

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ДИЭЛЕКТРИКОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ГАЗОВОГО РАЗРЯДА

Г.М. Керимов^{*}, К.Б. Гурбанов^{**}, Р.Н. Мехтизаде^{**}

^{*}Университет «Yuzuncu Yil», Ван, Турция, genberkerimli@yyu.edu.tr

^{**}Институт физики НАН Азербайджана,

пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, Аз-1143, Азербайджанская Республика, rauf@physics.ab.az

Исследовались физические процессы на поверхности диэлектрических и композиционных материалов при воздействии электрического разряда в среде различных газов. Показано, что воздействие электрического разряда на поверхность материала может значительно изменять ее свойства, причем степень этих изменений зависит от состава газовой среды, в которой осуществляется разряд. В работе экспериментально выявлено, что продукты разложения элегаза (SF_6), подвергающегося воздействию электрического разряда, образуют наиболее активную среду в закрытом объеме, оказывая существенное воздействие на поверхности материалов, с которыми находятся в контакте, и тем самым изменяя их физико-химические свойства.

УДК 621.315

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры и композиционные материалы на их основе, являющиеся диэлектриками и обладающие специфичной химической и физической структурой, широко применяются в ряде областей современной техники и промышленности, поэтому всесторонние исследования структуры и особенностей этих материалов представляют важную задачу.

Результаты многочисленных исследований [1–3] показали, что экспериментально полученные значения параметров, характеризующих свойства многих встречающихся на практике полимерных и композиционных материалов, оказываются значительно ниже их теоретически возможных значений. Это объясняется ограниченностью сегодняшней производственной технологии полимерных материалов, беспорядочностью, существующей в их физических и химических структурах, степенью химической сложности и другими свойствами, характеризующими материал.

При изучении процессов, идущих на поверхности и в объеме материалов, подвергающихся воздействию электрического газового разряда, выявляется наличие большого числа нерешенных проблем в установлении механизмов различных явлений, в том числе таких, как адгезия, адсорбция – десорбция, деструктивная эмиссия, образование свободных радикалов и др. Эти факты и перспективность технологического применения обусловили повышенный интерес к указанным материалам и необходимость проведения все новых исследований.

В данной работе представлены результаты исследований образования новых газовых сред и изменения их состава в процессе воздействия электрических разрядов в различных газах на твердые полимерно-композиционные материалы, обладающие аморфно-кристаллической структурой [4].

Необходимо отметить, что в объеме системы «газовый разряд – диэлектрик», в условиях существования разных атомов и молекул, посредством обмена, в результате скоростных газовых реакций в определенных случаях могут образоваться такие соединения, воздействия которых могут оказать существенное влияние на физико-химические свойства диэлектриков, прививать материалам новые свойства и тем самым способствовать расширению области их применения. С этой точки зрения данное направление исследований представляется важным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объектов исследования использовались образцы из пленочных полиэтилена и поливинилиденфторида (ПВДФ) толщиной 0,3 мм и листового стеклопластика марки СТЭФ толщиной 2 мм. Использовались воздействия тлеющих электрических разрядов [5] в среде воздуха, азота (N_2), аргона (Ar), а также элегаза- SF_6 .

В целях систематизации результатов экспериментов предусмотрено исследование электро-разрядного воздействия как на газы, так и на твердые образцы в среде указанных газов.

Изучение воздействия электрических разрядов на материалы углеводородного происхождения имеет как теоретическое, так и важное практическое значение с точки зрения получения возможностей прогнозирования изменения изолирующих особенностей диэлектрических материалов и срока их эксплуатации в условиях воздействия окружающей среды.

Для получения достоверной информации об атомном и молекулярном составе исследуемой газовой среды при протекании электронно-ионных процессов, связанных с воздействием на среду электрических разрядов, в исследованиях использовался времяпролетный масс-спектрометр марки МСХ – 4.

Масс-спектрометр соединен с разрядной камерой посредством вакуумного крана с малым объемом. Для анализа состава исследуемого газа в камере при отсутствии электрического разряда создается необходимое низкое давление с помощью высоковакуумных аппаратов (10^{-4} – 10^{-6} Па), затем порция газа подается посредством крана из камеры в анализатор массы масс-спектрометра и снимается масс-спектрограмма. В случае проведения исследований в условиях воздействия тлеющего разряда связующий кран держится в открытом состоянии, масс-спектрометр находится в непосредственном контакте с реактором, и все составляющие исследуемого газа, образующиеся в процессе разряда, фиксируются на спектрограмме без инерции.

Путем масс-спектрографического анализа газообразных продуктов, образованных при разрядах в исследуемых системах, было выявлено присутствие кислорода, азота, углерода, водяных паров, окиси углерода, элегаза и различных ионов, образующихся при его разложении: фтора, атомов, относящихся к углеводородным соединениям, и соединений, полученных от их конверсии. Полученные в различное время масс-спектрограммы полностью характеризуют газовую среду системы и могут быть использованы при анализе результатов исследований газов сложных составов.

Спектрограмма, полученная в условиях воздействия тлеющего разряда на полиэтиленовый материал в среде кислорода (рис. 1), свидетельствует об усилении происходящих в материале процессах деструкции по сравнению с разрядом в среде воздуха. Было также выявлено, что при увеличении тока разряда и времени его воздействия наблюдаются более острые деструкционные процессы в материале.

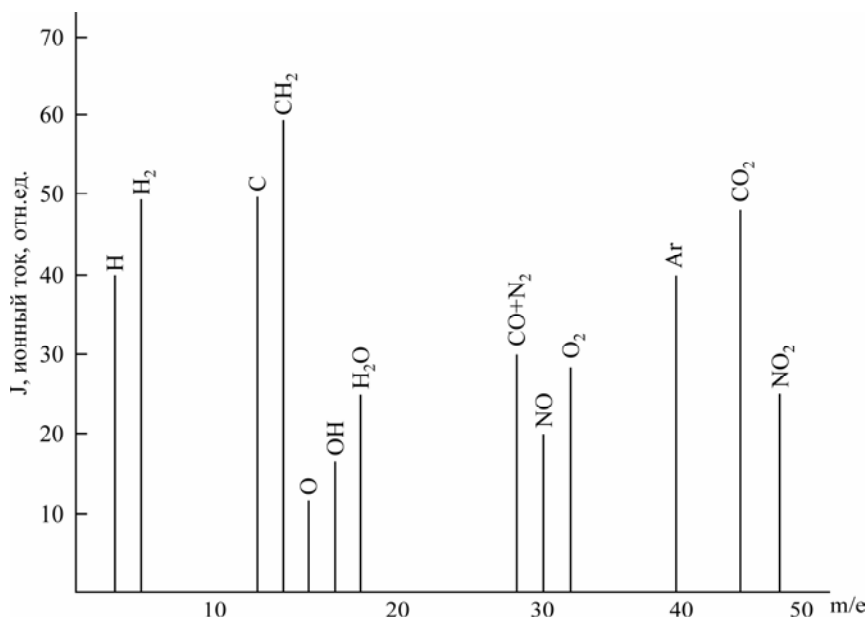


Рис. 1. Масс-спектрограмма, полученная в условиях воздействия тлеющего разряда на полиэтиленовый материал в среде кислорода

Масс-спектрограмма на рис. 2 снята при воздействии электрического разряда на полиэтиленовый образец в среде элегаза.

В этом случае в результате воздействия активных ионов SF_6 , SF_3 , SF_4 , SF_3 , SF_2 , SF и F , образующихся в результате разложения в разряде газа SF_6 , молекулы CH_2 отсоединяются от поверхности полиэтиленового материала, повышается интенсивность процесса входа в объем в виде газа, и материал за короткое время подвергается видимой деструкции.

Аналогичные исследования проведены при воздействии тлеющего разряда на поливинилиденфторидный материал, при этом была обеспечена идентичность условий экспериментов и параметров разряда. Соответствующие масс-спектрограммы приведены на рис. 3 и 4.

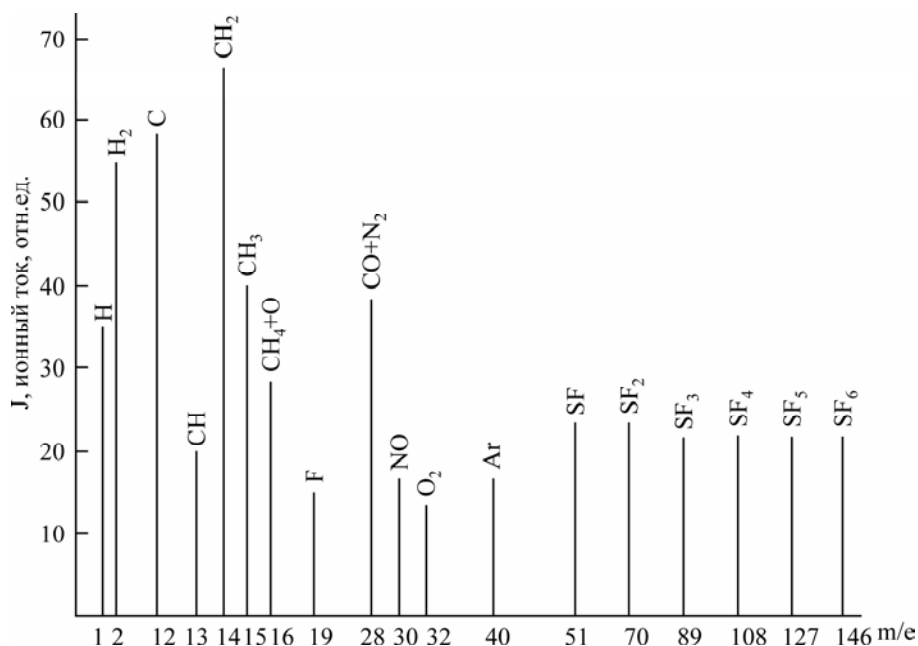


Рис. 2. Масс-спектрограмма, полученная в условиях воздействия тлеющего разряда на полиэтиленовый материал в среде элегаза

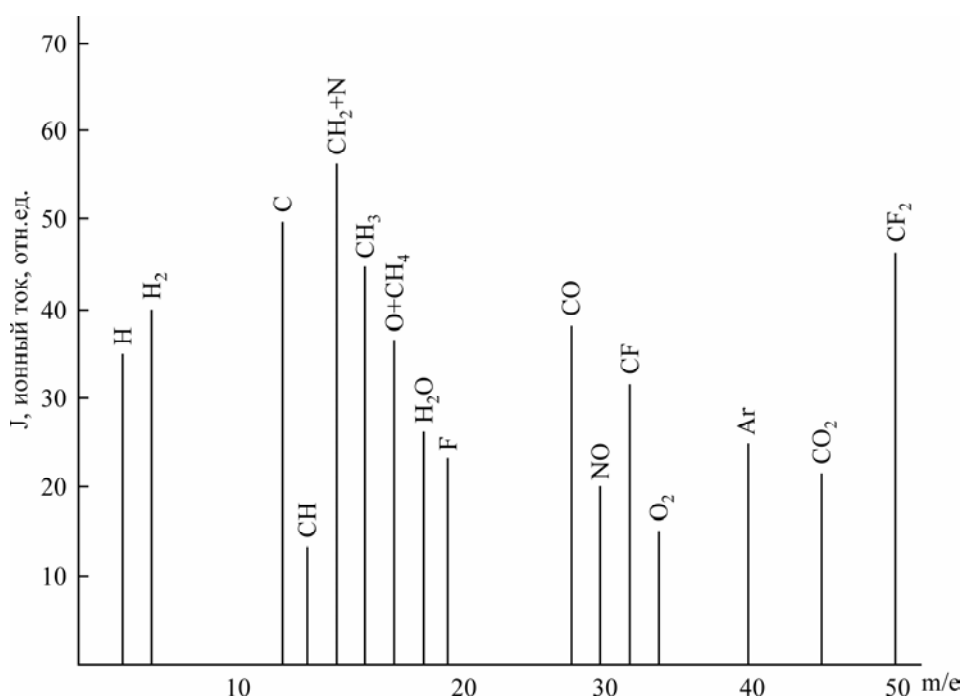


Рис. 3. Масс-спектрограмма, полученная в условиях воздействия тлеющего разряда на поливинилиденфторидный материал в среде кислорода

Из анализа и сравнения спектрограмм видно, что в средах кислорода и элегаза наблюдаются в достаточной степени сильные деструктивные эмиссионные процессы на поверхности материала ПВДФ. Необходимо отметить, что в среде SF_6 , наряду с молекулами CH_2 , в объеме одновременно умножаются и ионы фтора (F), и это, в свою очередь, усиливает деструкцию материала.

На рис. 5 представлены закономерности изменения давления в системе при воздействии тлеющим разрядом на полиэтиленовые материалы в среде азота, аргона и элегаза.

Как видно из рисунка, электроразрядные воздействия в среде SF_6 дают более эффективные результаты с точки зрения снижения давления в объеме и достижения более высоких вакуумных показателей. Активные ионы, образованные разрядом в среде SF_6 , бомбардируют поверхность полимерного материала, происходит интенсивное очищение ее от адсорбированных атомов и молекул и давление в объеме еще более снижается.

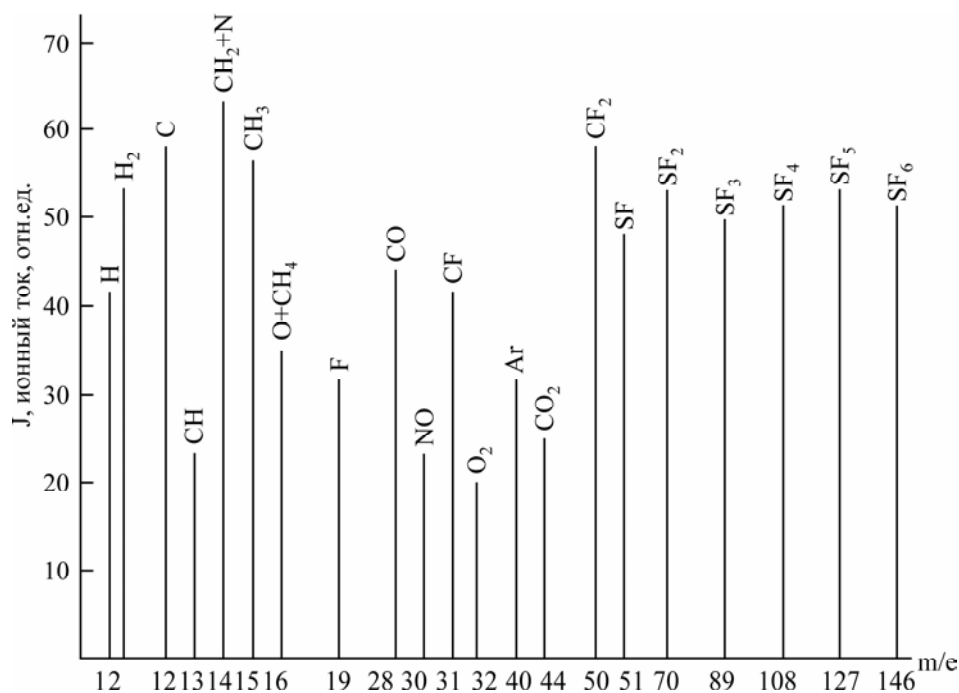


Рис. 4. Масс-спектрограмма, полученная в условиях воздействия тлеющего разряда на поливинилиденфторидный материал в среде элегаза

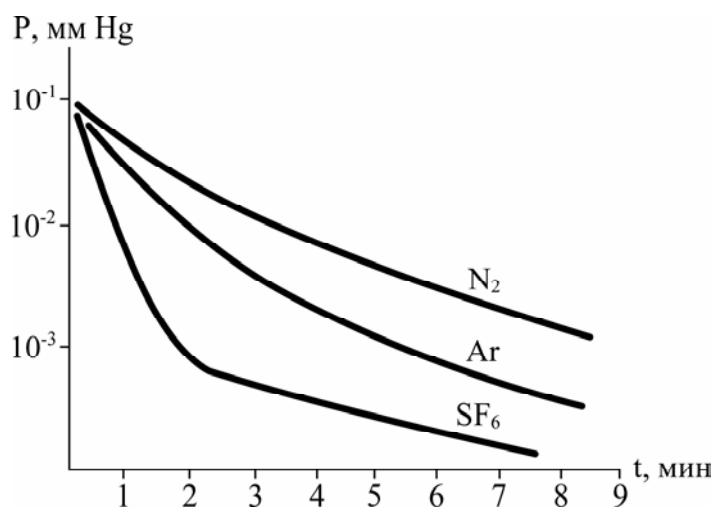


Рис. 5. Зависимости давления в системе от времени воздействия тлеющим разрядом на полиэтиленовый материал в среде азота, аргона и элегаза

Слабое проявление указанного эффекта в среде азота объясняется тем, что молекулы азота образуют различные соединения с молекулами кислорода и другими молекулами.

Воздействие электрического разряда в газах на поверхность диэлектрических материалов может значительно изменять ее свойства, причем степень этих изменений зависит от состава газовой среды, в которой осуществляется разряд.

Одним из показателей, характеризующих изменение состояния поверхности твердого материала после воздействия разряда, является изменение величины работы адгезии, связанной со степенью шероховатости поверхности. Электронно-ионная бомбардировка поверхности и воздействие на нее продуктов разряда приводят к образованию шероховатости.

Сказанное подтверждается микрофотографией структуры поверхности стеклопластика марки СТЭФ до и после электроразрядного воздействия в среде воздуха (рис. 6). На микрофотографии видно наличие на поверхности сильно развитой шероховатости и заметной эрозии. Слабо сцепленные места связующего в результате электроразрядного воздействия вытравливаются с поверхности материала и оседают в других местах поверхности со значительно слабой связью с ней. Образование участков с поврежденным слоем приводит к повышению шероховатости поверхности и, как следствие, к повышению ее адгезионной способности.

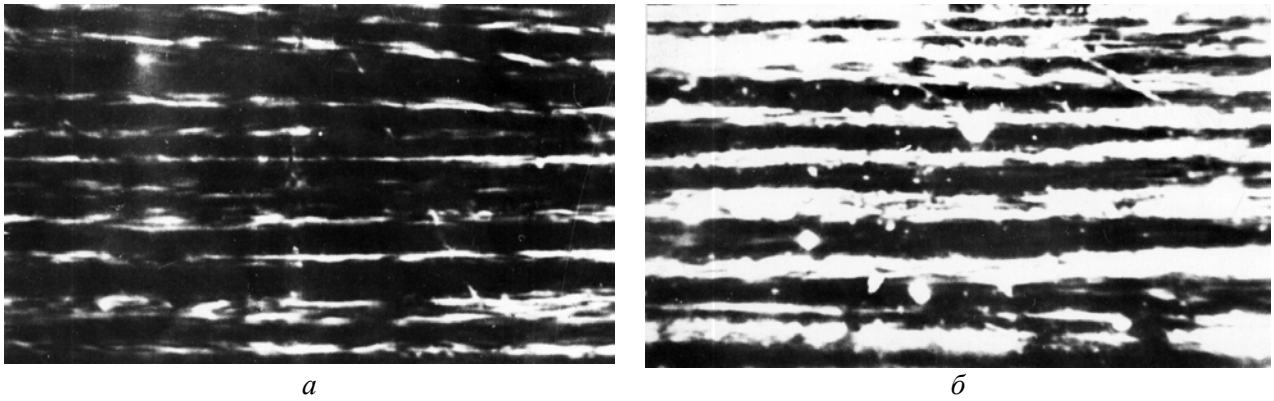


Рис. 6. Микрофотографии структуры поверхности стеклопластика марки СТЭФ до (а) и после (б) электроразрядного воздействия в среде воздуха

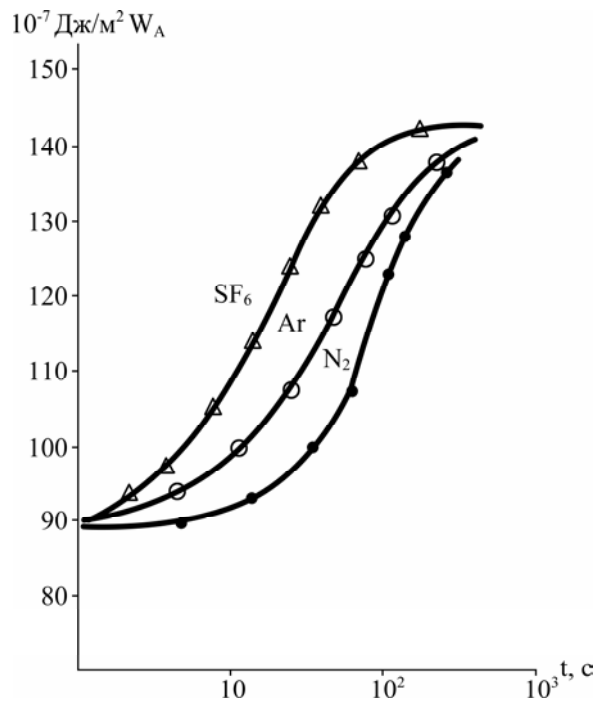


Рис. 7. Изменения работы адгезии в зависимости от времени воздействия тлеющим разрядом на полиэтиленовый материал в среде азота, аргона и элегаза

На рис. 7 приведены кривые изменения во времени работы адгезии поверхности полиэтилена, подвергнутого воздействию тлеющих электрических разрядов в газовых средах. Видно, что в наибольшей степени работа адгезии увеличивается в случае разряда в среде элегаза.

Для оценки изменений адгезионных свойств поверхности также использовался метод измерения краевого угла смачивания, который непосредственно связан с величиной работы адгезии.

Работа адгезии для однокомпонентной системы «твердое тело – жидкая капля» вычисляется по формуле Дюпре-Юнга [6]:

$$W_A = \sigma (1 + \cos\varphi).$$

Здесь W_A – работа адгезии, σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости, φ – угол смачивания. Из формулы видно, что чем меньше угол смачивания, тем больше работа адгезии. Для дистиллированной воды при 20°C, на границе вода – воздух $\sigma = 72,7 \times 10^{-3} \text{ Н/м} = 72,7 \text{ мДж/м}^2$.

Краевой угол смачивания поверхности материала каплей дистиллированной воды измерялся до и после разряда с помощью специально разработанного в лаборатории прибора [7].

На рис. 8 представлены кривые изменения величины краевого угла смачивания каплей дистиллированной воды поверхности композиционного материала – стеклопластика марки СТЭФ толщиной 2 мм со временем воздействия тлеющего разряда в среде воздуха (кривая 1) и элегаза (кривая 2). Видно, что с увеличением времени воздействия разряда в обеих газовых средах значения угла смачивания уменьшаются, стремясь к насыщению, причем в среде элегаза уменьшение угла смачивания более резкое.

Как следует из рис. 7 и 8, при воздействии электрических разрядов в различных газовых средах на поверхности полимерных и композиционных диэлектрических материалов более значительное увеличение работы адгезии наблюдается после разряда в среде элегаза.

По-видимому, и здесь, как и в вышеописанных экспериментах, наиболее сильное воздействие на поверхность материала оказывают продукты разряда, образованные в результате диссоциации молекул SF₆, особенно химически активные атомы и атомарные ионы фтора F⁺.

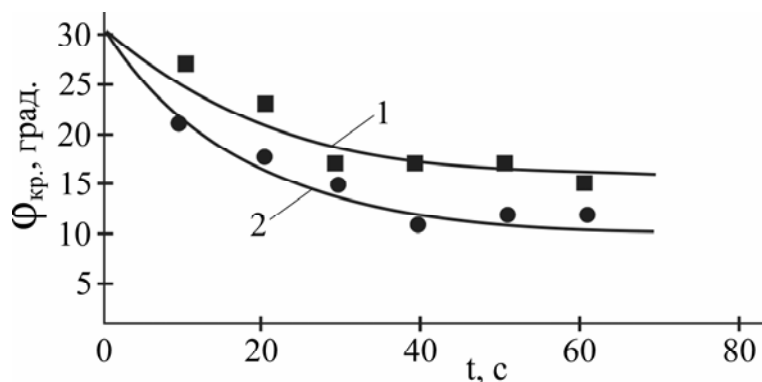


Рис. 8. Зависимости краевого угла смачивания стеклопластика марки СТЭФ от времени воздействия разряда. 1 – в среде воздуха; 2 – в среде элегаза

Воздействие указанных продуктов дополнительно к электронно-ионной бомбардировке поверхности способствует образованию на ней шероховатостей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что на свойства поверхности полимерных и композиционных материалов, подвергнутых воздействию электрических разрядов в газах, оказывают влияние как непосредственно имеющиеся в объеме электрические заряды, так и изменения состава газовой среды, образованной в разрядном объеме.

В работе экспериментально выявлено, что продукты разложения элегаза, подвергающегося воздействию электрических разрядов, образуют активную среду в закрытом объеме, оказывая существенное воздействие на поверхности материалов, с которыми находятся в контакте, и тем самым изменяя их физико-химические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бреслер С.Е., Ерусалимский Б.Л. *Физика и химия макромолекул*. М.; Л.: Наука, 1965. 509 с.
2. Джейл Ф.Х. *Полимерные монокристаллы*. Л.: Химия, 1968. 551 с.
3. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. *Краткие очерки по физикохимии полимеров*. М.: Химия, 1967. 221 с.
4. Джуварлы Ч.М., Гашимов А.М., Гурбанов К.Б., Керимов Г.М. Влияние электрических тлеющих разрядов в газах на поверхности диэлектрических материалов. *Доклады НАН Азербайджана*. 2000, **66**(24-в), 129–132.
5. Керимов Г.М. Деструктивная эмиссия с поверхности диэлектриков, подвергнутых воздействию электрических разрядов в газах. *Проблемы энергетики*. 2000, (2), 81–85.
6. Берлин А.А., Басин В.Е. *Основы адгезии полимеров*. М.: Химия, 1969. 320 с.
7. Мехтизаде Р.Н. Электроразрядное модифицирование диэлектрических и композиционных материалов в технологических операциях. *Проблемы энергетики*. 2007, (2), 61–71.

Поступила 01.12.11

Summary

The study has been carried out of physical processes on the surfaces of dielectric and composite materials under the action of an electric discharge in various gases. It is shown that under the action of an electric discharge the material surface can considerably change its properties, with the degree of change depending on the composition of the gas medium in which the discharge is carried out. The investigation has experimentally demonstrated that decomposition products of SF₆, exposed to an electric discharge, generate the most active medium in the closed volume, having essential influence on the contacting materials surfaces, thus changing their chemical properties.