности и их воздействия на твердые диэлектрики. Рассмотрен механизм активации поверхностного слоя твердых диэлектриков при воздействии различных видов неравновесных электрических разрядов на переменном напряжении и их пробоя при воздействии высоковольтных импульсов наносекундной длительности.

Результаты анализа показали, что из известных механизмов активации при воздействии неравновесных электрических разрядов основная роль в увеличении поверхностной энергии принадлежит зарядке компонентов и образованию полярных групп в веществах, образующих поверхностный слой диэлектриков негомогенного состава. При этом активация веществ на основе парафиновых и политерпеновых соединений связана с появлением полярных групп в реакциях окислительного характера, инициируемых продуктами диссоциации молекул электронным ударом в условиях сильной неравновесности разряда.

Рассмотрен также механизм пробоя твердых диэлектриков при воздействии высоковольтных наносекундных импульсов. Была установлена количественная взаимозависимость между электрическими параметрами процесса, термодинамическими параметрами веществ и физическими свойствами твердого диэлектрика (4), (5). Результаты анализа показали, что учет этого влияния может привести к коррекции существующих и выявлению новых, ранее не учитываемых явлений, происходящих в твердых диэлектриках.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Джуварлы Ч.М., Горин Ю.В., Мехтизаде Р.Н. Коронный разряд в электроотрицательных газах. Баку: Элм, 1988. С. 144.
- 2. Джуварлы Ч.М., Вечхайзер Г.В., Леонов П.В. Электрический разряд в газовых включениях высоковольтной изоляции. Баку: Элм, 1983. С. 193.
- 3. *Ройх И.Л.*, *Файнштейн А.И*. Механизм активации поверхности при обработке в тлеющем разряде // Физика и химия обработки материалов. 1984. № 5. С. 82–84.
- 4. *Voseen E.H.* The preparation of substrates for film deposition using glow discharge techniques // J.Phys, E.Sci.Inst. 1979. V. 12. P. 159–167.
- 5. *Коваленко В.Е.*, *Варченя С.А*. Влияние плазмы тлеющего разряда на адгезию металлических конденсатов к диоксиду кремния и материалам на его основе // Физика и химия обработки материалов. 1988. № 1. С. 63–68.
- 6. *Жаров Б.А.*, *Соловьева О.Н.* Особенности воздействия тлеющего разряда на поверхность полимеров // Электронная обработка материалов. 1988. № 5. С. 49–51.
- 7. *Горин Ю.В.*, *Кулахметов*  $\Phi$ .*Х*. О взаимодействии электрических разрядов со стеклами // Электронная обработка материалов. № 2. 1992. С. 28–30.
- 8. *Ройх И.Л.*, *Колтунова Л.Н.*, *Федосов С.Н.* Нанесение защитных покрытий в вакууме. Москва: Машиностроение, 1976. С. 358.
- 9. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М., Химия, 1977. С. 304.
- 10. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Справочное пособие / Перевод с англ. под ред. П.Г. Бабаевского. М., Химия, 1981. С. 736.
- 11. Попков Б.И., Глазев М.И. Кинетика зарядки и динамика волокон в электрическом поле. М., Наука, 1976.
- 12. Гурбанов Э.Д., Мехтизаде Р.Н., Рагимов И.Н., Джалалов К.Х. Влияние диэлектрических волокон на характеристики факельного разряда // Доклады АН Азербайджана. 1994. Т. 50. № 10–12. С. 10–15.
- 13. *Горин Ю.В., Кулахметов Ф.Х, Гурбанов Э.Д*. Влияние диэлектрических волокон на характеристики барьерного разряда // Электронная обработка материалов. 1993. № 6. С. 24–26.
- 14. Вершинин IO.H. Соотношение скоростей электрического разряда и звуков в твердом диэлектрике // ЖТФ. 1989. Том 59. Вып. 2. С. 158–160.
- 15. Вершинин Ю.Н., Ильичев Д.С. Электронная детонация в твердых диэлектриках // ДАН. 1999. Т. 365. № 5. С. 617–620.
- 16. Вершинин Ю.Н., Ильичев Д.С., Морозов П.А. Влияние ударного сжатия твердых диэлектриков на процесс инжекции валентных электронов в сильных электрических полях // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 1. Поступила 12.09.05

#### **Summary**

The present article is dedicated on researches of nonequilibrium electrical discharges influence on alternating voltage on solid dielectrics properties and theirs break-down mechanisms after influence of the short-time high voltage impulses. Is considered an adhesion and surface energy increase mechanisms on interface of components in compound materials. It is shown an influence of the high voltage nanosecond impulses on solid dielectrics structure and properties. Is presented to quantitative connection between the process electrical parameters, the dielectrics properties and the space-time characteristics of the impulse discharge.

#### М.К. Болога, И.В. Кожевников

# ВЛИЯНИЕ ИЗОЛЯЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ НА ПРОЦЕССЫ ЗАРЯДООБМЕНА МЕЖДУ ЭЛЕКТРОДОМ И ЖИДКОСТЬЮ

Институт прикладной физики АН РМ, ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова

Процессы зарядообмена на границе электрод-жидкость в значительной степени определяют эффективность работы электрогидродинамических (ЭГД) насосов. Обоснования этих процессов различны [1–3]. Но единым является стремление обеспечить более интенсивные процессы ионизации среды на электроде-эмиттере, в частности путем использования асимметричных электродов или введения определенных присадок в рабочую жидкость; управлять этими процессами возможно также методом нанесения изоляционного покрытия на коллектор или эмиттер.

Для исследования влияния диэлектрического покрытия на структуру ЭГД-течений в межэлектродном промежутке и соответственно на интенсивность сквозной прокачки ЭГД-насоса использовалась экспериментальная установка (рис. 1).

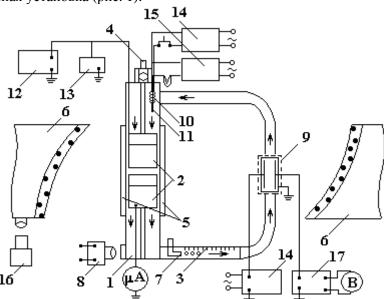


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования структуры ЭГД-течений теневым методом. 1 — канал; 2 — электроды; 3 — замкнутый трубопровод; 4 — микрометрический столик; 5 — оптические стекла; 6 — теневой прибор ИАБ-451; 7 — капилляр; 8 — осветитель; 9 — ячейка для измерения проводимости; 10 — омический нагреватель; 11 — термопара; 12 — высоковольтный источник; 13 - киловольтметр; 14 — источник постоянного тока; 15 — милливольтметр; 16 — кинокамера; 17 — усилитель малых токов

© Болога М.К., Кожевников И.В., Электронная обработка материалов, 2006, № 1, С. 32–36.