

等离子体表面处理与大气压下的辉光放电

李成榕¹, 王新新², 詹花茂¹, 张贵新²

(1. 华北电力大学电力工程系, 北京 102206; 2. 清华大学电机工程系, 北京 100084)

PLASMA SURFACE TREATMENT AND ATMOSPHERIC PRESSURE GLOW DISCHARGE

LI Cheng-rong¹, WANG Xin-xin², ZHAN Hua-mao¹, ZHANG Gui-xin²

(1. North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 2. Tsinghua University, Beijing 100084, China)

摘要: 与传统的方法相比,等离子体处理的高效、无毒、节能特性使得它在表面处理和灭菌消毒方面有着很好的应用前景,在上述工业领域,“经典”的大气压放电诸如电晕放电、介质阻挡放电以及电弧放电都不适用。然而,尽管低气压下的辉光放电已得到了很好的发展,大气压下辉光放电的实现还存在一些困难。目前,对大气压下辉光放电物理过程的探索集中在其物理机制、图像捕获以及大气压下空气中辉光放电的实现方面。

关键词: 大气压下的辉光放电; 等离子体表面处理; 灭菌消毒; 介质阻挡放电

中图分类号: O539 文献标识码: A

Abstract: Compared to traditional methods, the high efficiency, innocuity, and energy-saving recommends the plasma processing for surface treatment and sterilization applications. The “classical” atmospheric pressure discharges such as corona discharges, dielectric barrier discharges and arc discharges each have drawbacks that make them unsuitable for above applications. However, there are some obstacles in obtaining atmospheric pressure glow discharge plasmas although the technology of low-pressure glow discharge plasmas has been most highly developed. At present, investigation of physical processes in the atmospheric pressure glow discharge is focusing on the physical mechanism, image capture, and realization of the glow discharges in atmospheric pressure air.

Key words: atmospheric pressure glow discharge(APGD); plasma surface treatment; sterilization; dielectric barrier discharge

1 等离子体表面处理

等离子体表面处理^[1]是利用等离子体中产生的活性粒子(诸如带电粒子、紫外光子、单原子氧、臭氧、氧化氮、中性亚稳态分子、氢氧基等原子基团)对

材料表面进行改性,可能增加或去除材料表面吸附的几个单(原子或分子)层;可能涉及到表面的化学反应;可能增加或去除表面电荷;可能改变材料表面最外几个单层的物理或化学状态。

为了不损坏或改变整体材料的特性,等离子体表面处理通常不使用功率密度较大(几 W/cm³)的等离子体。这种表面处理和其它等离子体处理的区别在于:不向材料表面之下注入离子或原子(例如离子注入);不去除较大块的材料(例如溅射或刻蚀);不向表面增加超过几个单(原子)层的物质(例如沉积)。总之,等离子体表面处理涉及到的仅是被处理材料表面最外几个单层。

2 等离子体表面处理在工业上的应用

低温等离子体中存在着大量的、种类繁多的活性粒子,它们比通常的化学反应器所产生的活性粒子种类更多、活性更强、更易于和所接触的材料表面发生反应,因此被用来对材料表面进行处理。和传统的方法相比,等离子体表面处理具有显著的优点:更有效、成本低、无废弃物、无污染,有时可以得到传统的化学方法难以得到的处理效果。

目前,等离子体表面处理在表面改性和灭菌消毒方面应用的比较多。等离子体表面处理中所涉及到的表面改性主要是指改善纸张、薄膜、纺织品以及纤维的某些表面性质,主要包括:可湿性、吸水性、可印性、可染性等。上述性质与材料表面性能紧密相关。此外还有粘着性和导电性,后者是和抗静电性紧密相关的。

我国作为世界上纺织品生产和出口大国,纺织品的表面改性具有特殊的意义。用低温等离子体对纤维及纺织品进行表面改性是一种新兴的处理方法,在处理过程中可能引起表面清洁、表面刻蚀、聚合、自由基

形成、结晶和交联,可能改善纺织品的某些表面特性(诸如吸水性、斥水性、斥油性、防污性、粘着性、光反射性、颜色、手感、透气性、摩擦系数、抗静电性),能有效地改善功能而不改变纤维的整体特性。和传统方法相比,等离子体处理方法的突出优点是不需要使用大量的水和表面活性剂,无废弃物或有毒的副产品,因而具有很好的经济效益和环保效益。

等离子体表面处理在表面改性和灭菌消毒中的应用已有较好的范例。

(1) 羊毛纤维的表面改性

Rakowski^[2]利用低气压(266~800 Pa)放电产生的低温等离子体对羊毛进行处理,改进其可印染性。试验比较了等离子体处理方法与传统的氯化处理方法,得出结论:若每年对120 t的羊毛进行改性,等离子体处理方法可节省27 000 m³的水、44 t次氯酸钠、16 t亚硫酸氢钠、11 t硫酸和685 000 kW·h电。氯化方法处理羊毛需耗电7 kW·h/kg,而等离子体处理羊毛仅耗电0.3~0.6 kW·h/kg,主要用于运行真空系统。更为重要的是,等离子体处理是干燥系统处理,它不像氯化处理会产生大量的污水。

(2) 灭菌

美国田纳西大学的Montie小组利用大气压下辉光放电(APGD)等离子体进行了灭菌试验,取得了很好的结果^[3],见表1。和传统方法相比,等离子体表面处理具有相对简单、安全、快速、成本低的优点,不需要高温或化学添加物,因而不损坏试样或在试样上造成药物残留。

表1 APGD低温等离子灭菌效果

微生物	起始数量/个	D ₁ 指标 /s	D ₂ 指标 /s	细胞数量减少/(10 ⁻³)	总处理时间/s
玻璃表面的大肠杆菌	1×10 ⁶	33	7	≥5	70
琼脂上面的大肠杆菌	8×10 ⁷	70	16	≥6	300
纸带上面的杆状真菌	1×10 ⁶	128	12	≥5	180
玻璃表面的酵母菌	1.5×10 ⁶	180	30	≥5	300
纸带上面的酵母菌	1.5×10 ⁶	126	30	≥5	210

注:表中的D₁和D₂分别是活体减少到第1个、第2个的10%所需的时间。

3 大气压下的气体放电等离子体

上述的等离子体表面处理均可利用低气压放电产生的低温等离子体来进行,但对于大规模的工业生产而言,低气压等离子体存在以下两个重要的缺点:放电和反应室处于低气压状态,真空系统是必不可少的。而工业化的真空系统所需的投资和运行费

用较高;工业化处理过程中需要不断打开真空室取出成品,添加试样,然后重新抽真空,充入工作气体并放电。因此,只能采取分批处理的方式,难于连续生产,生产效率难以提高。由此可见,发展大气压下的气体放电等离子体表面处理对大规模的工业生产至关重要。

常见的大气压气体放电形式有电晕放电、电弧、介质阻挡(丝状)放电(DBD)和辉光放电。对于等离子体表面处理在工业上的应用来说,电弧和电晕都是不适用的。电弧的高温将损坏被处理的材料;而电晕通常是发生在极不均匀电场中强电场区域的小范围空间内,且放电较弱,产生等离子体及活性粒子的效率太低。DBD等离子体可以并且已经被用于等离子体表面处理,但它有两个重要的缺点:DBD是由一些放电细丝组成的,难以对材料表面进行均匀处理;DBD放电细丝直径很小,但电流密度很大,可能使介质或试样表面烧蚀或穿孔。因此,通常要求DBD功率密度不要高于1 W/cm³,这限制了DBD在表面处理上的应用。例如:由于环境保护的原因,印刷工业已不得不从使用传统的碳氢油墨转向使用水油墨。DBD产生的活性粒子通量可以将薄膜或聚合物纺织品表面能提高至5×10⁻⁶J/cm²,但它却难以进一步提高到使用水油墨所需的表面能。因此,最佳的选择是功率密度适中(几百mW/cm³)、放电均匀的大气压下辉光放电产生的等离子体。大气压下辉光放电通常只是指放电在外观图像上和低气压下辉光放电有某些相似之处:放电均匀地充满电极之间间隙,并发出柔和的光。除此之外,它不一定具备低气压下辉光放电的其它特点。更准确地说,这种放电是大气压下较大体积内的均匀放电。

图1为低气压等离子体表面处理装置的原理图,图2为大气压下均匀辉光放电等离子体表面处理装置的原理图。两者比较,可以看出大气压下均匀辉光放电等离子体表面处理装置具有连续工作的优越性。

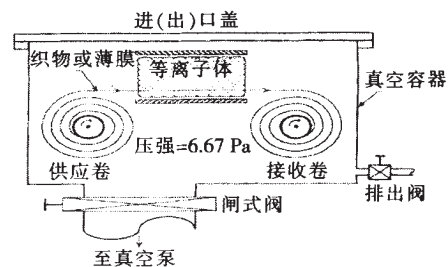


图1 织物或薄膜在低压辉光等离子体中的批量处理过程

4 实现大气压辉光放电的技术难点

(1)APGD的物理机制还不是很清楚,有人仍怀

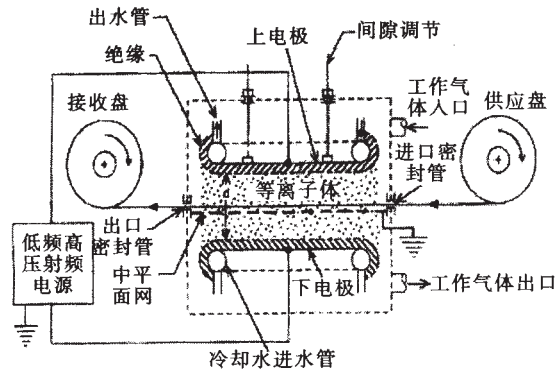


图2 织物或薄膜在平行电极 O AUGDP 发生器中的连续处理过程

疑它是否是传统意义上的辉光放电。虽然法国的 Gadri^[4]对大气压下氦气在介质阻挡电极中的放电过程进行了数值模拟,结果表明,放电通道中各种参量(电场、电荷密度等)分布和低气压下辉光放电很相似,同样存在相对高场强的阴极位降区和等离子体的正柱区,他认为这确实是大气压下辉光放电。但仍然有不少人认为,在空气中由于大气压和高击穿场强只能形成细丝放电。由于空气成分及其放电时可能发生的物理过程远比氦气复杂,对大气压下空气在介质阻挡电极中的放电过程进行数值模拟的难度很大,目前仍未解决。

(2)一些混合气体中(如氦气和空气)比较可能产生大气压下辉光放电,对这一现象的定性解释通常是“彭宁效应”使所需的放电电压降低。但这一解释还缺乏令人信服的定量验证(估算各气体的最佳比例,并和试验结果比较)。因此,目前混合气体试验往往带有很大的盲目性。

(3)在未经任何处理的空气中,仍然很难实现 APGD。比如:要求水汽含量小于 14%。另外,APGD 的空气间隙较短(通常小于 5 mm);放电也不如氦气稳定,所有这些都极大地限制了 APGD 等离子体表面处理的工业应用。

(4)电源问题:APGD 等离子体表面处理的工业应用要求大容量的 RF 高电压源,这种电源的研制有相当的难度。以介质阻挡电极的 APGD 为例,放电时气体间隙处于不断击穿、恢复过程,负载电流变化很大。由于电源存在内阻抗,电源的输出电压(波形)也将随该负载电流的剧烈变化而变化,这样将不利于形成稳定的 APGD。解决该问题的常用方法是在电源和负载之间并联一个 LC 匹配网络。然而,即使对电源进行了匹配,所需的电源有功功率还是相当大的。APGD 等离子体的功率密度 P 通常为几百 mW/cm^3 ,假设 P 为 $300 \text{ mW}/\text{cm}^3$,气体间隙为 1 cm,这意味着每平方米的电极面积需要 3 kW 电源功率。而纺织品(如布匹)的宽度通常为 3 m,假设生产线的运行速

度为 0.3 m/s,表面处理时间为 10 s,这需要 9 m^2 的电极和 27 kW 的电源,这种估算还不包括电源可能的其它功率损耗。

5 今后应加强研究的问题

(1)进一步开展 APGD 物理机制的研究

从试验上加强新的诊断手段:①放电图像的拍摄:介质阻挡电极结构中 1 个大气压下气体放电的模式可能有两种:大量细丝放电和均匀辉光放电。由于放电细丝的寿命仅 10 ns 数量级,并且时空分布无规则,仅凭肉眼观察,可能难以准确区分两种模式。因此,最好用高速相机(如带有约 10 ns 超快快门的 CCD 相机)对放电过程进行拍摄,以便分辨放电模式。②测量电子密度:常用的方法是干涉测量法,因为电子密度较低,可用微波干涉。低气压等离子体中常用的静电探针(Langmuir 探针)在大气压等离子体中不能使用,其原因是:为了测量得到真实的等离子体电子密度分布,应尽可能减少电子在探针周围的等离子体鞘层区中的碰撞,这意味着电子的平均自由程应大于鞘层的厚度(德拜长度为特征),在大气压等离子体中不能满足该要求。

(2)加强对大气压下空气在介质阻挡电极中放电的研究

由于空气中的辉光放电对大规模工业化的应用具有重要意义,所以应加强研究大气压下空气中辉光放电的形成,从机理上模拟大气压下空气在介质阻挡电极中的放电过程,从试验上探索形成大气压下空气中辉光放电的技术。

(3)加强电阻性覆盖层放电的研究

2001 年美国的 Laroussi 等人^[5]选择电阻率合适的材料作为电极覆盖层构成电极(RBD),使用直流或工频(60 Hz)电压,实现了大气压氦气中大面积均匀辉光放电。最近,文[6]用 50 Hz 工频电源,采用电阻性材料作为电极覆盖层构成电极,也实现了大气压氦气中大面积均匀辉光放电(5.5 mm 的间隙)。这说明,采用电阻性覆盖层放电,用大容量的工频高压电源来替代大容量的 RF 电源实现大气压均匀辉光放电已有一定的可能。但这个实现只是发生在大气压氦气中,如果能用工频电源实现在大气压空气中的辉光放电,则 APGD 等离子体表面处理的大规模工业应用将为期不远。

6 结语

低温等离子体已经成功地用于表面处理等工业领域。研究表明,等离子体表面处理(下转第 51 页)

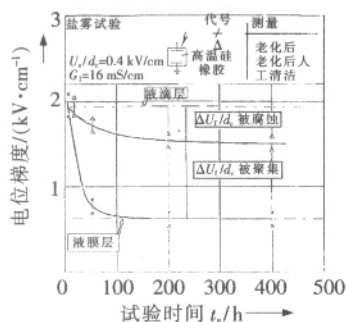


图3 标准雾导率条件下绝缘性能和试验时间的关系

液膜状态,而在同样条件下,类似液膜层在陶瓷表面形成只需约1h。在这种状态下,将会出现毫安级漏电流,可以据此评价材料的抗爬电性能。在液滴层向液膜层转变中,绝缘性能的降低是因污秽层(腐蚀)的进一步黏结和老化产物的吸附所致。在16 mS/cm情况下,盐的聚集形成老化产物。

腐蚀引起的绝缘性能的降低可以采用试验的方法予以量化。曾经有人做过这样一种试验——将老化样品用手工清洁后,在云雾室中放置若干小时,然后测量击穿电压,其值与初始状态数值的差异反映了腐蚀程度。比如,经过200h测试后,引起绝缘性能降低的有71%是因为盐积累,而只有29%是因为表面腐蚀。可以设想,经过一段特定的材料特性恢复时间,由于疏水性的再生,击穿电压值可以升高到与初始状态同等的水平。

污秽层引起绝缘特性降低可以由材料在清洁后放置于云雾室中测定的击穿电压降低所证实。约有10%的差异系有较高的润湿性(表面粗糙度增加)所致,此时可以观察到下滑的液滴,其接触后角变小。

(上接第48页)

具有其它传统方法不可比拟的优势。但对于大规模的工业应用来说,低气压等离子体装置尚存在投资维护费用较高、难以进行连续处理等缺点。作为表面处理的理想等离子源,大气压下辉光放电的实现具有广阔的应用前景,目前相关的研究主要集中在对其物理机制的探索 and 如何用工频电源实现大气压下空气中辉光放电等方面。

参考文献:

- [1] J Reeth Roth. Industrial Plasma Engineering, Vol.2. Bristol and Philadelphia[M]. Institute of Physics Publishing, 2001.
- [2] W Rakowski. Plasma Modification of Wool under Industrial Conditions[J]. Mellian Textilberichte, 1989, 70: 780-785.
- [3] T C Montie, K Kelly-Wintenberg, J Reece Roth, and D Helfritch. An Overview of Research Using the One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma (OAUGDP) for

4 结语

(1) 硅橡胶发生大表面腐蚀的破坏速度是非常缓慢的,其自身独特的疏水性和疏水迁移性限制了表面漏流。但是,漏流径一旦形成就可能致击穿现象的发生。因此,硅橡胶绝缘子在使用过程中,要采取有效措施防止或减缓放电路径的形成,有效推迟硅橡胶的老化过程。

(2) 硅橡胶的耐热温度可做到300℃,硅橡胶复合绝缘子在线路运行过程中受外界温度的影响很小。

(3) 在相当长的时间内,硅橡胶老化引起的绝缘性能降低,经过材料本身性能的自恢复,其击穿电压值还可回升。

参考文献:

- [1] 田可新. 复合空心绝缘子[J]. 高压电器通讯, 2002(1): 44-48.
- [2] 郑知敏, 任长玉, 蒋舰. 硅橡胶憎水性的恢复机理研究进展[J]. 高压电器, 2000, 36(4): 38-41.
- [3] Rainer Roder. Cevosil Composite Hollow Insulator Facts History State of the Art and Design Basics[M]. Germany: Cellpack, 1998.
- [4] 鲁志伟. 硅橡胶合成绝缘子憎水迁移性的使用寿命[J]. 高压电器, 2000, 36(1): 39-40.
- [5] 蒋兴良, 李名加, 司马文霞, 等. 污湿环境中合成绝缘子憎水性影响因素分析[J]. 高电压技术, 2002, 28(9): 5-6.
- [6] 武卫莉, 刘伟. 提高硅橡胶硫化胶耐热性能的研究[J]. 橡胶工业, 2001, 48(8): 471-474.

作者简介: 田可新(1963-),男,山东省德州市人,工程师,主要从事高压电器制造。

Sterilization of Surfaces and Materials[J]. IEEE Trans. Plasma Science, 2000, 28(1): 41-50.

- [4] R B Gadri. Numerical Simulation of an Atmospheric Pressure and Dielectric Barrier Controlled Glow Discharge[D]. Ph. D. Dissertation Order 2644, University Paul Sabatier, Toulouse III, France, 1997.
- [5] M Laroussi, I Alexeff. The Resistive Barrier Discharge (RBD)[A]. IEEE Conf. Pulsed Power Plasma Science [C], Nevada USA, 2001.
- [6] 王新新, 芦明泽, 蒲以康. 空气中大气压下辉光放电的可能性[J]. 物理学报, 2002, 51(2): 2778-2785.

作者简介: 李成榕(1957-),男,福建福州市人,博士,教授,博导。当前从事的研究方向有:高电压电力设备的在线监测与诊断,乙箍缩等离子体装置的研究,新型光电传感器的研究,变电站暂态电场和磁场的测量等。