

УДК 537.527.9

## Воздействие коронного разряда на нанесённые на поверхность текстолита плёнки термостойких кремнийорганических лаков с добавками порошков $Al_2O_3$ и $TiO_2$

В. В. Андреев, Л. А. Васильева

*В работе исследованы в окрестности зоны электрического пробоя текстолита в ячейке диэлектрического барьерного разряда микроструктура и элементный состав нанесённых на поверхность текстолита плёнок на основе кремнийорганических лаков и эмалей. Цель и актуальность исследования связаны с необходимостью разработки новых диэлектрических материалов, способных противостоять в разрядной ячейке диэлектрического барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении разрушительному воздействию электрического поля, микроразрядов, а также озона, являющегося очень активным веществом.*

PACS: 52.80.Tn

*Ключевые слова:* диэлектрический барьерный разряд, поверхностная плёнка, плазмохимический генератор, разрушение поверхностной плёнки под воздействием коронного разряда.

### Введение

Важность исследования взаимодействия низкотемпературной плазмы с различными материалами связана с тем, что она может быть применена, в частности, для направленного изменения физико-химических свойств поверхностных слоев материалов [1—4]. Кроме того, генераторы низкотемпературной неравновесной плазмы на основе диэлектрического барьерного разряда (ДБР) широко применяются в качестве промышленных озонаторов [5—8]. Однако низкий срок службы является главной проблемой плазмохимических генераторов озона на ДБР. В основном продолжительность функционирования плазмохимического генератора озона в рабочем состоянии определяется сроком службы диэлектрического барьера. Факторами, определяющими срок службы плазмохимических генераторов на ДБР, при этом являются электрофизические характеристики диэлектрика и свойства его поверхности, конструкция электродов и разрядной ячейки плазмохимического гене-

ратора, а также электрический режим работы установки. Так, в разрядной ячейке озонаторной камеры на диэлектрик сильное разрушающее воздействие оказывают озон, являющийся очень активным веществом, высокая температура каналов микроразрядов, микроразряды и электрическое поле. Особую опасность в ячейке ДБР для диэлектрика представляет локализация микроразрядов, так как в этом случае происходит перегрев диэлектрика в областях локализации и его пробой.

Одним из возможных способов решения проблемы повышения ресурса работы плазмохимических генераторов озона является разработка короностойких покрытий, наносимых на поверхность диэлектрика [9, 10]. С этой целью в данной работе исследованы в области электрического пробоя микроструктура и морфология плёнок на основе кремнийорганических лаков и эмалей, нанесённых на поверхность текстолита.

### Экспериментальная часть

В ходе экспериментов в воздухе при атмосферном давлении в ячейке ДБР (см. рис. 1) воздействию микроразрядов подвергались пластины из текстолита толщиной 0,5 мм и размером 10×10 см. На одну из их поверхностей были нанесены плёнки, приготовленные на основе термостойкого лака КО-85 с добавкой порошкообразного  $Al_2O_3$  (объёмная доля порошка  $Al_2O_3$  при этом составляла

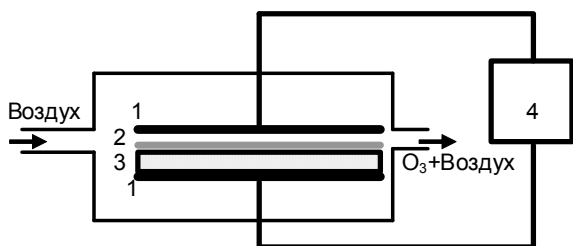
---

Андреев Всеволод Владимирович, доцент, зав. кафедрой.  
 Васильева Людмила Анатольевна, старший преподаватель.  
 Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова.  
 Россия, 428015, г. Чебоксары, Московский пр., 15.  
 Тел. 8 (902) 287-05-12.  
 E-mail: andreev\_vsevolod@mail.ru

Статья поступила в редакцию 6 июля 2016 г.

© Андреев В. В., Васильева Л. А., 2016

50 %), а также термостойкой эмали «Церта» с небольшой добавкой порошкообразного  $TiO_2$  (объёмная доля — 5 %).



**Рис. 1.** Схематическое изображение ячейки диэлектрического барьерного разряда: 1 — плоские металлические электроды пластинчатой формы; 2 — плёнка на поверхности текстолита; 3 — пластина из текстолита; 4 — высоковольтный источник питания.

Использование порошка  $Al_2O_3$  связано не только с тем, что он широко распространён в природе, но, являясь полупроводником *n*-типа, он создаёт небольшую поверхностную проводимость. В работе [11] было показано, что при применении высокоомных электродов в ячейках ДБР микро-разряды становятся более однородными с энергетической точки зрения. Кроме того, оксид алюминия имеет высокие диэлектрическую проницаемость (9,5—10) и электрическую прочность (10 кВ/мм).

Что касается использования в качестве добавки диоксида титана, то он отличается высокой реакционной устойчивостью к различным соединениям, в т. ч. и к токсичным, содержащимся в воздушной среде. Это является важным показателем в пользу его выбора в качестве добавки с целью получения устойчивых диэлектрических поверхностных плёнок для использования в ячейках ДБР в воздушной среде.

После добавления порошков  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  соответственно в лак КО-85 и в эмаль «Церта» смеси тщательно перемешивались с целью получения однородного состава. Затем полученные смеси с помощью кисточки однородным слоем наносились на поверхность подложек из текстолита. После высушивания средняя толщина плёнки составляла 0,15 мм.

В экспериментальной установке один из металлических электродов 1 пластинчатой формы расположен с зазором в 1 мм над пластиной из текстолита 3 (см. рис.1), на верхнюю поверхность которой нанесена плёнка 2, приготовленная на основе термостойкого кремнийорганического лака. Электрическое напряжение с частотой 50 Гц, подаваемое на металлические электроды 1 в ячейки ДБР, подбиралось так, чтобы электрический пробой текстолита без плёночного покрытия происходил в среднем за 30 минут. Его действующее

значение равнялось 7 кВ. Затем в разрядной ячейке ДБР текстолит без плёночного покрытия поочередно заменялся на текстолиты таких же размеров, но с плёночными покрытиями на основе термостойкого лака КО-85, а также термостойкой эмали «Церта». В экспериментах в ячейке ДБР воздействие микро-разрядов на текстолит с нанесённой на него плёнкой продолжалось до тех пор, пока не происходил его электрический пробой. Эксперименты проводились в воздухе при атмосферном давлении. Продолжительность воздействия микро-разрядов в ячейке ДБР на текстолит с поверхностной плёнкой до моментов наступления электрического пробоя составляла более 4 часов.

Лак КО-85 представляет собой смесь раствора модифицированных кремнийорганических смол и глифталевого лака в ароматических и алифатических растворителях. Термостойкая эмаль «Церта» является суспензией алюминиевой пудры или черного термостойкого пигмента, полифенилсилоксановой смолы, микроталька в растворе толуола и бутилацетата. Количественный состав эмали следующий: полифенилсилоксановая смола — 50 %, пигмент термостойкий (различных цветов) — 15 %, микротальк — 10 %, бутилацетат — 5 %, толуол — 20 %.

Микроструктура образцов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съёмку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 30 кВ и рабочем расстоянии 8—15 мм. Оптимизация аналитических измерений проведена в рамках описанного ранее подхода [12]. Перед съёмкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящего клея и напыляли на них проводящий слой углерода толщиной 13 нм при помощи метода магнетронного распыления, описанного ранее [13]. Морфология образцов исследовалась с учетом поправки на поверхностные эффекты напыления проводящего слоя [13].

Было осуществлено EDX-SEM-исследование образцов и их картографирование с помощью энерго-дисперсионного спектрометра Oxford Instruments X-max. Перед измерением образцы были покрыты тонкой пленкой углерода (13 нм) с помощью углеродного напылителя Cressington 208.

В окрестностях зоны пробоя сначала с целью установления характера воздействия микро-разрядов на структуру поверхностной плёнки производился общий её анализ методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией. В результате для энерго-дисперсионной спектроскопии были выбраны точки, отражающие в среднем общую структуру поверхностной плёнки.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены FE-SEM-изображения нанесённой на поверхность текстолита плёнки на основе термостойкой эмали «Церта» жёлтого цвета с небольшой добавкой порошка  $TiO_2$ .

Изображение слева на рис. 2 получено в непосредственной окрестности области электрического пробоя текстолита с плёночным покрытием, а изображение справа — на расстоянии 1 см от неё. Как видно из рис. 2, по мере удаления на поверхности от зоны электрического пробоя текстолита, покрытого плёнкой, наблюдается более мелкомасштабная микроструктура плёнки (см. правый снимок) с чёткими границами отдельных струк-

тур. В то же время на удалении от зоны электрического пробоя имеются также крупные образования микроструктуры, имеющие достаточно чёткие границы. В областях, расположенных в непосредственной окрестности от зоны электрического пробоя текстолита, в наблюдающейся микроструктуре плёнки в основном имеются достаточно крупные образования (см. снимок слева) с менее чётко выраженными границами. Подобная наблюдаемая картина является следствием как влияния более высокой средней температуры в зоне электрического пробоя текстолита, так и воздействия электрического поля, микрозарядов, а также озона, являющегося очень активным элементом.

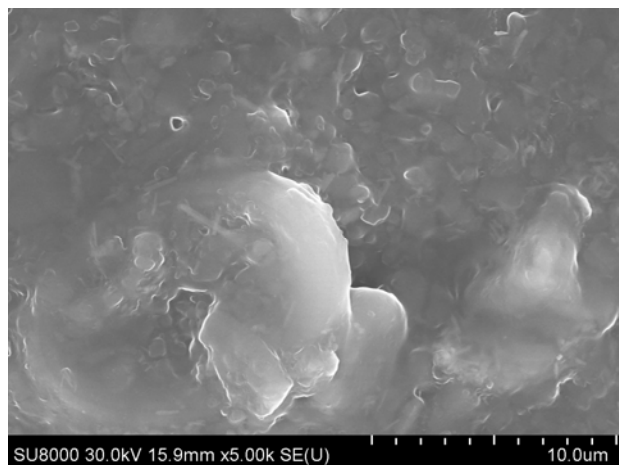
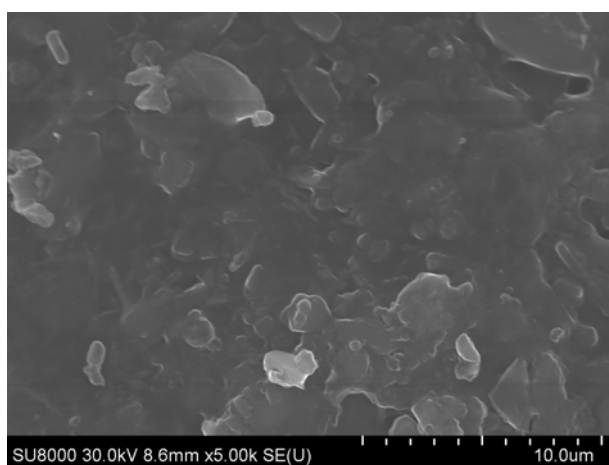


Рис. 2. FE-SEM-изображения нанесённой на поверхность текстолита плёнки (на основе эмали «Церта» с небольшой добавкой порошкообразного  $TiO_2$ ) в окрестности точки его электрического пробоя (слева) и на расстоянии 1 см от этой точки (справа).

Элементный состав поверхностной плёнки в точках, близлежащих к зоне электрического пробоя текстолита, определённый в результате EDX-SEM-исследования образцов, представлен в табл. 1. Результаты аналогичного исследования в точках по-

верхностной плёнки, отстоящих на расстояния порядка 1 см от зоны электрического пробоя текстолита, представлены в правой части этой же таблицы.

Таблица 1

Элементный состав плёнки на основе эмали «Церта» (с небольшой добавкой порошкообразного  $TiO_2$ ) на поверхности текстолита

Элементы	Атомные доли, % (В окрестности зоны электрического пробоя текстолита)				Атомные доли, % (На расстояниях порядка 1 см от зоны электрического пробоя текстолита)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
O	61,6	82,2	65,8	74,3	74,1	75,6	73,8	69,8
Al	32,0	0,6	28,2	0,4	3,1	9,9	1,9	0,5
Ca	3,0	14,2	4,1	21,4	20,0	12,5	19,4	25,2
Si	2,9	0,5	0,6	0,3	0,2	0,5	0,4	0,3
Ti	0,4	2,0	1,1	2,8	1,1	1,1	3,5	3,0
Cr	0,1	0,3	0,1	0,4	0,7	0,2	0,5	0,6
Pb	—	0,2	0,1	0,4	0,8	0,2	0,5	0,6

На рис. 3 представлены FE-SEM-изображения нанесённой на поверхность текстолита плён-

ки, приготовленной на основе лака КО-85 с добавкой порошкообразного  $Al_2O_3$ .

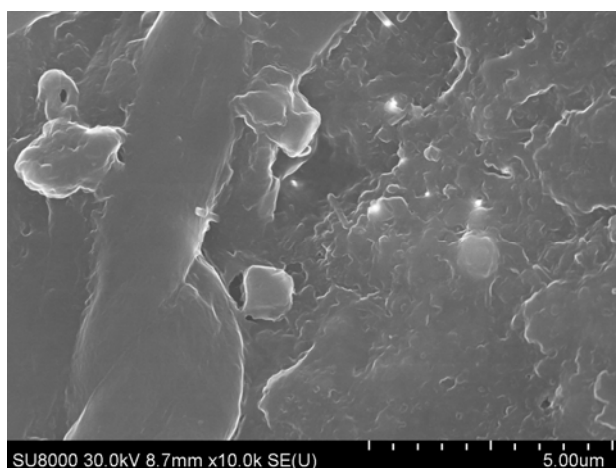
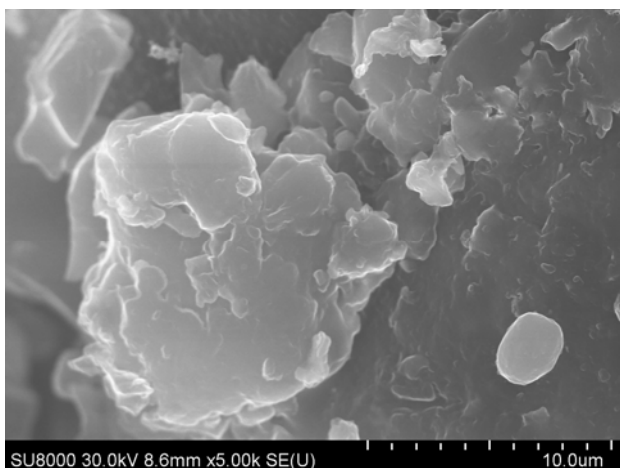


Рис. 3. FE-SEM-изображения нанесённой на поверхность текстолита плёнки (на основе лака КО-85 с добавкой порошкообразного  $Al_2O_3$ ) в окрестности точки его электрического пробоя (слева) и на расстоянии 1 см от этой точки (справа).

Из изображений, представленных на рис. 3, также видно (FE-SEM снимок слева), что в окрестности зоны электрического пробоя текстолита, покрытого плёнкой из термостойкого лака КО-85 с небольшой по объёму добавкой  $TiO_2$  и 50 % по объёму добавкой порошкообразного  $Al_2O_3$ , имеется меньше мелкомасштабных микроструктур. При этом границы отдельных микроструктур в поверхностной плёнке выражены не очень чётко. Мелкомасштабных микрообразований в нанесённой на поверхность текстолита плёнке по мере удаления от зоны электрического пробоя становится больше (снимок справа на рис. 3). В этом случае границы отдельных микрообразований проявляются более чётко по сравнению с предыдущим случаем.

На снимке справа на рис. 3 имеются также и более крупные микрообразования с чёткими границами. Объясняется всё это, как и в случае, представленном на рис. 2, влиянием более высокой средней температуры в зоне электрического пробоя текстолита, воздействием электрического поля, микроразрядов, а также озона на микроструктуру поверхностной плёнки.

Элементный состав плёнки на основе лака КО-85 с добавкой порошкообразного  $Al_2O_3$  на поверхности текстолита в различных зонах (вблизи зоны электрического пробоя текстолита и в области, удалённой от указанной зоны на расстоянии порядка 1 см) существенно отличаются (см. табл. 2).

Таблица 2

Элементный состав плёнки на основе лака КО-85 (с добавкой порошкообразного  $Al_2O_3$ ) на поверхности текстолита

Элементы	Атомные доли, % (В окрестности зоны электрического пробоя текстолита)						Атомные доли, % (На расстояниях порядка 1 см от зоны электрического пробоя текстолита)					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
O	63,5	46,5	71,8	53,3	56,2	59,1	67,4	68,5	66,7	76,1	61,9	78,8
Al	31,8	45,6	26,0	42,9	43,6	38,5	26,8	14,0	23,5	14,1	38,0	13,3
Ca	0,8	1,5	0,4	0,3	0,1	0,4	0,6	4,8	0,8	0,3	0,1	2,0
Si	3,5	5,8	1,7	1,9	—	1,8	2,7	1,7	—	6,1	—	3,4
Ti	0,4	—	0,1	1,4	—	0,2	0,2	1,4	—	0,1	—	0,2
Cl	—	0,3	—	—	—	—	0,4	—	—	0,8	—	0,2
Pb	—	—	—	—	—	—	—	1,0	—	—	—	—
Na	—	—	—	—	—	—	—	1,4	—	1,0	—	1,6
Mn	—	—	—	—	—	—	0,3	0,6	—	—	—	—
Fe	—	—	—	—	—	—	1,6	6,2	4,5	0,1	—	0,1
Cr	—	—	—	—	—	—	—	0,4	—	0,1	—	—
As	—	0,2	—	—	—	—	—	—	4,5	—	—	—
S	—	—	—	0,2	—	—	—	—	—	0,8	—	0,3
Mg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,4	—	—
K	—	0,1	—	—	0,1	—	—	—	—	0,1	—	0,1

В левой части таблицы 2 представлен элементный состав в точках, близлежащих к зоне электрического пробоя текстолита. Элементный состав в точках, отстоящих от зоны электрического пробоя текстолита на расстояния порядка 1 см, представлен в правой части таблицы 2. Как и в случае результатов, представленных в таблице 1, наблюдается разброс содержания кислорода в более широких пределах в точках, прилегающих к зоне электрического пробоя текстолита (от 46,5 % до 71,8 %), по сравнению с точками, удалёнными от указанной зоны на расстояния от 0,8 см до 1,2 см (здесь разброс от 61,9 % до 78,8 %). Также, как и в предыдущем случае результатов, приведённых в таблице 1, содержание кислорода в поверхностной плёнке по мере удаления от зоны электрического пробоя текстолита становится в целом выше. В то же время, в поверхностной плёнке в целом выше содержание атомов Al в точках, прилегающих к зоне электрического пробоя текстолита (разброс значений атомной доли от 26,0 % до 45,6 %), по сравнению с точками, удалёнными от этой зоны на расстояния от 0,8 см до 1,2 см (здесь разброс значений атомной доли от 13,3 % до 38,0 %). Из результатов, представленных в таблице 2, следует также, что в содержании других элементов в поверхностной плёнке также наблюдаются изменения от точки к точке и при переходе от зоны электрического пробоя текстолита к более удалённым от неё областям.

Разброс в широких пределах от точки к точке содержания разных атомов в поверхностной плёнке можно объяснить статистическим характером возникновения и воздействия отдельных микрозарядов на различные точки плёнки на поверхности текстолита в ячейке ДБР (см. рис. 1). Электрический пробой диэлектрика, как правило, происходит в той зоне поверхности, в которой имеется какой-либо дефект, т. е. характеристики поверхности в этой локальной микрозоне существенно отличаются от средних характеристик поверхности. В результате микрозаряды всё чаще ударяют в эту локальную микрообласть на поверхности диэлектрика. Вследствие этого в такой микрозоне локальная температура становится выше средней температуры всей поверхности. Следовательно, более высокая средняя температура в зоне электрического пробоя текстолита, более длительное воздействие электрического поля и микрозарядов, которые носят статистический характер, приводят к существенным отличиям в элементном составе поверхностной плёнки в различных точках. Влияние на микроструктуру поверхностной плёнки оказывает и озон, являющийся очень активным элементом и синтезируемый в ячейке ДБР.

## Заключение

Результаты проведенного исследования показывают существенное влияние микрозарядов в ячейке диэлектрического барьерного разряда на элементный состав поверхностных плёнок, нанесённых на поверхность текстолита. Изменение элементного состава поверхностной плёнки под воздействием микрозарядов в ячейке ДБР сопровождается, в свою очередь, изменением характеристик микрозарядов. Результатом таких изменений свойств поверхностной плёнки могут стать различные механизмы формирования микрозарядов в ячейках ДБР.

Важность проведённого исследования состоит также в том, что использование в качестве диэлектрических барьеров в ячейках ДБР таких широко распространённых и дешёвых материалов, как стеклотекстолит, текстолит, гетинакс, поверхность которых покрыта термо- и короностойким слоем, позволяет обеспечить высокий срок службы и надёжность работы плазмохимических генераторов озона, а также снизить стоимость таких генераторов. Применение кремнийорганического лака с различными добавками в качестве поверхностной плёнки на диэлектрике для улучшения термо- и короностойкости последнего в ячейках ДБР позволяет изготавливать диэлектрические барьеры малой толщины и достаточно легко ремонтировать пробитые диэлектрические барьеры.

*Авторы благодарят отдел структурных исследований ИОХ имени Н. Д. Зелинского РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Табаков В. П. Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента. — М.: Машиностроение, 2008.
2. Погребняк А. Д., Тюрин Ю. Н. // УФН. 2005. Т. 175. Вып. 5. С. 515.
3. Погребняк А. Д., Кислицын С. Б., Комаров Ф. Ф., Русаков В. С., Братушка С. Н., Ердубаева Н. К., Жуковский П. // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2009. № 1. С. 96.
4. Скрипникова Н. К., Отмахов В. И., Волокитин О. Г. // Стекло и керамика. 2010. № 1.
5. Лунин В. В., Попович М. П., Ткаченко С. Н. Физическая химия озона. — М.: Изд-во МГУ, 1998.
6. Андреев В. В., Васильева Л. А., Кравченко Г. А., Пичугин Ю. П., Филиппов В. Г. // Нелинейный мир. 2009. Т. 7. № 11. С. 811.
7. Андреев В. В., Васильева Л. А., Матюнин А. Н., Пичугин Ю. П. // Прикладная физика. 2011. № 1. С. 52.
8. Самойлович В. Г., Гибалов В. И., Козлов К. В. Физическая химия барьерного разряда. — М.: Изд-во МГУ, 1989.

9. Андреев В. В. / VII Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (Плѣс, Россия. 3–7 сентября 2014 г.): Сборник трудов. С. 242—244.

10. Андреев В. В. // Прикладная физика. 2014. № 6. С. 24.

11. Андреев В. В., Матюнин А. Н., Пичугин Ю. П. // Прикладная физика. 2014. № 3. С. 39.

12. Качала В. В., Хемчян Л. Л., Кашин А. С., Орлов Н. В., Грачев А. А., Залесский С. С., Анаников В. П. // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 7. С. 648.

13. Кашин А. С., Анаников В. П. // Изв. АН. Сер. Хим. 2011. № 12. С. 2551.

## Impact of the corona discharge to films of heat-resistant organosilicone varnishes with additives of the $\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{TiO}_2$ powders inflicted on a textolyte surface

V. V. Andreev and L. A. Vasilyeva

Chuvash State University  
15 Moskovskii pr., Cheboksary 428015, Russia  
E-mail: andreev\_vsevolod@mail.ru

Received July 6, 2016

*Consideration is given to the dielectric barrier discharge in the neighborhood of the zone of electrical breakdown of textolyte the microstructure and elemental composition of the films, inflicted on the textolyte surface. The films are prepared on the basis of organosilicone varnishes and enamels. The aim and relevance of research are related to the need of development of new dielectric materials which in the discharge cell of dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure are able to withstand to the ravages impact of the electric field, micro-discharges, as well as of ozone, which is a very active chemical element.*

PACS: 52.80.Tn

*Keywords:* dielectric barrier discharge, surface film, plasma-chemical generator, destruction, surface, film corona discharge.

### REFERENCES

1. V. P. Tabakov, *Formation of Anti-Wear Coating of the Cutting Tool* (Mashinost., Moscow, 2008) [in Russian].
2. A. D. Pogrebnyak and Yu. N. Tyurin, *Phys. Usp.* **175**, 515 (2005).
3. A. D. Pogrebnyak, S. B. Kislitsin, F. F. Komarov, et al., *J. Surf. Invest.*, No. 1, 96 (2009).
4. N. K. Skripnikova, V. I. Otmakhov, and O. G. Volokitin, *Steklo i Keramika*, No. 1, 19 (2010).
5. V. V. Lunin, M. P. Popovich, and S. N. Tkachenko, *Ozone Physical Chemistry* (MGU, Moscow, 1998) [in Russian].
6. V. V. Andreev, L. A. Vasil'eva, G. A. Kravchenko, et al., *Nelineinyi Mir*, **7** (11), 811 (2009).
7. V. V. Andreev, L. A. Vasil'eva, A. N. Matyunin, and Yu. P. Pichugin, *Prikladnaya Fizika*, No. 1, 52 (2011).
8. V. G. Samoilovich, V. I. Gibalov, and K. V. Kozlov, *Physical Chemistry of the Barrier Discharge* (MGU, Moscow, 1989) [in Russian].
9. V. V. Andreev, in *Proc. VII International Symposium on Theoretical and Applied Plasma Chemistry* (Plyos, Russian Federation, September 3–7, 2014), pp. 242–244.
10. V. V. Andreev, *Prikladnaya Fizika*, No. 6, 24 (2014).
11. V. V. Andreev, A. N. Matyunin, Yu. P. Pichugin, *Prikladnaya Fizika*, No. 3, 39 (2014).
12. V. V. Kachala, L. L. Khemchyan, A. S. Kashin, et al., *Usp. Chem.* **82**, 648 (2013).
13. A. S. Kashin and V. P. Anannikov, *Bull. Russ. Acad. Sci.: Chem.*, No. 12, 2551 (2011).