

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«МИРЭА - Российский технологический университет»

На правах рукописи



Цветков Артем Игоревич

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО МЕТОДА И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ УТЕЧЕК
УГЛЕВОДОРОДОВ**

Специальность 2.2.9

Проектирование и технология приборостроения и радиоэлектронной аппаратуры

диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель –
доктор технических наук, профессор
Кондратенко Владимир Степанович

Москва 2026

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. Анализ методов и средств контроля углеводородов	14
1.1 Существующие способы решения	14
1.2 Традиционные методы обнаружения утечек	16
1.3 Газовые сенсоры обнаружения утечек	19
1.4 Сенсоры прямой регистрации утечек углеводородов.....	22
1.5 Существующие системы для обнаружения утечек в трубопроводах.....	39
1.6 Вывод по главе.....	41
2. Описание принципа нового технологического метода	44
2.1 Структура чувствительного элемента	44
2.2 Механизм взаимодействия с углеводородами.....	53
2.3 Механизм формирования электрического отклика чувствительного элемента.....	67
2.4 Влияние вида и объема углеводорода на отклик чувствительного элемента	74
2.5 Влияние геометрических параметров чувствительного на электрический отклик	85
2.6 Влияние внешних условий на электрический отклик чувствительного элемента.....	97
2.7 Выводы по главе	101
3. Математическая модель электрического отклика чувствительного элемента	106
3.1 Исходные положения и система параметров математической модели.....	106
3.2 Геометрия локального воздействия жидкости на чувствительный элемент	112
3.3 Диффузионное проникновение углеводорода в полимерную матрицу	115
3.4 Продолжительность воздействия жидкости	119
3.5 Связь поглощения жидкости с набуханием композиционного материала.....	125
3.6 Изменение токопроводящих путей и сопротивления при локальном воздействии.....	130
3.7 Выход поглощенной жидкости и восстановление сопротивления.....	136
3.8 Итоговая расчетная схема математической модели.....	142
3.9 Определение параметров сенсора.....	146
3.10 Экспериментальная проверка математической модели.....	157
3.11 Выбор геометрии чувствительного элемента по объему воздействия и времени достижения заданного отклика	170
3.12 Вывод по разделу.....	180
4. Разработка алгоритма обработки сигнала, получаемого с сенсора.....	182
4.1 Объект исследования и экспериментальная установка	182
4.2 Адаптивная фильтрация сигнала	185
4.3 Фильтрация методом скользящего среднего	190
4.4 Сравнение методов и оценка ложных срабатываний.....	199
4.5 Вывод по главе.....	204
5. Разработка и внедрение устройства	206

5.1 Обоснование выбора элементной базы устройства	206
5.2 Структура устройства	211
5.3 Реализация системы	216
5.4 Практическая значимость работы	220
5.5 Выводы по главе	226
Заключение	229
Список литературы	232
Приложение А. Акты внедрения результатов диссертационной деятельности	239

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

При эксплуатации систем хранения, транспортировки и переработки углеводородных веществ (УГВ) существует риск нарушения герметичности технологического оборудования с последующим выходом продукта в окружающую среду. Источниками таких утечек могут являться резервуары, трубопроводная арматура, фланцевые и резьбовые соединения, насосное оборудование, технологические трубопроводы, узлы слива и налива, а также другие элементы, содержащие жидкие углеводороды. Несвоевременное обнаружение утечки способно приводить к потерям продукта, загрязнению производственных помещений, окружающей среды, нарушению технологического процесса, а при определенных условиях – к возникновению пожара и взрывоопасной обстановки [1, 2].

Необходимость контроля утечек непосредственно в потенциально опасных зонах закрепляется и нормативными требованиями. В соответствии с действующими требованиями промышленной безопасности резервуарные парки для хранения нефти и нефтепродуктов должны оснащаться автоматическими средствами обнаружения утечек нефтепродуктов [1]. При этом необходимость обнаружения утечек определяется не только возможностью возникновения крупной аварийной разгерметизации. В процессе длительной эксплуатации значительно чаще возникают менее интенсивные нарушения герметичности, связанные, в частности, с износом уплотнений, дефектами соединений, повреждением трубопроводов и шлангов, коррозией и неисправностями арматуры [3, 4]. Таким образом, наряду с контролем общего состояния технологической системы практическое значение имеет контроль конкретных участков, в которых появление углеводородной жидкости наиболее вероятно.

Проблема локальных утечек не ограничивается объектами хранения нефти и нефтепродуктов. Углеводородные жидкости применяются в гидравлических и смазочных системах различных машин и технологического оборудования. В соответствии с требованиями ГОСТ ISO 4413–2016 внешняя или внутренняя утечка рабочей жидкости гидропривода не должна приводить к возникновению опасности. Следовательно, контроль нарушения герметичности имеет значение и для отдельных агрегатов и технологических систем, объем содержащейся в которых жидкости может быть значительно меньше, чем на объектах нефтяной инфраструктуры.

Кроме того, жидкие органические и углеводородсодержащие среды используются в технологическом и лабораторном оборудовании, включающем трубки, насосы, соединительные элементы и емкости. Для таких объектов последствия утечки определяются небольшой микроутечкой, что может приводить к загрязнению рабочей зоны, попаданию жидкости на

электрическое оборудование, нарушению выполняемого технологического процесса и необходимости остановки установки для устранения последствий. Требования к организации безопасных лабораторных работ поэтому отдельно предусматривают предупреждение, обнаружение и локализацию утечек и разливов химических веществ [5].

Предлагаемый новый метод основан на детектировании утечки углеводородов с помощью УГВ-сенсора нового типа, изменяющего свои электрические характеристики в зависимости от степени воздействия углеводородсодержащих веществ. Система на базе нового метода и УГВ-сенсоров будет эффективна при контроле утечек прежде всего на локальных объектах, описанных выше, на которых число точек контроля ограничено. Разработка и создания такой отечественной системы обнаружения утечек углеводородов, конкурентоспособной зарубежным аналогам, приобретает, в настоящее время, особую актуальность.

Важно отметить, что разработанный пассивный сенсор базируется на прямом методе обнаружения углеводородов, что выделяет его от существующих решений в этой научно-практической области. Для его работы не требуется сложных и дорогих программных, аппаратных или математических комплектов.

Степень разработанности

В настоящее время разработано значительное количество методов и технических средств обнаружения утечек углеводородных веществ. Применяемые решения различаются по физическому принципу регистрации, способу получения информации о нарушении герметичности, протяженности контролируемого объекта и возможности определения места возникновения утечки. В литературе методы обнаружения утечек классифицируются по различным признакам и включают способы, основанные на анализе параметров технологического процесса, а также методы с применением специальных чувствительных элементов, размещаемых непосредственно на контролируемом объекте или в зоне возможного распространения продукта [6, 7].

Значительная часть исследований посвящена контролю протяженных нефтегазовых трубопроводов. Для решения данной задачи применяются методы анализа давления и расхода, материального баланса, отрицательной волны давления, акустические и вибрационные методы, оптоволоконные измерительные системы, инфракрасный контроль и другие способы [3, 6, 7]. Современные исследования направлены также на применение методов обработки больших массивов измерительных данных и алгоритмов машинного обучения для повышения достоверности обнаружения и локализации утечки.

Преимуществом методов, использующих штатные или дополнительные измерения

параметров технологического процесса, является возможность контроля значительных по протяженности объектов. Вместе с тем эффективность обнаружения зависит от величины изменения регистрируемого параметра относительно нормальных колебаний режима работы объекта, точности измерительного оборудования и используемого алгоритма обработки данных [8]. Поэтому применение таких методов ориентировано прежде всего на контроль состояния технологической системы и не обеспечивает высокую чувствительность к слабому локальному выходу продукта.

Наряду с этим развиваются методы, основанные на регистрации углеводородного вещества непосредственно в области его появления. В обзоре [9] рассмотрены локальные средства обнаружения нефтепродуктов, использующие электрические, оптические, акустические и визуальные принципы измерения. Такие средства могут быть выполнены в виде отдельных зондов, электродных систем и других чувствительных элементов, взаимодействующих непосредственно с контролируемой средой.

В другой статье [4] предлагаются средства обнаружения утечек углеводородов на объектах хранения топлива. Авторами выделяются средства контроля паров и непосредственно жидкой фазы углеводородов. Отмечается, что эффективность локального обнаружения в значительной степени определяется правильным расположением чувствительного элемента относительно потенциального источника утечки и предполагаемого направления распространения жидкости. При этом контроль жидкой фазы может быть эффективен в областях, в которых вследствие конструкции объекта происходит ее естественное накопление.

Одним из направлений прямого обнаружения являются оптические сенсоры, использующие изменение свойств чувствительного материала при воздействии углеводородов. В статье [10] предлагается разработанный волоконно-оптический датчик на основе брэгговской решетки, связанной с полимерным материалом, способным обратимо набухать при контакте с нефтяными углеводородами. Изменение размеров полимера вызывает деформацию оптического волокна и соответствующее смещение длины волны, используемое как информативный признак присутствия углеводорода.

Исследования электропроводящих полимерных композитов показывают возможность прямого преобразования взаимодействия с органической средой в изменение электрического сопротивления. В работе [11] описан жидкофазный химический сенсор на основе электропроводящего полимерного композита. При поглощении низкомолекулярных углеводородов полимерная матрица набухает, расстояния между проводящими элементами увеличиваются, что приводит к существенному увеличению электрического сопротивления материала. После удаления воздействующей среды для исследованной системы наблюдалось

восстановление исходного состояния. Вместе с тем предложенное решение имело исследовательский характер и не было ориентировано на построение серийной многоканальной системы локального контроля утечек. В частности, в данной работе не решались вопросы технологической воспроизводимости характеристик большого количества чувствительных элементов, их длительной стабильности в условиях эксплуатации и построения алгоритма обнаружения слабой локальной утечки.

Дальнейшее развитие резистивных полимерных сенсоров получило в работе [12], где были исследованы резистивные элементы на основе различных полимеров с техническим углеродом. Данный подход получил практическое развитие и впоследствии использовался в многосенсорных системах. Однако задача таких систем позиционируется как регистрация именно паров отдельных органических соединений. Отдельный элемент обладает ограниченной селективностью, поскольку его сопротивление может изменяться при воздействии различных органических соединений, такая система направлена на распознавание отдельных паров и не подходит для регистрации жидкой фазы углеводородов. Кроме того, такое построение увеличивает количество чувствительных элементов, усложняет измерительную систему и требует предварительной калибровки для распознавания контролируемых веществ.

Таким образом, в рассмотренной литературе значительно меньше внимания уделено построению компактных пассивных резистивных сенсоров прямого действия, предназначенных для установки в отдельных заранее определенных локальных зонах возможного появления жидких углеводородов. Для практического применения подобных сенсоров требуется исследование их чувствительности к различным углеводородным жидкостям, характера и времени формирования электрического отклика, восстановления после прекращения воздействия, влияния температуры и влажности, стабильности начальных электрических характеристик и повторяемости результатов.

Отдельной задачей является обработка сигнала локального резистивного сенсора. Изменение исходного сопротивления отдельных чувствительных элементов, наличие электрических шумов и воздействие внешних факторов требуют применения алгоритмов, способных выделять изменение, связанное непосредственно с появлением углеводорода. При построении многоканальной системы также необходимо обеспечить независимый контроль отдельных зон и передачу информации о состоянии каждого чувствительного элемента.

Таким образом, несмотря на наличие значительного количества методов обнаружения утечек и серийных средств непосредственного контроля жидких углеводородов, сохраняется необходимость дальнейших исследований в области компактных пассивных резистивных сенсоров, ориентированных на локальный контроль утечек жидких углеводородов и пригодных

для объединения в многоканальные автоматизированные системы контроля.

Цель и задачи исследований

Целью диссертационной работы стало повышение оперативности и достоверности обнаружения локальных утечек жидких углеводородов за счет разработки технологического метода и системы контроля утечек углеводородов, композиционного чувствительного элемента на основе силиконовой полимерной матрицы и углеродного токопроводящего наполнителя, восприимчивого к углеводородам; алгоритма обработки сигнала и цифрового детектирующего устройства.

Для достижения поставленной цели сформулированы и решены следующие задачи:

1. Проведен анализ существующих методов и технических средств локального обнаружения утечек жидких углеводородов, определены их преимущества и ограничения и сформировать требования к чувствительному элементу и системе раннего локального контроля утечек.

2. Разработан технологический метод прямого обнаружения жидких углеводородов с использованием резистивного композиционного чувствительного элемента на основе силиконовой полимерной матрицы и углеродного токопроводящего наполнителя; установлены физические закономерности формирования его электрического отклика при абсорбции углеводорода, набухании полимерной матрицы и изменении контактной токопроводящей структуры.

3. Разработана математическую модель электрического отклика чувствительного элемента, связывающую свойства и объем воздействующей углеводородной жидкости с изменением его электрического сопротивления на основе процессов диффузионного переноса, абсорбционного набухания, релаксации материала и изменения количества сохраняющихся токопроводящих путей.

4. Разработан алгоритм обработки электрического сигнала чувствительного элемента, обеспечивающий устойчивое обнаружение утечки при изменении исходного сопротивления и наличии измерительных шумов, на основе адаптивной фильтрации, гистерезиса, динамического порога и временного подтверждения события, и оценена его эффективность.

5. Разработано цифровое устройство локального контроля утечек жидких углеводородов, обеспечивающее измерение сопротивления чувствительного элемента, автоматическое обнаружение события утечки, передачу информации оператору и автономную работу, и проведена практическая апробация разработанного решения.

Научная новизна работы

1. Предложен технологический метод локального обнаружения утечек жидких углеводородов, основанный на регистрации изменения электрического сопротивления композиционного чувствительного элемента при абсорбционном набухании силиконовой полимерной матрицы, отличие которого от известных решений заключается в применении гибридной контактной токопроводящей структуры из графита, графена и углеродных нанотрубок, обеспечивающей преобразование локального изменения размеров полимерной матрицы в плавное изменение электрического сопротивления чувствительного элемента за счет изменения количества непосредственных токопроводящих связей.

2. Разработана математическая модель временного электрического отклика композиционного чувствительного элемента при локальном воздействии жидкого углеводорода, отличие которой от известных моделей углерод-полимерных резистивных сенсоров заключается в учете диффузионного переноса углеводорода в полимерной матрице, абсорбционном набухания и релаксационного восстановления, что позволяет рассчитывать временную зависимость электрического сопротивления от свойств и объема и вида воздействующей жидкости, и геометрических параметров чувствительного элемента.

3. Выявлены закономерности электрического отклика разработанного композиционного чувствительного элемента при дозированном локальном воздействии жидких углеводородов, заключающиеся во взаимосвязанном изменении поглощенной массы, геометрического состояния полимерной матрицы и электрического сопротивления, отличающиеся учетом локального характера воздействия и позволяющие установить связь между объемом и видом воздействующей жидкости, набуханием материала и изменением состояния контактной токопроводящей структуры;

4. Разработан алгоритмический метод обработки сигнала резистивного чувствительного элемента, основанный на адаптивном изменении размера окна цифровой фильтрации, гистерезисном переключении режимов фильтрации, рекурсивной оценке текущей дисперсии, динамическом пороге и временном подтверждении устойчивого изменения сигнала, отличие которого от методов с фиксированными параметрами фильтрации и порогового обнаружения заключается в совместной адаптации параметров обработки к скорости изменения сигнала и текущему уровню измерительного шума, обеспечивающей обнаружение утечки для чувствительных элементов с различным исходным сопротивлением при снижении количества ложных срабатываний.

Практическая значимость и реализация результатов работы

1. Разработанный композиционный резистивный чувствительный элемент позволяет осуществлять непосредственный локальный контроль появления жидких углеводородов в заранее определенных потенциально опасных зонах технологического оборудования. Простая резистивная форма выходного сигнала обеспечивает возможность подключения чувствительного элемента к стандартному измерительному каналу без размещения сложной электронной аппаратуры непосредственно в зоне контроля;

2. Разработанная математическая модель электрического отклика чувствительного элемента позволяет по геометрическим параметрам сенсора, характеристикам композиционного материала, свойствам и объему воздействующей углеводородной жидкости рассчитывать временную зависимость электрического сопротивления и оценивать параметры отклика до проведения эксперимента, что может быть использовано при выборе конструкции чувствительного элемента для заданной локальной зоны контроля;

3. Разработанный алгоритм цифровой обработки сигнала позволяет автоматически обнаруживать изменение сопротивления чувствительного элемента при наличии измерительных шумов и кратковременных возмущений без задания единого фиксированного абсолютного порога сопротивления для всех сенсоров. В проведенной серии испытаний при использовании адаптивной фильтрации с гистерезисом и динамическим порогом все шесть имитированных утечек были обнаружены, ложные срабатывания не зарегистрированы, а дополнительная задержка, вносимая алгоритмом обработки, составила не более 3 с; без применения фильтрации в той же серии зарегистрировано 15 ложных срабатываний на 600 измерений.

4. Разработанное автономное приборное решение для локального контроля утечек жидких углеводородов обеспечивает измерение сопротивления чувствительных элементов, цифровую обработку сигнала, автоматическое определение события утечки, регистрацию результатов и передачу информации оператору. Устройство может использоваться как самостоятельный узел контроля либо как базовая станция для нескольких удаленных сенсорных узлов; передача данных реализована с использованием радиоканала и GSM-связи. Время автономной работы устройства составляет не менее 100 ч.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Технологический метод локального прямого обнаружения утечек жидких углеводородов, основанный на регистрации изменения электрического сопротивления композиционного чувствительного элемента при абсорбции углеводорода силиконовой полимерной матрицей и последующем изменении контактной токопроводящей структуры из

графита, графена и углеродных нанотрубок, обеспечивает формирование диагностического сигнала при локальном воздействии малого объема жидкости. Для чувствительного элемента при воздействии 0,04 мл углеводов диагностический уровень достигается за 4 с, а максимальное сопротивление увеличивается в 1,4 раза.

2. Математическая модель электрического отклика композиционного чувствительного элемента при локальном воздействии жидкого углеводорода, основанная на совместном учете диффузионного переноса вещества в полимерной матрице, абсорбционного набухания, изменения числа сохраняющихся контактных токопроводящих путей и релаксационного восстановления материала позволяет описать отклик сенсора от времени и от объема. При экспериментальной верификации ошибка для легких, средних и тяжелых углеводородных жидкостей составила 16%, 15% и 15%.

3. Метод цифровой обработки сигнала резистивного чувствительного элемента, основанный на адаптивном изменении размера окна скользящего среднего, гистерезисном переключении параметров фильтрации, рекурсивной оценке текущей дисперсии, динамическом пороге и временном подтверждении устойчивого изменения сигнала, обеспечивает снижение вероятности ложного обнаружения при сохранении регистрации реальных утечек. Задержка алгоритма составляет не более 3 секунд.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, рекомендуемых ВАК Минобрнауки.

Апробация работы

Настоящая диссертационная работа выполнена на кафедре оптико-электронных приборов и систем федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет». Основные положения и результаты диссертационной работы представлялись и докладывались на следующих научно-практических конференциях и семинарах:

1. Научно-техническая конференция молодых ученых «Актуальные вопросы развития современной цифровой среды», г. Москва, 14–16 апреля 2021 года.

2. Актуальные вопросы современной науки и образования, г. Пенза, 23 декабря 2021 года.

3. VI научно-техническая конференция студентов и аспирантов РТУ МИРЭА, секция актуальные проблемы современного приборостроения, г. Москва, 23–28 мая 2022 года.

4. Международная научно-техническая конференция «Оптотех-2022», г. Москва, 5–10 декабря 2022 года.

5. Национальная научно-техническая конференция с международным участием «Перспективные материалы и технологии» («ПМТ-2023»), г. Москва, 10–15 апреля 2023 года.

6. Международная научно-техническая конференция «Оптотех-2023», г. Москва, 11–15 декабря 2023 года.

7. Национальная научно-техническая конференция с международным участием «Перспективные материалы и технологии» («ПМТ-2024»), г. Москва, 12–16 апреля 2024 года.

8. Международная научно-техническая конференция «Оптотех-2024», г. Москва, 2–8 декабря 2024 года.

9. XXIII Научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов ПАО «РКК «Энергия», г. Королев, 28 октября –1 ноября 2024 года.

10. 9 научно-стручног скупа «Технолошке иновације – генератор привредног развоја» (9 научно-професиональное собрание «Технологические инновации-генератор экономического развития»), Босния и Герцеговина, республика Сербская, г. Баня-Лука, 17 декабря 2024 года.

11. Национальная научно-техническая конференция с международным участием «Перспективные материалы и технологии» («ПМТ-2025»), г. Москва, 07–12 апреля 2025 года.

12. Научный семинар «Физика конденсированного состояния» (ФКС-2025) г. Москва, 23 октября 2025 года.

13. Международная научно-техническая конференция «Оптотех-2025», г. Москва, 8–12 декабря 2025 года.

14. Национальная научно-техническая конференция с международным участием «Перспективные материалы и технологии» («ПМТ-2026»), г. Москва, 06–12 апреля 2026 года.

Достоверность результатов работы

Основные положения диссертации опубликованы в ведущих российских журналах, а также докладывались на международных и региональных конференциях. Достоверность полученных экспериментальных результатов подтверждается согласованностью с теоретическими оценками и апробированы в нескольких организациях.

Методология и методы исследования

Для решения поставленных задач использовалось современное оборудование и адекватные методы обработки результатов. Эксперименты проводились с использованием электро-компонентной базы и измерительного прецизионного оборудования следующих производителей: Keysight (США), National Instruments (США), STMicroelectronics (Швейцария), Fredericks televac (США), Миландр (Россия). Измерения и юстировка лабораторных систем

осуществлялись в соответствии со стандартными методиками. Все измерительное оборудование являлось поверенным на момент использования.

Личный вклад автора

Все результаты диссертационной работы получены лично автором или при его непосредственном участии в результате проведения экспериментальных и расчетных работ. Во всех необходимых случаях заимствования результатов сторонних исследований в диссертации приведены ссылки на литературные источники.

Объем и структура диссертации

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и приложения. Работа содержит 248 страниц машинописного текста.

1. Анализ методов и средств контроля углеводородов

1.1 Существующие способы решения

При рассмотрении методов контроля утечек углеводородов существенное значение имеет не только факт обнаружения разгерметизации, но и стадия ее развития, на которой формируется диагностический сигнал. Нарушение герметичности может возникать внезапно вследствие разрушения элемента конструкции, однако для значительной части эксплуатационных дефектов характерно постепенное развитие, связанное с износом уплотнений, нарушением состояния соединений, коррозией и другими процессами деградации. В этом случае появлению развитой утечки предшествует стадия слабого локального выхода жидкости.

Для подобных процессов слабая утечка является ранним диагностическим признаком ухудшения технического состояния узла. В частности, для гидравлических уплотнений величина утечки рассматривается в качестве показателя их эксплуатационной деградации: по мере износа уплотнения утечка возрастает, а достижение предельного значения соответствует отказу [13]. Следовательно, обнаружение начального выхода жидкости позволяет получить информацию о развивающейся неисправности до возникновения значительной разгерметизации.

Таким образом, применительно к локальному контролю целесообразно различать как минимум две задачи. Первая заключается в обнаружении уже сформировавшейся утечки, сопровождающейся значительным выходом продукта. Вторая – в регистрации начальной стадии разгерметизации, когда выход углеводородной жидкости ограничивается небольшим ее количеством, вплоть до отдельных капель в зоне соединения, уплотнения или другого потенциального источника утечки.

Для обнаружения развитых утечек углеводородов (УГВ) в настоящее время используется большое количество методов. В трубопроводных и технологических системах применяются контроль давления и расхода, материального баланса, регистрация отрицательных волн давления, акустических и вибрационных процессов, оптоволоконные и другие методы [2, 3, 6, 7, 8]. При значительной разгерметизации изменение контролируемых параметров становится достаточно выраженным для формирования диагностического признака.

Однако при уменьшении интенсивности утечки уменьшается и воздействие разгерметизации на параметры объекта в целом. Выход нескольких капель жидкости из отдельного соединения практически не изменяет общий расход вещества в системе, давление, уровень жидкости в емкости или другие интегральные параметры. Поэтому методы, предназначенные для контроля технологической системы в целом, физически обладают меньшими возможностями при регистрации начальной локальной стадии разгерметизации. В таком случае контролируемое изменение может быть существенно меньше естественных колебаний параметров рабочего процесса и погрешности

измерительного оборудования [2, 3, 6, 7].

Особенно это характерно для оборудования, содержащего относительно небольшие локальные источники потенциальной утечки: штуцеры, соединения трубок и рукавов, уплотнения валов и штоков, клапаны, насосные узлы. На начальной стадии неисправность такого элемента может проявляться только появлением небольшого количества жидкости непосредственно около места нарушения герметичности, тогда как остальная часть установки продолжает функционировать в штатном режиме.

Другим широко распространенным направлением является обнаружение газовой или паровой фазы углеводородов. Газоаналитические средства позволяют регистрировать горючие пары и особенно эффективны при возникновении значительных выбросов летучих углеводородов. Такие системы имеют большое значение с точки зрения предупреждения образования взрывоопасных концентраций [4, 9]. Вместе с тем наличие паров углеводородов не во всех случаях является однозначным признаком начала жидкой утечки. На объектах хранения и использования нефтепродуктов газовая фаза может формироваться вследствие естественного испарения, технологических операций, незначительных штатных проливов и других процессов, не связанных с возникновением нового дефекта. Поэтому системы газового контроля должны выбирать пороги срабатывания таким образом, чтобы нормальные технологические операции не приводили к формированию ложного аварийного сигнала [4]. В следствии чего, применение датчиков паров углеводородов решает самостоятельную и важную задачу контроля содержания углеводородов в окружающем воздухе, однако не во всех случаях позволяет достоверно определить самый ранний момент появления небольшой жидкой утечки непосредственно в конкретном узле оборудования.

На противоположной стадии развития аварийной ситуации, когда произошел значительный выход жидкости, задача также в значительной степени решается существующими средствами. Развита утечка приводит к заметному изменению технологических параметров, образованию значительного объема жидкости либо повышению концентрации углеводородных паров и может быть обнаружена несколькими независимыми методами [3, 4, 6, 7, 8, 9].

Наименее выраженный диагностический признак формируется между этими состояниями – в момент первоначального выхода жидкой фазы, когда количество вещества еще мало для заметного изменения состояния всей установки, а возникновение значительной концентрации паров может отсутствовать или не иметь однозначной связи с новым дефектом. При этом именно данный момент крайне важен, поскольку обнаруживается не последствие развитой аварии, а начало процесса нарушения герметичности.

В промышленности существуют средства непосредственного обнаружения жидкой фазы углеводородов [4, 9]. Применяются точечные и протяженные чувствительные элементы, системы контроля технологических поддонов, оптические, электрические и другие средства. Однако значительная часть таких решений ориентирована либо на обнаружение накопившегося продукта,

либо на распределенный контроль протяженной зоны.

Для регистрации первых признаков локальной разгерметизации принципиально важным становится не контроль значительного объема вышедшего продукта, а способность чувствительного элемента сформировать устойчивый сигнал непосредственно после попадания на него малого количества жидкого углеводорода. При этом место предполагаемого выхода жидкости во многих случаях может быть определено заранее конструкцией оборудования. Например, потенциальными зонами контроля являются соединения трубок и шлангов, места установки уплотнений, пространство под насосом или клапаном и другие элементы, для которых возможно прогнозировать направление перемещения первых капель жидкости. Такой подход существенно отличается от задачи поиска неизвестного места повреждения протяженного трубопровода. Если положение потенциально опасных соединений известно заранее, необходимость определения координаты утечки сложными расчетными или распределенными средствами отсутствует. Местоположение нарушения герметичности может быть установлено непосредственно по номеру локального чувствительного элемента, сформировавшего сигнал.

При этом к сенсору раннего локального обнаружения предъявляется ряд требований. Он должен реагировать непосредственно на жидкий углеводород, обеспечивать регистрацию малого количества вещества, формировать устойчивый диагностический сигнал при кратковременном воздействии, сохранять работоспособность при изменении температуры и влажности, а также позволять различать воздействие углеводорода и воды. Для построения многоканальной системы существенными являются также простота измерения выходного параметра, низкое энергопотребление и возможность использования значительного количества чувствительных элементов без существенного усложнения аппаратной части.

Таким образом, анализ существующих способов решения задачи показывает наличие трех различных по назначению направлений контроля. Методы регистрации давления, расхода, акустических и других параметров позволяют эффективно обнаруживать нарушения состояния технологической системы, особенно при развитой утечке. Газоаналитические средства обеспечивают контроль появления опасных концентраций углеводородных паров. Средства непосредственного контроля жидкой фазы углеводородов позволяют регистрировать утечку прямым методом.

В данной главе рассмотрены существующие методы детектирования углеводородов и горючих газов, актуальные сенсоры и системы, применяемые в нефтяных компаниях, и современные мировые исследования данной проблемы [14].

1.2 Традиционные методы обнаружения утечек

Ниже описаны основные существующие технические решения регистрации утечек в трубопроводах на базе аппаратных, программных, математических или комплексных решений,

применяемые в существующих системах обнаружения утечек УГВ [15].

а) Метод понижения давления с фиксированной или скользящей установкой. Данный метод основан или на сравнении давления, рассчитанного по гидравлическому уклону, или на измерении и сравнении локальных понижений давления.

б) Метод сравнения расходов основан на постоянстве расхода углеводорода содержащего продукта в начале и конце трубопровода при отсутствии утечки. В случае утечки расход увеличивается – обнаруживается утечка. Таким методом невозможно определить местоположение утечки.

в) Метод сравнения изменения скорости расхода основан на мгновенном изменении скорости расходов в начале и конце трубопровода.

г) Корреляционный метод использует виброакустический сигнал, генерируемый двумя пьезодатчиками, установленных на трубопроводе для обнаружения утечки.

д) Метод акустической эмиссии – более точная версия корреляционного метода, использующая множество пьезодатчиков, и специальную систему на базе компьютера, анализирующую показания с них. Обнаруживает трещины и микротрещины трубопровода.

е) Метод линейного баланса – математический метод, при котором рассчитываются интегральные объемы перекачиваемой жидкости вначале и конце трубопровода при отсутствии утечки. В случае утечки обнаруживается изменение расчетного значения.

ж) Метод ударных волн Жуковского использует ударную диаграмму кривой зависимости давления от времени, записанной при гидравлическом ударе задвижки на конце трубы.

з) Метод отрицательных ударных волн. Метод основан на регистрации фронта волны изменения давления, которая происходит в месте разгерметизации трубопровода.

и) Метод гидравлической локации утечки. Данный метод основан на анализе гидравлических характеристиках участка нефтепровода.

Для сопоставления традиционных методов обнаружения утечек необходимо учитывать и характеристики, определяющие возможность практического применения. Наибольшее значение имеют порог обнаружения и стадия развития утечки, на которой формируется диагностический сигнал, поскольку основное внимание уделяется выявлению слабых локальных утечек на ранней стадии. Дополнительно учитываются надежность метода и экономичность его реализации, определяющие возможность применения метода в составе автоматизированной системы промышленного контроля.

Порог обнаружения характеризует минимальное изменение контролируемого параметра или минимальную интенсивность утечки, при которой метод способен сформировать диагностический сигнал. Надежность отражает устойчивость работы метода при изменении режима контролируемого объекта и воздействии внешних факторов; экономичность – сложность и объем необходимого измерительного и вычислительного оборудования. Сравнение традиционных методов по указанным критериям приведено в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнительная оценка методов регистрации утечек в трубопроводах

Метод	Порог обнаружения / стадия утечки	Надежность	Экономичность
Метод сравнения расходов [16, 17]	От 5 % пропускной способности	Малая утечка может находиться в пределах погрешности	Низкая/средняя цена
Метод понижения давления [16, 17]	От 5 % пропускной способности	Характерны ложные срабатывания от переходных процессов	Низкая цена
Метод сравнения изменения скорости расхода [17]	Резкие утечки	Характерны ложные срабатывания от переходных процессов	Низкая цена
Корреляционный метод [6, 17]	Настраиваемый порог	Утечки могут маскироваться эксплуатационным шумом	Средняя цена: возрастают с числом датчиков
Метод акустической эмиссии [6, 17]	Настраиваемый порог	Утечки могут маскироваться эксплуатационным шумом	Средняя/высокая цена: возрастают с числом прецизионных датчиков
Метод линейного баланса [16, 17]	1–5 % пропускной способности	Ограничена погрешностью расходомеров и изменением запаса жидкости в трубопроводе	Низкая цена
Метод ударных волн Жуковского [6, 7]	Настраиваемый порог под каждую систему	На результат влияют отражения от арматуры и неоднородностей трубопровода	Средняя/высокая цена: требуется оборудование для гидравлического импульса
Метод отрицательных ударных волн [17]	Резкие утечки	Не работает при медленно развивающихся утечках	Низкая цена
Метод гидравлической локации утечки [6, 7]	Настраиваемый порог под каждую систему	Ограничена погрешностью исходных измерений и моделью	Средняя/высокая цена: требуется создание и настройка гидравлической модели

На основе приведенных данных можно сделать вывод, что рассмотренные методы ориентированы преимущественно на контроль состояния протяженного трубопровода в целом. Их применение позволяет обнаруживать нарушения герметичности по изменению давления, расхода, гидравлических, акустических и других параметров системы. При развитой утечке изменение указанных параметров становится достаточно выраженным, что обеспечивает возможность ее обнаружения и, для ряда методов, определения участка возникновения.

Вместе с тем эффективность традиционных методов снижается при уменьшении интенсивности утечки. На начальной стадии нарушения герметичности, когда выход жидкого углеводорода ограничивается небольшим количеством вещества, вплоть до отдельных капель, изменение расхода,

давления и других интегральных параметров трубопровода может быть недостаточным для формирования достоверного диагностического признака. При этом непосредственно в месте дефекта жидкая фаза уже присутствует, а ее появление может являться первым внешним признаком развивающегося нарушения герметичности.

Таким образом, традиционные методы не решают задачу раннего обнаружения слабой локальной утечки.

1.3 Газовые сенсоры обнаружения утечек

Одним из наиболее развитых направлений контроля углеводородов является регистрация их газовой фазы. Применение газовых сенсоров для этой задачи основано на том, что после выхода жидкого углеводорода происходит его испарение и в окружающем воздухе формируется паровая фаза, которая может быть зарегистрирована чувствительным элементом. В зависимости от принципа действия газовые сенсоры позволяют определять горючие вещества по каталитической реакции, электрохимическим процессам, изменению оптических, электрических или акустических характеристик [18, 19].

Вместе с тем регистрация газовой фазы является вторичным признаком утечки жидкого продукта. Для формирования сигнала необходимо, чтобы после выхода жидкости образовалось достаточное количество паров, они распространились от места разгерметизации до чувствительного элемента и их концентрация превысила установленный порог срабатывания. Поэтому результат зависит не только от количества вышедшей жидкости, но и от ее летучести, температуры, движения воздуха, геометрии помещения и расположения датчика [4].

Данное обстоятельство особенно существенно при регистрации начальной стадии слабой локальной утечки. При появлении нескольких капель малолетучего нефтепродукта, например масла или другой тяжелой углеводородной жидкости, концентрация образующихся паров может быть недостаточна для формирования диагностического сигнала газового сенсора. Для более летучих веществ пары формируются быстрее, однако их наличие и распределение в воздухе не имеют однозначной пространственной связи с местом первоначального выхода жидкости. Кроме того, на объектах обращения нефтепродуктов фоновые пары могут присутствовать вследствие естественного испарения, технологических операций и других штатных процессов [4].

В связи с этим газовые средства контроля имеют высокую практическую значимость для обнаружения горючей атмосферы и развитых утечек углеводородов, однако их возможности применительно к обнаружению первых признаков слабой локальной утечки значительно ограничены. Для оценки данных ограничений далее рассмотрены основные применяемые типы газовых сенсоров.

1. Электрохимические газовые датчики.

Газ проникает в датчик через пористую мембрану на рабочий электрод, где он окисляется или

восстанавливается. В результате электрохимической реакции возникает электрический ток, который проходит через внешнюю цепь. На противоположном электроде происходит реакция, обратная той, что происходит на рабочем электроде. Таким образом, сенсор генерирует электрический сигнал, пропорциональный концентрации газа. Существует несколько типов электрохимических датчиков: амперометрические (работают с постоянным заданным напряжением), потенциометрические (измеряют потенциал электрода без протекания тока), кондуктометрические (измеряют электропроводность электролита) [18, 19].

2. Каталитические датчики.

Используются для обнаружения горючих газов. Принцип действия основан на каталитическом сгорании – чувствительный элемент (ЧЭ) представляет собой тонкую нить-проводник под напряжением, которая при контакте с углеводородов перегревается (пеллиторный тип) или создает электродвижущую силу по эффекту Зеебека (термоэлектрический тип) [18, 20].

3. Оптические газовые датчики.

Используют оптическое поглощение/эмиссионное рассеивание частиц газа - молекулы газа поглощают инфракрасное излучение, что приводит к изменению интенсивности света, проходящего через газовую среду. Каждый газ имеет свой определенный спектр поглощения. Сенсоры состоят из светоизлучающего элемента, фотоприемного устройства и ЧЭ [18, 19, 21].

4. Полупроводниковые датчики.

Тип химических газовых сенсоров, в составе которых в качестве ЧЭ используются полупроводниковые оксиды металлов. Принцип работы основан на фиксации изменений сопротивления ЧЭ при воздействии на него проверяемого газа. Важно отметить – в датчиках разных газов используются различные оксиды металлов со своими выходными параметрами [18, 22, 23, 24].

5. Акустические волновые газовые датчики.

Такие датчики обнаруживают утечку по ультразвуковому шуму истечения газа под давлением [25].

6. Объемно-акустические датчики.

Принцип действия основан на изменении резонансной частоты пьезоэлектрического элемента при сорбции молекул газа или паров чувствительным покрытием. Поглощение вещества приводит к изменению массы и механических свойств покрытия, вследствие чего изменяются параметры распространяющейся в объеме пьезоэлектрика акустической волны и резонансная частота датчика. Величина частотного сдвига используется как информативный параметр, характеризующий воздействие контролируемого вещества [26].

7. Датчики на поверхностных акустических волнах.

Для регистрации газов и паров также используются датчики на поверхностных акустических волнах (ПАВ). В их основе лежит принцип зависимости параметров волны от состояния поверхности

рецепторной пленки, по которой она распространяется. Такие датчики способны обнаруживать малые концентрации взрывоопасных газовых смесей. Принцип работы датчика горючих газов может быть также основан на пьезоэффекте – рецепторная пленка, нанесенная на поверхность кварцевого генератора, изменяет свою толщину и массу при воздействии газа, что приводит пропорциональному сдвигу частоты генерации [27].

Для оценки применимости газовых сенсоров к задаче обнаружения утечек жидких углеводородов необходимо учитывать не только физический принцип их работы, но и условия, при которых формируется диагностический сигнал. В отличие от прямых жидкофазных сенсоров, газовые методы регистрируют утечку опосредованно – после испарения части нефтепродукта и образования паровой фазы. Поэтому существенное значение имеют условия формирования сигнала, устойчивость метода к внешним факторам и сложность его практической реализации.

В связи с этим сравнение проводится по трем основным критериям: условия формирования диагностического сигнала при утечке, надежность и экономичность. Первый критерий позволяет оценить, насколько метод пригоден для раннего обнаружения слабой локальной утечки; надежность характеризует устойчивость работы сенсора к влиянию температуры, влажности, фоновых паров и мешающих веществ; экономичность отражает сложность чувствительного элемента, необходимость дополнительной измерительной аппаратуры, калибровки и технического обслуживания. Сравнительные характеристики рассмотренных газовых сенсоров приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнительная оценка газовых сенсоров при регистрации утечек углеводородов

Метод контроля	Условия обнаружения	Надежность	Экономичность
Каталитические датчики [18, 20]	Требуется предварительное накопление паров	Требуется кислород. Слабая чувствительность для тяжелых УГВ	Низкая/средняя цена. Требуется периодическая калибровка и замена ЧЭ при деградации
Электрохимические датчики [18, 19]	Применяются преимущественно для отдельных компонентов, косвенная регистрация паров нефтепродукта	Сильно зависит от условий окружающей среды	Низкая/средняя цена
Оптические датчики [18, 21, 28]	Необходимо достаточное перекрытие парами углеводородов в измерительной области	Сильно зависит от условий окружающей среды. Возможны ложные сигналы от других паров	Средняя/высокая цена: необходимы источник излучения, оптический тракт, фотоприемник и обработка сигнала
Полупроводниковые датчики [18, 22, 23, 24]	Требуется предварительное накопление паров	Реагируют на широкий спектр летучих органических веществ; возможны ложные сигналы от других паров.	Низкая цена. Имеет длительный ресурс, но требуют нагрева и периодической калибровки

Продолжение таблицы 2

Объемно-акустические датчики [26]	Требуется поступление паров нефтепродукта к сорбционному покрытию резонатора и изменение его массы	Сильно зависят от рецепторного покрытия, температуры, влажности и посторонних органических паров	Средняя цена: требуются резонатор, чувствительное покрытие и точное измерение частоты
Датчики на поверхностных акустических волнах (ПАВ) [27]	Высокая чувствительность	Обнаружение утечки зависит от рецепторной пленки и температуры	Средняя цена: ЧЭ компактен, однако требуется алгоритм обработки сигнала

Рассмотренные методы подтверждают высокую степень разработанности средств контроля газовой фазы углеводородов. Существуют как научные разработки, так и серийно выпускаемые каталитические, оптические и полупроводниковые сенсоры для метана, пропана, бутана и других горючих газов и паров. Их выходной параметр связан с концентрацией вещества в газовой фазе, например в объемных долях, ppm или долях нижнего концентрационного предела распространения пламени.

Вместе с тем применительно к задаче раннего обнаружения слабых локальных утечек жидких углеводородов газовый контроль имеет существенное ограничение. Формирование сигнала происходит только после перехода части вышедшего вещества в паровую фазу и достижения соответствующей концентрации в области расположения чувствительного элемента. В результате скорость и достоверность обнаружения зависят не только от факта нарушения герметичности, но и от летучести вещества и условий распространения его паров.

Особенно существенным данное ограничение становится для масел и тяжелых нефтепродуктов, для которых первоначальный выход нескольких капель жидкости может не сопровождаться быстрым образованием регистрируемой концентрации паров. С другой стороны, для летучих нефтепродуктов фоновые пары могут присутствовать в контролируемой зоне в процессе штатной эксплуатации. Поэтому снижение порога газового сенсора не всегда позволяет однозначно выделить момент возникновения новой слабой жидкой утечки.

Таким образом, рассмотренные газовые методы эффективны для контроля концентрации горючих паров и предупреждения формирования опасной газовой среды, однако не обеспечивают непосредственную регистрацию первоначального появления небольшого количества жидкого углеводорода в локальной зоне нарушения герметичности. Это определяет необходимость отдельного рассмотрения средств прямого контроля жидкой фазы.

1.4 Сенсоры прямой регистрации утечек углеводородов

Рассмотренные ранее традиционные методы и газовые сенсоры позволяют обнаруживать

утечку только после формирования выраженного вторичного диагностического признака – изменения параметров технологической системы либо образования и распространения паровой фазы углеводорода. Поэтому на начальной стадии нарушения герметичности, когда происходит выход лишь небольшого количества жидкого нефтепродукта, такие методы могут не формировать достоверного сигнала. Для раннего обнаружения утечки жидкого нефтепродукта представляет интерес другой подход, основанный на непосредственном взаимодействии чувствительного элемента с вышедшим веществом. В этом случае диагностический сигнал формируется после попадания жидкого углеводорода непосредственно на чувствительную область сенсора, без обязательной промежуточной стадии испарения и накопления паров.

Одним из наиболее распространенных технических решений, реализующих данный принцип, являются сенсорные кабели обнаружения жидких углеводородов. Их применение обусловлено возможностью размещения чувствительного элемента вдоль протяженной зоны потенциального возникновения утечки: трубопровода, резервуара, технологической линии, поддона либо группы соединений. При попадании нефтепродукта на участок кабеля изменяются его электрические или физико-механические характеристики, что позволяет сформировать сигнал о наличии утечки и, в ряде систем, определить участок ее возникновения.

Сенсорные кабели могут быть разных типов: оптические, полупроводниковые, акустические, электрохимические, сорбционные. Главная их особенность в том, что они могут зафиксировать утечку углеводородов на протяженном участке нефтепровода и оповестить аварийную бригаду о местоположении утечки.

Сорбционные кабельные сенсоры получили широкое распространение благодаря удобству эксплуатации, доступности, высокой чувствительности и возможности регистрации утечек на открытых локациях. Углеводородные фракции, при контакте с СКСУ, впитываются, оболочка расширяется, сопротивление между проводниками повышается [29, 30]. В статьях [31, 32], посвященных дальнейшему исследованию данного направления, предлагается сорбционный материал для детектирования утечек углеводородов. Материал при контакте с углеводородами повышает свое сопротивление. Сам материал может использоваться как в точечных сенсорах для локализации утечек в ограниченной локальной области, так и в виде кабеля для детектирования утечек на протяженных участках трубопровода.

В мире одним из лидеров в области гидросенсорики и детектирования утечек углеводородов является компания «Trace Tek» (США). Секционный кабельный сенсор TraceTek 5000 определяет местонахождение утечки углеводородов и не реагирует на воду. В подложку из фторполимера встроены два датчика, покрытые проводящим пластиком, устройство возврата сигнала, устройство контроля разрыва и прокладка. Подложка покрыта электропроводящей оболочкой, окруженной оплеткой из фторполимера (Рисунок 1). Важно отметить: секции кабеля, которые подверглись

воздействию углеводородов в случае утечки, не подлежат повторному использованию и должны быть заменены [31].

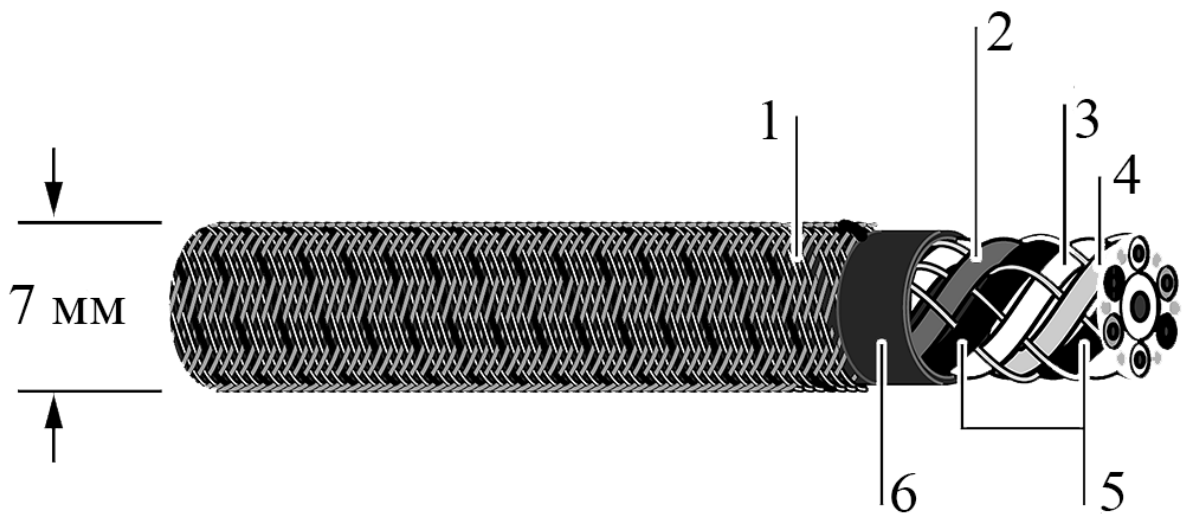


Рисунок 1 – Сенсорный кабель для обнаружения утечек углеводородов TraceTek 5000: 1 – кожух из фторполимера; 2 – линия контроля целостности кабеля; 3 – прокладка; 4 – линия обратной связи; 5 – линии детектора утечек; 6 – электропроводящая полимерная оболочка

Крупнейшим европейским производителем кабелей для детектирования утечек углеводородов можно считать международную компанию «ТТК», (Франция). Компания «ТТК» предлагает свой вариант конструкции кабеля: сенсорный кабель для обнаружения утечек углеводородов FG-ODC.

FG-ODC – это цифровой кабель-датчик для обнаружения и определения местоположения жидких углеводородов и жидкостей, нерастворимых в воде, а также их паров по всей длине. Позволяет обнаруживать и определять местоположение нескольких утечек благодаря независимой цифровой адресации, обеспечиваемой встроенным микрочипом в каждом кабеле. Сенсорный элемент оптимизирован для быстрого реагирования на легкие и средние дистилляты. Чувствителен к тяжелым маслам, таким как обычная сырая нефть, дилбит/синбит, а также к парам углеводородов. Может использоваться повторно после обнаружения утечки легких углеводородов и устанавливаться во влажной среде, так как нечувствителен к воздействию воды и неорганическим загрязнениям [33].

Принцип работы кабеля: когда чувствительный кабель соприкасается с жидким углеводородным топливом, оно проникает в проводящий резиновый слой через внешний защитный кожух, вызывая его разбухание. Смещение проводов в зоне разбухания резинового проводящего слоя вызывает короткое замыкание проводов под напряжением (Рисунок 2). На основе пропорциональной связи между сопротивлением и длиной проводника устройство обработки сигнала рассчитывает, где произошло короткое замыкание, и подает сигнал тревоги, указывая конкретное место утечки.

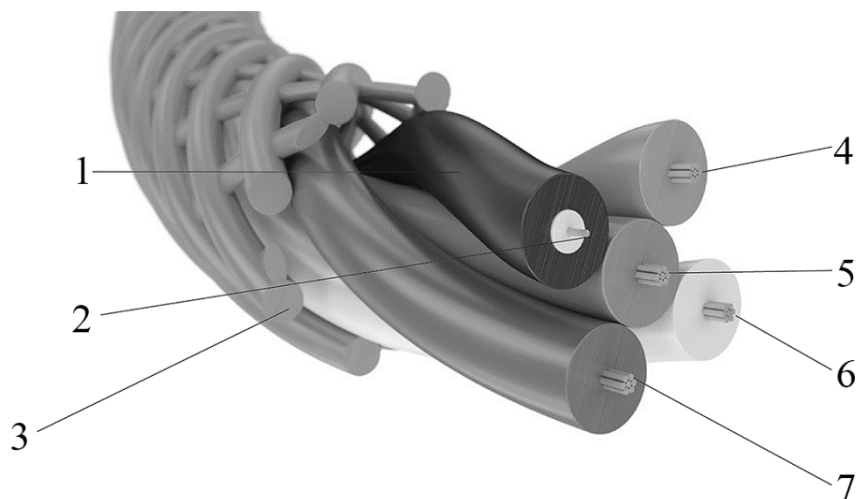


Рисунок 2 – Сенсорный кабель для обнаружения утечек углеводородов FG-ODC: 1 – силиконовый чувствительный слой с электрической изоляцией; 2 – линия обратной связи; 3 – внешняя полимерная оплетка; 4 – линия с непрерывным напряжением для детектирования утечки; 5 – линия с напряжением; 6 – земля; 7 – цифровая линия

В статье [34] приводится УГВ-кабель другой конструкции, используемый для контроля утечек на трубопроводе «REMEX» (Мексика), у которого короткое замыкание происходит при растворении углеводородом специального внутреннего изолятора. Принцип обнаружения неисправностей и определения их местоположения основан на коротком замыкании между токопроводящими линиями. Кабель состоит из проводников NiCrome 80% - 20%, диаметр 24 (0,5100 мм), соединенных параллельно, на расстоянии 0,001 м друг от друга, чтобы однозначно убедиться в том, что произошла утечка. На рисунке 3 показан сам предлагаемый кабель.

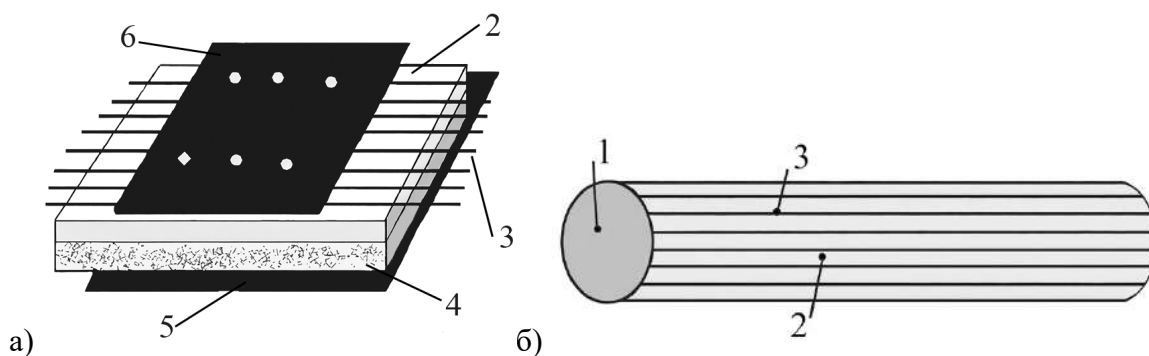


Рисунок 3 – Сенсорный кабель из NiCrome для обнаружения утечек углеводородов: а) в разрезе б) на нефтепроводе: 1 – нефтепровод; 2 – изоляционный материал; 3 – параллельные проводники; 4 – ВТ-сталь; 5 – полимерный кожух; 6 – полимерный кожух с отверстиями

Наряду с протяженными кабельными сенсорами разработаны точечные средства прямой регистрации жидких углеводородов. Такие датчики устанавливаются в заранее определенных местах возможного появления продукта: технологических поддонах, межстенных пространствах резервуаров, около насосного оборудования и в других локальных зонах. В зависимости от конструкции

непосредственный контакт с нефтепродуктом вызывает изменение электрических, оптических или механических характеристик чувствительного элемента.

Одним из распространенных принципов является использование полимерных и эластомерных материалов, электрические свойства которых изменяются при взаимодействии с углеводородной жидкостью. Данный принцип реализован, например, в точечном датчике OPW SiteSentinel Hydrocarbon Liquid Sump Sensor. Его чувствительная часть выполнена из углерод-полимерного материала, сопротивление которого в исходном состоянии составляет приблизительно 1–5 кОм, а после контакта с жидким углеводородом возрастает до 30–200 кОм [35]. Датчик устанавливается в поддонах топливораздаточного оборудования и других зонах возможного накопления нефтепродукта. После воздействия углеводорода чувствительная часть очищается, однако в технической документации отмечается, что сопротивление может восстановиться не до первоначального значения, вследствие чего может потребоваться корректировка порога контроллера.

Предполагаемое место размещения сенсора показано на рисунке 4.

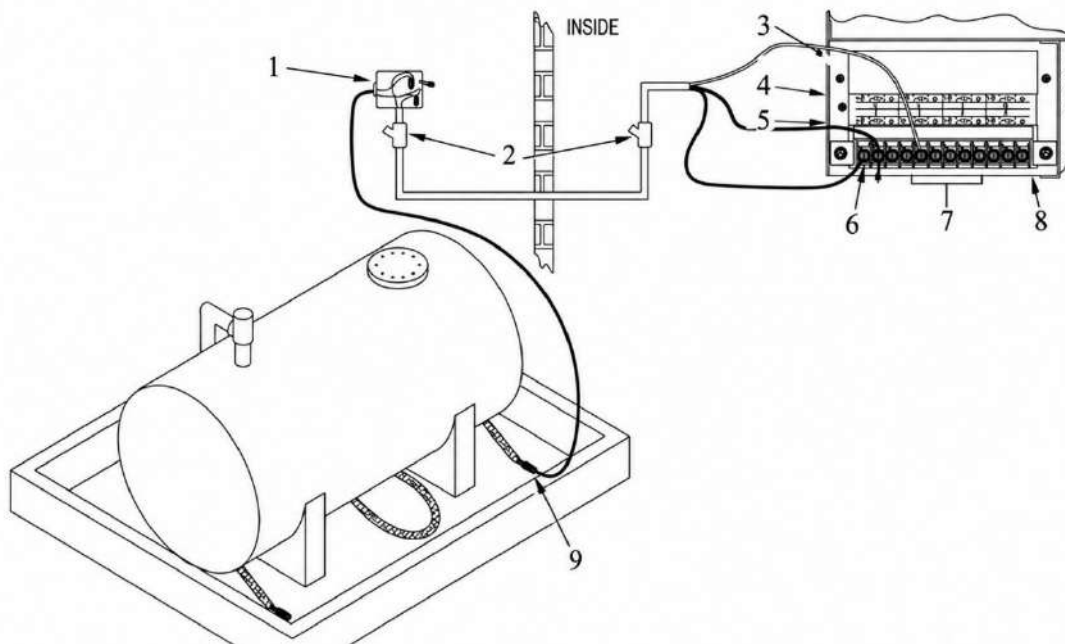


Рисунок 4 – Вариант размещения сенсора SiteSentinel: 1 – изоляция проводов; 2 – герметизирующие уплотнения; 3 – белый провод; 4 – черный провод; 5 – красный провод; 6 – цепь питания; 7 – сигнальные линии; 8 – искробезопасный интерфейсный модуль; 9 – датчик жидких углеводородов

Сам сенсор и его устройство показано на рисунке 5.

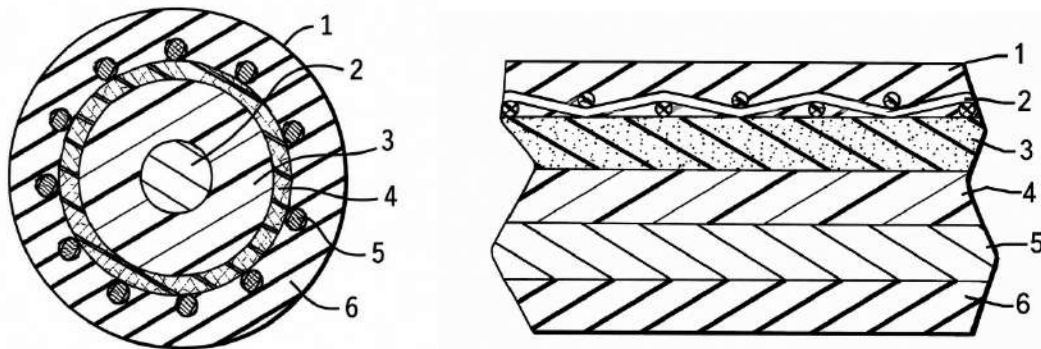


Рисунок 5 – Конструкция OPW сенсора прямой регистрации жидких углеводородов в разрезе: 1 – кожух; 2 – проводник; 3 – непроводящий внутренний слой; 4 – электропроводящий набухающий в углеводородах эластомерный слой; 5 – износостойкая защитная оболочка; 6 – наружный защитный углеводородопроницаемый слой

Жидкий углеводород проходит через защитный кожух (1), наружное углеводородопроницаемое покрытие (6) и износостойкую защитную оболочку (5), после чего достигает чувствительного элемента – электропроводящего эластомера (4). Эластомерная матрица поглощает углеводород и вследствие этого набухает. В исходном состоянии электропроводящий наполнитель, распределенный в объеме полимерной матрицы, формирует проводящие связи, обеспечивающие относительно низкое электрическое сопротивление чувствительного элемента. При поглощении углеводорода и увеличении объема эластомера расстояние между частицами электропроводящего наполнителя возрастает, вследствие чего число проводящих связей уменьшается и электрическое сопротивление материала увеличивается. При значительном набухании проводимость может снижаться вплоть до перехода чувствительного элемента в практически непроводящее состояние. Изменение электрического состояния эластомера регистрируется через первый металлический проводник (2), отделенный от чувствительного слоя внутренним непроводящим слоем (3), и используется в качестве диагностического признака присутствия жидкого углеводорода [36].

Чувствительным к углеводородам элементом является электропроводящий эластомер, расположенный вдоль рабочей части датчика [37]. Для данного класса материалов взаимодействие с углеводородом приводит к поглощению вещества и набуханию эластомера. При увеличении его объема нарушается структура электропроводящих связей между частицами наполнителя и электропроводность материала уменьшается [36, 37]. После удаления углеводорода эластомер возвращается в проводящее состояние. В конструкции Veeder-Root данный элемент используется для различения нефтепродукта и других жидкостей, тогда как дополнительный ультразвуковой канал определяет наличие и уровень жидкости. Сенсор устанавливается вертикально в поддонах и рассчитан на повторное использование после контакта с нефтепродуктом. Внешний вид сенсора показан на рисунке 6.



Рисунок 6 – Внешний вид углеводородного сенсора Veeder-Root

Близкий класс чувствительных материалов используется компанией TRM Sensors. В датчиках данной компании для селективного обнаружения углеводородов применяются электропроводящие полимерные элементы. Точечный сенсор TRM-CC представляет собой вертикальный зонд, рабочая область которого располагается вдоль значительной части его высоты. Датчик может работать как в сухом месте, так и при наличии воды: нефтепродукт, растекающийся по поверхности либо плавающий на воде, непосредственно контактирует с чувствительным элементом. Производитель указывает возможность регистрации слоя топлива или масла толщиной менее 2 мм и отсутствие реакции на дождевую, соленую и конденсационную воду [38].

При этом независимые испытания TRM-CC показывают существенную зависимость быстродействия от свойств нефтепродукта. В проведенных испытаниях время обнаружения бензина составляло менее 1 мин, дизельного топлива (ДТ) – около 6 мин, а сырой нефти – до 29 мин. После воздействия дизельного или авиационного топлива сенсор необходимо очищать перед повторным использованием; после тяжелой сырой нефти может потребоваться более продолжительная очистка или восстановление чувствительного элемента [39]. Таким образом, использование прямого контактного принципа не исключает зависимости времени формирования сигнала от способности конкретного нефтепродукта взаимодействовать с чувствительным материалом. Внешний вид сенсора показан на рисунке 7.



Рисунок 7 – Внешний вид углеводородного сенсора TRM-CC Sensors с кожухом и без

Другую группу составляют электрооптические точечные сенсоры. В них не происходит набухания или химического преобразования чувствительного материала: наличие жидкости определяется по изменению условий распространения света в оптическом элементе. Один из примеров – Franklin Fueling FMP-DIS Discriminating Interstitial Sensor. Через рабочую часть сенсора проходит световой луч, характеристики которого изменяются после смачивания поверхности жидкостью. Наличие жидкости определяется оптическим каналом, а два дополнительных электропроводящих контакта используются для различения воды и нефтепродукта. Полученные сигналы обрабатываются встроенным микроконтроллером [40]. Датчик устанавливается преимущественно в сухих межстенных пространствах двустенных резервуаров и других ограниченных объемах, куда поступает продукт при нарушении герметичности.

Независимые испытания FMP-DIS показали время срабатывания менее 1 мин для бензина, дизельного топлива и отработанного масла. Вместе с тем для формирования сигнала в испытательной конфигурации требовался уровень жидкости около 7,4–7,9 мм [41]. Следовательно, быстродействие самого чувствительного элемента является высоким, однако утечка должна предварительно обеспечить стабильное поступление жидкости в контролируемое пространство и достижение рабочей области сенсора в относительно большом объеме.

Внешний вид и конструкция сенсора показаны на рисунке 8.



Рисунок 8 – Сенсора FMP-DIS: а) внешний вид; б) конструкция: 1 – защитный колпачок; 2 – рабочая чувствительная головка с электрооптическим элементом; 3 – корпус сенсора с электронной схемой обработки сигнала; 4 – влагостойкая термоусадочная втулка; 5 – соединительный четырехжильный кабель в оболочке; 6 – питания +5 В; 7 – сигнальный; 8 – земля

При попадании жидкости на рабочую чувствительную головку сенсора (2) изменяются условия распространения света в электрооптическом чувствительном элементе, вследствие чего определяется факт присутствия жидкости. В этой же рабочей области расположены электроды контроля проводимости, используемые для идентификации типа среды. При контакте с водой между электродами формируется проводящий электрический путь, тогда как жидкие нефтепродукты характеризуются отсутствием электропроводимости. Совместная обработка сигналов электрооптического и кондуктометрического каналов позволяет различать отсутствие жидкости, присутствие воды и присутствие нефтепродукта. Обработка полученных сигналов осуществляется электронной схемой, размещенной в корпусе сенсора (3). Влагостойкая термоусадочная втулка (4) обеспечивает герметизацию места выхода соединительного кабеля (5) из корпуса. Питание сенсора осуществляется по проводу питания (6), а передача обработанного цифрового сигнала в систему контроля – по проводу сигнала (7) относительно земли (8).

Аналогичная комбинация оптического и электрического принципов реализована в датчике Preferred Utilities HD-A2-C. В его конструкции имеется инфракрасный оптический детектор жидкости и два кольцевых электрода из нержавеющей стали. При контакте с нефтепродуктом изменяется сигнал оптического канала, тогда как электрическая проводимость между кольцевыми электродами практически отсутствует. При попадании воды срабатывают одновременно оптический и кондуктометрический каналы. Сопоставление двух сигналов позволяет различать состояния «сухо», «вода» и «нефтепродукт» [42]. Сенсор используется в межстенных пространствах резервуаров, защитных емкостях и пространствах двойных трубопроводов. Он предназначен для различных

нефтепродуктов – от бензина до тяжелого топочного масла.

Для HD-A2-C в независимых испытаниях получено время срабатывания менее 5 с для бензина и дизельного топлива. Нижний уровень жидкости, необходимый для срабатывания в испытательной установке, составлял около 0,125 дюйма, или 3,2 мм [43]. Данный результат показывает возможность быстрого определения нефтепродукта после его поступления к оптическому элементу, однако, как и для других датчиков данного типа, положение сенсора должно обеспечивать непосредственное накопление жидкости в его рабочей области. Внешний вид сенсора и устройство показаны на рисунке 9.

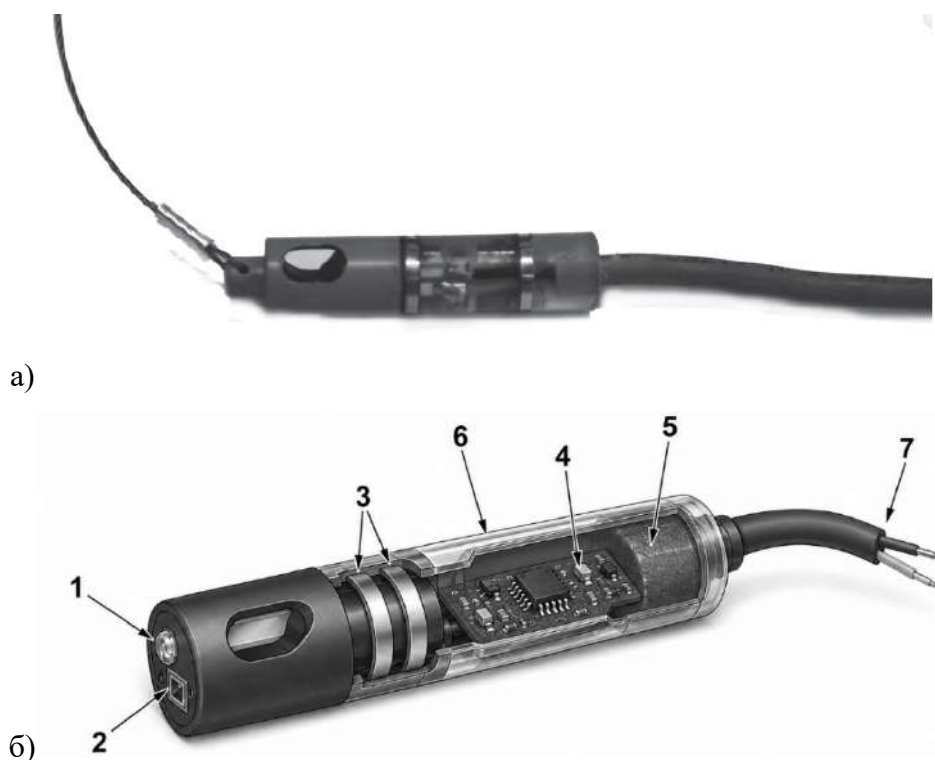


Рисунок 9 – Сенсора HD-A2-C: а) внешний вид; б) в разрезе: 1 – ИК-источник; 2 – оптический чувствительный элемент; 3 – два кольцевых электрода из нержавеющей стали; 4 – электронная схема обработки; 5 – эпоксидная герметизация; 6 – корпус; 7 – двухпроводная линия

Принцип работы сенсора основан на совместном использовании оптического и кондуктометрического каналов. ИК-источник (1) периодически включается и выключается электронной схемой обработки, при этом контролируется отклик оптического чувствительного элемента (2). При попадании жидкости в рабочую область сенсора изменяются условия распространения инфракрасного излучения между ИК-источником (1) и оптическим чувствительным элементом (2), вследствие чего определяется факт присутствия жидкости. Для идентификации типа жидкости используются два кольцевых электрода из нержавеющей стали (3). При контакте с водой между электродами возникает электрическая проводимость, тогда как нефтепродукты характеризуются отсутствием проводимости. Электронная схема обработки (4) совместно анализирует

сигналы оптического и кондуктометрического каналов, что позволяет различать состояния «сухо», «вода» и «нефтепродукт». Электронные элементы сенсора герметизированы эпоксидным компаундом (5) и защищены корпусом (6). Сформированный сигнал передается по двухпроводной линии 4–20 мА (7) в систему контроля [42].

Существуют также прямые сенсоры, основанные не на обратимом изменении электрического или оптического параметра, а на необратимом физико-химическом изменении чувствительного элемента. Такой принцип реализован в датчике Gems Sensors DFP-25, предназначенном для межстенного пространства двустенных резервуаров. Внутри датчика установлен элемент из специального углеводородчувствительного воска. При непосредственном контакте с нефтепродуктом воск растворяется, после чего освобождается подпружиненный механический переключатель, замыкающий электрическую цепь сигнализации [44]. Вода чувствительный воск не растворяет, что обеспечивает селективность относительно водной среды. Внешний вид и конструкция показаны на рисунке 10.

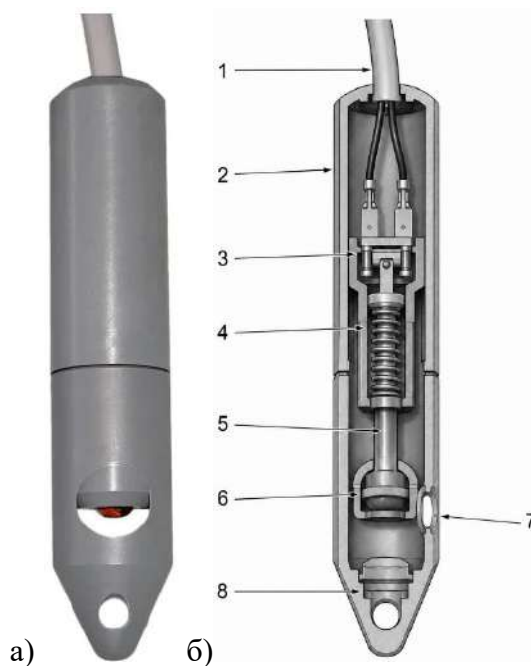


Рисунок 10 – Сенсор Gems Sensors DFP-25: а) фото; б) конструкция: 1 – кабель; 2 – корпус; 3 – переключатель; 4 – пружина исполнительного механизма; 5 – подвижный шток исполнительного механизма; 6 – углеводородчувствительный восковой элемент; 7 – отверстие для непосредственного доступа контролируемой жидкости к чувствительному элементу; 8 – монтажное отверстие

Принцип работы сенсора DFP-25 основан на необратимом растворении углеводородчувствительного воскового элемента (6) при непосредственном контакте с жидким нефтепродуктом. В исходном состоянии восковой элемент удерживает подвижный шток (5) и связанную с ним пружину исполнительного механизма (4) в заданном положении, при котором электрический переключатель (3) находится в нормальном состоянии. Жидкий углеводород поступает к чувствительному элементу через отверстие в корпусе (7) и постепенно растворяет восковой

материал. После разрушения удерживающего воскового элемента пружина (4) освобождается и перемещает шток (5), в результате чего изменяется состояние электрического переключателя (3). Сформированный дискретный сигнал передается по соединительному кабелю (1) в систему контроля. Пластиковый корпус (2) обеспечивает размещение и механическую защиту элементов сенсора, а монтажное отверстие (8) используется для его фиксации в контролируемой зоне. После растворения воскового чувствительного элемента сенсор не восстанавливает исходное состояние и подлежит замене [44].

Особенностью такого решения является однозначность механического события, однако срабатывание является необратимым: после растворения чувствительного элемента датчик должен быть заменен. В независимых испытаниях время срабатывания также существенно различалось для разных нефтепродуктов: для бензина оно составляло несколько минут, тогда как для дизельного топлива – несколько часов. Таким образом, использование растворимого чувствительного элемента позволяет создать конструктивно простой сигнализатор, но ограничивает возможность повторного применения и характеризуется выраженной зависимостью быстродействия от растворяющей способности контролируемой жидкости.

Другим вариантом точечного прямого контроля являются комбинированные сенсоры OPW SiteSentinel 30-0232-DH-10 и 30-0232-DH-20, предназначенные для обнаружения жидких углеводородов и воды в локальных зонах возможного накопления утечки [45]. Модель DH-10 применяется преимущественно в поддонах топливораздаточного оборудования и переходных сборных зонах, а DH-20 – в технологических емкостях и сборных пространствах резервуаров [45]. Конструкция сенсора предусматривает одновременное определение наличия жидкости, уровня ее накопления и идентификацию углеводородной среды.

Согласно технической документации, для 30-0232-DH-10/DH-20 порог обнаружения составляет 31,7 мм, как при наличии только топлива, так и при его расположении над водой [46]. Следовательно, несмотря на непосредственный контакт углеводорода с резистивным чувствительным материалом, данное устройство ориентировано прежде всего на контроль жидкости, уже поступившей в специальную область накопления. На рисунке 10 показан сам сенсор 30-0232-DH-11 и его конструкция.

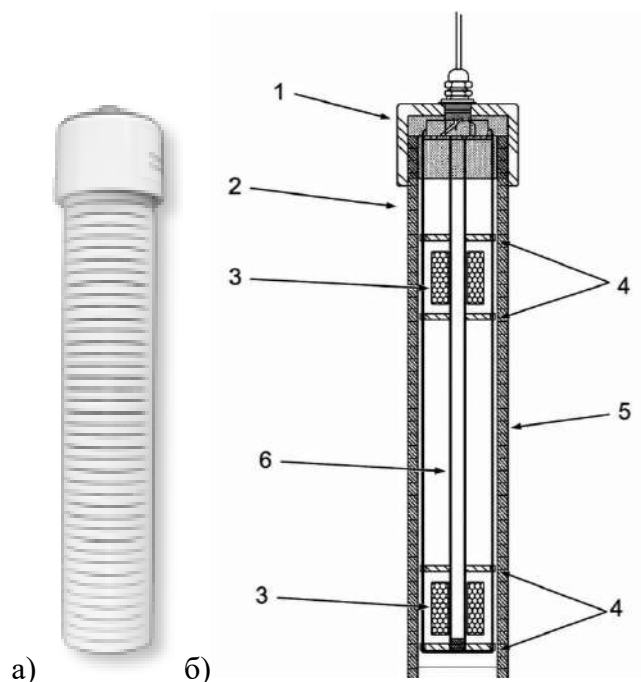


Рисунок 11 – Сенсор OPW 30-0232-DH-10: а) фото; б) конструкция: 1 – верхняя крышка; 2 – корпус сенсора; 3 – поплавки контроля уровня жидкости; 4 – ограничители перемещения поплавков; 5 – чувствительный элемент для регистрации жидких углеводородов; 6 – центральный шток, направляющий перемещение поплавков

Работа сенсора основана на совместном контроле наличия жидкости и ее принадлежности к углеводородной среде. При поступлении жидкости внутрь корпуса сенсора (2) поплавки (3) перемещаются вдоль центрального штока (6) в соответствии с изменением уровня жидкости. Ограничители (4) задают пределы их перемещения и позволяют формировать сигналы, соответствующие определенным уровням заполнения контролируемой области. Одновременно жидкость контактирует с расположенным вдоль корпуса чувствительным элементом обнаружения углеводородов (5), содержащим углерод-полимерный материал. При воздействии жидкого углеводорода электрическое сопротивление чувствительного материала изменяется, что используется для идентификации нефтепродукта. Таким образом, поплавковая часть сенсора определяет наличие и уровень жидкости, а углеводородчувствительный элемент (5) позволяет установить присутствие нефтепродукта. Совместная обработка этих сигналов обеспечивает различение состояний отсутствия жидкости, появления воды и появления жидкого углеводорода. Верхняя крышка (1) обеспечивает закрытие и герметизацию внутренней части сенсора и вывод соединительного кабеля.

Рассмотренные примеры показывают, что среди серийных точечных сенсоров прямой регистрации можно выделить несколько основных способов преобразования воздействия жидкого углеводорода. В резистивных сенсорах используются углерод-полимерные композиции или проводящие эластомеры, электрическое состояние которых изменяется при контакте с нефтепродуктом [35, 36, 37, 38, 39]. В электрооптических системах наличие жидкости определяется по изменению оптических характеристик чувствительной области, а дополнительный

кондуктометрический канал позволяет отличать углеводород от воды [40, 41, 42, 43]. В простейших сигнализаторах возможно использование растворимого чувствительного материала, разрушение которого непосредственно приводит к переключению электрического контакта [44].

Несмотря на различие физических принципов, большинство рассмотренных серийных точечных сенсоров предназначено для установки в областях сбора или накопления жидкости – поддонах, сборных емкостях или в других локальных зонах. Поэтому срабатывание определяется не только характеристиками самого чувствительного элемента, но и тем, насколько быстро вышедший нефтепродукт достигнет места установки датчика. Для электрооптических устройств в независимых испытаниях требовалось формирование слоя жидкости толщиной несколько миллиметров [41, 43, 47], тогда как время реакции полимерных чувствительных элементов могло существенно увеличиваться при переходе от легких нефтепродуктов к дизельному топливу и сырой нефти [39, 47].

Следовательно, существующие точечные средства подтверждают практическую реализуемость прямой регистрации жидких углеводородов различными физическими методами. Вместе с тем отдельной задачей остается регистрация первоначального небольшого выхода жидкости непосредственно около потенциального места нарушения герметичности, до образования слоя нефтепродукта. Для такого применения существенными являются возможность размещения компактного чувствительного элемента непосредственно около контролируемого узла, формирование выраженного сигнала при малом объеме воздействия, повторное использование после срабатывания и простота включения большого количества сенсоров в многоканальную систему контроля.

Одним из перспективных направлений развития таких сенсоров является применение углеродных наноматериалов, в частности углеродных нанотрубок. Благодаря высокой электропроводности, развитой удельной поверхности и возможности формирования проводящих структур в составе полимерных композитов углеродные нанотрубки используются при создании чувствительных элементов, электрические характеристики которых изменяются при взаимодействии с различными веществами.

На данный момент не существует детектора утечек углеводорода на основе углеродных нанотрубок (УНТ), который применялся бы в реальных условиях для детектирования горючих газов или утечек углеводородов. Но, в статье [48] проводится опыт отделения растворенных углеводородных паров от масла, что потенциально открывает возможность использования данного метода для детектирования утечек. Результаты описанного эксперимента показывают, что абсорбция между тремя видами газов и внутренними углеродными нанотрубками является слабой физической абсорбцией. УНТ, легированные никелем (Ni-УНТ), усиливают абсорбцию и демонстрируют улучшенную реакцию сенсора на C_2H_2 , C_2H_4 и C_2H_6 . Это объясняется энергией абсорбции. Энергия абсорбции и перенос заряда достаточно высоки, чтобы сопротивление сенсора выросло. Сопротивление сенсора, при контакте с углеводородными парами в масле, увеличивалось более, чем в 2 раза.

В статье [49] описываются уникальные сорбционные и электрохимические свойства УНТ и предлагаются потенциальные сенсоры газа на их основе. Сенсоры такого плана работают благодаря переносу заряда между нанотрубкой и молекулой, адсорбированной на ее поверхности; молекулярном стробировании неполярных молекул, таких как NO_2 , которое приводит к сдвигу порога проводимости УНТ; изменение барьера Шотки между нанотрубкой и электродами; определении характеристик ионизации газов, полученных при столкновении ускоренных электронов с газовыми молекулами.

В патенте [50] описывается сенсор на основе УНТ для детектирования некоторых газов и говорится о широких возможностях развития в данной области. Разработанное устройство способно за 40 секунд выявлять присутствие в воздухе большого числа разных газов или вредных веществ и при этом непрерывно работать на протяжении долгого времени. Принцип работы: пленка из одностенных УНТ взаимодействует с окружающим воздухом и изменяет свое электрическое сопротивление в зависимости от состава газа. Это позволяет устройству быстро реагировать на присутствие различных веществ.

В патенте [51] предлагается использовать сенсор регистрации взрывоопасных газов с помощью пленкообразующего водно-спиртового раствора SnCl_2 с углеродными нанотрубками, формирующих слой нанокompозита диоксида олова на непроводящей подложке.

Несмотря на множество возможных методов детектирования утечек углеводородов, эта проблема является до сих пор актуальной. Множество заинтересованных организаций и научно-исследовательских институтов занимаются задачами, нацеленными на совершенствование и удешевление старых методов и разработкой новых.

Сравнительный анализ существующих сенсоров с точки зрения возможностей применения, цены, информативность, точности, сильные и слабые стороны обнаружения утечек представлен в таблице 3. Дополнительно данные для сравнения использованы из отчета [52].

Таблица 3 – Сравнительный анализ существующих прямых сенсоров контроля утечек углеводорода

Сенсор	Порог обнаружения	Время срабатывания	Сильные стороны	Слабые стороны	Экономичность
TraceTek TT5000	Для бензина толщина слоя 7,4 мм	Бензин 12 мин; дизель от 60 до 120 мин; Jet A до 50 мин	Протяженный контроль; возможность определения участка утечки; отсутствие реакции на воду; серийно выпускаемая промышленная система	Значительное время реакции на дизельное и авиационное топливо; после контакта с УГВ чувствительный кабель требует замены; механическое воздействие на кабель может вызвать аварийный сигнал	Высокая цена: требуется прокладка кабеля по всей контролируемой зоне, блок контроля и замена секции кабеля после срабатывания
FG-ODC	не нормирован	Бензин 2 мин; Jet-A 10 мин; дизель 12 мин; WTI 35 мин; Dilbit 45 мин	Многоразовый; отсутствие реакции на воду; возможность работы во влажной среде; локализация участка срабатывания	Быстродействие существенно ухудшается для тяжелых и вязких нефтепродуктов; требуется протяженная прокладка вдоль контролируемого объекта и дорогая система опроса	Высокая цена: многоразовый кабель, но требуется распределенная кабельная сеть и контроллер
Сенсорный кабель для REMEX	Минимальное отверстия утечки – 3,17 мм	При сильном давлении до 150 с; при слабом давлении до 270 с	Определения места утечки; конструкция имеет несколько сигнальных линий для уменьшения ложных срабатываний	Время обнаружения сильно зависит от давления и характера выхода жидкости	Средняя цена: сам сенсор не дорогой, но требуется постоянная многоканальная обработка сопротивлений
OPW SiteSentinel	не нормирован	Бензин 13,6 с; дизель – 24,1 с	Малое время реакции; отсутствие реакции на воду	После воздействия сопротивление может не восстановиться; может потребоваться перенастройка или замена ЧЭ	Средняя: простой ЧЭ, но необходим контроллер OPW
Veeder-Root	Толщина слоя для бензина и дизельного топлива 3,2 мм	Бензин 8,3 мин; дизель 99,3 мин	Высокая чувствительность; различение воды и нефтепродукта; многоразовое применение	Очень большое различие времени реакции для разных нефтепродуктов	Высокая цена: требуется дорогая система Veeder-Root TLS

Продолжение таблицы 3

TRM-CC	Толщина слоя для бензина 1,6 мм; дизельного топлива 4,8 мм; Jet A 4,5 мм	Бензин 1 мин; Jet A до 5 мин; дизель 6 мин; нафта 29 мин	Наименьший порог; простой пассивный резистивный ЧЭ; отсутствие сложной электроники внутри зонда; устойчивость к воде, многоразовое применение	Время реакции увеличивается при переходе к более тяжелым нефтепродуктам; чувствительное полимерное покрытие требует защиты от механического повреждения и очистки после загрязнения	Низкая/средняя цена: необходим дорогой внешний блок контроля
Franklin Fueling FMP-DIS	Толщина слоя от 7,5 мм для бензина, дизеля и отработанного масла	До 1 мин	Высокое быстродействие; Может различать воду и нефтепродукт; повторное использование	Для срабатывания требуется накопление слоя жидкости около 7–8 мм; сложная конструкция с оптикой; дорогая система управления	Высокая цена: сложный ЧЭ, электронная обработка и контроллер
Preferred Utilities HD-A2-C	Толщина слоя для бензина и дизельного топлива 3,2 мм	До 5 с	Малое время реакции; Небольшой требуемый уровень жидкости; различение воды и нефтепродукта по независимым каналам	Требуется накопление жидкости до чувствительной области; правильность определения зависит от положения сенсора; возможное влияние сильного внешнего ИК-излучения	Средняя цена: требуется электрооптический ЧЭ и преобразователь
Gems Sensors DFP-25	Толщина слоя не менее 25,4 мм	Бензин 7 мин; дизель до 4 ч 15 мин	Простая конструкция; отсутствие сложной измерительной электроники; вода не вызывает срабатывания	Высокий требуемый уровень жидкости; медленная реакция на дизельное топливо; чувствительный воск может реагировать на другие растворители; одноразовое срабатывание	Низкая первоначальная стоимость, но после срабатывания требуется замена сенсора
Примечания: Jet A – авиационный керосин Jet A; WTI – нефть марки West Texas Intermediate; Dilbit – тяжелый битум, разбавленный легкими углеводородами для снижения вязкости.					

Анализ рассмотренных средств прямой регистрации показывает, что существующие сенсоры обладают различными преимуществами: кабельные системы позволяют контролировать протяженные участки и локализовать место утечки, полимерные точечные сенсоры обеспечивают сравнительно малый порог обнаружения, а электрооптические устройства характеризуются высоким быстродействием и возможностью различения воды и нефтепродукта. Вместе с тем указанные преимущества сопровождаются рядом ограничений. Кабельные системы требуют протяженного монтажа и специализированной аппаратуры контроля, быстродействие сорбционных полимерных сенсоров существенно зависит от типа нефтепродукта, а для большинства точечных датчиков необходимо предварительное накопление жидкости до уровня от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров. Наиболее быстродействующие электрооптические решения имеют более сложную конструкцию и также требуют накопления жидких углеводородов в области контроля. Таким образом, существующие решения не в полной мере решают задачу регистрации первоначального малого выхода жидкого углеводорода непосредственно в месте нарушения герметичности при одновременном обеспечении простоты конструкции, повторного использования и возможности построения многоканальной системы локального контроля.

1.5 Существующие системы для обнаружения утечек в трубопроводах

Современные существующие системы обнаружения утечек (COY) на нефтепроводах, газопроводах, мазутопроводах и др. системах транспортировки углеводородов, как правило, используют косвенные методы обнаружения утечек основанные, например, на контроле учета расхода продукта, перепаде давлений, акустических и других эффектах, сопровождающих процесс утечки.

Наиболее часто встречающиеся COY используют косвенные признаки и программную реализацию.

Параметрическая COY «LeakSPY» использует для диагностики утечки сложную программную модель и учитывает почти все характеристики нефтепровода: давление, расход, приход, температуру, характеристики насосных подсистем, диаметр трубопровода, плотность и качество нефти. Такая система, безусловно, довольно точна и эффективна, но, для обеспечения такой точности ей необходимо собирать множество косвенных данных. Всего один параметр, вышедший из строя может остановить работу системы и вызвать ложное срабатывания.

COY «Arrius LD» использует определенные методы обнаружения утечек, а именно волновой, объемно-балансовый и метод анализа профиля распределения давления. Система собирает меньше данных, по сравнению с COY «LeakSPY» и использует определенные методы, которые так же имеют свои погрешности и проценты ложного срабатывания.

COY «Нефтеавтоматика» использует косвенные методы материального баланса, определения утечки по длине волны, анализ профиля давления по длине трубопровода и анализ зависимости

расхода и давления.

СОУ «Инфразвуковая система мониторинга трубопроводов» обеспечивает обнаружения утечек, регистрирует дефекты, обеспечивает видеонаблюдение и локацию внутритрубных устройств. [53]

Для работы описанных выше систем требуется мощный программно-аппаратный комплекс. Чем больше узлов системе – тем выше ее точность и ниже процент ложных срабатываний, но и тем больше вероятность отказа всей системы и дороговизна установки и эксплуатации. Сами же системы являются узконаправленными и сложнонастраиваемыми.

Любые системы обнаружения утечек по косвенным признакам или имеют высокий процент ложных срабатываний, отсутствия регистрации локации утечки и высокую погрешность работы, или крайнюю дороговизну установки и обслуживания и слабую отказоустойчивость.

С другой стороны, такие системы позволяют сделать определенные выводы, как должна выглядеть система, окно оператора и на чем нужно сделать акцент при разработке системы, основанной на прямом методе детектирования протечки углеводородов. Окно интерфейса системы параметрической СОУ «LeakSPY» показано на рисунке 12.

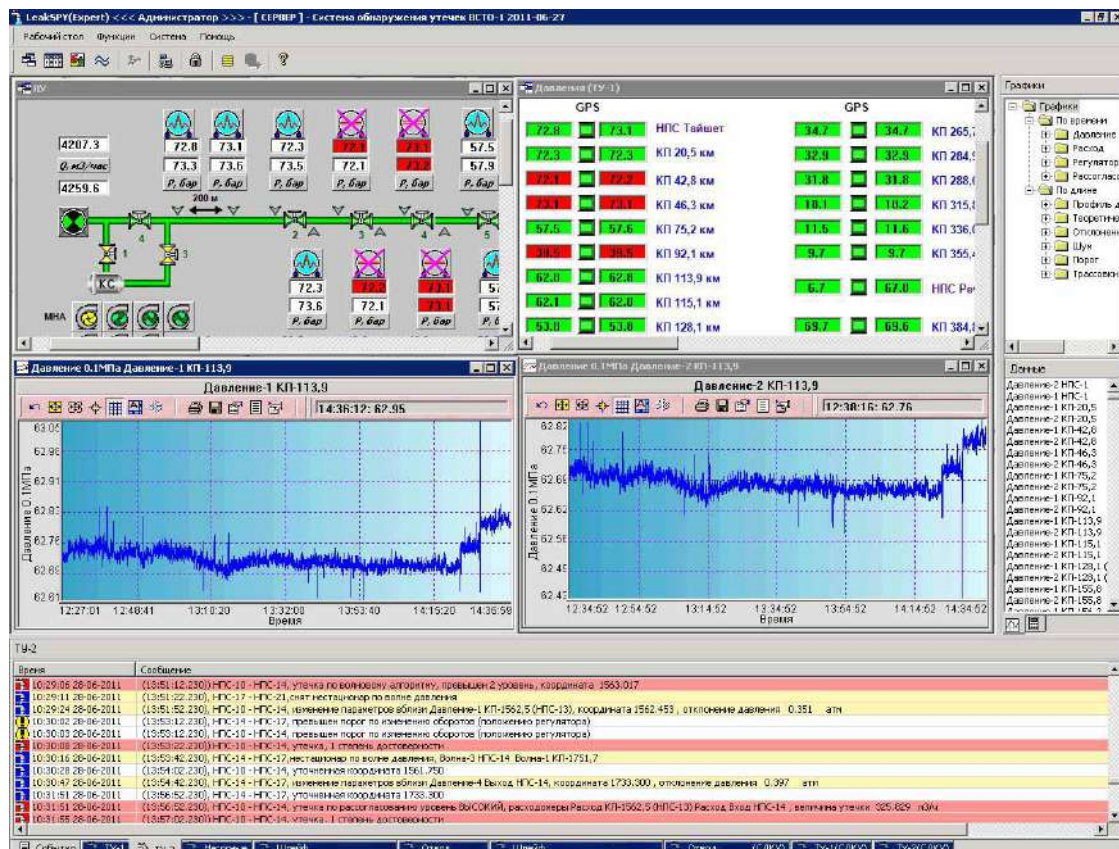


Рисунок 12 – Интерфес параметрической СОУ «LeakSPY»

На интерфейсе видно, что оператор контролирует входные параметры до и после, что позволяет

ему сделать вывод об утечке. Минусом такой системы является то, что невозможно сказать, где именно произошла утечка углеводородов.

1.6 Вывод по главе

В данной главе проведен анализ существующих методов и технических средств обнаружения утечек углеводородных веществ. Рассмотрены традиционные методы контроля трубопроводных систем, газовые сенсоры, средства прямой регистрации жидких углеводородов, а также чувствительные материалы на основе углеродных наноструктур. Проведенный анализ показал, что существующие решения существенно различаются по физическому принципу, быстродействию, минимальному уровню обнаруживаемой жидкости, условиям эксплуатации и сложности реализации.

Традиционные методы обнаружения утечек основаны преимущественно на регистрации изменения интегральных параметров технологической системы – расхода, давления, скорости их изменения, характеристик гидравлических и акустических процессов. Такие методы эффективны при контроле протяженных трубопроводов и позволяют обнаруживать сформировавшиеся утечки, однако их чувствительность ограничивается величиной изменения контролируемого параметра относительно его эксплуатационных колебаний и погрешности измерительной аппаратуры. При первоначальном нарушении герметичности, сопровождающемся выходом небольшого количества жидкости, изменение параметров всей системы может быть недостаточным для формирования достоверного диагностического сигнала. Следовательно, рассматриваемые методы имеют ограниченные возможности для регистрации раннего локального признака разгерметизации.

Газовые сенсоры позволяют регистрировать углеводороды различными физическими и физико-химическими методами, включая каталитические, полупроводниковые, электрохимические, оптические и акустические способы. Однако при контроле утечки жидкого нефтепродукта диагностический сигнал таких устройств формируется после образования паровой фазы и ее поступления к чувствительному элементу. Поэтому время и возможность обнаружения зависят от летучести вещества, температуры, вентиляции, фонового содержания углеводородов и расположения сенсора. Данное ограничение наиболее существенно для малолетучих нефтепродуктов, в том числе керосина, дизельного топлива и масел, и не позволяет рассматривать регистрацию паровой фазы как универсальный способ обнаружения первоначального малого выхода жидкого углеводорода.

Наиболее близкими к решаемой задаче являются средства прямой регистрации жидких углеводородов. Рассмотренные кабельные системы TraceTek TT5000, FG-ODC и другие решения позволяют контролировать протяженные зоны и в ряде случаев определять координату утечки. Вместе с тем необходимость прокладки чувствительного кабеля вдоль всего контролируемого объекта, применение специализированных блоков обработки, зависимость быстродействия от типа нефтепродукта и особенности восстановления после воздействия увеличивают сложность и стоимость

подобных систем. Для локального контроля заранее известных потенциально опасных узлов распределенная кабельная структура не всегда является необходимой.

Анализ точечных сенсоров OPW, Veeder-Root, TRM-CC, Franklin Fueling, Preferred Utilities и Gems Sensors показал, что прямое обнаружение жидких углеводородов серийно реализовано на различных физических принципах. В качестве чувствительных элементов используются электропроводящие полимеры и эластомеры, электрооптические системы, электроды контроля проводимости и растворимые углеводородчувствительные материалы. Наименьшие экспериментально подтвержденные пороги ряда устройств соответствуют слою жидкости величиной в несколько миллиметров, однако для отдельных конструкций требуется накопление жидкости до нескольких сантиметров. Время срабатывания изменяется от нескольких секунд до десятков минут и даже нескольких часов и существенно зависит от вида нефтепродукта. При этом наиболее быстродействующие электрооптические решения характеризуются большей конструктивной сложностью, а отдельные простые устройства являются одноразовыми. Таким образом, низкий порог обнаружения, высокое быстродействие, простота конструкции и возможность повторного использования в существующих устройствах одновременно реализуются не всегда.

Особый интерес для создания компактных резистивных чувствительных элементов представляют электропроводящие полимерные композиты. Проведенный анализ показал, что применение углеродных нанотрубок позволяет формировать проводящую структуру при сравнительно малом содержании наполнителя вследствие высокого отношения длины нанотрубок к их диаметру. Экспериментальные исследования композитов на основе набухающих эластомеров и многослойных углеродных нанотрубок подтверждают возможность непосредственной регистрации жидких нефтепродуктов по изменению электрического сопротивления материала. Поглощение углеводорода полимерной матрицей сопровождается ее набуханием и изменением пространственной структуры электропроводящих путей, что приводит к увеличению сопротивления чувствительного элемента. При этом характеристики отклика определяются составом композита, концентрацией электропроводящего наполнителя, толщиной чувствительного элемента и свойствами воздействующего нефтепродукта.

На основании проведенного анализа сформированы основные требования к сенсору раннего локального обнаружения утечек жидких углеводородов:

а) Прямой принцип регистрации – диагностический сигнал должен формироваться при непосредственном попадании жидкого углеводорода на чувствительный элемент без необходимости предварительного изменения параметров всей технологической системы или образования требуемой концентрации паров.

б) Регистрация малого первоначального выхода жидкости – чувствительный элемент должен обеспечивать обнаружение начальной стадии нарушения герметичности до накопления слоя нефтепродукта в технологическом поддоне, сборной емкости или другой удаленной области.

в) Малое время формирования диагностического сигнала – сенсор должен обеспечивать своевременное обнаружение воздействия не только легких нефтепродуктов, но и менее летучих жидкостей, включая керосин, дизельное топливо и масла.

г) Работоспособность для различных жидких углеводородов – изменение выходного параметра должно формироваться при воздействии нефтепродуктов, различающихся по вязкости, летучести и химическому составу.

д) Устойчивость к воздействию воды – попадание воды, конденсата и атмосферной влаги не должно приводить к формированию сигнала, интерпретируемого как утечка углеводорода.

е) Обратимость отклика и возможность повторного использования – после удаления углеводорода чувствительный элемент должен восстанавливать электрические характеристики до состояния, позволяющего продолжить эксплуатацию без обязательной замены сенсора.

ж) Компактность и возможность локальной установки – конструкция должна позволять размещать чувствительный элемент непосредственно около фланцевых и резьбовых соединений, уплотнений, насосов, арматуры и других заранее определенных потенциальных мест нарушения герметичности.

з) Простой электрический выходной параметр – предпочтительным является резистивный принцип преобразования, позволяющий регистрировать состояние чувствительного элемента с использованием относительно простой измерительной схемы и минимального количества электронной аппаратуры непосредственно в зоне контроля.

и) Снижение вероятности ложных срабатываний и эксплуатационная устойчивость – состояние сенсора не должно существенно изменяться под действием нормальных изменений условий окружающей среды, а алгоритм обработки должен позволять отличать устойчивое воздействие углеводорода от кратковременных помех и измерительного шума.

к) Низкая сложность и стоимость чувствительного элемента – конструкция должна обеспечивать возможность изготовления и размещения необходимого количества локальных сенсоров без существенного увеличения стоимости системы контроля.

Таким образом, проведенный литературный и технический обзор определил направление дальнейшего исследования – разработку компактного резистивного сенсора прямого действия на основе электропроводящего полимерного композиционного материала, предназначенного для регистрации раннего локального появления жидкого углеводорода. Для выполнения сформированных требований необходимо исследовать состав и структуру чувствительного материала, механизм формирования его электрического отклика, влияние вида и объема воздействующего нефтепродукта, быстрое действие и восстановление после воздействия, устойчивость к воде и внешним условиям, а также разработать средства регистрации и обработки выходного сигнала.

2. Описание принципа нового технологического метода

2.1 Структура чувствительного элемента

Проведенный в первой главе анализ показал, что для локального контроля возможной разгерметизации необходимо обеспечить непосредственное взаимодействие чувствительного элемента с жидким углеводородом. При этом регистрируемое изменение электрического параметра должно возникать вследствие физического взаимодействия контролируемой жидкости с материалом чувствительного элемента, а воздействие воды, которое возможно в реальных условиях эксплуатации, не должно приводить к сопоставимому отклику. В связи с этим при разработке структуры чувствительного элемента первоначально рассматривалась возможность использования композиционного материала, в котором функции взаимодействия с контролируемой жидкостью и формирования электрического сигнала выполняются различными, но механически связанными компонентами.

В качестве основы такого материала была выбрана эластичная полимерная матрица. Возможность ее применения в качестве воспринимающей углеводород фазы определяется способностью ряда полимерных материалов поглощать органические жидкости с последующим изменением собственных геометрических размеров. Для силиконовых полимеров экспериментально показано, что степень такого изменения существенно зависит от химической природы контактирующей жидкости. В частности, для полидиметилсилоксана воздействие ряда неполярных углеводородов – пентана, гексана, гептана, толуола, ксилола и других органических жидкостей – вызывает выраженное набухание, тогда как при воздействии воды изменение размеров оказывается незначительным [54].

Указанное различие имеет принципиальное значение для разрабатываемого сенсора. Оно показывает, что селективность чувствительного элемента к различным классам жидкостей может формироваться уже на стадии их взаимодействия с полимерной составляющей. При высоком физико-химическом сродстве жидкости к полимеру ее молекулы способны проникать в объем материала, что приводит к его набуханию. При низком сродстве количество поглощаемой жидкости и соответствующее изменение размеров существенно уменьшаются. Поэтому использование силиконовой полимерной матрицы позволяет сформировать материал, способный значительно изменять свое состояние при контакте с рядом углеводородных жидкостей и при этом сохранять его практически неизменным при контакте с водой [54], как показано на рисунке 13.

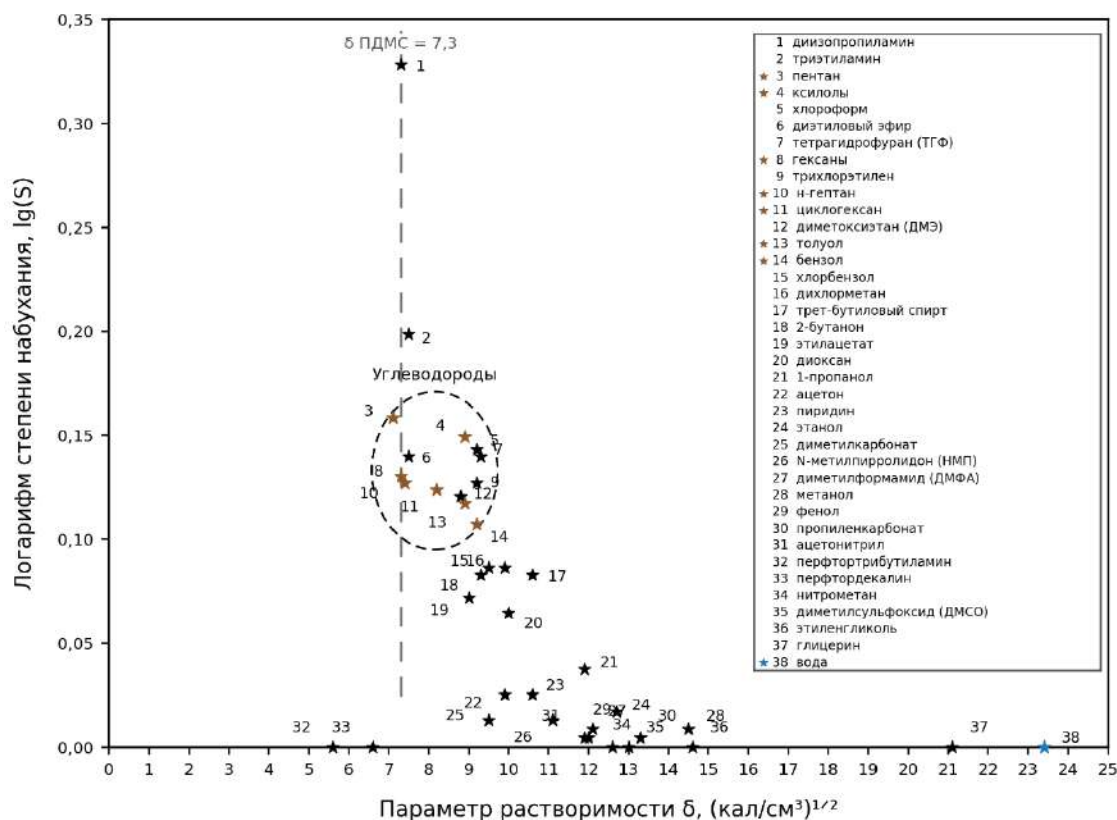


Рисунок 13 – Зависимость степени набухания силиконового полимера от природы контактирующей жидкости

Однако само изменение размеров полимерного материала не может быть непосредственно зарегистрировано используемой электронной системой. Поэтому следующим этапом разработки являлось формирование в объеме полимерной матрицы электропроводящей структуры, состояние которой изменялось бы совместно с изменением размеров самой матрицы.

Возможность реализации такого принципа показана в исследованиях электропроводящих эластомерных композитов, содержащих углеродные частицы. При непосредственном контакте подобных материалов с органическими жидкостями наблюдалось увеличение их электрического сопротивления. В исследованных композициях использовались эластомерные матрицы с углеродным наполнителем, включавшим технический углерод и графит. Рост удельного сопротивления сопровождал поглощение низкополярной жидкости и изменение размеров полимерной матрицы [55].

Таким образом, для формирования электрического отклика не требуется непосредственное химическое преобразование углеродного материала. Электропроводящий наполнитель может находиться внутри деформируемой полимерной среды, а изменение состояния этой среды вследствие взаимодействия с органической жидкостью приводит к изменению пространственной организации углеродной проводящей структуры [55].

В дальнейшем возможность такого механизма была подтверждена при совместном рассмотрении процессов абсорбции органической жидкости, набухания полимерной матрицы и

изменения электрических характеристик углерод-полимерного композита. Показано, что поглощение низкополярного растворителя приводит к увеличению размеров композиционного материала и одновременно сопровождается увеличением его удельного сопротивления. При этом моделирование процесса набухания на основе переноса поглощаемого вещества в полимерной фазе воспроизводило наблюдаемое изменение электрических характеристик материала [56].

Особенно существенным для выбора принципа построения разрабатываемого чувствительного элемента является экспериментальное подтверждение одновременного протекания трех процессов: поглощения органического вещества, увеличения геометрического размера композиционного материала и изменения его электрического сопротивления. Такое одновременное измерение выполнено для углерод-полимерного чувствительного материала при воздействии органических растворителей [57]. Показано, что увеличение содержания поглощенного вещества сопровождается набуханием полимерной матрицы и ростом сопротивления композита, а после прекращения воздействия наблюдается уменьшение его геометрических размеров и возвращение сопротивления в направлении исходного значения [57].

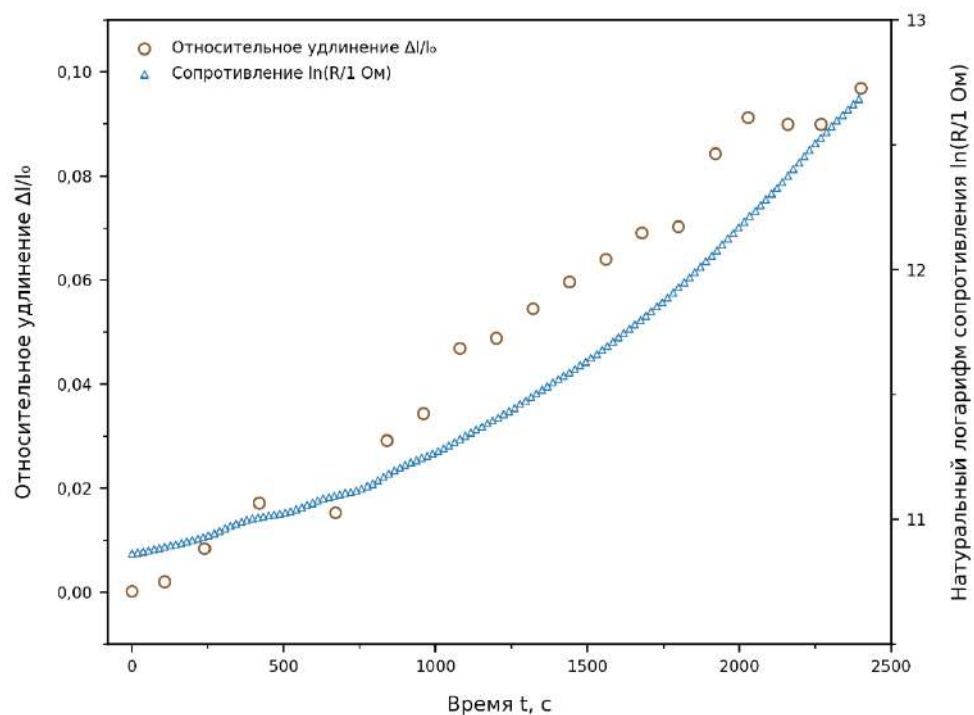


Рисунок 14 – Одновременное изменение геометрического размера и электрического сопротивления углерод-полимерного композита при воздействии органического вещества

Результаты рассмотренных исследований (Рисунок 14) позволяют сформулировать исходный принцип построения чувствительного элемента: полимерная фаза используется для взаимодействия с контролируемой жидкостью и преобразования ее абсорбции в изменение геометрического состояния материала, а распределенная внутри нее углеродная структура используется для преобразования

данного изменения в изменение электрического сопротивления (Рисунок 15).

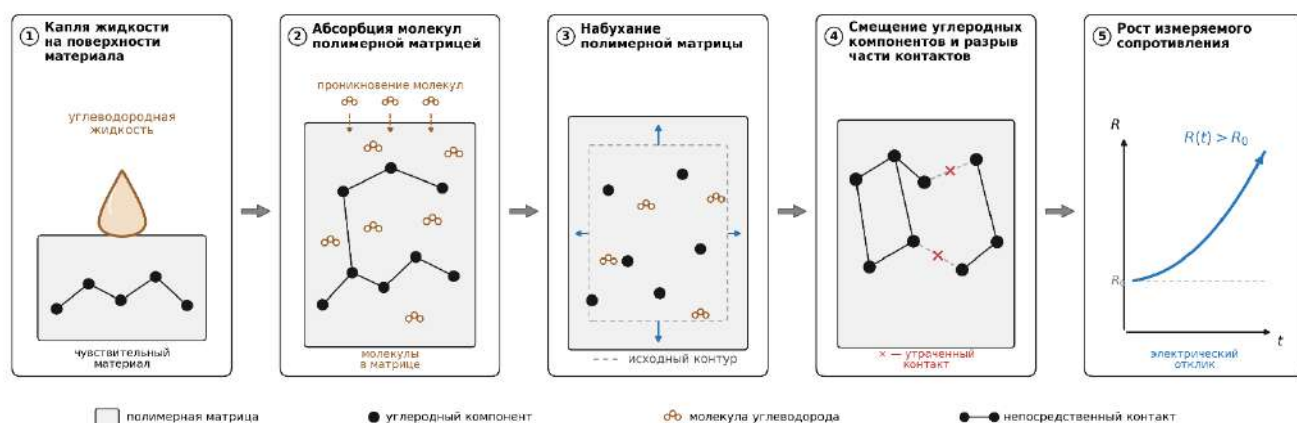


Рисунок 15 – Последовательность физического преобразования воздействия углеводородной жидкости в электрический отклик чувствительного элемента

На основании рассмотренного принципа чувствительный элемент разработанного сенсора выполнен в виде электропроводящего композиционного материала на основе эластичной двухкомпонентной силиконовой полимерной матрицы и распределенных в ней углеродных компонентов – графита, графена и углеродных нанотрубок. Каждый из компонентов выполняет определенную функцию, а регистрируемые свойства чувствительного элемента формируются их совместным взаимодействием.

Полимерная матрица выполняет две основные функции. Первая заключается в формировании механически связанного чувствительного элемента заданной формы и фиксации углеродных компонентов в его объеме. Вторая связана непосредственно с чувствительностью сенсора: полимерная составляющая взаимодействует с углеводородной жидкостью, абсорбирует ее и изменяет собственные размеры. Благодаря механической связи матрицы с находящимися в ней углеродными компонентами ее набухание вызывает изменение их взаимного расположения.

Следовательно, полимерная матрица является не только конструкционным связующим чувствительного материала. Она представляет собой первичную воспринимающую фазу, преобразующую наличие совместимой с ней углеводородной жидкости в объемную деформацию композиционного материала.

Графит используется в составе чувствительного элемента в качестве основного токопроводящего наполнителя. Его частицы формируют значительную часть контактной электропроводящей структуры и обеспечивают исходную проводимость материала между электродами. Возможность получения электропроводящих эластомерных композиций с использованием графитового наполнителя и последующей регистрации изменения их сопротивления при взаимодействии с органическими жидкостями показана в [55].

Графен включен в состав проводящей фазы в качестве высокоэлектропроводящего пластинчатого углеродного материала. За счет развитой поверхности и малой толщины графеновые элементы способны контактировать одновременно с несколькими соседними элементами углеродной структуры. Электрофизические свойства графена и особенности его применения в составе электропроводящих композиционных материалов подробно описаны в [58]. В структуре разрабатываемого чувствительного элемента графен увеличивает количество возможных непосредственных соединений между расположенными в полимерной матрице токопроводящими компонентами.

Углеродные нанотрубки (УНТ) выполняют функцию протяженных электропроводящих элементов, позволяющих соединять пространственно разнесенные участки углеродной структуры. Благодаря высокому отношению длины к поперечному размеру УНТ могут формировать непосредственные соединения между частицами более крупного углеродного наполнителя и пластинчатыми графеновыми элементами. Особенности структуры и электропроводящих свойств УНТ, определяющие возможность их использования в композиционных материалах, описаны в [59].

Таким образом, использование углеродных компонентов различной геометрии позволяет сформировать в объеме полимерной матрицы развитую трехмерную контактную электропроводящую сеть. Графит обеспечивает основную токопроводящую составляющую, графен формирует протяженные контактные области, а УНТ обеспечивают дополнительные связи между пространственно разнесенными участками структуры (Рисунок 16).

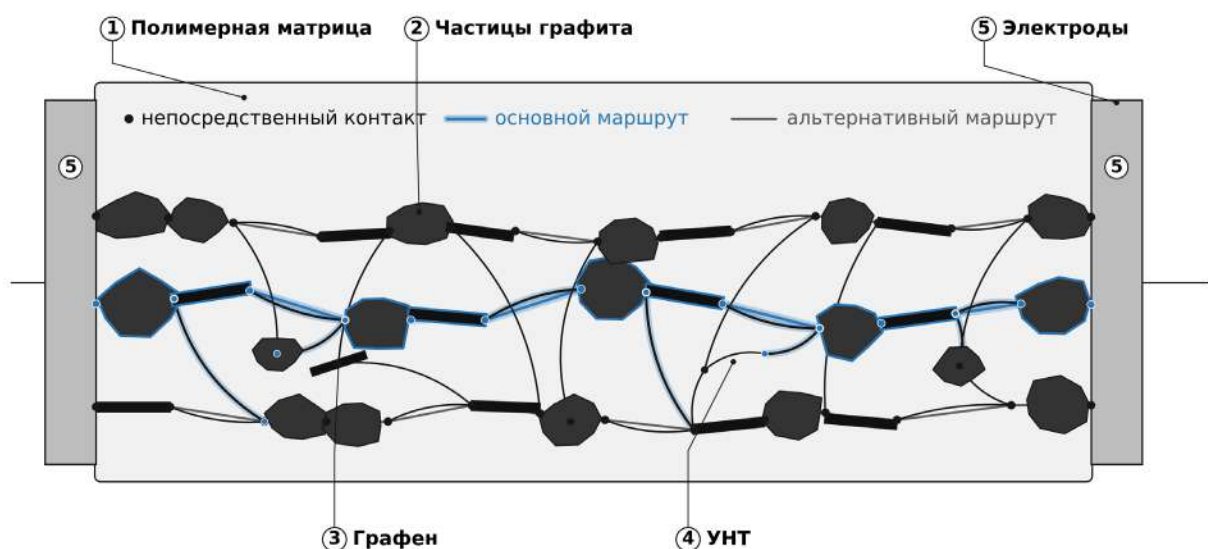


Рисунок 16 – Структура чувствительного элемента и формирование контактных токопроводящих путей между углеродными компонентами

В исходном состоянии чувствительного элемента между его электродами существует

множество одновременно действующих токопроводящих маршрутов. Каждый из них формируется последовательностью непосредственных контактов различных углеродных компонентов. При этом общая проводимость определяется не одним фиксированным маршрутом, а совокупностью большого числа параллельно действующих путей. Такая структура необходима для получения устойчивого начального сопротивления чувствительного элемента и возможности его последующего изменения при деформации материала.

Принципиальное значение имеет непосредственная механическая связь контактной проводящей сети с окружающей ее полимерной матрицей. Углеродные частицы не образуют независимый от полимера жесткий каркас: их взаимное положение фиксируется состоянием композиционного материала. Поэтому при увеличении размеров полимерной фазы происходит пространственное перераспределение элементов проводящей сети. Часть существующих непосредственных контактов сохраняется, часть изменяется, а часть может быть разомкнута. При этом из-за большого количества элементов и различия условий их локального закрепления изменение структуры происходит не одновременно во всем объеме чувствительного элемента, а постепенно.

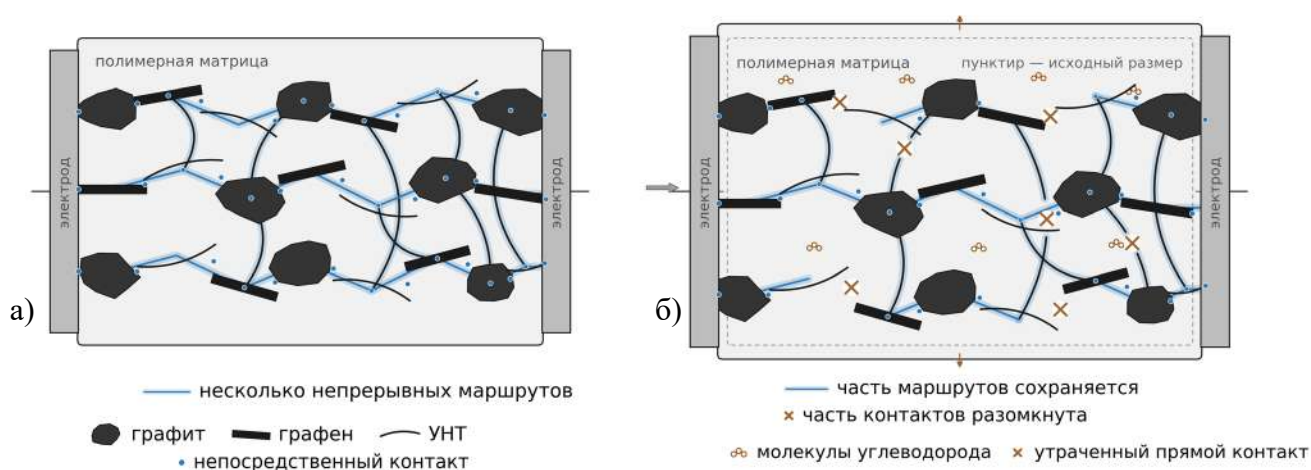


Рисунок 17 – Изменение контактной токопроводящей структуры чувствительного элемента при набухании полимерной матрицы: а) исходное состояние; б) состояние после абсорбции углеводорода и набухания

Как видно на рисунке 17, в результате структура чувствительного элемента обеспечивает физическую связь между процессом абсорбционно-индуцированного набухания и электрическим сопротивлением. Чем большая часть полимерной фазы изменяет свое состояние при воздействии углеводорода, тем большее количество участков контактной сети подвергается механическому изменению. Связь между степенью набухания, количеством сохраняющихся токопроводящих путей и сопротивлением чувствительного элемента рассматривается далее при описании физического и математического механизма его работы.

Формирование электрического отклика чувствительного элемента определяется не только способностью полимерной матрицы поглощать углеводородную жидкость, но и исходным состоянием токопроводящей структуры. Для регистрации изменения сопротивления в образце должны существовать непрерывные электрические связи между электродами. Одновременно материал должен сохранять целостность при изготовлении, установке и последующем воздействии жидкости. Выполнение этих требований зависит от соотношения полимерной связующей фазы и углеродного наполнителя.

Полимерная матрица и наполнитель выполняют различные функции. Полимер обеспечивает связывание частиц, сохранение формы чувствительного элемента и передачу деформации при набухании. Углеродный наполнитель образует проводящие пути, по которым проходит измерительный ток. Поэтому увеличение содержания одного компонента не может рассматриваться отдельно от уменьшения содержания другого. Изменение состава одновременно влияет на возможность формирования проводящей сети, механическую целостность и характер электрического отклика.

При недостаточном содержании наполнителя отдельные частицы и их скопления могут быть разделены полимерными прослойками. Локальные проводящие участки при этом не обязательно образуют непрерывный путь между электродами. В принятом контактном представлении электрическая связь возникает при формировании совокупности непосредственных контактов углеродных компонентов, соединяющей обе электродные области. Недостаток таких связей приводит к высокому сопротивлению или отсутствию регистрируемой проводимости в используемой измерительной схеме.

Возникновение непрерывной проводящей структуры при увеличении содержания наполнителя связывают с перколяционным переходом. Однако положение этого перехода определяется не только количеством углеродного материала. Существенное значение имеют форма и размеры частиц, их распределение в полимере, образование скоплений, условия перемешивания и формования образца. Поэтому порог формирования проводящей сети нельзя задавать одним универсальным массовым соотношением для всех композиционных материалов.

В исследуемом составе используются графит, графен и углеродные нанотрубки. Различие формы этих компонентов позволяет формировать контакты различной пространственной протяженности. При этом одинаковая масса разных компонентов не соответствует одинаковому занимаемому объему или одинаковому числу межчастичных контактов.

При изготовлении исследуемых образцов установлено, что увеличение массовой доли полимерной фазы до 55 % при содержании наполнителя 45 % приводило к потере регистрируемой проводимости. По сравнению с равным массовым соотношением содержание полимера в данном случае увеличивается на пять процентных пунктов, а разность между долями компонентов составляет

десять процентных пунктов.

Увеличение доли наполнителя повышает возможность образования контактов между углеродными компонентами. Однако одновременно уменьшается количество полимера, приходящееся на единицу массы твердой фазы. Связующая фаза должна распределяться между частицами и удерживать их в составе единого образца. Если ее количества недостаточно, наличие большого числа углеродных компонентов само по себе не обеспечивает получение механически целостного чувствительного элемента.

В проведенных опытах при массовой доле наполнителя 60 % и полимерной фазы 40 % не удавалось получить образец, сохраняющий требуемую целостность. Материал разрушался, что указывало на недостаточность связующей фазы для примененных условий смешения и формования. По сравнению с составом 1:1 содержание наполнителя увеличивается на десять процентных пунктов, а разность массовых долей наполнителя и полимера составляет двадцать процентных пунктов.

Исходная структура наполнителя имеет значение и для последующего отклика на углеводород. При поглощении жидкости полимерная матрица набухает, вследствие чего изменяются взаимное положение углеродных компонентов и состояние их контактов. Если электрическая связь между электродами обеспечивается ограниченным количеством путей, изменение отдельных контактов может существенно повлиять на общее сопротивление. При наличии большого числа параллельных связей часть проводимости сохраняется даже после нарушения некоторых контактов. Поэтому увеличение содержания наполнителя не обязательно приводит к увеличению относительного электрического отклика, несмотря на возможное уменьшение исходного сопротивления.

Сохранение целостности образца необходимо также для интерпретации результатов измерений. Если увеличение сопротивления сопровождается разрушением материала или нарушением соединения с электродами, его нельзя однозначно связывать с обратимым изменением межчастичных контактов при набухании. Поэтому механическая пригодность состава является необходимым условием исследования электрического отклика.

Таким образом, размыкание отдельных контактов зависит не только от степени набухания матрицы, но и от соотношения токопроводящего наполнителя и полимера. При малой доле наполнителя непрерывная проводящая сеть не формируется. С увеличением его доли электропроводность возрастает, однако избыток твердых частиц ухудшает целостность образца. Это соотношение показано на рисунке 18. Для изготовленного чувствительного элемента выбран состав вблизи равного массового соотношения наполнителя и полимера, при котором образец сохраняет целостность и обладает измеряемой проводимостью.

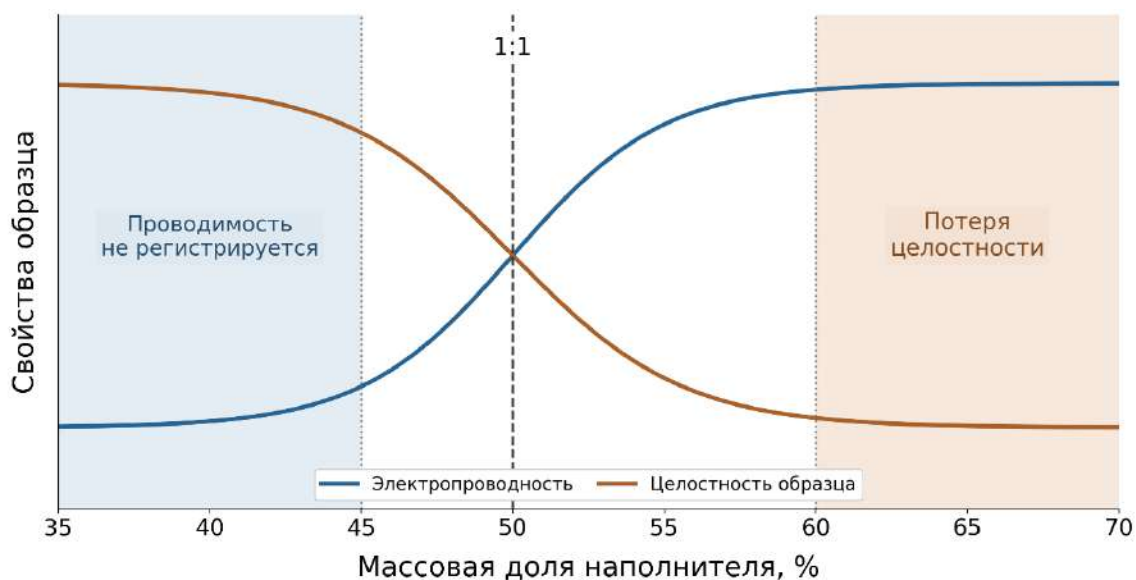


Рисунок 18 – Влияние массовой доли токопроводящего наполнителя на электропроводность и целостность образца чувствительного элемента

Отдельным требованием к структуре чувствительного элемента является отсутствие отклика при воздействии воды. Для более общего объяснения селективности электропроводящих полимерных композитов может использоваться представление о сильных и слабых растворителях для полимерной матрицы. В исследовании графен-полимерного хеморезистивного материала показано, что электрический отклик на различные органические вещества существенно различается в зависимости от их физико-химического сродства к полимерной фазе. При этом существенного отклика на насыщенные пары воды не наблюдалось, тогда как воздействие углеводородов, в частности толуола и гептана, приводило к выраженному изменению сопротивления [60]. Для оценки такого сродства использовались параметры растворимости Хансена, учитывающие дисперсионную, полярную и связанную с водородными связями составляющие межмолекулярного взаимодействия [60].

Аналогичный подход применен для электропроводящих полимерных композитов с УНТ, предназначенных непосредственно для регистрации жидких органических веществ [61]. При испытании большого количества жидкостей было установлено существование двух характерных групп: жидкости, вызывающие выраженное набухание полимерной составляющей и существенное изменение сопротивления, и жидкости, практически не вызывающие соответствующего эффекта.

Отсутствие значимого электрического отклика при контакте с водой связано с более ранним этапом преобразования: при недостаточном сродстве воды к силиконовой полимерной фазе не развивается выраженное набухание, необходимое для существенной перестройки контактной токопроводящей структуры. Напротив, совместимые с полимерной матрицей углеводородные жидкости способны вызывать ее объемное изменение и тем самым воздействовать на состояние распределенной углеродной сети [54, 60, 61] (Рисунок 19).

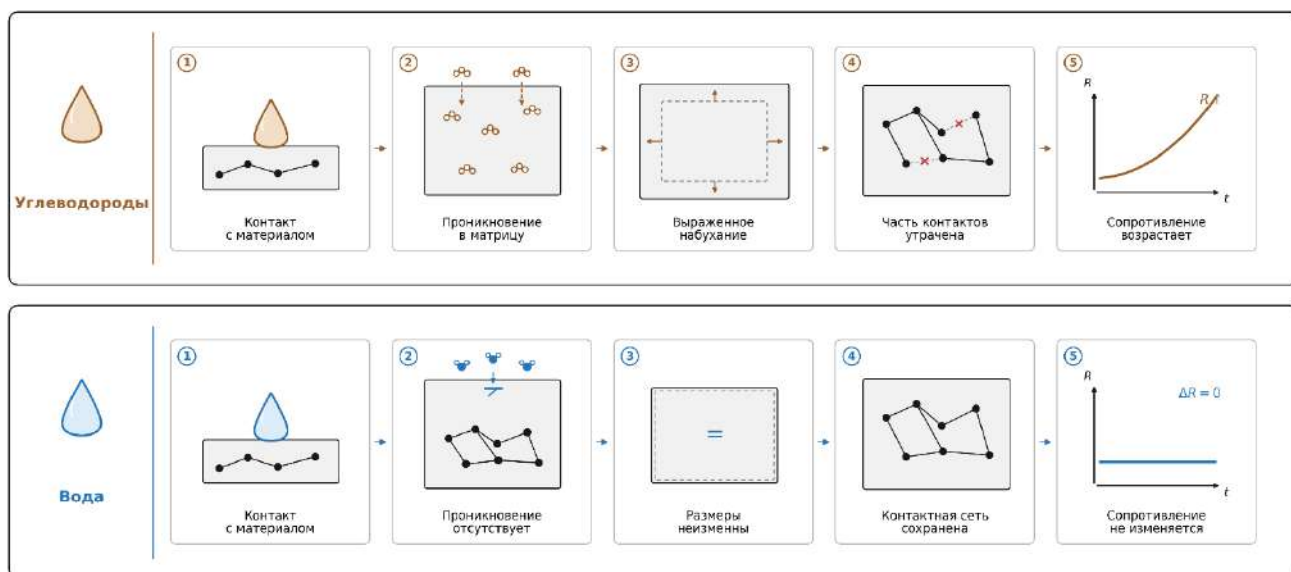


Рисунок 19 – Формирование селективного отклика чувствительного элемента при воздействии углеводородной жидкости и воды

Таким образом, структура разработанного чувствительного элемента представляет собой единый композиционный материал, в котором реализовано функциональное разделение его составляющих. Силиконовая полимерная матрица является воспринимающей и механически деформируемой фазой, состояние которой зависит от взаимодействия с контролируемой жидкостью. Графит выполняет функцию основного токопроводящего наполнителя. Графен и углеродные нанотрубки участвуют в формировании развитой связной контактной структуры и обеспечивают дополнительные электрические соединения между ее участками [61]. Электроды обеспечивают включение сформированной проводящей сети в измерительную цепь сенсора.

Выбранное построение чувствительного элемента создает необходимые условия для дальнейшего преобразования воздействия углеводородной жидкости в электрический сигнал: абсорбция углеводорода вызывает изменение размеров полимерной фазы, изменение размеров приводит к постепенной перестройке непосредственных контактов внутри углеродной структуры, а изменение количества и конфигурации действующих токопроводящих путей приводит к изменению сопротивления чувствительного элемента. Описание указанных процессов является следующим этапом обоснования принципа работы разработанного сенсора.

2.2 Механизм взаимодействия с углеводородами

Формирование отклика чувствительного элемента начинается с взаимодействия углеводородной жидкости с полимерной матрицей. При контакте с поверхностью материала молекулы углеводорода могут переходить в полимерную фазу и распределяться в ее объеме. Для полимерного

материала данный процесс сопровождается изменением расстояний между элементами полимерной сетки и, при достаточной степени поглощения вещества, увеличением геометрических размеров материала – его набуханием.

Способность полимерной матрицы к набуханию существенно зависит от химической природы воздействующей жидкости. Для полидиметилсилоксана рассмотрено воздействие широкого набора веществ, среди которых выраженное набухание наблюдалось для пентана, гексана, н-гептана, циклогексана, ксилолов, толуола и ряда других органических соединений. Для воды коэффициент линейного набухания составлял около 1,00, тогда как для гексана и н-гептана – соответственно около 1,35 и 1,34 [54].

В исследовании [54] степень линейного набухания определялась отношением размера полимерного образца после воздействия жидкости к его первоначальному размеру:

$$S = \frac{l_s}{l_0}, \quad (1)$$

где S – коэффициент линейного набухания;

l_s – линейный размер образца после достижения рассматриваемого состояния набухания;

l_0 – линейный размер образца до воздействия жидкости.

При отсутствии изменения размеров $l_s = l_0$, следовательно $S = 1$. При увеличении размеров материала соответственно $S > 1$.

Таким образом, величина $(S-1)$ характеризует относительное увеличение линейного размера материала.

Влияние углеводородных жидкостей на геометрическое состояние эластомерных материалов рассматривается и в исследовании [62]. При выдерживании резиновых образцов в бензине АИ-95 наблюдалось увеличение их массы, наиболее интенсивное на начальном участке воздействия. Для определения результата использовалось пять образцов, а величина изменения массы рассчитывалась относительно первоначального значения.

Относительное изменение массы в [62] определяется выражением

$$\Delta m = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где Δm – относительное изменение массы образца,

m_0 – масса образца до воздействия жидкости;

m_t – масса образца после воздействия в момент времени t .

Увеличение массы и объема резиновых материалов при поглощении жидкостей используется в качестве характеристики набухания также в ГОСТ Р ИСО 1817–2009. Стандарт предусматривает определение изменения массы, объема и линейных размеров материала до и после контакта с нефтепродуктами и органическими растворителями. Кроме того, изменение массы используется для экспериментальной оценки поглощения органических жидкостей полидиметилсилоксаном. В работе [63] рассмотрено определение степени набухания ПДМС по массе и показано, что испарение поглощенного растворителя во время измерения может приводить к занижению полученного значения. Поэтому при сопоставлении результатов необходимо учитывать летучесть жидкости и условия проведения взвешивания. Измерение изменения массы дополняет оценку геометрических размеров, позволяя сопоставить поглощение вещества с деформацией полимерного материала.

Физическое взаимодействие воздействующей жидкости с полимерной матрицей связано с соотношением энергий межмолекулярного взаимодействия. Для оценки совместимости полимера и жидкости используется параметр растворимости. В [54] параметр растворимости определяется через плотность энергии взаимодействия между молекулами внутри вещества, которые удерживают его как единое целое (когезия):

$$\delta = c^{1/2}, \quad (3)$$

где δ – параметр растворимости;

c – плотность энергии когезии вещества.

Различие параметров растворимости полимера и жидкости характеризует изменение энергии межмолекулярных взаимодействий при их смешении (энтальпия смешения ΔH_m) [64]:

$$\Delta H_m = V_m(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \varphi_2, \quad (4)$$

где ΔH_m – энтальпия смешения;

V_m – объем смеси;

δ_1 и δ_2 – параметры растворимости взаимодействующих компонентов;

φ_1 и φ_2 – их объемные доли.

Для рассматриваемой системы обозначим параметр растворимости углеводородной жидкости как δ_h , а полимерной матрицы – как δ_p . Тогда выражение (4) принимает вид

$$\Delta H_m = V_m(\delta_h - \delta_p)^2 \varphi_h \varphi_p, \quad (5)$$

где φ_h – объемная доля углеводородной жидкости;
 φ_p – объемная доля полимерной фазы.

Из (5) последовательно следует, что при сближении параметров растворимости ($|\delta_h - \delta_p| \rightarrow 0$) уменьшается энтальпийский вклад ($\Delta H_m \rightarrow 0$), препятствующий взаимодействию жидкости с полимером. Это согласуется с приведенной в [54] зависимостью: более выраженное набухание ПДМС в целом наблюдалось для жидкостей, параметры растворимости которых близки к параметру растворимости полимера.

При этом один общий параметр δ не полностью характеризует взаимодействие веществ различной полярности. Параметр растворимости может быть представлен через дисперсионную, полярную и связанную с водородными связями составляющие [64]:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2, \quad (6)$$

где δ_d^2 – дисперсионная составляющая параметра растворимости;
 δ_p^2 – полярная составляющая;
 δ_h^2 – составляющая водородного взаимодействия.

Для силиконовых полимеров существенную роль играют дисперсионные взаимодействия. Поэтому ряд малополярных углеводородных жидкостей способен поглощаться полимерной матрицей значительно интенсивнее, чем вещества, существенно отличающиеся от нее по характеру межмолекулярного взаимодействия. Именно свойствами системы «полимерная матрица – воздействующее вещество» определяется первичный этап чувствительности сенсора [54].

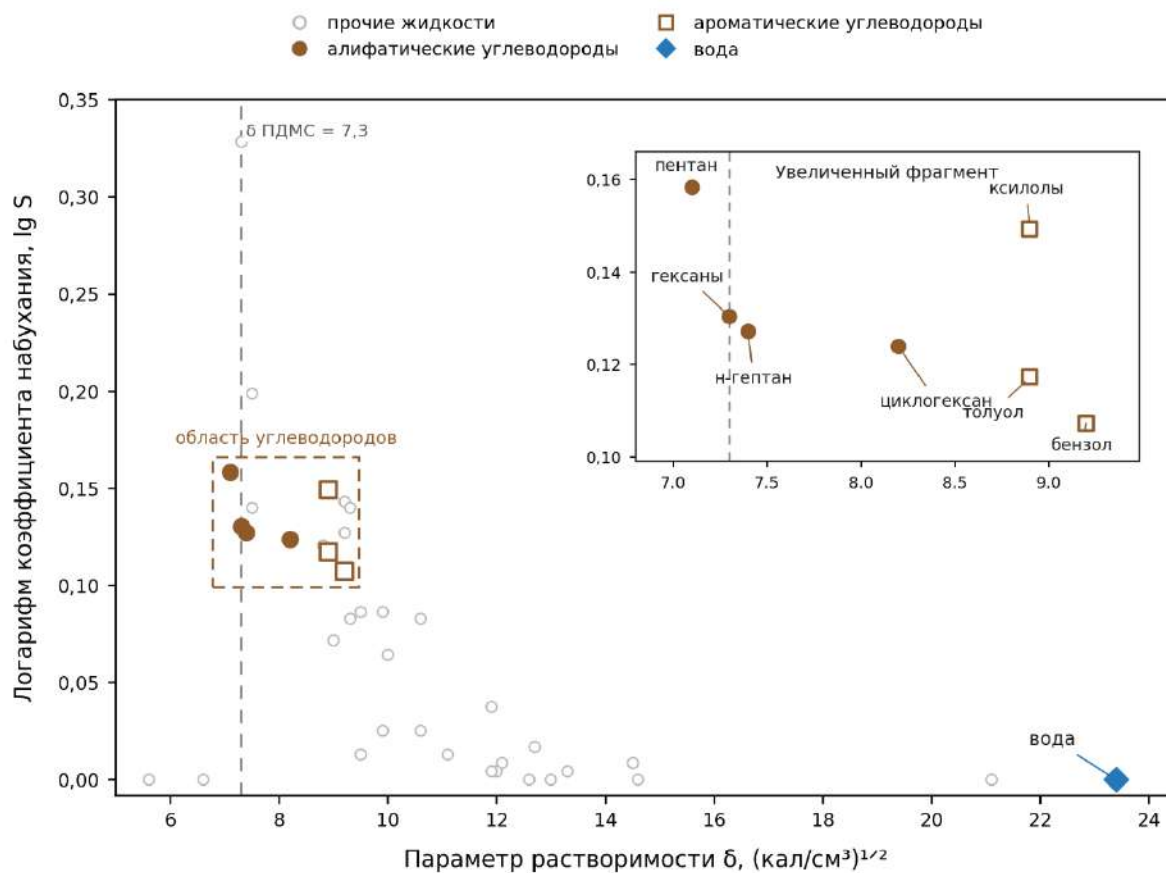


Рисунок 20 – Зависимость коэффициента набухания полидиметилсилоксана от параметра растворимости воздействующей жидкости

Для оценки изменения геометрического состояния разработанного чувствительного материала при воздействии углеводорода был изготовлен тонкий композиционный образец размерами 10×10 мм и толщиной 0,01 мм. Малая толщина образца была выбрана для повышения визуальной выраженности деформации материала при одностороннем воздействии жидкости.

В исходном состоянии образец имел плоскую форму. Бензин (Нефрас С2-80/120) наносился на одну сторону образца последовательно в объемах 0,04, 0,08 и 0,12 мл. После каждого воздействия образец выдерживался до полного восстановления исходной формы, и только после этого проводилось следующее испытание.

При нанесении бензина наблюдалась выраженная изгибная деформация образца в сторону поверхности воздействия. При объеме 0,04 мл формировался заметный изгиб, а при увеличении объема воздействующей жидкости до 0,08 мл высота прогиба возрастала. При воздействии 0,12 мл образец еще сильнее деформировался, при этом высота прогиба не увеличилась. После прекращения воздействия и удаления углеводорода образец постепенно возвращался к исходной форме. Образец и формы его деформации показаны на рисунке 21.

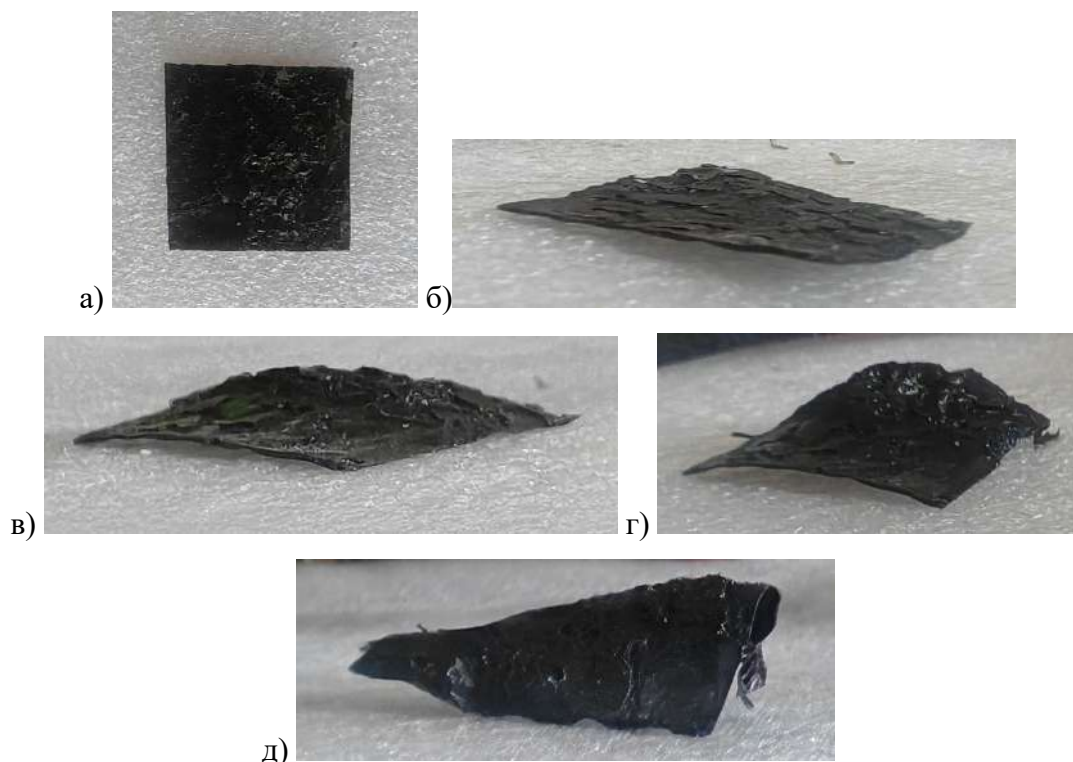


Рисунок 21 – Изменение формы образца чувствительного материала при воздействии бензина С2-80/120: а) вид сверху (размер 10х10х0,01мм); б) исходное состояние; в) воздействие 0,04 мл; г) воздействие 0,08 мл д) воздействие 0,12 мл

Наблюдаемая форма деформации объясняется неравномерным изменением размеров материала по его толщине. При одностороннем нанесении бензина углеводород первоначально взаимодействует преимущественно с приповерхностной частью полимерной матрицы. В результате верхняя часть образца стремится изменить свои линейные размеры сильнее, чем противоположная сторона. Поскольку обе части образца механически связаны между собой, различие локальных деформаций проявляется не только в изменении размеров материала, но и в его изгибе.

Таким образом, для образца результат абсорбционно-индуцированного набухания визуально проявляется преимущественно в виде изгибной деформации. Увеличение выраженности изгиба при увеличении объема нанесенного бензина от 0,04 до 0,08 мл согласуется с увеличением степени воздействия углеводорода на полимерную матрицу.

Для оценки наблюдаемого эффекта для каждого состояния определялись максимальная высота прогиба образца относительно исходной плоскости и его электрическое сопротивление. Данный эксперимент проведен на 5 образцах, средние данные по результатам измерений представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Изменение высоты прогиба и электрического сопротивления образца в зависимости от объема бензина

Объем воздействия, мл	Максимальный прогиб, мм	Сопротивление, кОм
0	0	29,7
0,04	2,7	201,96
0,08	4,3	1211,2
0,12	4,3	1341,5

По полученным данным строится зависимость высоты прогиба от объема воздействия (Рисунок 22).

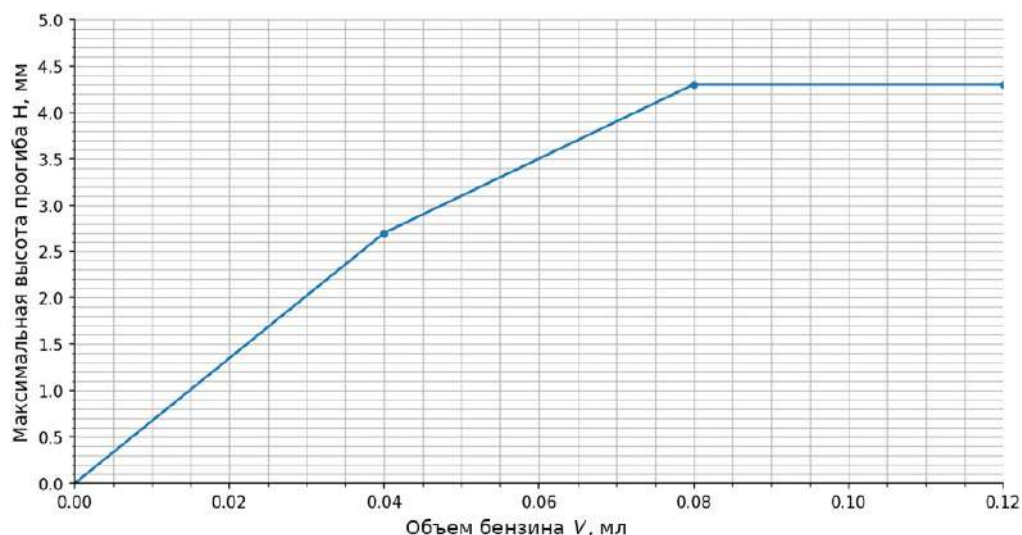


Рисунок 22 – Зависимость максимальной высоты прогиба образца от объема бензина

Так же построена зависимость электрического сопротивления того же образца от объема воздействия (Рисунок 23).

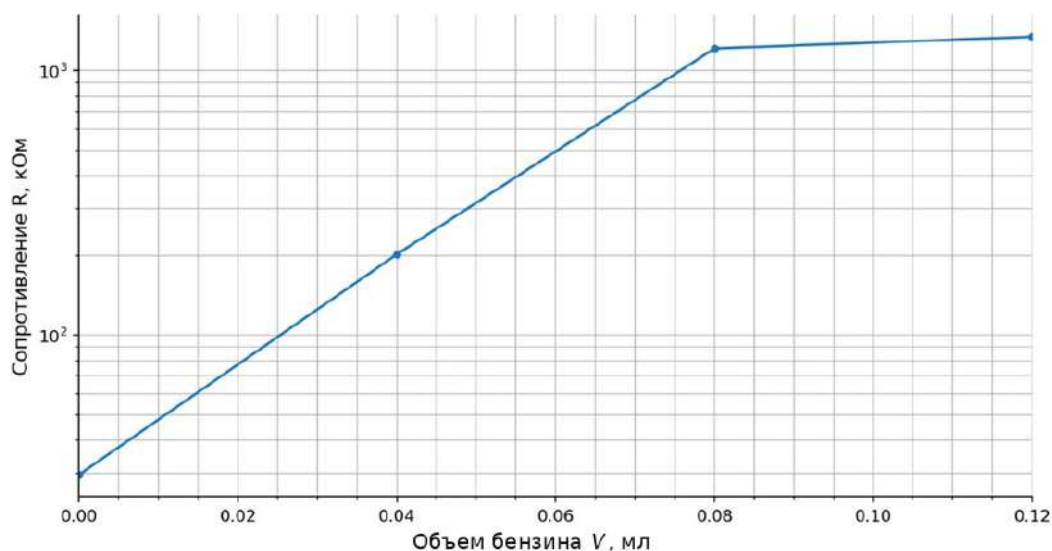


Рисунок 23 – Зависимость электрического сопротивления образца от объема бензина С2-80/120 (шкала Y – логарифмическая)

Сопоставление зависимостей $H=f(V)$ и $R=f(V)$ позволяет оценить, сопровождается ли увеличение деформации композиционного материала одновременным увеличением его электрического сопротивления. При одинаковом направлении изменения обеих величин данный эксперимент подтверждает связь между изменением геометрического состояния полимерной матрицы и электрическим откликом чувствительного материала. По времени, сопротивление и деформация наступают моментально после воздействия.

При этом изгиб образца рассматривается как проявление неравномерного набухания. Для чувствительного элемента рабочей толщины локальная деформация полимерной матрицы не приводит к выраженному макроскопическому изгибу, однако непосредственно воздействует на взаимное расположение графита, графена и УНТ в объеме композиционного материала. Именно данное изменение пространственного состояния электропроводящей структуры рассматривается далее как причина изменения электрического сопротивления чувствительного элемента.

Для оценки изменения параметров разработанного чувствительного элемента при воздействии углеводорода было проведено исследование зависимости локальной деформации, электрического сопротивления и массы образца от объема нанесенного бензина С2-80/120. При построении методики учитывались подходы к определению изменения массы и размеров эластомерных материалов при воздействии жидких сред, приведенные в ГОСТ Р ИСО 1817–2009 [63]. Для каждого значения объема воздействия исследовалось пять одинаковых образцов, что соответствует подходу, использованному при исследовании набухания резиновых материалов в [62].

Бензин наносился локально в центральную область чувствительного элемента. Для всех образцов положение точки нанесения сохранялось неизменным. После воздействия измеряли увеличение высоты образца в точке нанесения бензина относительно исходного состояния, электрическое сопротивление и изменение массы.

Для каждого значения объема использовалась отдельная группа из пяти образцов. Показания массы снимались после исчезновения свободной жидкой фазы с поверхности образца и завершения впитывания нанесенного бензина. Для каждой серии регистрировались изменения толщины, электрическое сопротивление и масса, и рассчитаны их средние арифметические. Фото одного образца показано на рисунке 24. Снимаемые параметры представлены в таблице 5.



Рисунок 24 – Фото одного образца 15х30х1 мм

Таблица 5 – Измерение параметров образца в зависимости от объема бензина

Образец, №	Объем воздействия, мл	Увеличение высоты, мм		Сопротивление, МОм		Увеличение массы, г	
		По образцам	Среднее	По образцам	Среднее	По образцам	Среднее
1	0	0	0	25,2	25,38	0	0
2		0		25,3		0	
3		0		25,6		0	
4		0		25,5		0	
5		0		25,3		0	
1	0,04	0,012	0,0126	41,5	41,94	0,007	0,008
2		0,013		42,3		0,009	
3		0,013		42,1		0,009	
4		0,013		41,8		0,008	
5		0,012		42,0		0,007	
1	0,08	0,025	0,0256	53,1	51,78	0,015	0,015
2		0,025		52,3		0,014	
3		0,027		49,6		0,015	
4		0,027		51,7		0,015	
5		0,025		52,2		0,016	
1	0,12	0,031	0,0304	61,0	60,48	0,020	0,0242
2		0,029		59,2		0,021	
3		0,031		61,3		0,019	
4		0,032		60,6		0,022	
5		0,029		60,3		0,020	
1	0,16	0,035	0,0356	69,1	69,70	0,029	0,0300
2		0,035		69,2		0,030	
3		0,037		70,3		0,031	
4		0,036		69,5		0,031	
5		0,035		70,4		0,029	

Продолжение таблицы 5

1	0,20	0,041	0,040	75,1	75,02	0,036	0,0366
2		0,042		75,5		0,036	
3		0,039		74,6		0,038	
4		0,038		75,7		0,037	
5		0,040		74,2		0,036	
1	0,32	0,040	0,040	79,1	78,9	0,045	0,045
2		0,042		79,1		0,045	
3		0,039		78,6		0,046	
4		0,039		78,9		0,044	
5		0,040		78,8		0,045	

По данным таблицы 5 увеличение объема бензина сопровождается ростом всех трех регистрируемых параметров. Среднее увеличение высоты образца возрастает от 0,0126 мм при воздействии 0,04 мл до 0,0360 мм при 0,20 мл. Наиболее выраженное изменение наблюдается в диапазоне от 0 до 0,16 мл, после чего рост высоты замедляется: при переходе от 0,16 к 0,20 мл среднее значение увеличивается только с 0,0356 до 0,0360 мм (Рисунок 25).

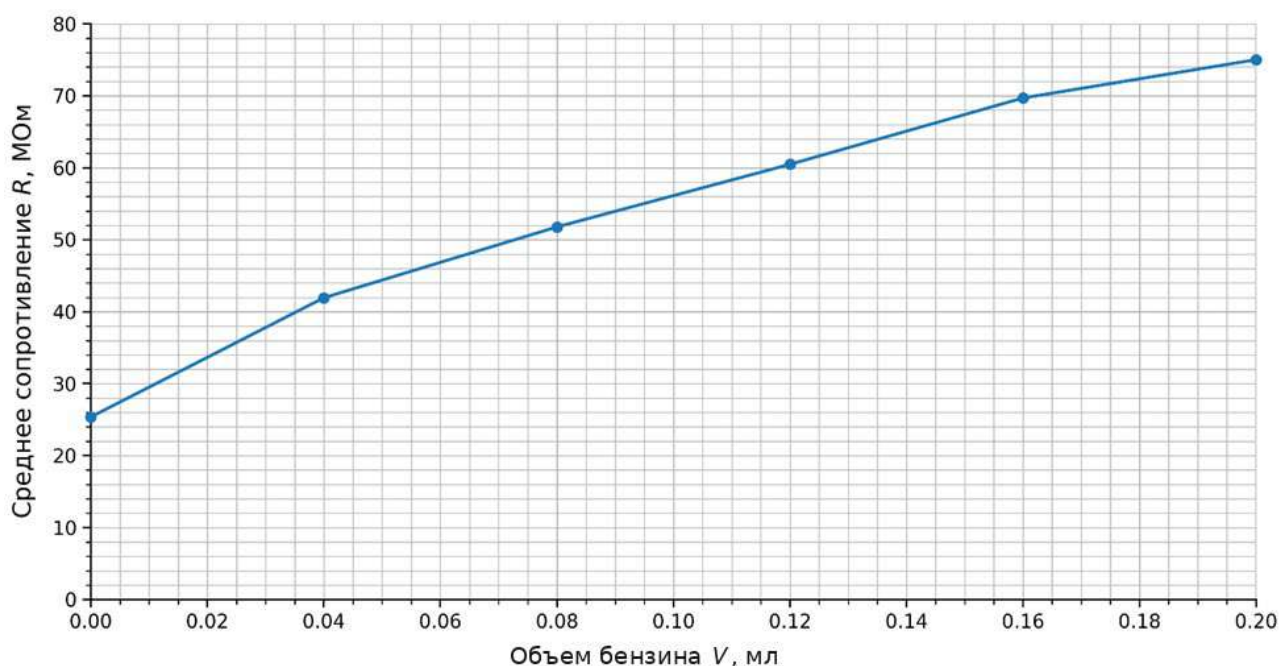


Рисунок 25 – Зависимость среднего увеличения высоты чувствительного элемента от объема бензина

Среднее электрическое сопротивление также увеличивается с ростом объема воздействия. Рост сопротивления от объема показан на рисунке 26.

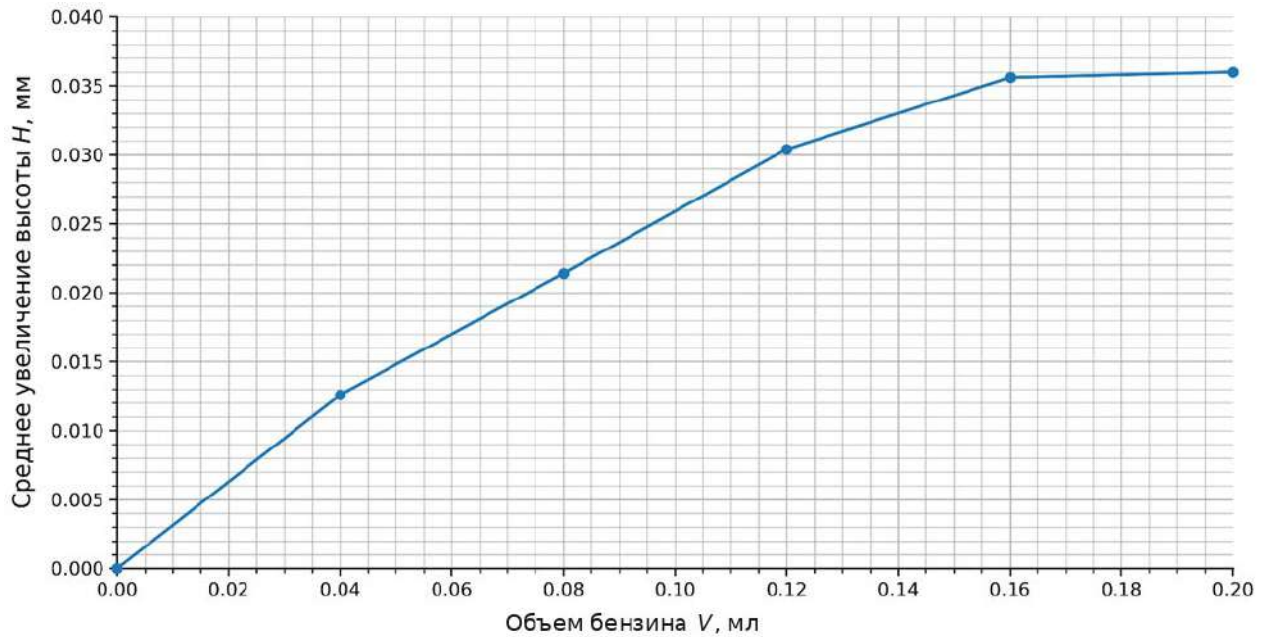


Рисунок 26 – Зависимость среднего электрического сопротивления чувствительного элемента от объема бензина

При максимальном исследованном объеме 0,20 мл среднее сопротивление увеличилось по отношению к исходному значению в 2,96 раза.

Изменение массы также увеличивается с ростом объема нанесенного бензина. График зависимости массы от объема показан на рисунке 27.

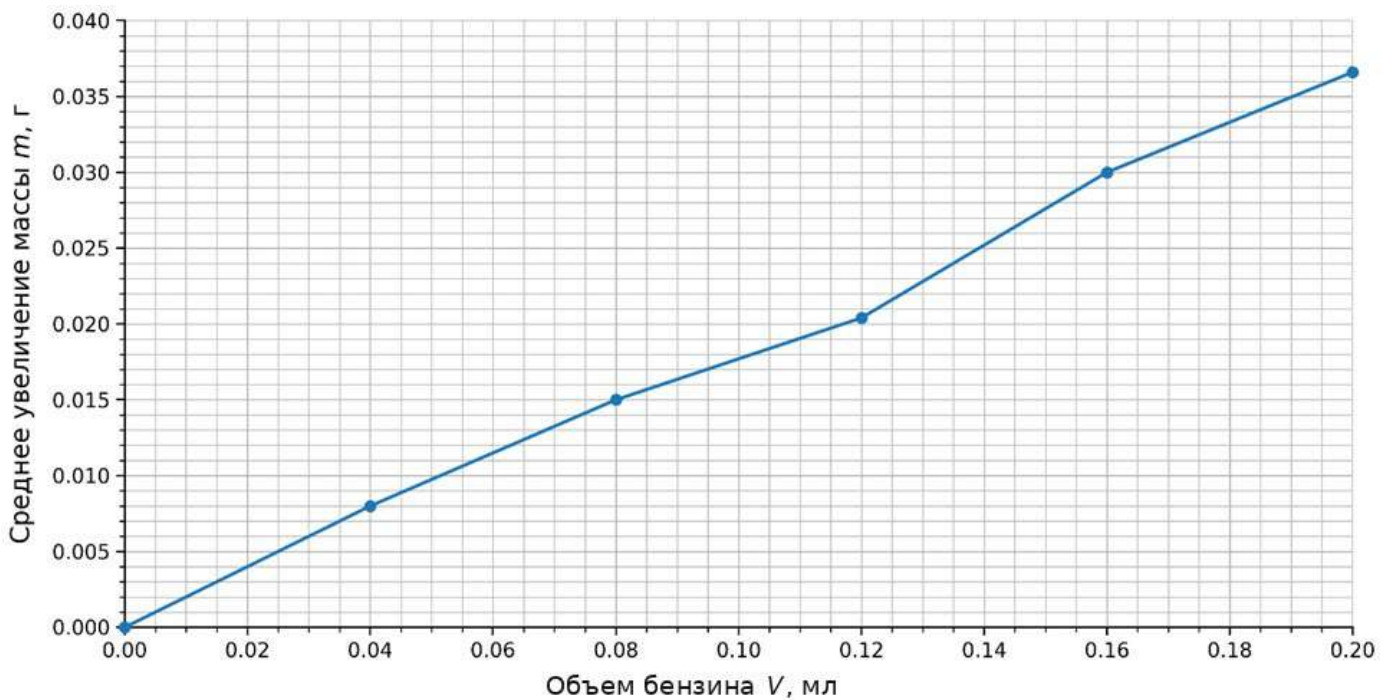


Рисунок 27 – Зависимость среднего увеличения массы чувствительного элемента от объема бензина

Совместное изменение рассматриваемых параметров показывает связь между количеством воздействующего углеводорода, изменением геометрического состояния чувствительного материала и его электрическим сопротивлением. В диапазоне от 0 до 0,16 мл увеличение объема бензина сопровождается последовательным ростом высоты образца, массы и сопротивления. При переходе от 0,16 к 0,20 мл увеличение высоты практически прекращается, тогда как масса и сопротивление продолжают возрастать.

Такой характер зависимостей согласуется с тем, что изменение высоты в точке нанесения отражает локальную деформацию чувствительного материала, в то время как поглощение бензина и изменение состояния электропроводящей структуры продолжают и при дальнейшем увеличении объема воздействия. Рост массы после исчезновения свободной жидкости с поверхности образца согласуется с удержанием углеводорода в композиционном материале, а одновременное увеличение сопротивления и высоты позволяет связать электрический отклик с изменением состояния полимерной матрицы при взаимодействии с бензином. Для сопоставления характера изменения различных параметров чувствительного элемента построены их нормированные зависимости от объема бензина. Нормирование выполнено по максимальным значениям соответствующих величин. На рисунке 28 представлены зависимости $\Delta h/\Delta h_{\max}$, $\Delta m/\Delta m_{\max}$ и $\Delta R/\Delta R_{\max}$ от объема бензина.

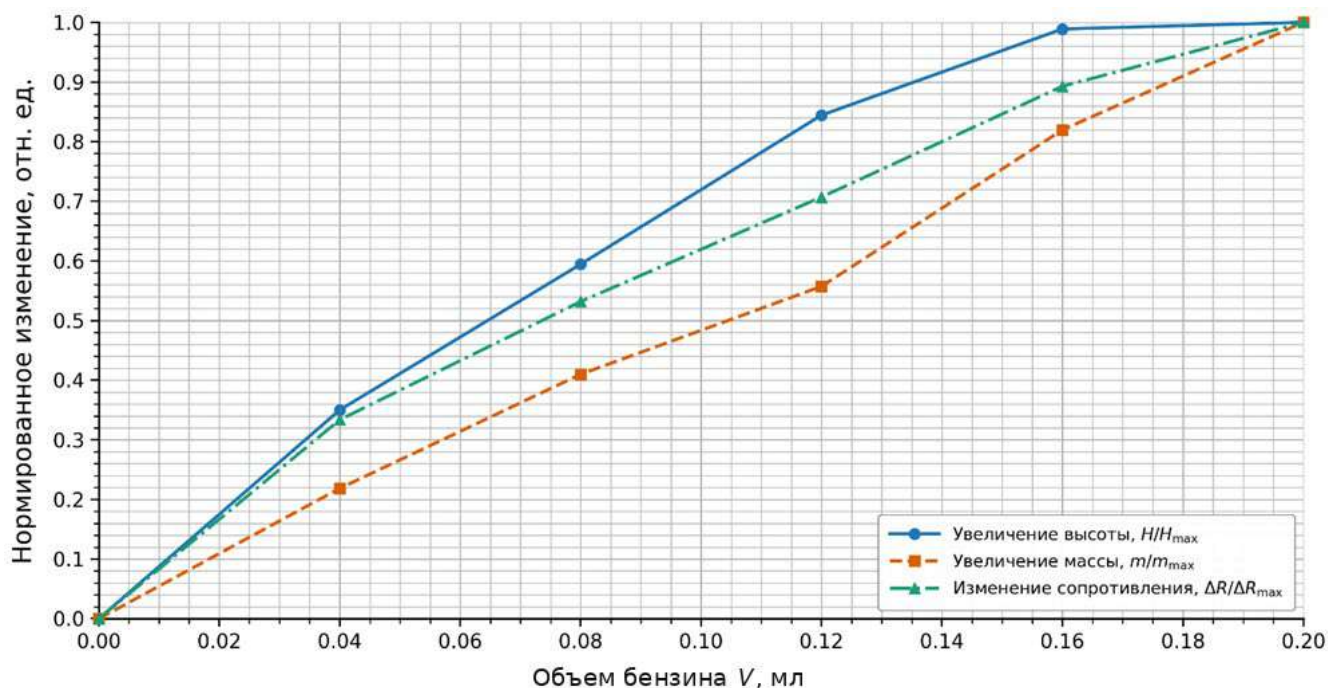


Рисунок 28 – Совместное изменение параметров чувствительного элемента при увеличении объема бензина

Полученные результаты на рисунке 28 показывают, что увеличение объема бензина сопровождается ростом массы образца, изменением его геометрического состояния и увеличением электрического сопротивления. Такое совместное изменение параметров согласуется с поглощением

углеводорода полимерной составляющей чувствительного материала и последующим изменением состояния сформированной в ней токопроводящей структуры.

При этом воздействие бензина начинается с поверхности чувствительного элемента, поэтому изменение состояния материала развивается не одновременно по всему его объему. В первые моменты после нанесения содержание углеводорода выше в приповерхностной области, непосредственно контактирующей с жидкостью, а затем воздействующее вещество распространяется в более глубокие слои. Для описания этого процесса необходимо рассмотреть перенос абсорбированного углеводорода внутри полимерной матрицы.

После перехода углеводорода в полимерную фазу его содержание первоначально распределено по толщине материала неравномерно. В приповерхностной области концентрация возрастает раньше, чем во внутренних слоях. Для углерод-полимерных резистивных материалов при взаимодействии с органическими растворителями перенос вещества в полимерной матрице рассматривается как диффузионный процесс [65].

Для плоского слоя при преимущественном переносе вещества по толщине второй закон Фика записывается в виде [66]:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2}, \quad (7)$$

где $c(x, t)$ – концентрация абсорбированного углеводорода в точке с координатой x в момент времени t ;

x – координата по толщине чувствительного материала, м;

t – время, с;

D – коэффициент диффузии углеводорода в полимерной матрице, м²/с.

В левой части задается скорость изменения концентрации углеводорода в рассматриваемой точке материала. Величина $\partial^2 c(x, t)$ характеризует изменение градиента концентрации по толщине чувствительного элемента.

После нанесения углеводорода на поверхность концентрация меняется как:

$$c(0, t) > c(x, t). \quad (8)$$

Что характеризует внутренние области, еще не достигших равновесного состояния. По мере протекания процесса различие концентраций уменьшается, а углеводород распространяется в большей части объема полимерной матрицы (Рисунок 29).



Рисунок 29 – Распределение абсорбированного углеводорода по толщине чувствительного элемента в различные моменты времени: t_1 - начало абсорбции; t_2 - промежуточный момент абсорбции; t_3 - конец абсорбции

Дополнительным подтверждением объемного взаимодействия углеводорода с чувствительным материалом является проведенное исследование при отсутствии непосредственного контакта с жидкой фазой. Чувствительный элемент размещался в замкнутом объеме с парами бензина. В процессе воздействия регистрировалось постепенное увеличение его электрического сопротивления (Рисунок 30).

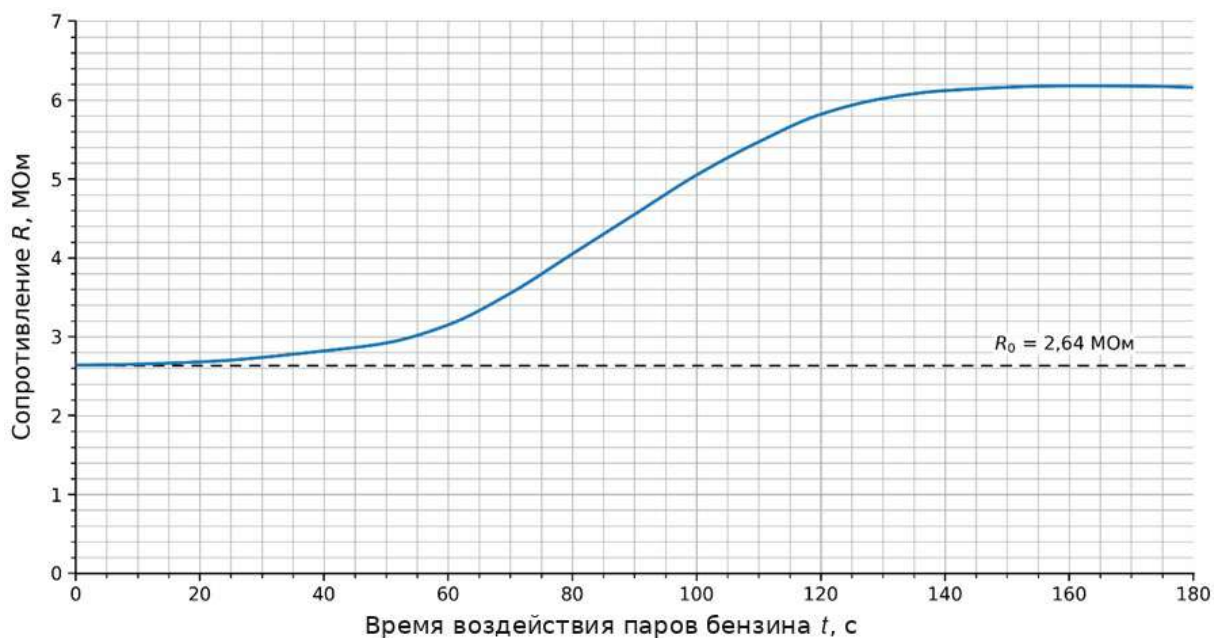


Рисунок 30 – Изменение сопротивления чувствительного элемента при воздействии паров бензина

Изменение сопротивления наблюдалось при отсутствии непосредственного контакта чувствительного элемента с жидкой фазой. Следовательно, для формирования отклика достаточно поступления молекул углеводорода к поверхности чувствительного материала и их последующего взаимодействия с полимерной фазой. Характер наблюдаемого процесса согласуется с рассмотренным механизмом абсорбции органического вещества полимерной матрицей.

Отдельно исследовалось воздействие воды. Чувствительный элемент помещался в воду таким образом, что его верхняя чувствительная поверхность оставалась доступной для последующего нанесения воздействующего вещества. При нахождении сенсора в воде изменения сопротивления, соответствующего срабатыванию, не наблюдалось. При последующем нанесении углеводорода на открытую поверхность формировался характерный электрический отклик. Такое поведение согласуется с приведенными для силиконовых полимеров данными: для воды коэффициент линейного набухания близок к единице, тогда как для ряда углеводородов наблюдается выраженное увеличение размеров материала [54].

Таким образом, взаимодействие разработанного чувствительного элемента с углеводородной жидкостью начинается с перехода молекул воздействующего вещества в полимерную фазу. Возможность и выраженность данного процесса определяются физико-химическим сродством жидкости к полимерной матрице. Поглощенное вещество распространяется в объеме материала, а увеличение его содержания сопровождается изменением геометрического состояния полимерной фазы. Для разработанного композиционного материала возможность выраженной деформации при воздействии углеводорода наблюдалась на тонком образце, а характеристика набухания определяется по изменению массы и размеров серии одинаковых образцов.

Изменение размеров матрицы приводит к взаимному смещению зафиксированных в ней графита, графена и УНТ. Поэтому следующим этапом преобразования является изменение состояния сформированной в чувствительном элементе контактной токопроводящей структуры. В дальнейшем необходимо установить связь между деформацией материала, количеством сохраняющихся токопроводящих путей и регистрируемым электрическим сопротивлением.

2.3 Механизм формирования электрического отклика чувствительного элемента

Проведенное исследование показало совместное изменение геометрического состояния чувствительного элемента и его электрического сопротивления при воздействии бензина. В соответствии с таблицей 5 увеличение объема воздействия сопровождается увеличением высоты материала в точке нанесения, массы образца и электрического сопротивления. Для объяснения электрического отклика рассмотрим изменение расположенной в полимерной матрице углеродной токопроводящей структуры.

Графит, графен и УНТ образуют в объеме чувствительного материала систему

непосредственных электрических контактов. Электропроводящие свойства полимерных композитов с углеродным наполнителем связаны с пространственным расположением углеродных элементов и количеством электрических связей между ними [58, 59].

Последовательность непосредственно контактирующих углеродных элементов, обеспечивающую непрерывную электрическую связь между электродами чувствительного элемента, далее будем называть токопроводящим путем. В углерод-полимерных композитах рассматриваются непрерывные цепи контактирующих углеродных частиц, образующие трехмерную токопроводящую структуру [67].

Структура чувствительного элемента и расположение токопроводящих компонентов между электродами показаны на рисунках 16 и 17. В исходном состоянии между электродами существует множество непрерывных токопроводящих путей. Каждый путь состоит из ряда последовательных непосредственных контактов, а различные пути соединяют одни и те же электроды.

При увеличении размеров полимерной матрицы изменяется взаимное положение зафиксированных в ней углеродных компонентов. Для части соседних элементов непосредственный контакт сохраняется, для части происходит его размыкание. Размыкание отдельного контакта нарушает непрерывность токопроводящего пути, в который данный контакт входил. В исследованиях деформируемых углерод-полимерных материалов уменьшение числа действующих токопроводящих путей рассматривается как один из факторов изменения электрического сопротивления [68].

Для связи деформации материала с электрическим откликом используется относительное изменение размера. В проведенном исследовании измерялось увеличение высоты чувствительного элемента в центральной точке нанесения бензина. Относительная деформация определяется выражением [57, 65]:

$$\varepsilon_{sw} = \frac{\Delta h}{h_0}, \quad (9)$$

где ε_{sw} – относительная деформация чувствительного элемента при воздействии бензина;

Δh – увеличение высоты в точке нанесения бензина, мм;

h_0 – исходная толщина чувствительного элемента, мм.

Для исследованных образцов исходная толщина составляла 1 мм. При максимальном среднем увеличении высоты 0,036 мм относительная деформация составляет:

$$\varepsilon_{sw,0.10} = \frac{0,036}{1} = 0,036 = 3,60\% \quad (10)$$

Один токопроводящий путь включает последовательность непосредственных электрических контактов. Сопротивление последовательно соединенных элементов равно сумме сопротивлений отдельных элементов цепи [69]. Для j -го токопроводящего пути:

$$R_{p,j} = \sum_{i=1}^{m_j} R_{c,ij}, \quad (11)$$

где $R_{p,j}$ – сопротивление j -го токопроводящего пути, Ом;
 $R_{c,ij}$ – сопротивление i -го непосредственного электрического соединения в j -м пути, Ом;
 m_j – количество последовательных электрических соединений в j -м пути;
 i – номер отдельного соединения;
 j – номер токопроводящего пути.

Представление углеродной структуры в виде непрерывных контактных цепей используется при описании электропроводящих углерод-полимерных композитов [67].

Каждый непрерывный токопроводящий путь соединяет одни и те же электроды чувствительного элемента. Такие пути рассматриваются как параллельные ветви электрической цепи. При параллельном соединении эквивалентная электрическая проводимость равна сумме проводимостей отдельных ветвей [69].

Проводимость отдельного j -го токопроводящего обратна сопротивлению. Поэтому для N_p сохраняющихся путей:

$$G = \sum_{j=1}^{N_p} G_{p,j} = \sum_{j=1}^{N_p} \frac{1}{R_{p,j}}, \quad (12)$$

где G – электрическая проводимость чувствительного элемента, См;
 $G_{p,j}$ – проводимость j -го токопроводящего пути, См;
 N_p – количество непрерывных токопроводящих путей;
 $R_{p,j}$ – сопротивление j -го токопроводящего пути, Ом.

Электрическое сопротивление является величиной, обратной проводимости. Поэтому сопротивление чувствительного элемента определяется как

$$R = \frac{1}{G} = \left(\sum_{j=1}^{N_p} \frac{1}{R_{p,j}} \right)^{-1}. \quad (13)$$

Сопротивления отдельных путей различаются, поскольку каждый из них включает собственную последовательность углеродных элементов и непосредственных контактов. Для описания совокупности токопроводящих путей введем среднюю проводимость одного сохраняющегося пути $\bar{G}_p$.

$$\bar{G}_p = \frac{1}{N_p} \sum_{j=1}^{N_p} G_{p,j} = \frac{1}{N_p} \sum_{j=1}^{N_p} \frac{1}{R_{p,j}}, \quad (14)$$

где $\bar{G}_p$ – средняя проводимость одного сохраняющегося токопроводящего пути, См.

Множитель $1/N_p$ в выражении (14) появляется при расчете среднего арифметического: сумма проводимостей всех сохраняющихся путей делится на число этих путей.

Для перехода от средней проводимости одного пути к общей проводимости обе части выражения (14) умножаются на количество путей N_p :

$$N_p \bar{G}_p = N_p \frac{1}{N_p} \sum_{j=1}^{N_p} \frac{1}{R_{p,j}} = \sum_{j=1}^{N_p} \frac{1}{R_{p,j}} = G. \quad (15)$$

В правой части получена сумма проводимостей всех параллельных токопроводящих путей, которая в соответствии с выражением (12) равна общей проводимости чувствительного элемента.

Из выражения (15) и обратной зависимости G от R получаем:

$$R = \frac{1}{G} = \frac{1}{N_p \bar{G}_p}. \quad (16)$$

Выражение (16) характеризует связь сопротивления чувствительного элемента с количеством сохраняющихся токопроводящих путей и их средней проводимостью (Рисунок 31).

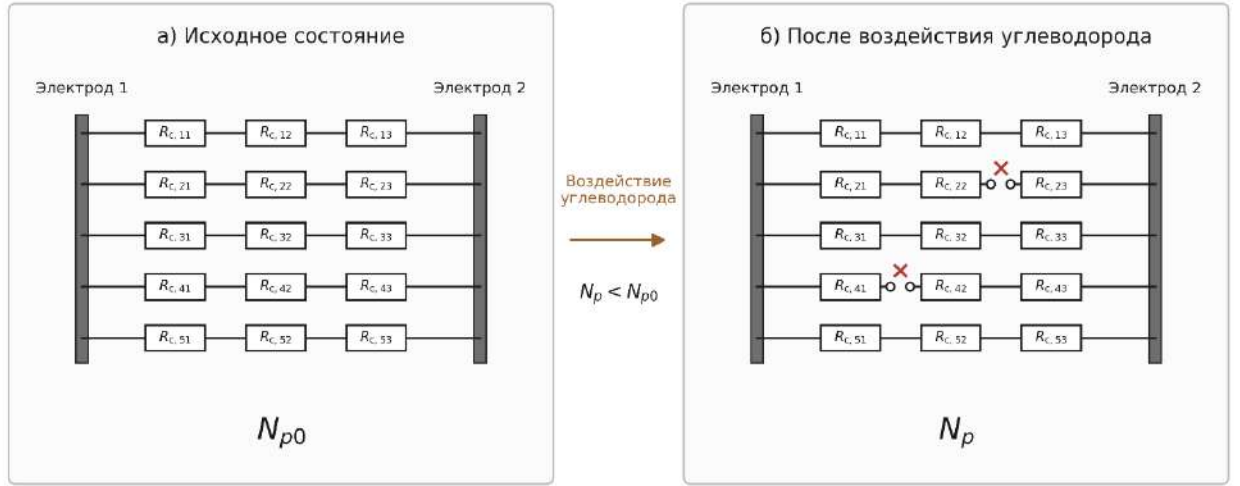


Рисунок 31 – Эквивалентное электрическое представление токопроводящих путей чувствительного элемента

Для исходного состояния выражение (16) записывается как

$$R_0 = \frac{1}{N_{p0} \bar{G}_{p0}}, \quad (17)$$

где R_0 – сопротивление чувствительного элемента до воздействия бензина, Ом;
 N_{p0} – количество непрерывных токопроводящих путей в исходном состоянии;
 $\bar{G}_{p0}$ – средняя проводимость одного токопроводящего пути в исходном состоянии, См.

В рассматриваемой модели изменение сопротивления связывается с изменением количества сохраняющихся токопроводящих путей. Средняя проводимость сохраняющегося пути в исследуемом диапазоне принимается постоянной $\bar{G}_p = \bar{G}_{p0}$.

Разделим выражение (16) на выражение (17):

$$\frac{R}{R_0} = \frac{1/(N_p \bar{G}_p)}{1/(N_{p0} \bar{G}_{p0})} = \frac{N_{p0} \bar{G}_{p0}}{N_p \bar{G}_p} = \frac{N_{p0}}{N_p}. \quad (18)$$

Выражение (18) характеризует изменение сопротивления при уменьшении количества непрерывных токопроводящих путей.

Абсолютное количество токопроводящих путей внутри композиционного материала экспериментально не определяется. Поэтому при расчетном представлении исходное количество принимается $N_{p0} = 1$.

При таком нормировании значение N_p характеризует сохраняющуюся долю исходных токопроводящих путей. Ее значения рассчитываются из экспериментально измеренного сопротивления по выражению (18).

Для описания уменьшения количества токопроводящих путей при деформации используется зависимость, приведенная в работе [70]:

$$N_p(\varepsilon_{sw}) = \frac{N_{p0}}{\exp(A\varepsilon_{sw} + B\varepsilon_{sw}^2 + C\varepsilon_{sw}^3 + K\varepsilon_{sw}^4)}, \quad (19)$$

где $N_p(\varepsilon_{sw})$ – количество сохраняющихся токопроводящих путей при деформации ε_{sw} ;

N_{p0} – количество токопроводящих путей в исходном состоянии;

A, B, C, K – коэффициенты зависимости числа токопроводящих путей от деформации материала.

В рассмотренной модели значение N_p постепенно уменьшается с увеличением деформации [70].

При отсутствии деформации $\varepsilon_{sw} = 0$, поэтому $N_p = N_{p0}$. При увеличении деформации значение экспоненты в знаменателе возрастает, а количество сохраняющихся путей уменьшается.

Подставим выражение (19) в (18):

$$\frac{R}{R_0} = \frac{N_{p0}}{N_{p0} / \exp(A\varepsilon_{sw} + B\varepsilon_{sw}^2 + C\varepsilon_{sw}^3 + K\varepsilon_{sw}^4)} = \exp(A\varepsilon_{sw} + B\varepsilon_{sw}^2 + C\varepsilon_{sw}^3 + K\varepsilon_{sw}^4). \quad (20)$$

Выражение (20) характеризует изменение относительного сопротивления чувствительного элемента в зависимости от деформации материала.

Умножая обе части выражения (20) на R_0 , получаем:

$$R(\varepsilon_{sw}) = R_0 \exp(A\varepsilon_{sw} + B\varepsilon_{sw}^2 + C\varepsilon_{sw}^3 + K\varepsilon_{sw}^4). \quad (21)$$

Выражение (21) характеризует зависимость электрического сопротивления от деформации чувствительного материала.

При увеличении размеров полимерной матрицы изменяется взаимное положение графита, графена и УНТ. Размыкание части непосредственных контактов уменьшает количество непрерывных токопроводящих путей, что в соответствии с выражением (18) сопровождается увеличением сопротивления чувствительного элемента.

Для сопоставления модели с результатами эксперимента относительная деформация рассчитывалась по выражению (9). Исходное количество токопроводящих путей принималось равным

$N_{p0} = 1$, а значения N_p определялись по выражению (18).

Таблица 6 – Изменение деформации, сопротивления и расчетного количества токопроводящих путей при воздействии бензина

Объем бензина, мл	Среднее увеличение высоты, мм	ε_{sw}	Среднее сопротивление, МОм	R/R_0	N_p
0	0	0	25,38	1,000	1,000
0,04	0,0126	0,0126	41,94	1,652	0,605
0,08	0,0214	0,0214	51,78	2,040	0,490
0,12	0,0304	0,0304	60,48	2,383	0,420
0,16	0,0356	0,0356	69,70	2,746	0,364
0,20	0,0340	0,0340	75,02	2,956	0,338
0,32	0,04	0,04	78,9	3,109	0,32

В соответствии с таблицей 6 увеличение деформации сопровождается ростом относительного сопротивления и уменьшением расчетного количества сохраняющихся токопроводящих путей. Полученная зависимость соответствует принятому описанию контактной структуры: увеличение размеров полимерной матрицы изменяет взаимное положение углеродных компонентов и уменьшает количество непрерывных электрических связей между электродами.

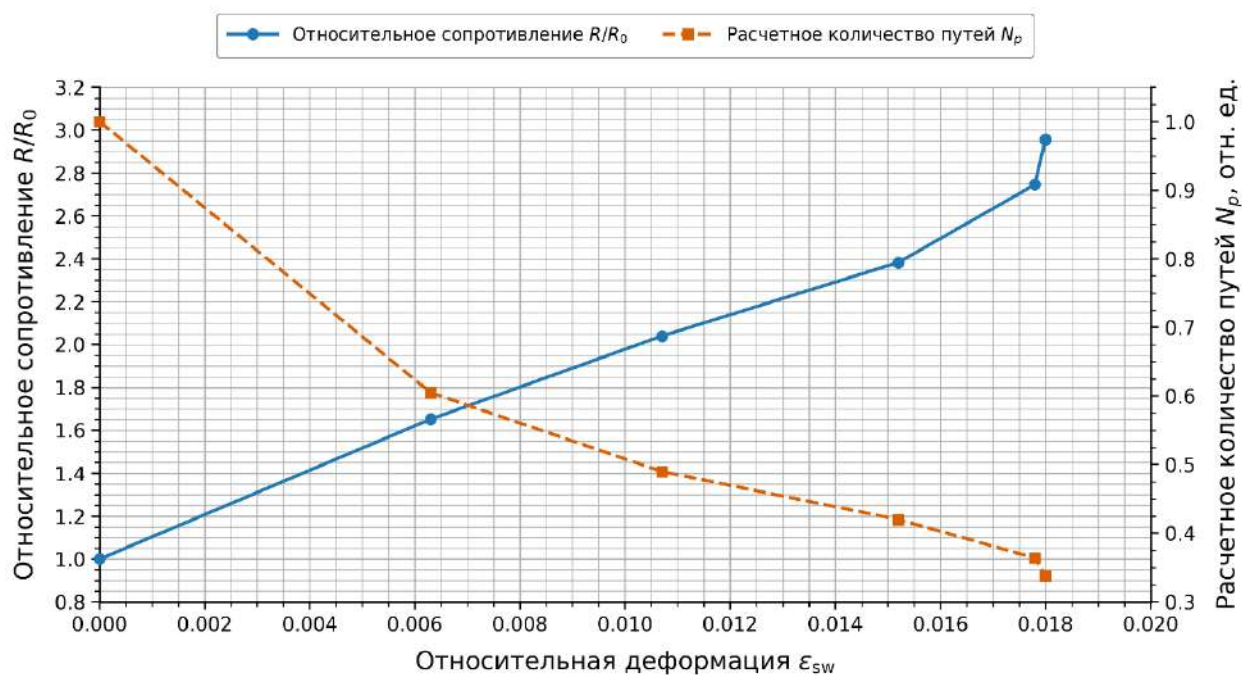


Рисунок 32 – Зависимость относительного сопротивления и расчетного количества сохраняющихся токопроводящих путей от деформации чувствительного элемента

Из рисунка 32 видно, что при увеличении деформации сопротивление чувствительного элемента возрастает, а расчетное значение N_p уменьшается. Параметр N_p характеризует состояние токопроводящей структуры относительно исходного состояния и определяется по экспериментально

измеренному сопротивлению.

При больших объемах воздействия увеличение высоты в точке нанесения изменяется слабее, чем сопротивление. В соответствии с данными таблицы 6 локальная деформация приближается к установившемуся значению раньше электрического отклика. Сопротивление определяется состоянием совокупности токопроводящих путей между электродами, поэтому дальнейшее изменение контактной структуры может продолжаться после замедления изменения высоты в точке нанесения.

После прекращения воздействия геометрическое состояние полимерной матрицы изменяется в направлении исходного состояния. Вместе с матрицей изменяется взаимное положение углеродных компонентов, восстанавливается часть непосредственных контактов и увеличивается количество непрерывных токопроводящих путей. Сопротивление чувствительного элемента при этом уменьшается. Совместное изменение геометрических размеров и сопротивления при воздействии органического вещества и последующем восстановлении рассмотрено в [57, 65].

Таким образом, электрический отклик чувствительного элемента определяется изменением состояния контактной токопроводящей структуры при деформации полимерной матрицы. Увеличение размеров матрицы сопровождается уменьшением количества непрерывных токопроводящих путей между электродами, а выражение (21) связывает деформацию чувствительного материала с его электрическим сопротивлением.

2.4 Влияние вида и объема углеводорода на отклик чувствительного элемента

Рассмотренный механизм формирования электрического отклика связывает изменение сопротивления чувствительного элемента с поглощением воздействующего вещества полимерной матрицей, изменением ее геометрического состояния и последующим изменением контактной токопроводящей структуры. Скорость и степень развития данного процесса зависят от свойств жидкости, характера ее взаимодействия с полимерной составляющей и количества вещества, поступившего на поверхность чувствительного элемента.

Для оценки влияния этих факторов проведено исследование отклика при воздействии нефтепродуктов различного фракционного состава и вязкости. В исследовании использовались легкие нефтяные фракции – Бензин (Нефрас С2-80/120 и АИ95) и уайт-спирит; среднестиллятные нефтепродукты – керосин ТС-1 и дизельное топливо ДТ-Л-К5; масляные нефтепродукты – индустриальное масло И-8А. Отдельно исследовалась нефть Чепачковского месторождения, представляющая собой многокомпонентную смесь углеводородов широкого фракционного состава. В качестве контрольной органической жидкости использовался синтетический парфюмерный спирт.

Исследования проводились на чувствительных элементах размерами 20×20×0,4 мм. Для каждого режима воздействия использовалось пять образцов одинаковой конструкции. Исходные сопротивления образцов составляли 26,7; 26,4; 26,9; 26,8 и 26,7 МОм. Среднее исходное

сопротивление составило 26,7 МОм. В таблице 7 приведены средние значения параметров, полученные по пяти образцам.

Для уайт-спирита, керосина ТС-1, бензина С2-80/120 и АИ-95, масла И-8А и дизельного топлива ДТ-Л-К5 исследовались объемы воздействия 0,04 и 0,40 мл. Для синтетического парфюмерного спирта и нефти Чепакковского месторождения использовался объем 0,04 мл. Воздействующее вещество наносилось в центральную область поверхности чувствительного элемента, после чего регистрировалось изменение электрического сопротивления.

Для сопоставления амплитуды отклика рассчитывалось отношение максимального зарегистрированного сопротивления к среднему исходному сопротивлению R_{max}/R_0 . Для характеристики быстродействия использовались времена достижения одинаковых относительных уровней сопротивления. Пороговое значение определялось выражением

$$R_k = kR_0, \quad k \in \{1,1; 1,2; 1,4; 1,5; 2,0\} \quad (22)$$

где R_k – заданный уровень сопротивления, МОм;

R_0 – среднее исходное сопротивление чувствительного элемента, МОм;

k – коэффициент увеличения сопротивления относительно исходного значения.

Значения выбранных уровней составляют 29,37; 32,04; 37,38; 40,05 и 53,40 МОм соответственно. Таким образом, они характеризуют увеличение сопротивления на 10, 20, 40, 50 и 100 % относительно исходного состояния.

Время достижения каждого уровня отсчитывалось от момента нанесения воздействующего вещества. Время достижения максимального сопротивления t_{max} также определялось от момента нанесения. Время восстановления t_{rec} отсчитывалось от момента воздействия до возвращения сопротивления к исходному значению. При отсутствии возвращения к исходному состоянию в течение времени наблюдения время восстановления не указывалось.

Использование времени достижения заданного уровня выходного сигнала применяется при оценке динамических характеристик сенсорных систем [71]. Уровни $1,1R_0$, $1,2R_0$, $1,4R_0$, $1,5R_0$ и $2R_0$ использовались для сопоставления быстродействия чувствительного элемента при воздействии различных веществ и объемов по единому относительному изменению сопротивления, и времена достижения пороговых амплитуд обозначены как $t_{1,1}$, $t_{1,2}$, $t_{1,4}$, $t_{1,5}$, $t_{2,0}$. Полученные результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Влияние вида и объема воздействующего вещества на параметры отклика чувствительного элемента

Воздействующее вещество	Объем воздействия V , мл	R_{max} , МОм	$\frac{R_{max}}{R_0}$	$t_{1,1}$, с	$t_{1,2}$, с	$t_{1,4}$, с	$t_{1,5}$, с	$t_{2,0}$, с	t_{max} , с	t_{rec} , с
Уайт-спирит ГОСТ 3134-78	0,04	39,9	1,494	4	5	5	—	—	9	75
	0,40	81,1	3,037	4	5	10	11	19	32	360
Керосин ТС-1	0,04	45,0	1,685	5	7	13	18	—	28	880
	0,40	81,2	3,041	5	7	14	17	24	86	3600
Спирт парфюмерный (синтетический)	0,04	29,9	1,120	12	—	—	—	—	15	30
Бензин (нефрас С2-80/120)	0,04	38,2	1,431	4	5	8	—	—	10	27
	0,40	80,9	3,030	4	5	9	10	22	35	79
Бензин АИ-95 ГОСТ 32513-2023	0,04	37,7	1,412	4	5	7	—	—	13	82
	0,40	77,2	2,822	4	5	7	10	22	41	402
Индустриальное масло И-8А	0,04	40,5	1,517	6	8	20	32	—	41	2400
	0,40	73,7	2,760	7	10	19	23	42	101	12000
Дизельное топливо ДТ-Л-К5	0,04	43,2	1,618	5	7	14	22	—	35	600
	0,40	80,9	3,030	5	8	15	19	36	80	3300
Нефть Чепаковская	0,04	40,2	1,506	10	20	150	300	—	36000	—

Примечания:

В графах времени $t_{1,1}$, $t_{1,2}$, $t_{1,4}$, $t_{1,5}$ и $t_{2,0}$ знак «—» означает, что соответствующий уровень при данном воздействии не достигался;

в графе t_{rec} знак «—» означает, что возвращение сопротивления к исходному состоянию в течение времени наблюдения не наблюдалось.

Данные таблицы 7 показывают, что начальная и последующая стадии электрического отклика имеют существенно различную продолжительность. Для большинства исследованных нефтепродуктов первые уровни сопротивления достигаются в течение нескольких секунд, тогда как дальнейшее увеличение до максимального значения может занимать значительно больше времени. Форма временной зависимости электрического отклика углерод-полимерных материалов также рассматривается как самостоятельная характеристика взаимодействия с воздействующим веществом [72].

Введение нескольких одинаковых относительных уровней позволяет непосредственно сопоставлять как скорость, так и величину отклика различных веществ. Синтетический парфюмерный спирт достигает только уровня $1,1R_0$, тогда как уровень $1,2R_0$ для него не достигается. Все исследованные углеводородные среды превышают уровень $1,2R_0$. Полученные экспериментальные данные соответствуют различию взаимодействия углеводородов и спиртов с силиконовой полимерной матрицей. Для ПДМС в [54] показано значительно большее изменение размеров при воздействии ряда

неполярных углеводородов по сравнению со спиртами.

Уровень $1,4R_0$ позволяет дополнительно разделить вещества с меньшей амплитудой отклика. При объеме 0,04 мл нефрас С2-80/120 и уайт-спирит достигают данного уровня, однако их максимальное сопротивление остается ниже $1,5R_0$. Керосин ТС-1, дизельное топливо ДТ-Л-К5, масло И-8А, нефть Чепаковского месторождения достигают уровня $1,5R_0$.

При этом последовательность веществ по максимальному сопротивлению не совпадает с последовательностью по времени развития отклика. Такой результат соответствует механизму, рассмотренному в подразделах 2.2 и 2.3: амплитуда определяется количеством поглощенного вещества и вызванным им изменением состояния полимерной матрицы, тогда как временные параметры дополнительно зависят от скорости переноса жидкости внутри материала.

Для легких нефтяных фракций характерно наиболее быстрое развитие отклика. Нефрас С2-80/120 и уайт-спирит достигают уровней $1,1R_0$ и $1,2R_0$ практически сразу после наблюдаемой задержки начала реакции. При дальнейшем увеличении сопротивления нефрас формирует максимальный отклик раньше уайт-спирита.

Для среднестиллятных нефтепродуктов начальная часть сигнала также развивается быстро, однако дальнейший рост сопротивления занимает больше времени. Керосин ТС-1 и дизельное топливо ДТ-Л-К5 достигают первых уровней в близкие промежутки времени, но t_{max} возрастает по сравнению с бензином и уайт-спиритом. Влияние размеров молекул и свойств воздействующей жидкости на скорость переноса вещества в полимерном чувствительном материале рассмотрено в [61].

При переходе к индустриальному маслу И-8А время достижения первых уровней увеличивается умеренно, тогда как дальнейшее развитие отклика замедляется заметнее. Порог $1,2R_0$ достигается существенно раньше $1,4R_0$ и $1,5R_0$. Такое разделение временных масштабов соответствует постепенному распространению нефтяного масла в полимерной составляющей материала.

Для сырой нефти различие временных масштабов достигает максимального значения. Нефть Чепаковского месторождения достигает уровня $1,2R_0$ через 20 с, $1,5R_0$ – через 300 с, тогда как дальнейшее увеличение сопротивления продолжается в течение 10 часов.

Такой характер реакции связан с многокомпонентным составом сырой нефти. В [73] исследовалось взаимодействие нефти с ПДМС после его отверждения. После отверждения силиконовый полимер представляет собой пространственную полимерную сетку, внутри которой его цепи соединены между собой. Показано, что нефтяные компоненты проникают в такую силиконовую структуру и вызывают изменение ее размеров, причем более подвижные компоненты проникают в материал быстрее [73].

Полученные экспериментальные данные коррелируют с указанным характером взаимодействия. Начальная часть отклика нефти формируется сравнительно быстро за счет взаимодействия наиболее подвижной части ее компонентов с приповерхностной областью материала.

Дальнейшее поступление и перераспределение вещества продолжается значительно дольше, что приводит к постепенному увеличению сопротивления до максимального значения.

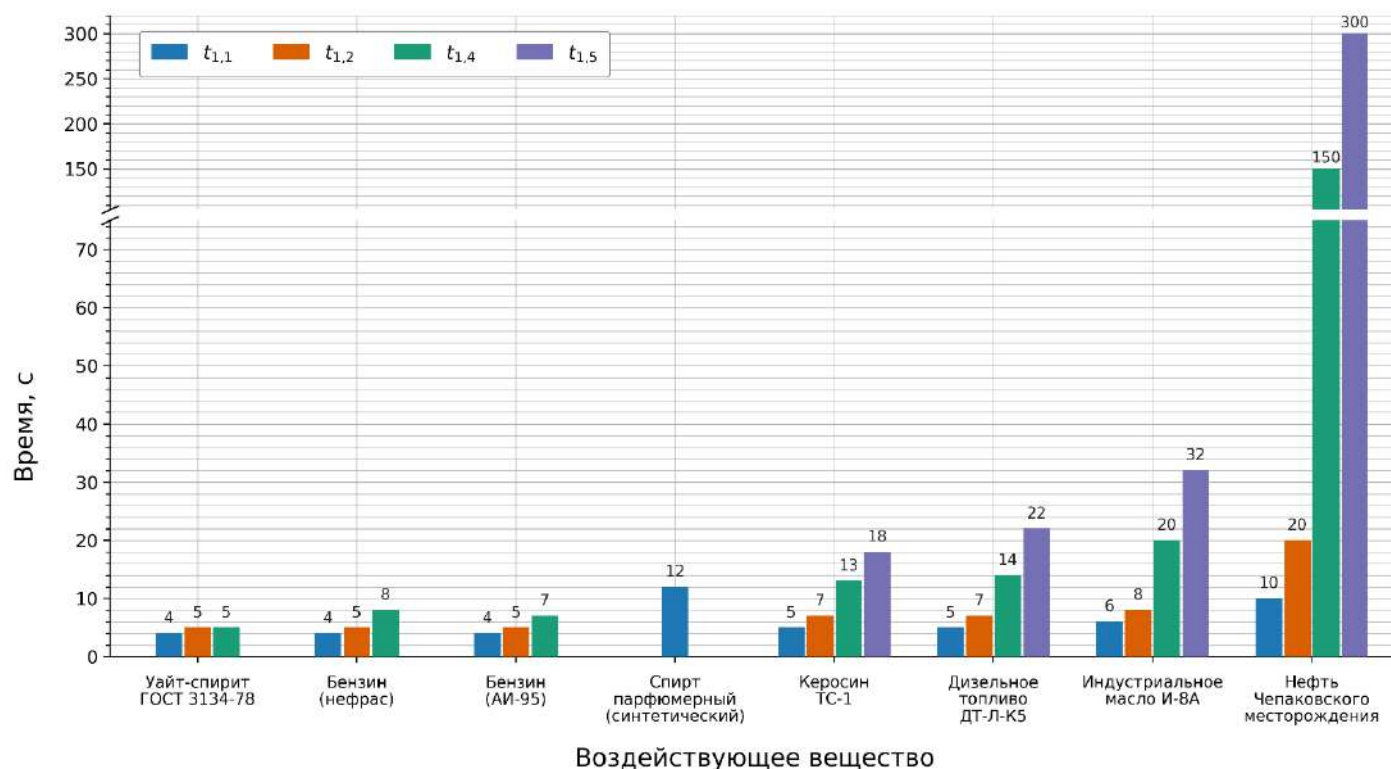


Рисунок 33 – Время достижения заданных уровней сопротивления чувствительного элемента при воздействии 0,04 мл различных веществ

Из рисунка 33 видно, что наиболее информативными для характеристики быстродействия являются первые уровни сопротивления. По мере перехода от легких нефтяных фракций к среднестиллятным и далее к масляным нефтепродуктам время достижения $1,1R_0$ и $1,2R_0$ изменяется сравнительно мало, тогда как времена достижения более высоких уровней и максимального сопротивления возрастают значительно сильнее.

Для задачи обнаружения утечки такое соотношение принципиально. Большое значение t_{max} при воздействии вязкого или многокомпонентного вещества не означает, что для его обнаружения необходимо ожидать полного развития отклика. Изменение сопротивления, пригодное для регистрации, возникает существенно раньше.

Сравнение результатов при объемах 0,04 и 0,40 мл показывает, что увеличение количества жидкости по-разному влияет на начальную и последующую стадии отклика. Для бензина и уайт-спирита времена достижения $1R_0$ и $1,2R_0$ практически не изменяются. Для керосина и дизельного топлива различия первых временных параметров также невелики. Одновременно увеличиваются максимальное сопротивление, время достижения максимума и продолжительность восстановления.

Для некоторых фиксированных уровней увеличение объема сопровождается сокращением

времени их достижения. При большем количестве жидкости взаимодействие с поверхностью и поступление вещества в полимерную матрицу поддерживаются интенсивнее, поэтому заданное сопротивление может быть достигнуто раньше. После прохождения этого уровня процесс продолжается значительно дольше и приводит к большей максимальной амплитуде.

Влияние количества органической жидкости на амплитудные и временные характеристики углерод-полимерного материала исследовалось в [74]. Показано, что изменение количества воздействующего вещества изменяет как величину электрического отклика, так и продолжительность его развития. Диаграмма по экспериментальным данным влияния объема воздействия на время достижения заданных уровней сопротивления ЧЭ из таблицы 7 показана на рисунке 34.

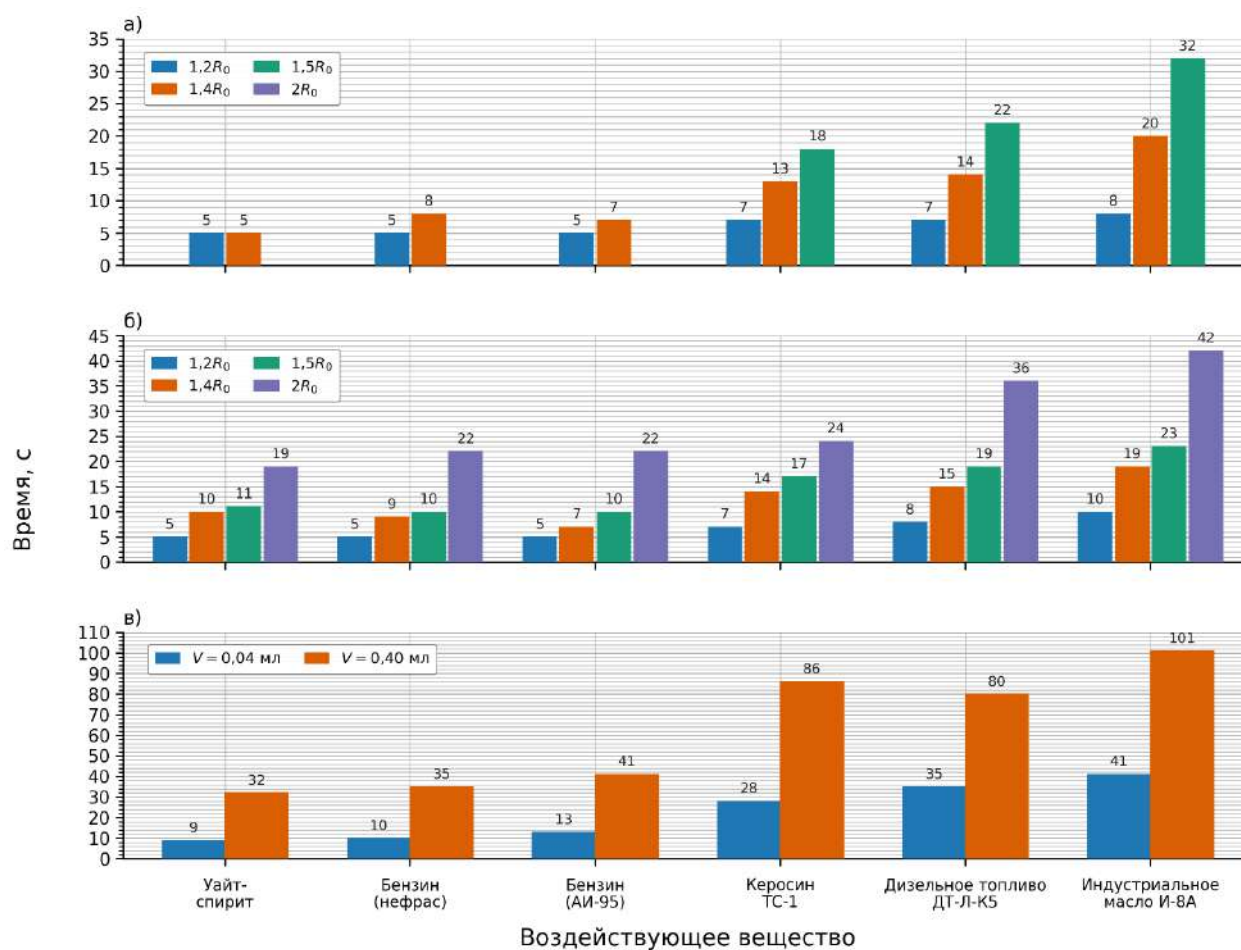


Рисунок 34 – Влияние объема воздействия на время достижения заданных уровней сопротивления чувствительного элемента: а) при объеме 0,04 мл; б) при объеме 0,4 мл; в) R_{max} , с

Увеличение объема особенно отчетливо отражается на максимальном сопротивлении. При 0,04 мл значения R_{max}/R_0 для большинства исследованных углеводородных сред находятся в сравнительно близком диапазоне. При увеличении объема до 0,40 мл относительное максимальное сопротивление бензина, уайт-спирита и керосина превышает 3, для дизельного топлива приближается к 3, а для И-8А также существенно возрастает.

Таким образом, исходя из исследования в разделе 2.2, увеличение объема сопровождается увеличением массы поглощенного вещества, локальной деформации чувствительного материала и электрического сопротивления. Диаграмма влияния вида и объема воздействующего вещества на максимальное относительное сопротивление чувствительного элемента показана на рисунке 35.

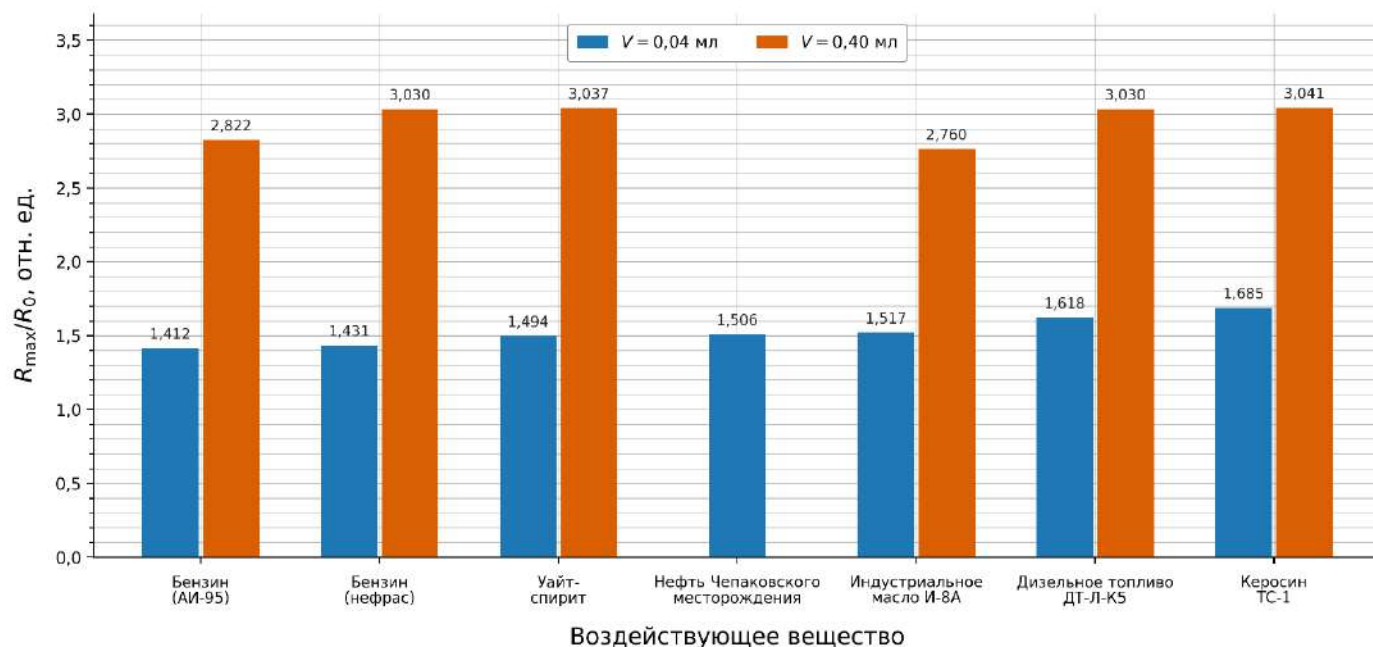


Рисунок 35 – Влияние вида и объема воздействующего вещества на максимальное относительное сопротивление чувствительного элемента

Проникновение минерального масла в силиконовый полимер исследовано в [75]. Показано постепенное распространение масла от поверхности в глубину ПДМС и изменение механических свойств материала вследствие его поглощения. Результаты для И-8А соответствуют такому процессу: после быстрого первоначального взаимодействия происходит дальнейшее перераспределение масла в полимерной матрице, а затем сопротивление возвращается к исходному состоянию.

Для сырой нефти возвращение сопротивления к исходному значению в течение времени наблюдения отсутствует. При воздействии нефти после достижения максимального значения наблюдается медленное снижение сопротивления, однако его исходное значение не восстанавливается.

Продолжительное изменение состояния полимерных материалов при воздействии масла показано в [76]. При контакте с масляной средой наблюдались поглощение жидкости и изменение размеров полимерных образцов. Сохраняющееся присутствие малоподвижных нефтяных компонентов в материале может поддерживать изменение состояния полимерной матрицы и соответствующее повышенное сопротивление чувствительного элемента.

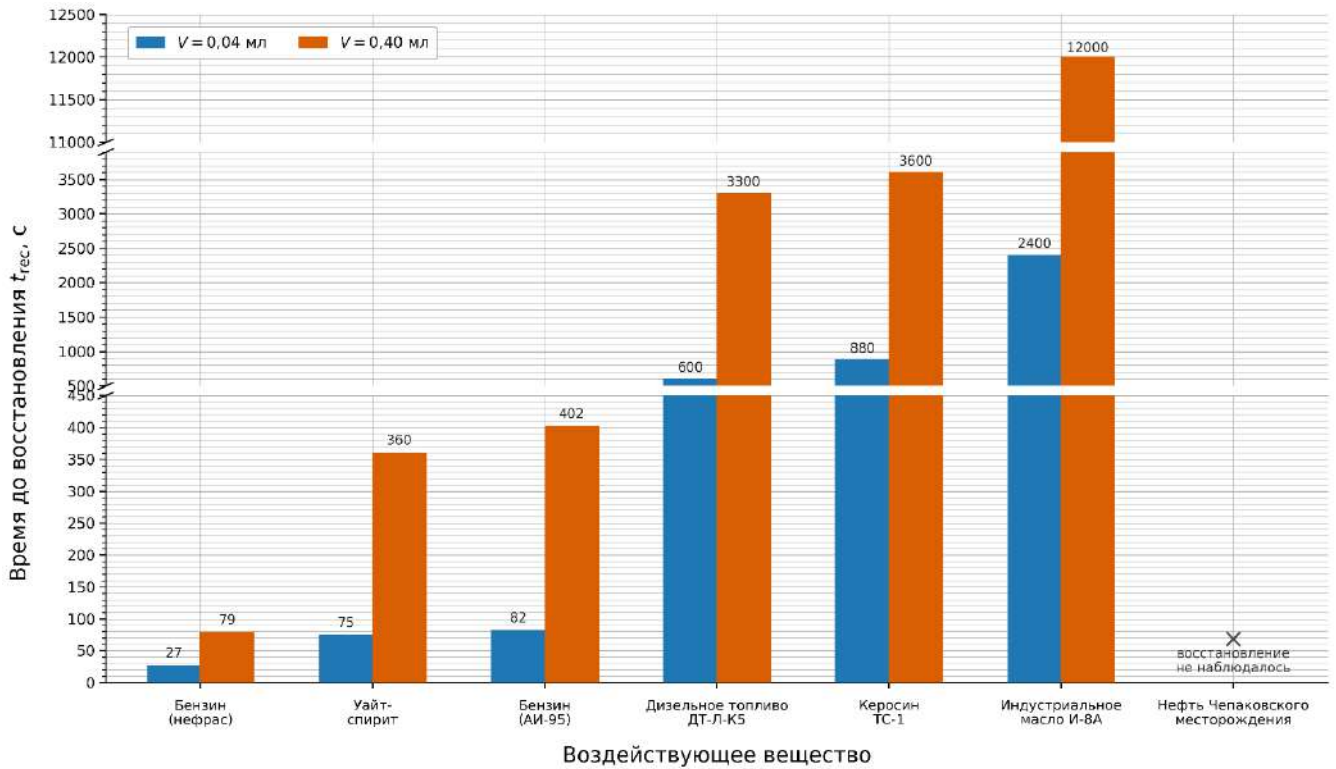


Рисунок 36 – Время восстановления чувствительного элемента после воздействия различных нефтепродуктов, с

Совместное рассмотрение амплитудных и временных параметров показывает, что они характеризуют различные стороны взаимодействия жидкости с чувствительным материалом. Отношение R_{max}/R_0 характеризует величину сформированного отклика. Времена достижения заданных уровней характеризуют скорость появления электрического сигнала. Значение t_{max} отражает продолжительность дальнейшего взаимодействия, а время восстановления – возвращение чувствительного элемента к исходному электрическому состоянию.

Для наглядного представления формы электрического отклика на рисунке 37 приведена временная зависимость сопротивления чувствительного элемента при воздействии керосина объемом 0,04 мл. На графике показаны исходное сопротивление R_0 для 5 образцов, уровни, достигаемые при данном воздействии, а также соответствующие им временные параметры и момент достижения максимального сопротивления.

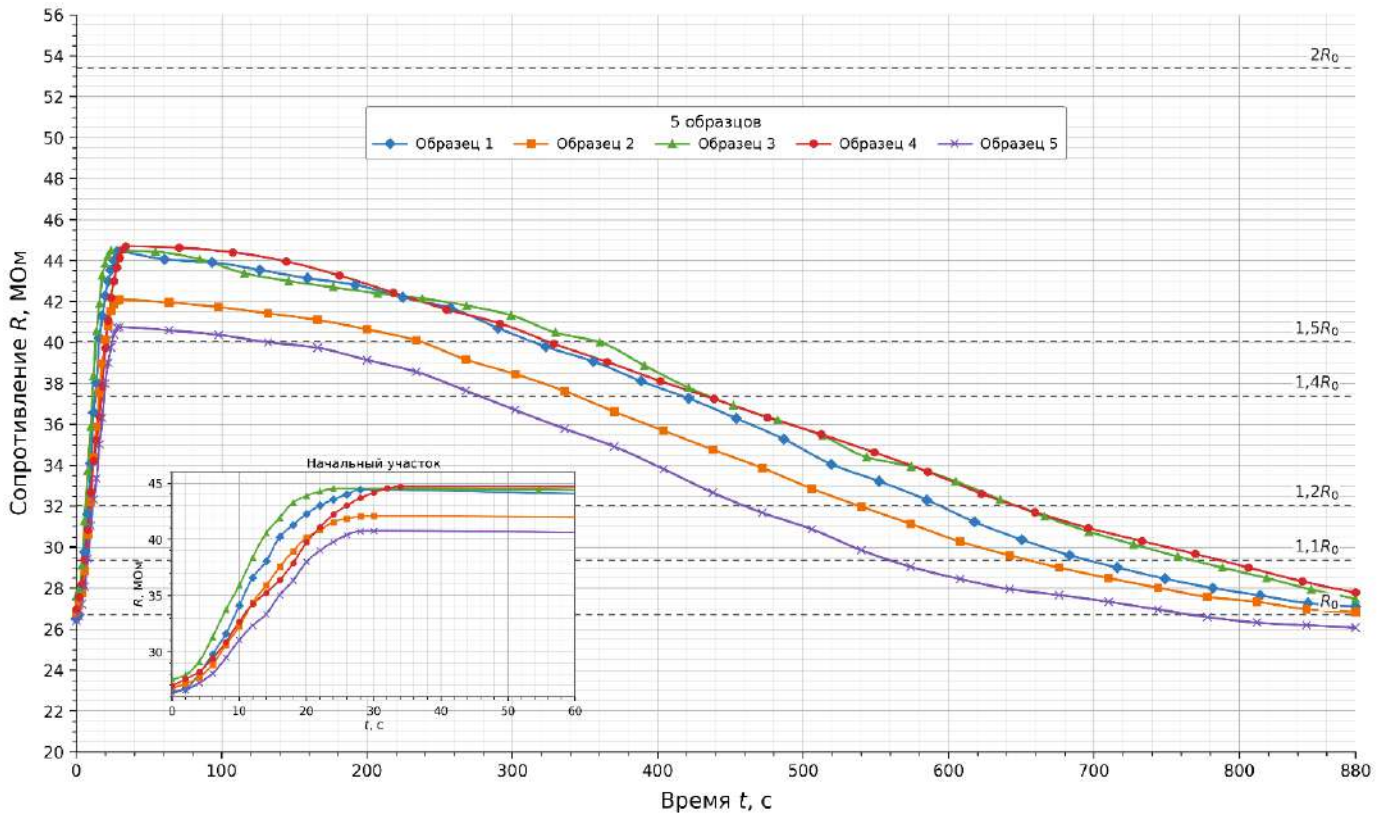


Рисунок 37 – Изменение сопротивления ЧЭ во времени для 5 образцов при воздействии 0,04 мл керосина

Зависимость на рисунке 37 показывает характерную форму отклика чувствительного элемента. После нанесения воздействующего вещества сопротивление начинает возрастать, последовательно достигает заданных относительных уровней, после чего выходит на максимальное значение. После достижения максимума сопротивление уменьшается и возвращается к исходному состоянию. Первые заданные уровни достигаются значительно раньше максимального сопротивления, что позволяет отдельно характеризовать быстродействие начального участка отклика и продолжительность его полного развития.

Различия формы и продолжительности электрического отклика для исследованных веществ при одинаковом объеме воздействия 0,04 мл представлены на рисунке 38. Совместное построение зависимостей $R(t)$ позволяет сопоставить скорость первоначального роста сопротивления, достигаемую амплитуду и продолжительность дальнейшего изменения сигнала.

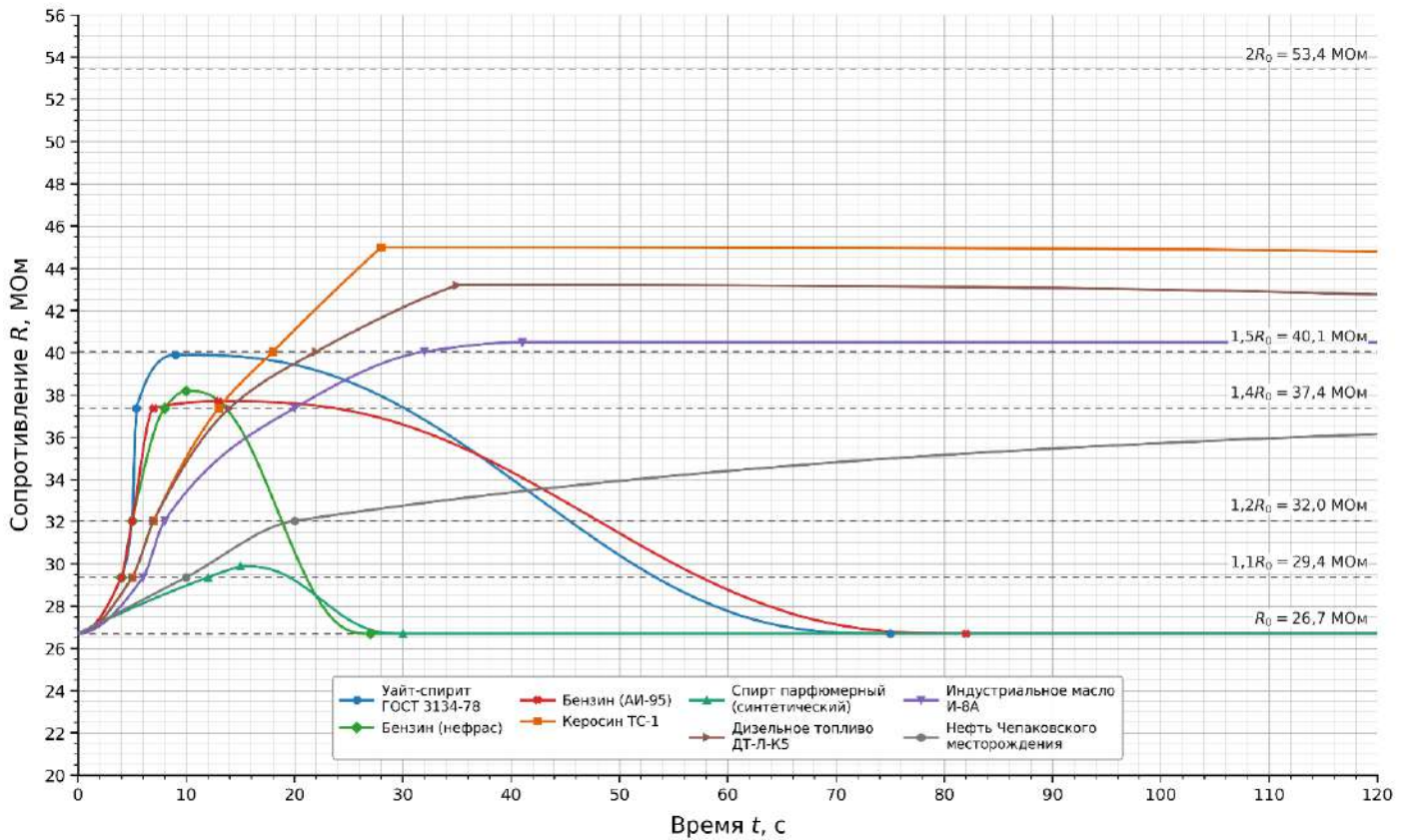


Рисунок 38 – Изменение среднего сопротивления ЧЭ во времени при воздействии 0,04 мл различных веществ

Как видно из рисунка 38, различия между воздействующими веществами проявляются как в амплитуде, так и во временном развитии электрического отклика. Для бензина и уайт-спирита рост сопротивления происходит наиболее быстро. Для керосина ТС-1 и дизельного топлива начальный участок также формируется в первые секунды, однако дальнейшее увеличение сопротивления продолжается дольше. При воздействии И-8А продолжительность развития сигнала увеличивается. Для нефти Чепачовского месторождения первые относительные уровни достигаются значительно раньше максимального сопротивления, дальнейший рост которого продолжается в течение нескольких часов. Синтетический парфюмерный спирт формирует наименьшую амплитуду и достигает только уровня $1,1R_0$.

Влияние увеличения объема воздействующего вещества на форму электрического отклика показано на рисунке 39. Для сопоставления использованы вещества, исследованные при объеме 0,40 мл.

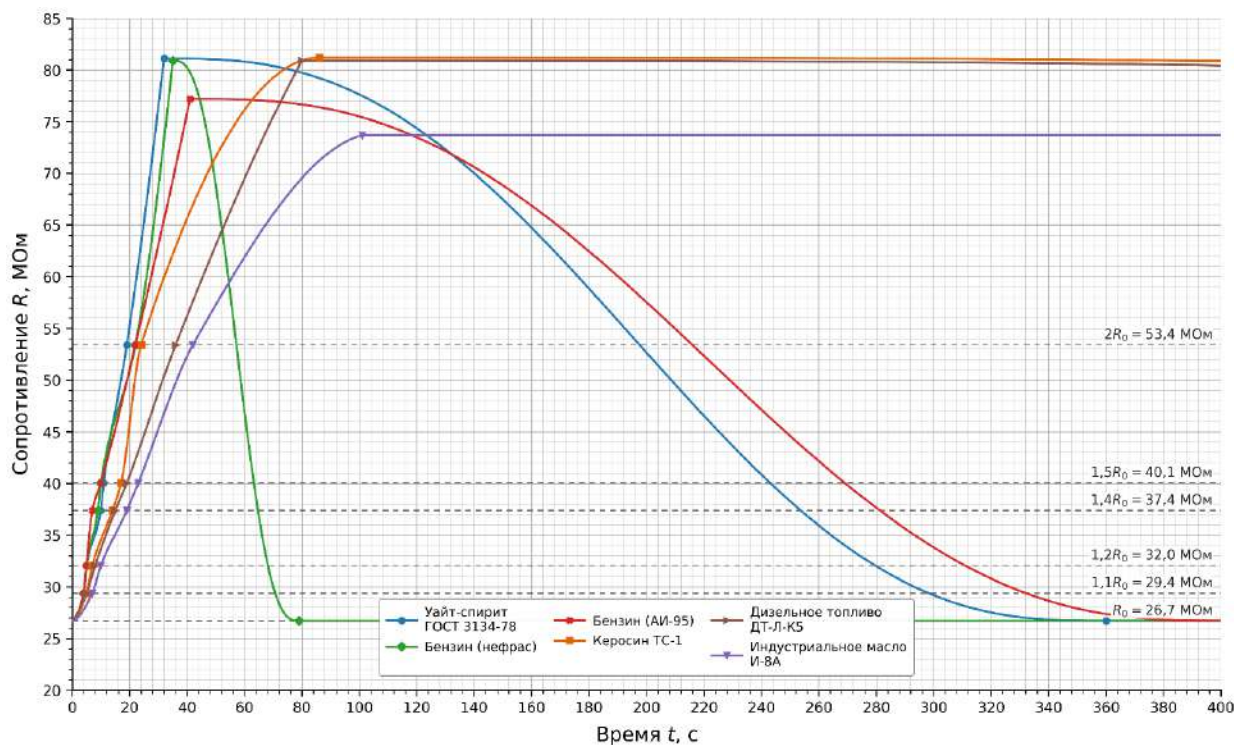


Рисунок 39 – Изменение среднего сопротивления чувствительного элемента во времени при воздействии 0,40 мл различных нефтепродуктов

На рисунке 39 видно, что при увеличенном объеме воздействия различия начальных участков отклика остаются относительно небольшими, тогда как последующее развитие сигнала существенно различается. Все исследованные нефтепродукты достигают уровня $2R_0$, однако время его достижения и время выхода на максимальное сопротивление зависят от вида вещества. Наиболее быстро высокие уровни сопротивления достигаются при воздействии бензина и уайт-спирита. Для керосина ТС-1 и дизельного топлива дальнейшее развитие отклика происходит медленнее, а для масла И-8А наблюдается наиболее продолжительный рост сопротивления среди исследованных при объеме 0,40 мл веществ.

Сопоставление рисунков 38 и 37 показывает, что увеличение объема воздействия преимущественно изменяет последующую часть электрического отклика. Времена достижения первых относительных уровней изменяются значительно слабее, чем время достижения максимального сопротивления. Одновременно увеличиваются максимальная амплитуда и продолжительность восстановления чувствительного элемента. Полученные зависимости подтверждают целесообразность использования начального участка изменения сопротивления для ранней регистрации воздействия.

Наибольшее практическое значение для локальной регистрации утечки имеют начальные участки временной зависимости. По мере перехода от легких нефтяных фракций к среднедистиллятным и далее к масляным нефтепродуктам продолжительность полного развития отклика увеличивается значительно сильнее времени появления первоначального изменения

сопротивления. Для нефти различие между этими временными параметрами достигает нескольких порядков.

Таким образом, большое время достижения максимального сопротивления при воздействии нефти не характеризует время обнаружения воздействия. Электрический отклик возникает значительно раньше, а его дальнейшее развитие связано с продолжающимся поглощением и перераспределением вещества в полимерной матрице.

Полученные результаты показывают, что вид воздействующего вещества определяет как амплитуду, так и временное развитие электрического отклика, а увеличение объема преимущественно увеличивает его дальнейшее развитие и продолжительность восстановления. После воздействия легких и среднестиллятных нефтепродуктов, а также низковязкого индустриального масла чувствительный элемент возвращается к исходному состоянию. При воздействии сырой нефти повышенное сопротивление сохраняется в течение времени наблюдения. Использование динамического порога позволит учитывать различие амплитуд отклика при воздействии малых и больших объемов углеводородной жидкости и обеспечить регистрацию на начальной стадии изменения сопротивления.

Полученные зависимости позволяют перейти к исследованию влияния геометрических параметров чувствительного элемента на амплитудные и временные характеристики его электрического отклика.

2.5 Влияние геометрических параметров чувствительного на электрический отклик

ЧЭ изготавливается путем заливки подготовленной композиции в форму с последующим отверждением. Длина, ширина и толщина чувствительного элемента при таком способе изготовления определяются размерами формы. Это позволяет изготавливать чувствительные элементы различной геометрии при неизменном составе композиционного материала и выбирать размеры чувствительной зоны в зависимости от конструкции и места установки сенсора.

Геометрические параметры чувствительного элемента могут влиять на его исходное электрическое сопротивление, величину отклика и минимальный объем воздействующей жидкости, при котором формируется регистрируемое изменение сопротивления. Для определения этих зависимостей последовательно исследовалось влияние толщины, а затем длины и ширины чувствительного элемента.

На первом этапе исследовалось влияние толщины. Длина и ширина образцов во всех опытах составляли соответственно 30 и 15 мм. Для каждого значения толщины изготавливалось по три образца одинакового состава.

Исследование каждого образца проводилось отдельными циклами воздействия. На чувствительный элемент наносился заданный объем бензина, после чего непрерывно

регистрировалось изменение сопротивления до достижения наибольшего значения R_{max} , затем наблюдение продолжалось до полного восстановления сопротивления до исходного значения R_0 . После восстановления на образец наносился следующий, больший объем жидкости и цикл измерения повторялся. Объем воздействия последовательно увеличивался от 0,04 до 0,60 мл.

Таким образом, сопротивление при каждом исследуемом объеме определялось относительно восстановленного исходного состояния чувствительного элемента, а влияние предыдущего воздействия на последующее измерение исключалось. Для каждого объема фиксировалось наибольшее зарегистрированное сопротивление трех образцов и рассчитывалось среднее значение. Результаты исследования образцов различной толщины приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Влияние толщины чувствительного элемента размером 15×30 мм на максимальное сопротивление при различном объеме воздействия

№	Сопротивление R _{max} , МОм															
	R ₀	При воздействии, мЛ														
		0,04	0,08	0,12	0,16	0,20	0,24	0,28	0,32	0,36	0,40	0,44	0,48	0,52	0,56	0,60
Толщина 0,5 мм																
1	26,4	56,4	77,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	26,4	53,1	72,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	24,5	58,8	79,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
R̄	25,8	56,1	76,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
R _{max} /R ₀	1,00	2,18	2,97	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Толщина 1 мм																
1	24,8	48,1	61,3	76,0	80,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	25,0	50,4	62,1	78,1	84,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	26,1	47,6	59,6	73,5	77,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
R̄	25,3	48,7	61,0	75,9	80,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
R _{max} /R ₀	1,00	1,92	2,41	3,00	3,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Толщина 1,5 мм																
1	24,6	44,2	58,2	71,4	79,5	79,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	26,0	41,3	55,6	70,1	78,1	79,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	27,2	45,3	55,6	69,7	78,3	78,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
R̄	25,9	43,6	56,5	70,4	78,6	79,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
R _{max} /R ₀	1,00	1,68	2,18	2,71	3,03	3,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Толщина 2,0 мм																
1	25,2	42,2	51,4	61,7	69,7	75,6	79,2	82,4	83,1	-	-	-	-	-	-	-
2	23,4	41,1	52,2	60,4	68,8	73,4	76,5	77,0	78,1	-	-	-	-	-	-	-
3	26,2	42,5	53,1	60,5	68,2	73,9	76,8	77,8	78,6	-	-	-	-	-	-	-
R̄	24,9	41,9	52,2	60,9	68,9	74,3	77,5	79,1	79,9	-	-	-	-	-	-	-
R _{max} /R ₀	1,00	1,68	2,09	2,44	2,76	2,98	3,11	3,17	3,21	-	-	-	-	-	-	-
Толщина 2,5 мм																
1	23,2	35,2	38,9	41,2	45,1	48,6	52,1	56,0	59,6	62,2	64,9	68,4	71,2	75,6	79,4	82,6
2	22,9	36,7	38,6	42,3	45,1	47,9	53,3	57,2	61,3	64,0	67,3	72,1	73,4	78,3	80,9	80,9
3	23,7	36,4	39,6	44,9	48,0	51,9	55,4	59,2	63,2	66,5	70,1	73,4	76,6	79,1	81,5	83,2
R̄	23,3	36,1	39,0	42,8	46,1	49,5	53,6	57,5	61,4	64,2	67,4	71,3	73,7	77,7	80,6	82,2
R _{max} /R ₀	1,00	1,55	1,68	1,84	1,98	2,13	2,30	2,47	2,64	2,76	2,90	3,06	3,17	3,34	3,46	3,53
Толщина 3,0 мм																
1	23,5	28,4	33,1	35,9	38,3	42,1	46,2	49,5	55,1	60,5	64,7	67,9	70,2	75,0	77,2	80,4
2	22,6	26,5	31,3	34,4	38,0	42,2	45,9	49,6	54,2	59,3	63,4	67,2	69,9	73,7	77,1	79,9
3	23,9	26,0	31,6	34,5	37,9	41,9	45,8	48,9	53,7	58,2	62,7	65,8	69,0	71,2	74,4	77,4
R̄	23,3	27,0	32,0	34,9	38,1	42,1	46,0	49,3	54,3	59,3	63,6	67,0	69,7	73,3	76,2	79,2
R _{max} /R ₀	1,00	1,16	1,37	1,50	1,63	1,80	1,97	2,11	2,33	2,54	2,73	2,87	2,99	3,14	3,27	3,40

Продолжение таблицы 8

Толщина 4,0 мм																
1	23,8	26,2	28,1	29,7	32,7	35,0	38,1	40,6	42,7	45,1	47,4	50,2	53,0	57,1	60,2	63,5
2	24,3	27,1	29,7	31,2	34,4	37,2	39,8	42,1	45,6	48,2	51,0	53,1	56,2	59,7	63,1	64,2
3	23,0	24,8	27,5	30,2	32,7	34,6	38,8	41,1	43,2	46,0	48,6	51,1	54,2	57,8	61,1	63,7
$\bar{R}$	23,7	26,0	28,4	30,4	33,3	35,6	38,9	41,3	43,8	46,4	49,0	51,5	54,5	58,2	61,5	63,8
$\bar{R}_{max}/R_0$	1,00	1,10	1,20	1,28	1,40	1,50	1,64	1,74	1,85	1,96	2,07	2,17	2,30	2,46	2,59	2,69
Примечание: дальнейшее увеличение объема после достижения установившегося значения не приводило к статистически значимому увеличению R_{max} .																

Зависимости среднего максимального сопротивления от объема воздействующей жидкости для образцов различной толщины показаны на рисунке 40.

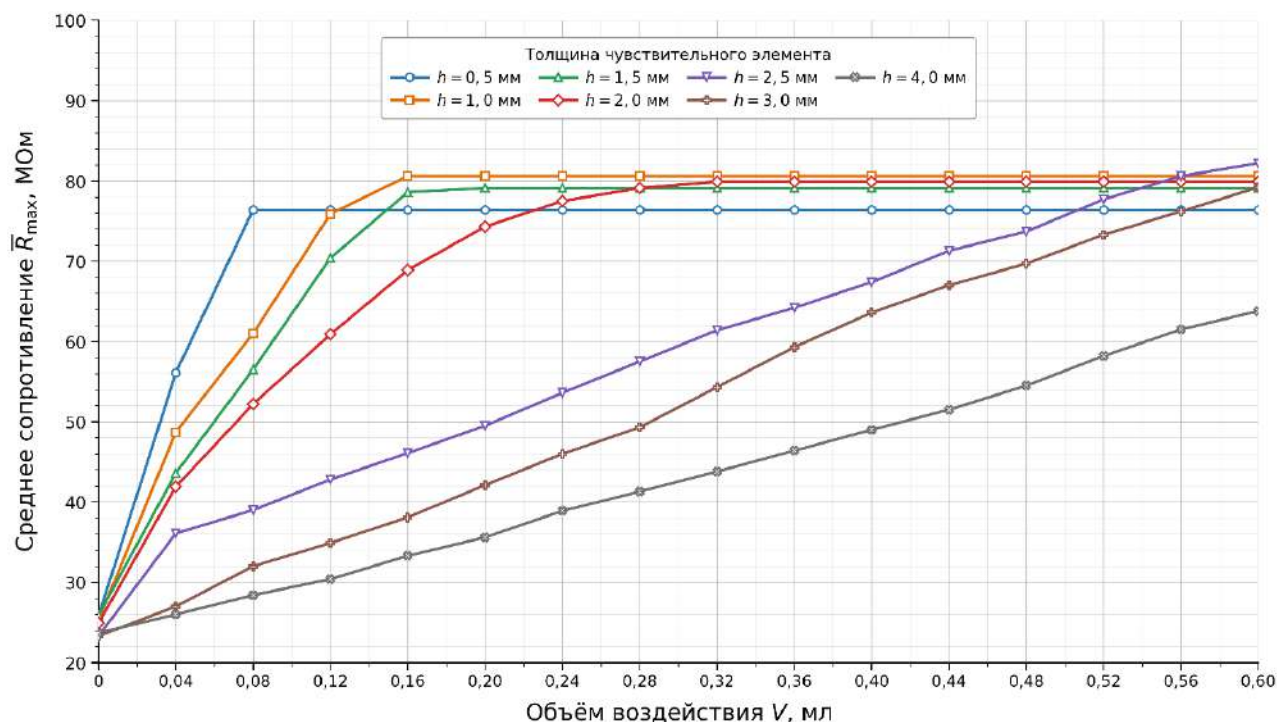


Рисунок 40 – Зависимость среднего максимального сопротивления чувствительного элемента от объема воздействия при различной толщине

Полученные экспериментальные данные показывают, что уменьшение толщины чувствительного элемента сопровождается увеличением относительного изменения сопротивления при одинаковом объеме воздействующей жидкости. С увеличением толщины для формирования сопоставимого электрического отклика требуется больший объем воздействия жидких углеводородов.

Наблюдаемая зависимость связана с увеличением общего объема композиционного материала при неизменной площади поверхности чувствительного элемента. При одинаковом количестве поступившей жидкости увеличение толщины приводит к тому, что изменение состояния полимерной матрицы охватывает меньшую долю полного объема чувствительного материала. Вклад изменившейся области в общее электрическое сопротивление вследствие этого уменьшается.

Аналогичное влияние толщины на чувствительность углерод-полимерных композитов было

получено в работе [77]. При исследовании композиционных чувствительных слоев различной толщины было показано, что уменьшение толщины сопровождается увеличением электрического отклика при воздействии органического вещества. Абсолютные размеры исследованных в [77] слоев отличаются от размеров разработанного чувствительного элемента, однако направление зависимости соответствует результатам проведенного эксперимента.

Толщина материала влияет также на продолжительность распространения воздействующего вещества. В работе [78] при исследовании углерод-полимерных чувствительных слоев показано увеличение характерного времени формирования отклика с увеличением толщины. Такой результат связан с увеличением расстояния, на которое воздействующее вещество должно распространиться в полимерной фазе.

При выборе рабочей толщины дополнительно оценивалась механическая устойчивость чувствительного элемента. Образцы толщиной менее 2 мм обладали высокой гибкостью и легче повреждались при извлечении из формы, установке электродов и последующей эксплуатации. При толщине 2 мм чувствительный элемент сохранял механическую целостность при последующей эксплуатации.

При дальнейшем увеличении толщины механическая устойчивость возрастала, однако уменьшалась реакция на малые объемы жидкости. Для образцов толщиной 4 мм и более устойчиво регистрируемое изменение сопротивления наблюдалось начиная с объема более 0,20 мл. Следовательно, увеличение толщины приводило к увеличению экспериментального порога обнаружения по объему воздействующей жидкости.

По результатам исследования для дальнейшей конструкции была выбрана толщина 2 мм. При меньшей толщине недостаточная механическая прочность усложняет изготовление и монтаж чувствительного элемента. При увеличении толщины уменьшается отклик на малые объемы углеводородной жидкости и возрастает минимальный объем, вызывающий устойчиво регистрируемое изменение сопротивления. Толщина 2 мм обеспечивает сочетание механической устойчивости и реакции на малые объемы воздействия.

После выбора толщины исследовалось влияние длины и ширины чувствительного элемента. Для этого изготавливались образцы одинакового состава и толщины 2 мм с различными размерами в плоскости. Для каждого варианта геометрии использовалось по три образца. Внешний вид чувствительных элементов различной длины и ширины показан на рисунке 41.

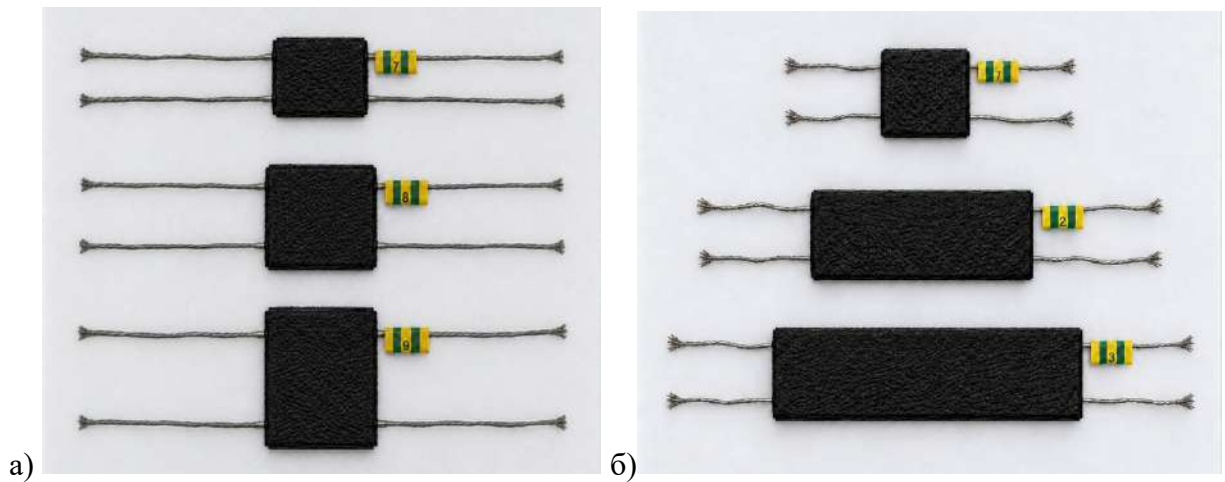


Рисунок 41 – Чувствительные элементы различной формы: а) длины между проводниками; б) ширины вдоль проводников

Исследование выполнялось по той же последовательности, что и при определении влияния толщины. На образец наносился заданный объем бензина, регистрировалось изменение сопротивления до достижения R_{max} , после чего ожидалось полное восстановление сопротивления до исходного значения. Следующее измерение проводилось после восстановления при большем объеме воздействующей жидкости. Объем последовательно изменялся от 0,04 до 0,60 мл.

Для каждого сочетания длины и ширины исследовалось по три образца. Для каждого объема регистрировалось максимальное сопротивление каждого образца и рассчитывалось среднее значение. Результаты приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Влияние длины и ширины чувствительного элемента на максимальное сопротивление при различном объеме воздействия

№	Сопротивление R_{max} , МОм															
	R_0	При воздействии, мл														
		0,04	0,08	0,12	0,16	0,20	0,24	0,28	0,32	0,36	0,40	0,44	0,48	0,52	0,56	0,60
Размер 15x30 мм																
1	25,2	42,2	51,4	61,7	69,7	75,6	79,2	82,4	83,1	-	-	-	-	-	-	-
2	23,4	41,1	52,2	60,4	68,8	73,4	76,5	77,0	78,1	-	-	-	-	-	-	-
3	26,2	42,5	53,1	60,5	68,2	73,9	76,8	77,8	78,6	-	-	-	-	-	-	-
$\bar{R}$	24,9	41,9	52,2	60,9	68,9	74,3	77,5	79,1	79,9	-	-	-	-	-	-	-
$\bar{R}_{max}/R_0$	1,00	1,68	2,09	2,44	2,76	2,98	3,11	3,17	3,21	-	-	-	-	-	-	-
Размер 30x30 мм																
1	44,6	63,4	91,3	105,7	113,3	119,7	122,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	45,2	68,2	90,3	102,1	110,0	115,9	119,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	45,0	65,6	90,3	103,4	110,3	116,1	120,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\bar{R}$	44,9	65,7	90,6	103,7	111,2	117,2	120,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\bar{R}_{max}/R_0$	1,00	1,46	2,02	2,31	2,47	2,61	2,68	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Размер 45x30 мм																
1	68,1	99,1	116,1	127,3	136,5	141,3	149,8	155,0	158,1	160,5	161,2	-	-	-	-	-
2	68,6	101,9	120,4	133,6	142,2	150,2	153,4	153,4	154,2	154,5	154,5	-	-	-	-	-
3	66,4	98,4	112,5	120,8	131,3	139,4	145,6	145,5	145,5	145,6	145,4	-	-	-	-	-
$\bar{R}$	67,7	99,8	116,3	127,2	136,7	143,6	149,6	151,3	152,6	153,5	153,7	-	-	-	-	-
$\bar{R}_{max}/R_0$	1,00	1,47	1,72	1,88	2,02	2,12	2,21	2,23	2,25	2,27	2,27	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы 9

Размер 15x60 мм																
1	23,2	37,5	41,4	45,3	49,3	53,0	55,2	57,6	58,4	58,5	59,1	59,7	59,9	-	-	-
2	24,9	35,3	40,7	45,0	50,2	52,7	53,2	53,6	54,2	54,2	54,3	54,2	54,2	-	-	-
3	26,1	36,5	40,5	44,8	48,9	52,7	54,3	55,2	56,1	56,5	56,3	56,5	56,4	-	-	-
$\bar{R}$	24,7	36,4	40,9	45,0	49,5	52,8	54,2	55,5	56,2	56,4	56,6	56,8	56,8	-	-	-
$\bar{R}_{max}/R_0$	1,00	1,47	1,65	1,82	2,00	2,13	2,19	2,24	2,27	2,28	2,29	2,30	2,30	-	-	-
Размер 15x90 мм																
1	21,3	31,1	39,3	44,5	47,4	48,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	22,0	32,0	38,4	43,8	45,1	46,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	21,3	31,4	40,2	45,0	45,1	45,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\bar{R}$	21,5	31,5	39,3	44,4	45,9	46,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\bar{R}_{max}/R_0$	1,00	1,46	1,83	2,06	2,13	2,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Размер 30x90 мм																
1	45,1	58,2	68,8	71,3	72,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	43,2	68,0	73,3	75,4	76,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	41,5	66,3	75,4	77,3	77,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\bar{R}$	43,3	64,2	72,5	74,7	75,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\bar{R}_{max}/R_0$	1,00	1,48	1,68	1,73	1,74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Размер 45x90 мм																
1	66,0	81,3	88,7	94,7	95,2	97,4	97,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	67,4	80,2	85,6	89,0	93,7	97,8	100,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	69,1	83,2	89,9	94,8	97,6	101,2	101,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\bar{R}$	67,5	81,6	88,1	92,8	95,5	98,8	99,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\bar{R}_{max}/R_0$	1,00	1,21	1,30	1,38	1,41	1,46	1,48	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Примечание: дальнейшее увеличение объема после достижения установившегося значения не приводило к статистически значимому увеличению R_{max} .																

Полученные данные показывают, что изменение длины и ширины оказывает различное влияние на электрические характеристики чувствительного элемента.

Наиболее выраженная зависимость исходного сопротивления наблюдается при изменении длины. Увеличение расстояния между электрическими контактами сопровождается увеличением R_0 . При большей длине электрический ток проходит через более протяженный участок композиционного материала и большее число последовательно расположенных контактных участков проводящей структуры, вследствие чего полное сопротивление чувствительного элемента возрастает. Графики зависимости среднего максимального сопротивления от объема при разной длине и ширине показаны на рисунках 42 и 41.

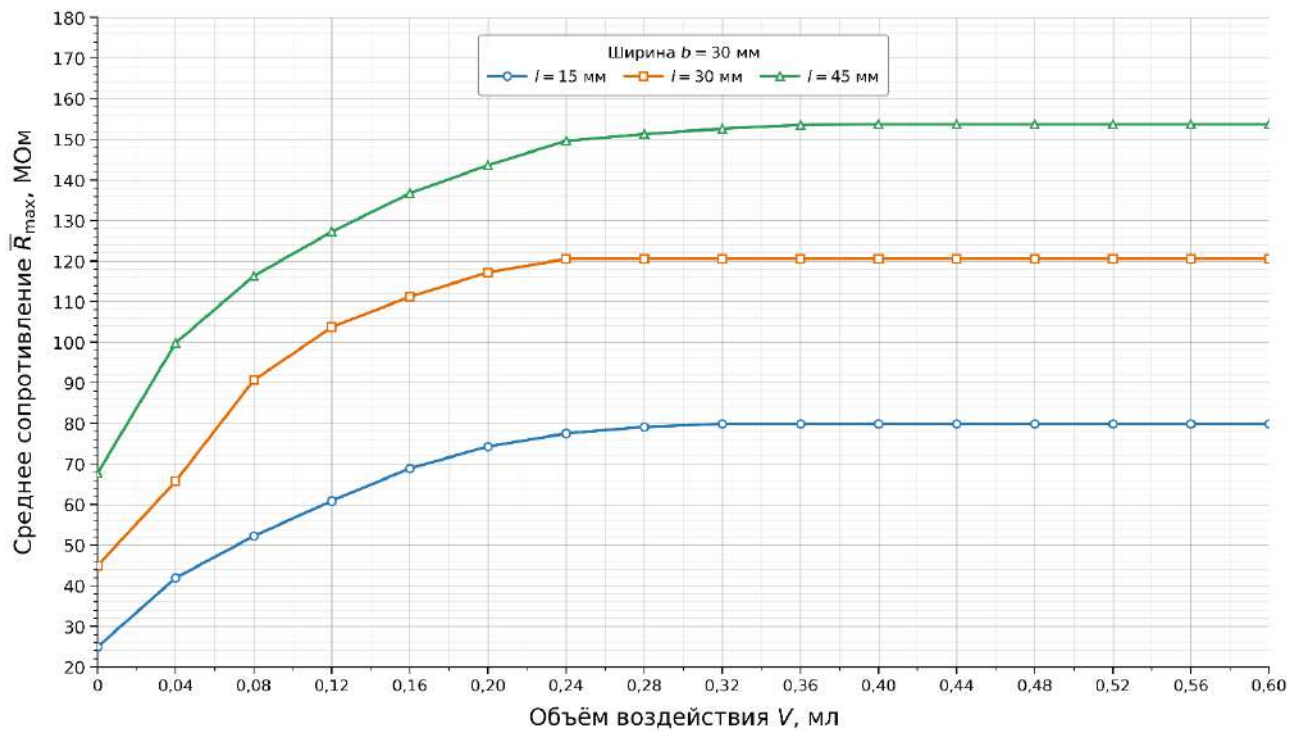


Рисунок 42 – Зависимость среднего максимального сопротивления чувствительного элемента от объема воздействия при различной длине

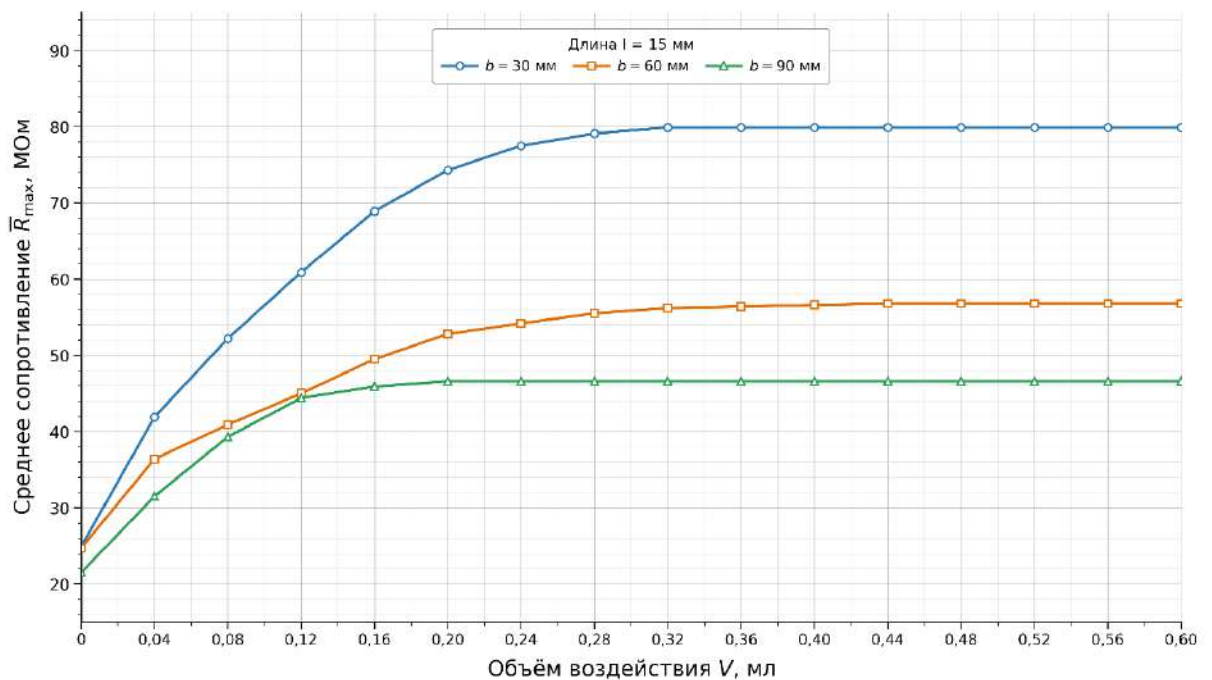


Рисунок 43 – Зависимость среднего максимального сопротивления чувствительного элемента от объема воздействия при различной ширине

С одной стороны, наблюдаемое влияние геометрических размеров на начальное сопротивление чувствительного элемента согласуется с зависимостью сопротивления проводника от его длины и площади поперечного сечения. Для однородного проводника прямоугольной формы эта зависимость

имеет вид:

$$R_0 = \rho_{эл} \frac{L}{Wh} \quad (23)$$

где $\rho_{эл}$ – удельное электрическое сопротивление материала до воздействия жидкости;

L – расстояние между электродами;

W – ширина чувствительного элемента;

h – его толщина.

При фиксированных ширине и толщине увеличение расстояния между электродами приводит к удлинению пути прохождения тока. В эквивалентном электрическом представлении это соответствует увеличению числа последовательно соединенных участков материала, сопротивления которых складываются. Поэтому увеличение длины сопровождается ростом начального сопротивления чувствительного элемента.

При фиксированных расстоянии между электродами и толщине увеличение ширины повышает площадь поперечного сечения, доступную для прохождения тока. Это соответствует увеличению числа параллельных токопроводящих путей и приводит к уменьшению общего сопротивления. Таким образом, наблюдаемые направления изменения начального сопротивления – увеличение при увеличении длины и уменьшение при увеличении ширины – согласуются с геометрической зависимостью сопротивления проводника.

Вместе с тем исследуемый чувствительный элемент представляет собой композиционный материал, проводимость которого обеспечивается распределенной сетью контактов между углеродными компонентами. Полимерная матрица разделяет отдельные участки наполнителя, поэтому ток проходит по совокупности связанных проводящих путей. Эффективное удельное сопротивление такого материала характеризует не только свойства наполнителя, но и состояние межчастичных контактов, пространственное распределение компонентов и связность проводящей структуры.

По этой причине отклонения от идеализированной зависимости могут быть обусловлены неоднородностью контактной структуры, различиями формирования образцов и вкладом соединений с электродами. При изменении размеров количество и распределение действующих токопроводящих путей не обязательно изменяются строго пропорционально геометрическому сечению.

Следовательно, выражение сопротивления однородного проводника используется для объяснения общей закономерности влияния размеров на начальное сопротивление чувствительного элемента. Особенности контактной структуры композита учитываются при интерпретации отклонений от этой зависимости, а фактическое исходное сопротивление каждого образца определяется экспериментально.

Экспериментально установленное влияние геометрических размеров на электрические характеристики чувствительного элемента объясняется структурой проводящей части композиционного материала. Как рассмотрено в подразделе 2.3, электрический ток между электродами проходит по множеству токопроводящих путей, образованных последовательностями непосредственно контактирующих углеродных компонентов. Каждый путь содержит ряд последовательно расположенных контактных участков, а одновременно существующие пути соединяют электроды параллельно.

В соответствии с формулой (11) сопротивление отдельного токопроводящего пути определяется сопротивлениями составляющих его контактных участков. При увеличении расстояния между электродами возрастает средняя протяженность токопроводящих путей и количество последовательно расположенных контактов. В результате сопротивление отдельных путей увеличивается, что приводит к росту исходного сопротивления чувствительного элемента.

Полученная экспериментальная зависимость от длины соответствует результатам работы [79], в которой показано влияние геометрии углерод-полимерного чувствительного слоя на его электрические характеристики. Геометрические размеры определяют условия прохождения тока через композиционный материал и поэтому должны учитываться при определении сопротивления чувствительного элемента.

Изменение ширины и толщины оказывает иное влияние на проводящую структуру. Увеличение этих размеров увеличивает объем композиционного материала в направлении, поперечном прохождению тока между электродами. В таком объеме может одновременно существовать большее количество токопроводящих путей, соединяющих электроды параллельно. Связь общего сопротивления с количеством параллельных путей и их средней проводимостью ранее представлена формулой (16). Связь геометрических параметров чувствительного элемента со структурой токопроводящих путей показана на рисунке 44.

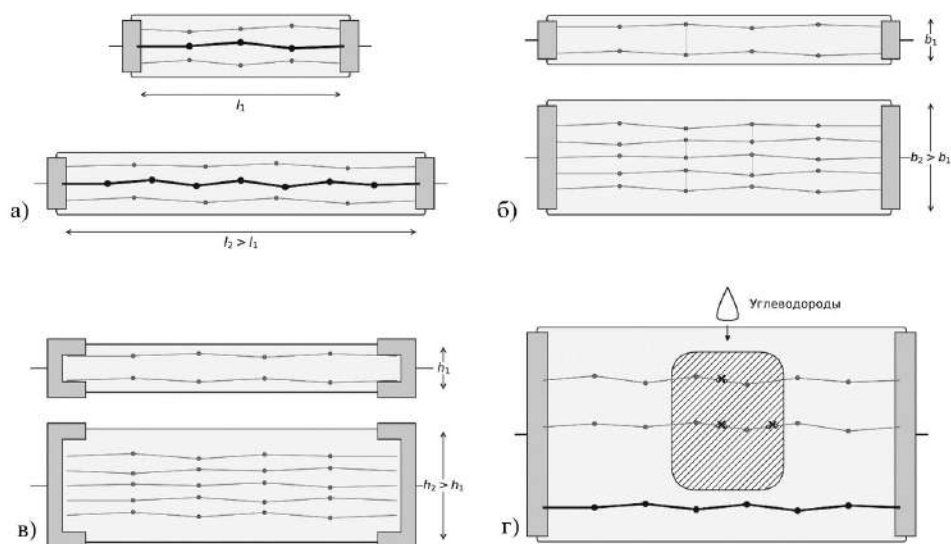


Рисунок 44 – Влияние геометрических параметров чувствительного элемента на структуру токопроводящих путей: а) при увеличении длины; б) при увеличении ширины; в) при увеличении высоты; г) при локальном воздействии жидкого углеводорода

Экспериментальные результаты исследования исходного сопротивления соответствуют такому представлению. Длина преимущественно изменяет протяженность токопроводящих путей и количество последовательных контактных участков, тогда как изменение ширины и толщины в большей степени связано с количеством путей, существующих параллельно друг другу. Поэтому увеличение длины оказывает наиболее выраженное влияние на исходное сопротивление, а изменение поперечных размеров проявляется главным образом при локальном воздействии жидкости.

После нанесения углеводородной жидкости физическое состояние проводящей структуры изменяется. Поглощение жидкости полимерной матрицей вызывает ее набухание, при котором увеличиваются расстояния между частью проводящих частиц и нарушается электрическая непрерывность некоторых токопроводящих путей. Такой характер изменения проводящей структуры при набухании полимерной матрицы экспериментально описан в работе [80]: проникновение растворителя в полимер сопровождается увеличением его объема, нарушением части проводящих путей и соответствующим ростом сопротивления композиционного материала.

Аналогичная последовательность рассмотрена в работе [81] применительно к углерод-полимерным резистивным сенсорам. Поступление воздействующего вещества в полимер приводит к набуханию матрицы, увеличению расстояний между проводящими углеродными компонентами и нарушению части существующих проводящих путей, что сопровождается увеличением электрического сопротивления [81].

С учетом этого для физического описания состояния проводящей структуры после воздействия жидкости число сохраняющихся токопроводящих путей определяется как разность между их исходным количеством и количеством путей, электрическая непрерывность которых была нарушена:

$$N_p(V) = N_{p,0} - \Delta N_p(V), \quad (24)$$

где $N_p(V)$ – число сохраняющихся токопроводящих путей после воздействия жидкости объемом V ;
 $N_{p,0}$ – число токопроводящих путей в исходном состоянии;
 $\Delta N_p(V)$ – количество токопроводящих путей, электрическая непрерывность которых нарушена вследствие изменения состояния полимерной матрицы.

Выражение (24) представляет баланс токопроводящих путей в принятом физическом описании: после воздействия в переносе тока продолжают участвовать исходные пути за исключением тех, непрерывность которых была нарушена при изменении контактной структуры. Направление такого изменения подтверждается результатами [80, 81].

В подразделе 2.3 была установлена связь относительного сопротивления с изменением числа токопроводящих путей. В принятом приближении, при котором средняя проводимость сохраняющегося пути считается неизменной, по формуле (18) рост сопротивления определяется уменьшением количества непрерывных путей. Подстановка выражения (24) в формулу (18) дает

$$\frac{R(V)}{R_0} = \frac{N_{p,0}}{N_{p,0} - \Delta N_p(V)}, \quad (25)$$

где $R(V)$ – сопротивление чувствительного элемента после воздействия жидкости объемом V ;
 R_0 – сопротивление чувствительного элемента в исходном состоянии.

Выражение (25) связывает наблюдаемое относительное изменение сопротивления с долей контактной проводящей структуры, утратившей электрическую непрерывность при воздействии углеводородной жидкости. На данном этапе эта зависимость используется для физической интерпретации результатов эксперимента. Зависимость изменения числа токопроводящих путей от объема жидкости и геометрических параметров будет определена в математической модели главы 3.

Влияние толщины на электрический отклик объясняется соотношением между областью материала, измененной вследствие поглощения жидкости, и полным объемом чувствительного элемента. В тонком образце при одинаковом объеме воздействия жидкость изменяет состояние большей доли материала по толщине. Набухание при этом затрагивает большую долю контактной проводящей структуры, вследствие чего нарушается электрическая непрерывность большей части токопроводящих путей и относительное изменение сопротивления возрастает.

С увеличением толщины объем материала за пределами области наиболее выраженного воздействия возрастает. Сохраняющиеся в этой части токопроводящие пути продолжают участвовать

в переносе тока между электродами, поэтому для формирования одинакового относительного изменения сопротивления требуется воздействие большего объема жидкости. Этим объясняется полученная в таблице 8 зависимость порога регистрации от толщины чувствительного элемента.

Влияние ширины имеет сходную физическую основу. При увеличении ширины возрастает количество материала и токопроводящих путей, расположенных за пределами локальной области контакта с жидкостью. Эти пути сохраняют электрическую непрерывность и продолжают участвовать в общей проводимости. Поэтому геометрия чувствительной области определяет, какую долю всей проводящей структуры затрагивает локальное поступление углеводородной жидкости. Физическая интерпретация влияния толщины и ширины на локальный отклик показана на рисунке 45.

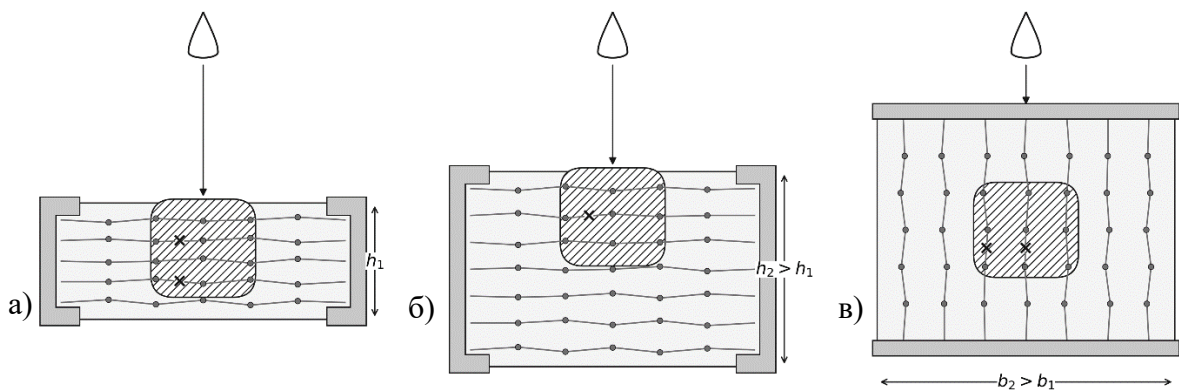


Рисунок 45 – Влияние поперечных размеров чувствительного элемента на долю токопроводящей структуры, изменяемую при локальном воздействии жидкости: а) проникновение углеводородной жидкости в тонкий образец; б) проникновение углеводородной жидкости в толстый образец; в) воздействие на широкий образец

Совместное рассмотрение экспериментальных результатов и принятого представления проводящей структуры позволяет разделить физическую роль геометрических параметров. Увеличение длины преимущественно увеличивает протяженность токопроводящих путей и количество последовательных контактных участков, что повышает исходное сопротивление. Ширина и толщина определяют количество материала в поперечном направлении и долю проводящей структуры, сохраняющую электрическую непрерывность при локальном воздействии жидкости. Толщина дополнительно определяет соотношение между механической устойчивостью чувствительного элемента и объемом материала, изменяемым при поглощении углеводорода.

Таким образом, результаты исследования геометрических параметров дополняют физическую модель чувствительного элемента. Ранее введенные формулы (11), (16) и (18) описывают электрические свойства совокупности токопроводящих путей, а выражения (24) и (25) связывают эту структуру с воздействующим объемом углеводородной жидкости. В главе 3 на основе установленных экспериментальных закономерностей будут определены зависимости от длины, ширины, толщины и

объема воздействия и выполнена верификация полученной математической модели.

2.6 Влияние внешних условий на электрический отклик чувствительного элемента

При эксплуатации сенсора температура и влажность окружающей среды могут изменяться в широких пределах. Эти факторы способны влиять как на взаимодействие углеводородной жидкости с полимерной матрицей, так и на формирование электрического отклика. Для определения диапазона условий, при которых сохраняется выраженная реакция чувствительного элемента, проведены исследования при различных температурах и значениях относительной влажности воздуха.

Исследования проводились на чувствительных элементах размером 30×30×2 мм. В качестве воздействующих веществ использовались нефрас С2-80/120, керосин ТС-1, уайт-спирит и индустриальное масло И-8А. Объем жидкости при каждом воздействии составлял 0,16 мл. Исходное сопротивление чувствительного элемента составляло 29,6 МОм. После нанесения жидкости регистрировалось максимальное сопротивление, после чего определялось его увеличение относительно исходного значения. В исследованиях температуры погрешность ее задания составляла ± 5 °С, в исследованиях влажности – ± 5 %. Исходные экспериментальные серии содержат измерения в диапазоне температур от 25 до 125 °С и относительной влажности от 40 до 90 %.

Результаты исследования температурного воздействия приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Влияние температуры на относительное изменение сопротивления чувствительного элемента при воздействии 0,16 мл углеводородной жидкости

Вещество	Возрастание от 0,16 мл (R_{max}/R_0)						
	Температура окружающей среды						
	25±5 °С	50±5 °С	60±5 °С	80±5 °С	95±5 °С	110±5 °С	125±5 °С
Бензин (нефрас С2-80/120)	2,684	2,501	2,484	1,684	1,197	1,038	1,037
Керосин ТС-1	2,901	2,934	2,634	1,934	1,206	1,031	1,030
Уайт-спирит ГОСТ 3134-78	2,631	2,587	2,584	1,555	1,130	1,045	1,021
Индустриальное масло И-8А	2,167	2,132	2,001	1,648	1,435	1,321	1,128
Примечание – начальное сопротивление 29,6 МОм, размер 30х30 мм							

В исследованной серии до температуры около 80 °С сохранялся выраженный электрический отклик для всех воздействующих веществ. Дальнейшее повышение температуры сопровождалось существенным снижением максимального относительного изменения сопротивления. Характер температурной зависимости показан на рисунке 46.

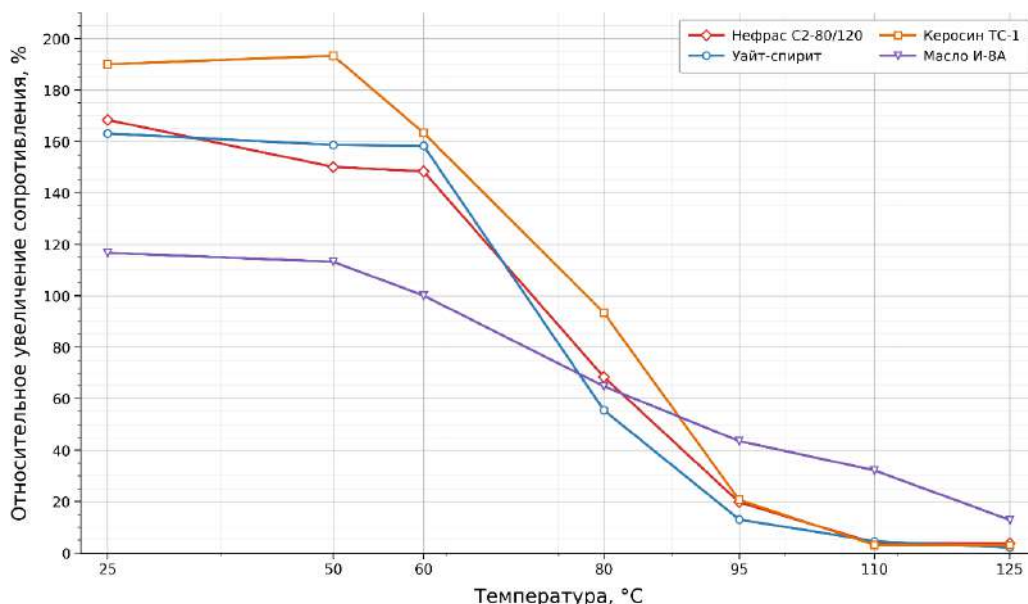


Рисунок 46 – Влияние температуры на относительное изменение сопротивления чувствительного элемента при воздействии различных углеводородных жидкостей

Наблюдаемое уменьшение амплитуды при повышенной температуре связано с изменением условий поступления и удержания углеводорода в полимерной матрице. Повышение температуры ускоряет молекулярное движение и перенос вещества внутри полимера, но одновременно способствует более быстрому удалению летучих компонентов с открытой поверхности и уменьшению количества вещества, сохраняющегося в полимерной матрице в момент формирования максимального отклика.

Такое сочетание процессов наблюдается и в других углерод-полимерных чувствительных материалах. В работе [82] показано, что при увеличении температуры скорость электрического отклика на органические вещества возрастает, тогда как его максимальная амплитуда может уменьшаться вследствие усиления обратного выхода поглощенного вещества из полимерной матрицы. Полученные экспериментальные данные коррелируют с данным результатом: повышение температуры сильнее отражается на максимальной амплитуде сигнала, чем на самом факте возникновения отклика.

С позиции принятого механизма уменьшение количества поглощенного вещества приводит к меньшей деформации полимерной матрицы. При меньшем изменении ее размеров нарушается меньшее количество прямых контактов между углеродными компонентами, вследствие чего изменение сопротивления также уменьшается. Температура поэтому входит в число внешних факторов, определяющих условия формирования отклика, хотя непосредственной причиной изменения сопротивления остается изменение состояния контактной проводящей структуры при взаимодействии полимера с углеводородом.

По результатам проведенной серии выраженная реакция чувствительного элемента сохранялась

при температурах до 80 °С. При 95 °С амплитуда существенно снижалась, а при дальнейшем повышении температуры изменение сопротивления становилось малым. Для выбранной конструкции чувствительного элемента температура 80 °С поэтому принимается как верхняя граница диапазона, в котором экспериментально подтверждено сохранение выраженного отклика на исследованные углеводородные жидкости.

Вторым исследованным внешним фактором являлась относительная влажность воздуха. В отличие от углеводородных жидкостей, вода обладает низким сродством к используемой силиконовой матрице. В работе [54] для ПДМС показано практически отсутствующее изменение размеров при контакте с водой, тогда как взаимодействие с рядом неполярных органических жидкостей сопровождается выраженным набуханием. Поэтому изменение влажности воздуха само по себе не должно вызывать тот же механизм изменения сопротивления, который наблюдается при поступлении углеводорода.

Для проверки влияния влажности чувствительный элемент выдерживался при заданных условиях, после чего на его поверхность наносилось 0,16 мл воздействующей жидкости и регистрировался электрический отклик. Дополнительно исследовался случай наличия непрерывной водяной пленки непосредственно на поверхности чувствительного элемента. Результаты приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Влияние относительной влажности и водяной пленки на электрический отклик чувствительного элемента

Вещество	Возрастание от 0,16 мл ($\overline{R_{max}}/R_0$)						
	Влажность						
	40±5%	50±5%	60±5%	70±5%	80±5%	90±5%	при наличии водяной пленки на поверхности сенсора
Бензин (нефрас С2-80/120)	2,571	2,567	2,575	2,593	2,313	2,104	1,596
Керосин ТС-1	2,864	2,899	2,778	2,806	2,706	2,206	1,522
Уайт-спирит ГОСТ 3134-78	2,691	2,702	2,677	2,713	2,508	2,210	1,584
Индустриальное масло И-8А	2,150	2,130	2,208	2,095	1,684	1,484	1,301
Примечание – начальное сопротивление 29,6 МОм, размер 30х30 мм							

До относительной влажности около 70 % существенного уменьшения электрического отклика в проведенной серии не наблюдалось. При дальнейшем увеличении влажности амплитуда постепенно снижалась. Наиболее выраженное уменьшение наблюдалось при наличии непрерывной водяной пленки непосредственно на поверхности чувствительного материала, однако воздействие исследованных углеводородных жидкостей и в этих условиях приводило к увеличению

сопротивления. Влияние влажности на электрический отклик показано на рисунке 47.

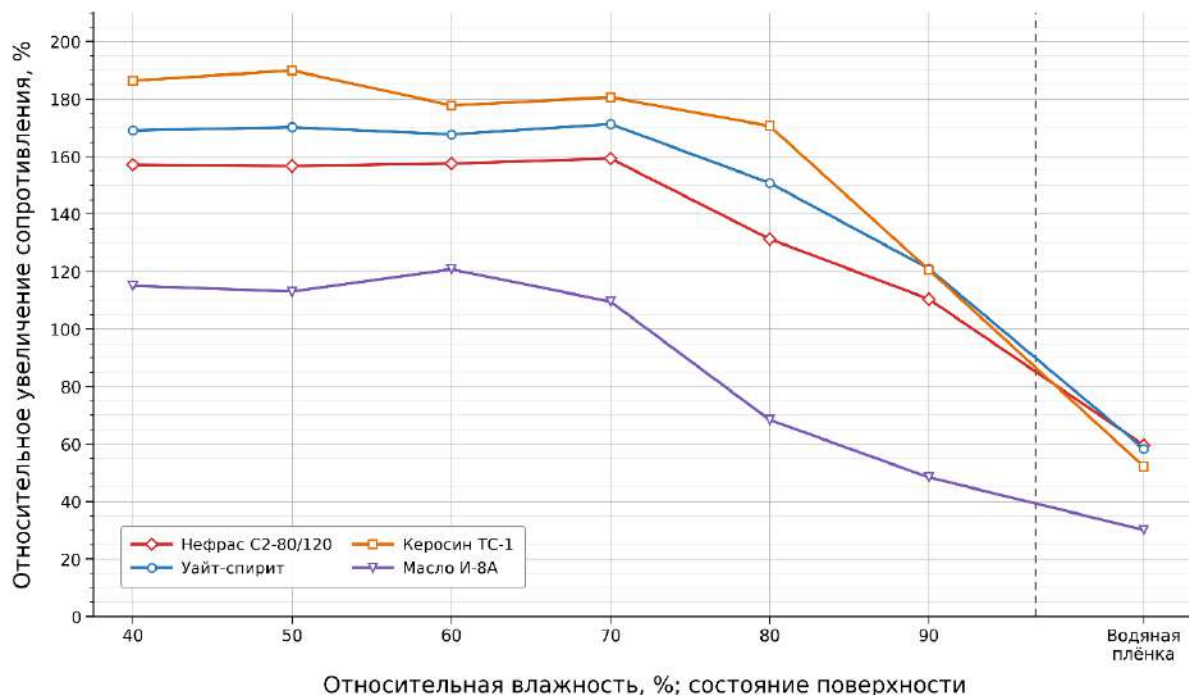


Рисунок 47 – Влияние влажности окружающей среды и наличия водяной пленки на относительное изменение сопротивления чувствительного элемента

Уменьшение амплитуды при высокой влажности в данном случае связано прежде всего с условиями непосредственного контакта углеводородной жидкости с поверхностью полимерной матрицы. Вода практически не вызывает ее набухания, однако при образовании водяной пленки часть поверхности оказывается отделена от поступающего углеводорода. Это уменьшает площадь непосредственного контакта и количество углеводородной жидкости, поступающее в полимер за одинаковый промежуток времени. В результате деформация матрицы и связанное с ней изменение контактной проводящей структуры становятся менее выраженными.

Отдельный эксперимент с водой показал сохранение исходного сопротивления при нахождении чувствительного элемента в контакте с водой. После последующего поступления углеводородной жидкости на тот же чувствительный элемент формировался характерный рост сопротивления. Этот результат дополняет ранее рассмотренные данные о различии взаимодействия воды и углеводородов с силиконовой матрицей и показывает сохранение возможности регистрации углеводородной жидкости при наличии воды на поверхности.

Влияние температуры и влажности проявляется преимущественно в амплитуде формируемого электрического отклика. При этом физическая последовательность взаимодействия сохраняется: поступление углеводорода приводит к его поглощению полимерной матрицей, изменению ее размеров и перестройке контактной проводящей структуры. Внешние условия определяют количество вещества, которое успевает поступить в материал, и степень изменения состояния полимерной

матрицы.

Полученные результаты позволяют установить диапазон внешних условий, в котором чувствительный элемент сохраняет выраженную реакцию на углеводородные жидкости. В проведенных исследованиях устойчивый отклик наблюдался при температуре до 80 °С и относительной влажности до 90 %. Наличие водяной пленки уменьшало амплитуду, но не исключало формирования электрического сигнала после поступления углеводорода.

2.7 Выводы по главе

Проведенные исследования позволяют объединить рассмотренные процессы в единую физическую последовательность формирования электрического отклика чувствительного элемента. Исходное электрическое состояние определяется структурой углеродного наполнителя в полимерной матрице и совокупностью непрерывных токопроводящих путей между электродами. Электрический ток проходит через непосредственные контакты между частицами графита, графена и УНТ, а общее сопротивление определяется сопротивлением отдельных путей и количеством путей, одновременно соединяющих электроды.

При контакте с углеводородной жидкостью начинается ее поглощение полимерной матрицей. Поступление жидкости сопровождается увеличением массы чувствительного элемента и изменением его геометрического состояния. Проведенные исследования показали совместное изменение массы, высоты образца и электрического сопротивления при увеличении объема воздействующего вещества. Наблюдаемая деформация тонкого образца при одностороннем нанесении бензина дополнительно подтверждает локальное изменение размеров материала в области контакта с углеводородом.

Изменение размеров полимерной матрицы приводит к смещению находящихся в ней углеродных компонентов. Часть непосредственных контактов между ними нарушается, вследствие чего уменьшается количество непрерывных токопроводящих путей. Связь количества сохраняющихся путей с сопротивлением рассмотрена в подразделах 2.3 и 2.5. Уменьшение количества параллельных путей и изменение состояния сохраняющихся контактов приводят к увеличению общего сопротивления чувствительного элемента. Последовательность процессов, определяющих электрический отклик, показана на рисунке 48.

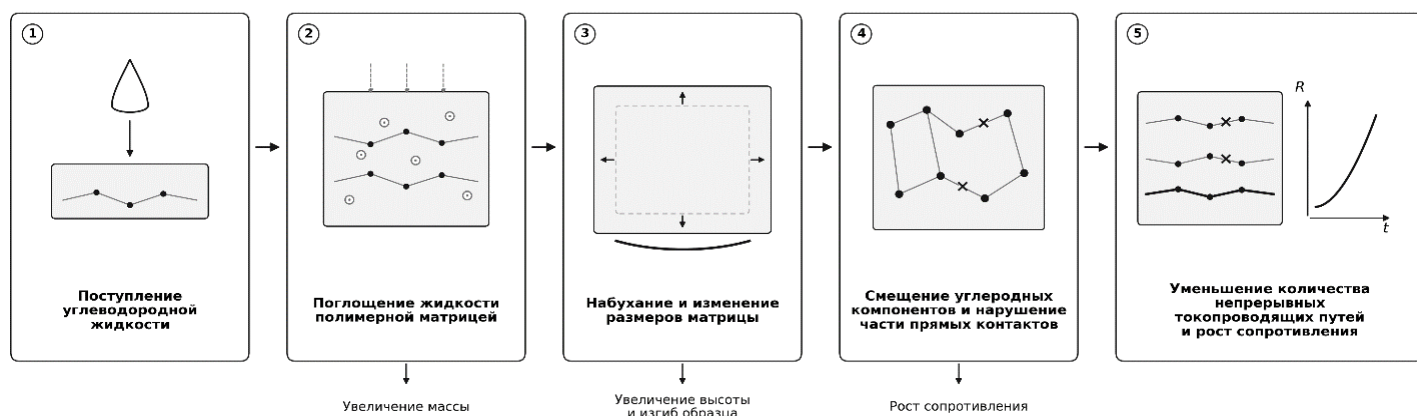


Рисунок 48 – Последовательность формирования электрического отклика чувствительного элемента при воздействии углеводородной жидкости

Эксперименты с различными воздействующими веществами показали, что скорость и степень развития данного процесса зависят от свойств жидкости. Для легких нефтяных фракций характерно быстрое формирование начального электрического отклика и сравнительно быстрое достижение максимального сопротивления. При переходе к среднестиллятным нефтепродуктам начальная реакция также возникает за короткое время, однако дальнейшее развитие сигнала становится более продолжительным. Для масляных нефтепродуктов и сырой нефти различие между временем появления начального отклика и временем достижения максимального сопротивления увеличивается.

Такое поведение показывает, что скорость обнаружения воздействия и продолжительность полного взаимодействия жидкости с чувствительным материалом являются различными характеристиками. Вязкие и многокомпонентные нефтяные среды способны формировать регистрируемое изменение сопротивления значительно раньше завершения дальнейшего поглощения и перераспределения вещества в полимерной матрице.

Увеличение объема воздействующей жидкости приводит прежде всего к увеличению степени изменения чувствительного материала. При большем количестве поступившего углеводорода изменяется большая часть полимерной матрицы и соответствующая ей часть контактной проводящей структуры. В результате увеличивается максимальное сопротивление и возрастает продолжительность последующего восстановления. При этом времена формирования начальной части отклика изменяются значительно слабее, чем время достижения максимального сопротивления.

Полученная зависимость имеет важное значение для регистрации малых утечек. Даже при сравнительно небольшом объеме жидкости электрический сигнал начинает формироваться до завершения всего процесса взаимодействия. Поэтому для обнаружения воздействия наиболее информативным является начальный участок временной зависимости сопротивления, тогда как максимальное значение характеризует степень дальнейшего изменения чувствительного материала.

Геометрические исследования показали, что размеры чувствительного элемента определяют

различные стороны его электрического поведения. Длина преимущественно влияет на исходное сопротивление за счет изменения протяженности токопроводящих путей между электродами. Увеличение ширины и толщины изменяет объем проводящего материала в поперечном направлении и долю токопроводящей структуры, охватываемую локальным воздействием жидкости.

Толщина одновременно является электрическим и конструктивным параметром. Уменьшение толщины повышает выраженность отклика на малые объемы жидкости, но снижает механическую устойчивость чувствительного элемента. Увеличение толщины повышает механическую прочность, однако приводит к уменьшению относительного изменения сопротивления при одинаковом воздействии и увеличению минимального объема жидкости, необходимого для формирования выраженного отклика. По совокупности этих факторов для дальнейшей конструкции выбрана толщина 2 мм.

Способ изготовления путем заливки композиции в форму позволяет изменять размеры чувствительного элемента без изменения состава материала. Поэтому геометрия может выбираться в зависимости от размеров контролируемой области и требуемого диапазона исходного сопротивления. При этом изменение размеров должно рассматриваться совместно с локальным характером возможной утечки, поскольку одинаковый объем жидкости воздействует на различную долю чувствительного материала при изменении его геометрии.

Исследование внешних условий показало, что температура и влажность определяют диапазон сохранения работоспособности чувствительного элемента. В исследованном диапазоне выраженный отклик сохранялся при температурах до 80 °C и высокой относительной влажности воздуха. Наличие водяной пленки уменьшало амплитуду реакции на углеводород, однако воздействие углеводородной жидкости продолжало вызывать рост сопротивления.

Воздействие воды отдельно от углеводорода не приводило к характерному изменению сопротивления. Этот результат соответствует слабому взаимодействию воды с используемой силиконовой матрицей и подтверждает возможность различения углеводородной жидкости и воды по характеру реакции чувствительного элемента.

Температура, влажность и наличие воды на поверхности в дальнейшем рассматриваются как условия эксплуатации чувствительного элемента. Они используются для определения диапазона, в котором сохраняется возможность регистрации углеводородной жидкости, и в математическую модель формирования отклика главы 3 не включаются. Математическая модель строится для экспериментальных условий, при которых исследовались основные зависимости от вида и объема воздействующего вещества и геометрических параметров чувствительного элемента. Совокупность факторов, определяющих электрические характеристики чувствительного элемента, представлена на рисунке 49.

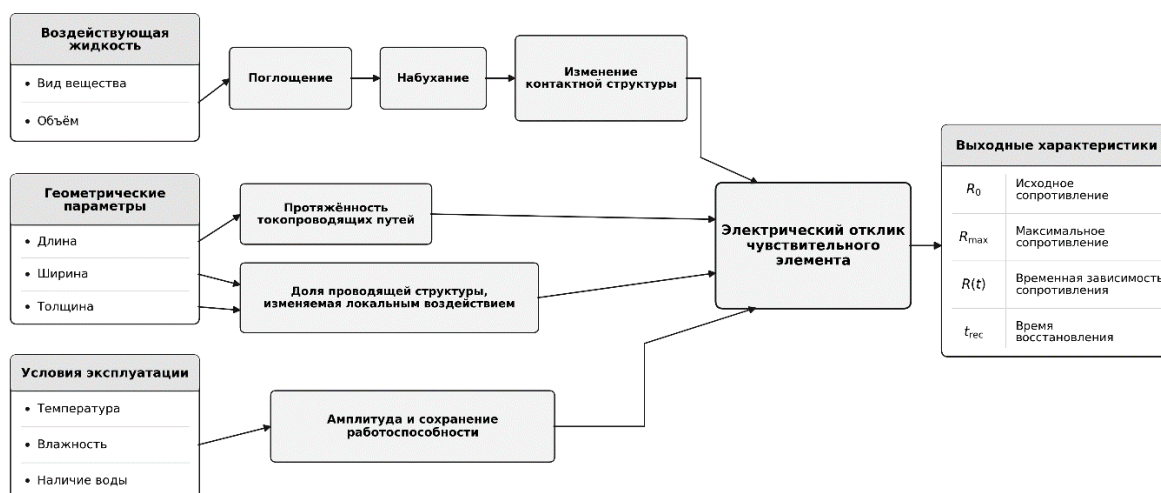


Рисунок 49 – Влияние физических, геометрических и эксплуатационных факторов на электрический отклик чувствительного элемента

Результаты главы показывают, что амплитуда электрического отклика и скорость его формирования определяются совокупностью свойств воздействующего вещества, его объема и геометрии чувствительного элемента. Эти факторы непосредственно участвуют в формировании исследованных закономерностей и поэтому составляют исходную экспериментальную основу для математической модели.

Для математического описания в главе 3 используются следующие установленные в настоящей главе зависимости: изменение количества сохраняющихся токопроводящих путей при изменении состояния полимерной матрицы; связь сопротивления с количеством и проводимостью токопроводящих путей; зависимость деформации от количества поглощенного вещества; зависимость электрического отклика от объема жидкости; влияние длины, ширины и толщины чувствительного элемента на исходное сопротивление и относительную величину отклика.

На основе этих зависимостей в главе 3 будет последовательно построена математическая модель, связывающая параметры воздействия и геометрию чувствительного элемента с изменением его сопротивления. Необходимые параметры, которые необходимы для корректного расчета модели будут определены по экспериментальным данным главы 2, а так же параметры сенсора, применяемые ко всем веществам, после чего будет выполнена проверка расчетных зависимостей на экспериментальных результатах для тяжелых, средних и легких углеводородов.

Отдельное практическое значение имеет установленное различие амплитуды отклика при воздействии разных веществ, объемов и внешних условий. Использование одного постоянного порога сопротивления в таких условиях приводит к необходимости выбирать его либо достаточно низким для регистрации малых воздействий, либо повышенным для устойчивой работы при больших изменениях исходного сигнала. Для сенсора с изменяющейся амплитудой отклика более подходящим является

динамический порог, формируемый относительно текущего состояния измерительного сигнала. Такой подход позволяет учитывать различия между малыми и большими воздействиями и сохранять чувствительность к начальному участку роста сопротивления.

Таким образом, проведенные исследования сформировали экспериментальную и физическую основу для математического описания чувствительного элемента. Установлена последовательность процессов от поступления углеводородной жидкости до изменения электрического сопротивления, определено влияние вида и объема воздействующего вещества, исследовано влияние геометрии и установлены условия сохранения работоспособности. Полученные закономерности используются далее при построении и верификации математической модели.

3. Математическая модель электрического отклика чувствительного элемента

3.1 Исходные положения и система параметров математической модели

Математическая модель электрического отклика чувствительного элемента строится на физических закономерностях, установленных в главе 2. При контакте с жидким углеводородом полимерная матрица поглощает вещество и набухает. Деформация матрицы изменяет взаимное расположение частиц графита, графена и углеродных нанотрубок, вследствие чего размыкается часть непосредственных электрических контактов. Уменьшение числа непрерывных токопроводящих маршрутов между электродами приводит к росту сопротивления. После удаления поглощенного вещества деформация уменьшается и сопротивление снижается.

Основной результат расчета представляет собой зависимость сопротивления от времени при заданных виде и объеме жидкости, размерах чувствительного элемента и исходном сопротивлении. По этой зависимости определяют максимальный относительный отклик R/R_0 , времена достижения заданных уровней, время максимума и время восстановления. Для сопоставления с экспериментом используется последовательность процессов, показанная на рисунке 50.

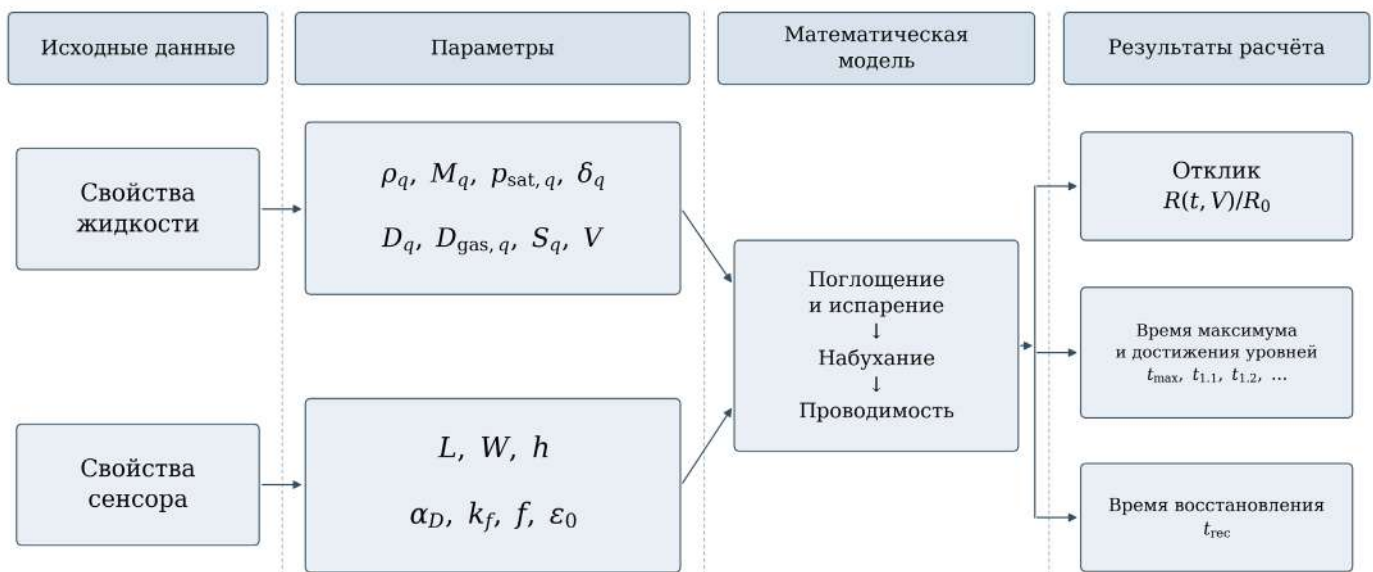


Рисунок 50 – Структура математической модели электрического отклика чувствительного элемента

Перенос вещества в полимерной матрице описывается законами Фика [66, 83]. Равновесное набухание сшитого полимера определяется на основе уравнения Флори – Ренера [84], а испарение свободной жидкости – на основе диффузионной модели Попова [85]. Для изготовленного композиционного материала используются поправки к диффузионному переносу, деформации и скорости испарения. Изменение сопротивления рассчитывается через сохранение прямых электрических контактов и последовательное и параллельное соединение участков токопроводящих маршрутов.

Вид жидкости обозначается индексом q и определяет ее физические свойства: плотность ρ_q , коэффициент диффузии в ПДМС D_q , коэффициент диффузии паров в воздухе $D_{\text{gas},q}$, молярную массу M_q , давление насыщенного пара $p_{\text{sat},q}$ и параметр растворимости δ_q . По термодинамическому уравнению набухания находят S_q – отношение линейного размера полимера в состоянии равновесного набухания к исходному размеру. Свойства жидкости задаются при одной температуре; экспериментальные данные о растворимости и диффузии в ПДМС представлены в [86, 87].

Расчет выполняется при $T = 293,15$ К (НКУ). Контактный угол принимается равным $\theta = 10^\circ$ для всех рассматриваемых жидкостей (допущение). Капля задается сферическим сегментом, а учитываемая площадь S_k ограничивается площадью чувствительной части LW . Значение S_k определяется по нанесенному объему и сохраняется в последующих уравнениях. Это фиксированная область локального воздействия; количество свободной жидкости на поверхности изменяется вследствие поглощения и испарения.

В пределах области контакта перенос рассматривается в одномерной постановке по координате z , отсчитываемой от поверхности нанесения в направлении толщины. Нижняя поверхность считается непроницаемой для жидкости. До исчезновения свободной жидкости концентрация на верхней поверхности поддерживается постоянной, соответствующей принятому состоянию насыщения материала. После исчезновения капли выход вещества описывается граничным условием третьего рода [66, 83]. Температура и коэффициенты переноса в пределах одного расчета считаются постоянными.

Обозначения и принятые значения приведены в таблице 12.

Таблица 12 –Общий набор параметров математической модели

Параметр	Обозначение	Значение	Назначение в модели
Вид жидкости	q	Воздействие	задает физические свойства жидкости
Нанесенный объем	V	Воздействие	начальный запас жидкости
Длина и ширина	$L; W$	Измерение	площадь поверхности между электродами
Толщина	h	Измерение	область диффузии по глубине
Температура	T	293,15 К	условие расчета свойств и испарения
Контактный угол	θ	10°	геометрия исходной капли
Поправка к диффузии	α_D	23	изменение переноса в композите
Поправка к скорости испарения	γ_m	14	массообмен с окружающим воздухом
Коэффициент уменьшения набухания	k_f	0,14	влияние наполнителя на деформацию
Изменяемая доля проводимости	f	0,68	часть проводимости, зависящая от набухания
Масштаб пороговой деформации	ε_0	0,016	распределение устойчивости проводящих путей

Продолжение таблицы 12

Равновесное линейное набухание	S_q	расчетное	определяется для выбранной жидкости
Площадь контакта	S_k	расчетная, мм ²	ограниченная область воздействия
Концентрация внутри сенсора	$c_q(z,t)$	расчетная	масса поглощенной жидкости на единицу исходного объема материала
Время исчезновения свободной жидкости	t_s	расчетное, с	момент перехода к восстановлению

Параметры α_D , γ_m , k_f , f и ε_0 характеризуют чувствительный элемент. Их значения фиксируются до сопоставления расчетных и экспериментальных кривых. Различия отклика жидкостей формируются через их физические свойства и рассчитанное значение S_q . Выбор свойств многокомпонентного нефтепродукта относится к заданию состава расчетной среды и должен быть указан при верификации.

Для учета поступления и удаления вещества используется закон сохранения массы [83]. Масса нанесенной жидкости распределяется между свободной жидкостью на поверхности, поглощенным веществом и веществом, удаленным испарением. Тогда материальный баланс для принятой системы записывается в виде:

$$\rho_q V = m_{св}(t) + m_{погл}(t) + m_{исп}(t). \quad (26)$$

где $m_{св}$ – масса свободной жидкости;

$m_{погл}$ – масса вещества внутри чувствительного элемента;

$m_{исп}$ – суммарная масса испарившегося вещества.

Все слагаемые должны быть выражены в одних единицах. Если объем задан в мм³, плотность в формуле (26) используется в единицах массы на мм³. Момент t_s определяется исчезновением свободной массы. После этого поглощенное вещество продолжает выходить из материала через его поверхность.

Начальные условия задаются для материала, находящегося в исходном состоянии до поглощения жидкости. В постановке диффузионной задачи такое условие соответствует нулевой концентрации поступающего вещества [66]. Тогда для рассматриваемого чувствительного элемента принимается:

$$c_q(z, 0) = 0, \quad m_{погл}(0) = 0, \quad R(0) = R_0. \quad (27)$$

Пока свободная жидкость присутствует, верхняя граница поддерживается в состоянии насыщения. Постоянная поверхностная концентрация является граничным условием первого рода

[66]. Ее значение в данной модели связывается с равновесным набуханием полимера [84] и поправкой k_f . При изотропном набухании линейное увеличение композита равно $1 + k_f(S_q - 1)$, а относительный прирост объема определяется кубом этой величины. Тогда при принятой аддитивности объемов полимера и поглощенной жидкости получаем:

$$c_q(0, t) = \rho_q \left(\left(1 + k_f(S_q - 1) \right)^3 - 1 \right), \quad 0 < t \leq t_s. \quad (28)$$

Формула (28) является выражением граничного условия модели через ее параметры. Термодинамическая зависимость для S_q берется из теории набухания [84], а множитель $k_f = 0,14$ учитывает уменьшение деформации в наполненном материале. Источники [66, 84] задают основу этой постановки; численное значение k_f относится к рассматриваемому чувствительному элементу. Последовательный вывод связи концентрации и деформации рассматривается в подразделе, посвященном набуханию.

Найденное распределение $c_q(z, t)$ определяет локальную деформацию и долю сохраняющихся прямых токопроводящих путей. При расчете R/R_0 учитываются проводящие участки внутри области контакта и за ее пределами, а также распределение воздействия по толщине. Восстановление определяется выходом поглощенного вещества после момента t_s . Его время устанавливается по тому же относительному уровню сопротивления, который принят при обработке соответствующей экспериментальной серии.

Параметры, описанные выше, определяют величину и временные характеристики электрического отклика чувствительного элемента. Их влияние связано с изменением площади контакта жидкости, продолжительности воздействия, распределения поглощенного вещества и проводимости контактной структуры. При рассмотрении каждого параметра остальные исходные данные сохраняются неизменными.

Увеличение нанесенного объема жидкости способствует увеличению амплитуды отклика и продолжительности восстановления. До полного покрытия рабочей поверхности возрастает площадь воздействия, поэтому набуханием охватывается большая часть токопроводящей структуры. Одновременно увеличивается запас жидкости, поддерживающий ее поступление в материал. После достижения предельной площади контакта дальнейшее увеличение объема преимущественно продлевает воздействие. Максимальный отклик при этом приближается к насыщению, определяемому состоянием материала и геометрией чувствительного элемента. Время восстановления, отсчитываемое от нанесения жидкости, может продолжать увеличиваться даже при слабом изменении амплитуды.

Расстояние между электродами определяет долю длины токопроводящих путей, изменяемую локальным воздействием. При увеличении расстояния между электродами и сохранении размеров

области контакта возрастает относительный вклад неизменных участков. В результате электрический отклик уменьшается. Сокращение расстояния между электродами, напротив, увеличивает влияние набухшего участка на сопротивление всего элемента. Эта закономерность относится к локальному воздействию.

Ширина чувствительного элемента определяет соотношение проводимостей затронутой и незатронутой областей. При увеличении ширины и неизменной площади локального воздействия большая часть токопроводящих путей остается вне области контакта с жидкостью. Эти пути сохраняют исходную проводимость и ограничивают увеличение общего сопротивления. Поэтому увеличение ширины обычно уменьшает нормированный отклик, а ее сокращение повышает отклик до достижения полного охвата поверхности. Длина и ширина, таким образом, влияют на сопротивление различным образом: длина изменяет соотношение последовательных участков проводящих путей, а ширина – вклад параллельных путей вне области воздействия.

Толщина чувствительного элемента определяет глубину переноса вещества и степень неоднородности набухания. При одинаковых условиях воздействия более тонкий образец быстрее изменяет свое состояние по всей толщине. В более толстом образце удаленные от поверхности слои могут сохранять исходную проводимость, уменьшая нормированный отклик. Поэтому уменьшение толщины может одновременно повышать амплитуду и ускорять выход поглощенной жидкости. Однако время восстановления, отсчитываемое от нанесения, зависит также от продолжительности существования свободной жидкости. При уменьшении толщины снижается вместимость материала по поглощаемому веществу, что изменяет материальный баланс. По этой причине уменьшение толщины не во всех режимах приводит к пропорциональному сокращению полного времени восстановления.

Влияние свойств жидкости определяется совместным действием диффузии, набухания и испарения. Увеличение коэффициента диффузии способствует более быстрому проникновению вещества в материал и его перераспределению по толщине. Увеличение коэффициента равновесного набухания повышает деформацию полимерной матрицы и при прочих равных условиях усиливает электрический отклик. Однако при конечном объеме жидкости достигаемая амплитуда зависит также от продолжительности контакта и количества поглощенного вещества.

Давление насыщенного пара и коэффициент диффузии паров (характеризуемые видом жидкости q) определяют интенсивность испарения. При увеличении этих параметров свободная жидкость быстрее исчезает с поверхности, а поглощенное вещество быстрее выводится в окружающую среду в рамках принятого описания массообмена. Это способствует сокращению продолжительности воздействия и восстановления. Вместе с тем ускоренное испарение может уменьшать количество вещества, поступившего в сенсор, и ограничивать максимальный отклик. Для малолетучих жидкостей воздействие сохраняется дольше, а возвращение сопротивления к исходному уровню замедляется.

Коэффициент уменьшения набухания (k_f) характеризует ограничение деформации полимерной матрицы углеродным наполнителем. Увеличение (k_f) означает снимает часть ограничения набухания: при одинаковых свойствах жидкости материал способен поглотить больше вещества и сильнее деформироваться. Это приводит к более значительному уменьшению контактной проводимости и способствует увеличению амплитуды электрического отклика. Уменьшение (k_f), напротив, ограничивает деформацию и снижает отклик. Влияние этого коэффициента на время восстановления определяется совместно с поглощенной массой и условиями выхода жидкости; поэтому оно не сводится к пропорциональному изменению продолжительности восстановления.

Коэффициент (α_D) характеризует скорость диффузионного переноса в композиционном материале относительно базового полимера. При его увеличении жидкость быстрее проникает в глубину чувствительного элемента, поэтому набухание и изменение проводимости быстрее охватывают его толщину. Пока на поверхности сохраняется свободная жидкость, это способствует более быстрому росту сопротивления и более раннему достижению заданного уровня отклика. Если продолжительность воздействия недостаточна для насыщения образца, ускорение проникновения может также увеличивать максимальный отклик. Если же насыщение уже достигается, дальнейшее увеличение (α_D) преимущественно изменяет быстродействие, а не предельную амплитуду. После исчезновения свободной жидкости увеличение (α_D) ускоряет перенос поглощенного вещества из глубины к поверхности. Это способствует сокращению стадии восстановления, когда ее продолжительность ограничивается внутренней диффузией. Если определяющим является медленный выход вещества через поверхность, влияние (α_D) на восстановление становится слабее. При конечном нанесенном объеме итоговые изменения амплитуды и времени восстановления определяются с учетом пересчета материального баланса.

Параметр (f) определяет долю исходной проводимости, чувствительную к набуханию. Чем больше (f), тем большая часть проводимости может уменьшиться при воздействии жидкости и тем выше электрический отклик при одинаковом распределении деформации. Уменьшение (f) означает сохранение большего вклада проводящих путей, не изменяющихся при набухании, что ограничивает рост сопротивления. Сам параметр (f) не влияет на поглощение, испарение или скорость диффузии. Однако увеличение амплитуды изменяет моменты пересечения заданных уровней сопротивления: на монотонном подъеме выбранный уровень может достигаться раньше, а на спаде возврат к установленному уровню восстановления – позже. Такое увеличение времени электрического восстановления не означает замедления выхода жидкости из материала.

Параметр (ϵ_0) характеризует чувствительность токопроводящей структуры к деформации. При его уменьшении меньшего набухания достаточно для существенного снижения контактной проводимости. Поэтому при одинаковом распределении поглощенной жидкости нормированный

электрический отклик увеличивается, а заданный уровень на подъеме может достигаться раньше. На стадии восстановления для возвращения сопротивления к установленному уровню требуется уменьшение деформации до более низкого значения, вследствие чего электрическое восстановление может занимать больше времени. Увеличение (ε_0) уменьшает отклик при той же деформации: заданный уровень достигается позже либо не достигается. При этом (ε_0), как и (f), не изменяет скорость переноса вещества, а определяет преобразование набухания материала в электрический сигнал.

Принятый контактный угол определяет расчетную площадь контакта при заданном объеме жидкости. Уменьшение угла увеличивает площадь воздействия до ее ограничения размерами поверхности сенсора. Одновременно изменяются площадь поглощения и условия испарения, поэтому итоговое влияние контактного угла определяется совместным расчетом этих процессов. Параметр (γ_m) характеризует принятые условия поверхностного массообмена: ее увеличение ускоряет испарение и выход вещества, но также может изменять амплитуду вследствие сокращения продолжительности воздействия.

Амплитуда и временные характеристики определяются совместным действием геометрических параметров, свойств жидкости и коэффициентов материала. Увеличение чувствительности не обязательно сопровождается ускорением восстановления. В частности, более высокий электрический отклик может дольше оставаться выше заданного уровня даже при неизменной скорости выхода вещества. Поэтому выбор размеров и параметров чувствительного элемента должен выполняться по совокупности характеристик: максимальному нормированному сопротивлению, времени достижения выбранного уровня и времени восстановления.

Таким образом, входами модели являются свойства жидкости, ее нанесенный объем, размеры чувствительной части и исходное сопротивление.

3.2 Геометрия локального воздействия жидкости на чувствительный элемент

Площадь контакта нанесенной жидкости с чувствительным элементом определяет область поступления вещества в полимерную матрицу. При последующем расчете сопротивления эта же площадь задает размер локально измененной части проводящей структуры. Поэтому геометрия воздействия рассматривается совместно с заданными объемом V , длиной L , шириной W и толщиной h чувствительного элемента.

В принятой модели исходная капля описывается сферическим сегментом, а контактный угол θ принимается равным 10° для всех рассматриваемых жидкостей. Это допущение расчета: различия смачивания отдельных жидкостей и изменение формы капли во времени отдельно не определяются. Площадь контакта рассчитывается по нанесенному объему V и затем сохраняется в уравнениях

переноса и электрического отклика. Уменьшение свободной массы вследствие поглощения и испарения учитывается материальным балансом.

Геометрическое описание сферической капли приведено в работе Попова [85]. Для вывода зависимости площади от объема используются радиус основания r и высота капли H . Эти величины являются промежуточными геометрическими размерами; основными параметрами модели остаются V , θ , S_k , L , W и h . Схема определения размеров капли и площади контакта представлена на рисунке 51.

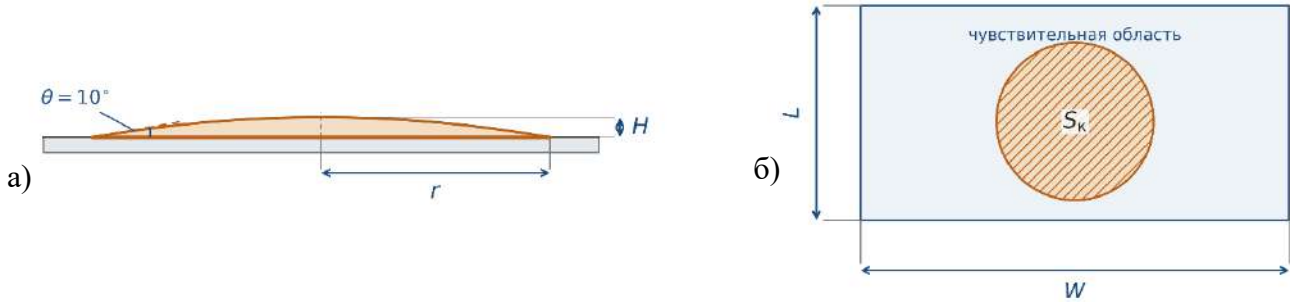


Рисунок 51 – Геометрия капли и определение площади контакта с чувствительным элементом: а) вид сбоку; б) вид сверху

Выражение для объема сферического сегмента эквивалентно формуле в работе [85] после деления массы на плотность и перехода к высоте H и радиусу основания r :

$$V = \frac{\pi H}{6} (3r^2 + H^2). \quad (29)$$

Геометрический профиль сферической поверхности [85] дает связь высоты с радиусом основания. При принятом угле $\theta = 10^\circ$ эта связь записывается следующим образом:

$$H = r \tan \frac{\theta}{2} = r \tan 5^\circ. \quad (30)$$

Подставим выражение (30) в формулу (29). Тогда из геометрии сферического сегмента [85] получим:

$$V = \frac{\pi r^3}{6} \tan 5^\circ (3 + \tan^2 5^\circ). \quad (31)$$

Разрешая формулу (31) относительно радиуса основания, получаем выражение, выведенное из геометрического соотношения [85]:

$$r = \left(\frac{6V}{\pi \tan 5^\circ (3 + \tan^2 5^\circ)} \right)^{1/3}. \quad (32)$$

При подстановке V в мм^3 радиус r определяется в миллиметрах. Поэтому перед расчетом объемы 0,04 и 0,40 мл переводятся соответственно в 40 и 400 мм^3 . Площадь кругового основания определяется по найденному радиусу. Тогда из формулы (32), полученной на основе [85], следует:

$$\pi r^2 = \pi \left(\frac{6V}{\pi \tan 5^\circ (3 + \tan^2 5^\circ)} \right)^{2/3}. \quad (33)$$

В модели площадь контакта ограничивается площадью чувствительной части между электродами. Сочетание геометрической зависимости (33), основанной на [85], с принятым ограничением дает:

$$S_k = \min(\pi r^2, LW). \quad (34)$$

Формула (34) ограничивает площадь капли по размерам сенсора. При расчетной площади основания меньше LW используется значение из формулы (33), при большей площади принимается $S_k = LW$.

Для основного образца принимаются размеры $L = 15$ мм, $W = 30$ мм, $h = 2$ мм, соответствующие экспериментальной серии главы 2. Площадь чувствительной области равна 450 мм^2 . Подстановка этих размеров и принятого угла в формулы (30), (32)–(34) дает результаты, приведенные в таблице 13. При одинаковом нанесенном объеме геометрические результаты одинаковы для всех жидкостей, поскольку контактный угол принят общим.

Таблица 13 – Расчет параметров при $\theta = 10^\circ$

Параметр	Единица	$V = 0,04$ мл	$V = 0,40$ мл
Объем в расчетных единицах	мм^3	40	400
Контактный угол θ	град	10	10
Радиус основания r	мм	6,622	14,266
Высота капли H	мм	0,579	1,248
Площадь кругового основания πr^2	мм^2	137,743	639,349
Площадь чувствительной области LW	мм^2	450	450
Учитываемая площадь контакта S_k	мм^2	137,743	450

При объеме 0,04 мл расчетная площадь контакта составляет 137,743 мм^2 , или 30,61 % поверхности между электродами. При объеме 0,40 мл площадь основания сферического сегмента превышает 450 мм^2 .

Толщина h участвует в следующем этапе расчета – диффузионном проникновении жидкости по глубине материала – и в интегрировании проводимости по толщине. Таким образом, геометрическая

часть модели задает S_k по нанесенному объему и размерам поверхности, а изменение свободной и поглощенной массы определяется уравнениями переноса и испарения.

3.3 Диффузионное проникновение углеводорода в полимерную матрицу

После нанесения жидкости на поверхность чувствительного элемента углеводород поступает в полимерную матрицу. Возникающее распределение концентрации определяет поглощенную массу и деформацию материала по толщине. Для описания этого процесса используется одномерная задача диффузии в слое с постоянной концентрацией на поверхности контакта и непроницаемой нижней границей [66]. Площадь области воздействия определяется выражением (34), начальное состояние задается условием (27), а концентрация на поверхности – условием (28).

Координата z отсчитывается от поверхности нанесения жидкости: верхней границе соответствует $z = 0$, нижней – $z = h$. Перенос вдоль длины и ширины чувствительного элемента в данной постановке не учитывается. Расчет выполняется в исходной геометрии слоя при $h = 2$ мм и температуре $T = 293,15$ К. Изменение толщины вследствие набухания учитывается при определении деформации и электрического отклика.

Движущей силой переноса служит градиент концентрации. Согласно первому закону Фика плотность потока направлена в сторону уменьшения концентрации [66, 83]. С учетом принятой в модели поправки к переносу в наполненном материале получаем:

$$J_q(z, t) = -\alpha_D D_q \frac{\partial c_q(z, t)}{\partial z}. \quad (35)$$

где $J_q(z, t)$ – плотность потока массы углеводорода через единичную площадь;

D_q – коэффициент диффузии выбранной жидкости в ПДМС;

$\alpha_D = 23$ – общий коэффициент модели.

Произведение $\alpha_D D_q$ принимается постоянным по координате и времени. Концентрация $c_q(z, t)$ определяется как масса жидкости на единицу исходного объема материала. При использовании миллиметров и секунд коэффициент D_q должен быть выражен в мм²/с; значение в м²/с умножается на 10⁶.

Внутри слоя отсутствуют источники и стоки вещества, связанные с химической реакцией. Поэтому изменение концентрации в элементарном объеме определяется разностью входящего и выходящего потоков. Закон сохранения массы в одномерной постановке имеет вид [83]:

$$\frac{\partial c_q(z, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_q(z, t)}{\partial z}. \quad (36)$$

Тогда после подстановки выражения (35) в равенство (36) получаем второй закон Фика с принятым коэффициентом переноса [66]:

$$\frac{\partial c_q(z, t)}{\partial t} = \alpha_D D_q \frac{\partial^2 c_q(z, t)}{\partial z^2}, \quad 0 < z < h. \quad (37)$$

В момент нанесения жидкости внутренняя область слоя находится в исходном состоянии, заданном условием (27). Пока на поверхности сохраняется свободная жидкость, граничная концентрация определяется выражением (28) и не зависит от времени. Такое условие действует при $0 < t \leq t_s$. Значение t_s находится из баланса массы (26) с учетом поглощения и испарения. На нижней поверхности поток отсутствует, поэтому из выражения (35) следует граничное условие [66]:

$$\left(\frac{\partial c_q(z, t)}{\partial z} \right)_{z=h} = 0. \quad (38)$$

Решение уравнения (37) строится разложением по собственным функциям. Для этого рассматривается отклонение концентрации от постоянного поверхностного значения (28). На верхней границе это отклонение равно нулю, а на нижней сохраняется условие нулевой производной. Поэтому пространственные функции имеют вид $\sin(\lambda_n z)$. Условие (38) приводит к равенству $\cos(\lambda_n h) = 0$. Тогда собственные значения задачи равны [66]:

$$\lambda_n = \frac{(2n + 1)\pi}{2h}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (39)$$

Обозначение λ_n используется только для записи собственных значений и не вводит дополнительный параметр материала. Начальному условию (27) соответствует единичный нормированный дефицит концентрации внутри слоя. Коэффициенты его разложения находятся с использованием ортогональности собственных функций [66]:

$$A_n = \frac{\int_0^h \sin(\lambda_n z) dz}{\int_0^h \sin^2(\lambda_n z) dz} = \frac{4}{(2n + 1)\pi}. \quad (40)$$

Коэффициенты A_n определяются постановкой задачи. После подстановки выражений (39) и (40) в ряд по собственным функциям получаем распределение концентрации. Оно соответствует решению

для плоского слоя с постоянной поверхностной концентрацией [66] с учетом непроницаемой нижней границы:

$$\frac{c_q(z, t)}{c_q(0, t)} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin\left(\frac{(2n+1)\pi z}{2h}\right)}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \alpha_D D_q t}{4h^2}\right). \quad (41)$$

В выражении (41) множитель $c_q(0, t)$ задается формулой (28). Таким образом, абсолютное значение концентрации определяется плотностью жидкости, равновесным линейным набуханием S_q и коэффициентом $k_f = 0,14$, а распространение профиля по толщине – произведением $\alpha_D D_q$. Решение применяется при $0 < t \leq t_s$. Начальное условие выполняется при стремлении времени к нулю внутри слоя; в точке нанесения поверхностная концентрация задается скачком. Развитие концентрационного профиля показано на рисунке 52.

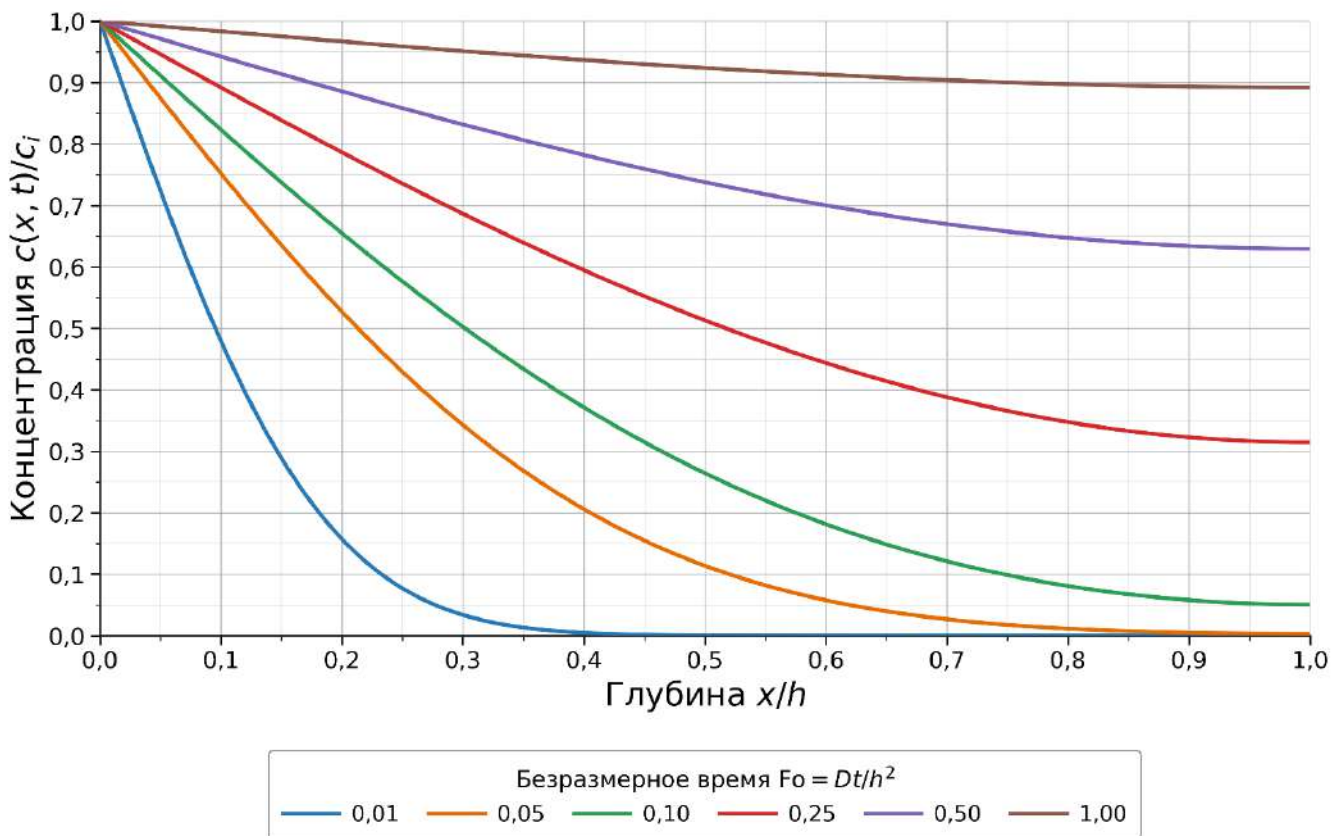


Рисунок 52 – Распределение концентрации углеводорода по толщине чувствительного элемента

В начальный период заметное изменение концентрации сосредоточено вблизи поверхности нанесения. По мере поступления вещества градиент распространяется в глубину, а концентрация у нижней границы возрастает. При одинаковом значении $\alpha_D D_q t / h^2$ относительные профили совпадают. Следовательно, увеличение толщины в два раза увеличивает в четыре раза время достижения одного

и того же относительного профиля, если коэффициент диффузии и граничная концентрация сохраняются, а свободная жидкость еще присутствует.

Для включения диффузионного решения в материальный баланс необходимо определить массу вещества внутри области воздействия. В принятой одномерной постановке концентрация одинакова в каждой плоскости, параллельной поверхности, в пределах площади S_k . Тогда интегрирование по объему дает [83]:

$$m_{\text{погл}}(t) = S_k \int_0^h c_q(z, t) dz. \quad (42)$$

Площадь S_k рассчитывается по нанесенному объему при $\theta = 10^\circ$ и далее сохраняется постоянной. Для объемов 0,04 и 0,40 мл она составляет соответственно 137,743 и 450 мм² согласно таблице 13. Испарение уменьшает запас свободной жидкости и продолжительность действия условия (28). До момента t_s оно учитывается через баланс массы, а не через изменение площади в выражении (42).

После подстановки ряда (41) в интеграл (42) каждый пространственный множитель интегрируется по толщине. С учетом собственных значений (39) получаем:

$$\int_0^h \sin\left(\frac{(2n+1)\pi z}{2h}\right) dz = \frac{2h}{(2n+1)\pi}. \quad (43)$$

Тогда масса поглощенной жидкости выражается следующим образом; зависимость относительного поглощения соответствует решению для плоского слоя [66, формула (4.18)]:

$$\frac{m_{\text{погл}}(t)}{S_k h c_q(0, t)} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \alpha_D D_q t}{4h^2}\right)}{(2n+1)^2}. \quad (44)$$

Произведение $S_k h c_q(0, t)$ представляет массу, соответствующую равномерному насыщению всей области воздействия при сохранении поверхностного источника жидкости. Для конечного нанесенного объема достижение этого состояния не предполагается заранее: поступление вещества ограничено балансом (26). Значения относительной концентрации и относительного поглощения, рассчитанные по формулам (41) и (44), приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Распределение концентрации и поглощенная масса в безразмерном представлении

$\alpha_D D_q t / h^2$	Концентрация в середине слоя $c_q(h/2, t) / c_q(0, t)$	Концентрация на нижней границе $c_q(h, t) / c_q(0, t)$	Поглощенная масса $m_{\text{полг}} / (S_K h c_q(0, t))$
0,0100	0,0004	0,0000	0,1128
0,0500	0,1138	0,0031	0,2523
0,1000	0,2643	0,0507	0,3568
0,2500	0,5130	0,3146	0,5622
0,5000	0,7378	0,6292	0,7640
1,0000	0,9236	0,8920	0,9313

Таблица 14 характеризует решение диффузионной задачи при поддерживаемой поверхностной концентрации. Для конкретной жидкости используются только строки, соответствующие времени до t_s . Округление до четырех знаков может давать нулевое значение у нижней границы на ранней стадии, хотя аналитическое решение при положительном времени дает малую ненулевую концентрацию. Переход к времени в секундах выполняется с использованием коэффициента D_q выбранной жидкости. Для многокомпонентного нефтепродукта значение этого коэффициента должно соответствовать принятому представлению его состава.

При расчете ряда число слагаемых увеличивается до прекращения изменения результата в требуемых разрядах. Для малых значений времени требуется больше слагаемых, поскольку профиль имеет наибольший градиент вблизи поверхности. Дополнительно проверяются выполнение граничных условий, неотрицательность концентрации и согласование интеграла (42) с выражением (44). Эти проверки относятся к решению задачи переноса; сопоставление с экспериментальным сопротивлением выполняется после расчета набухания и проводимости.

Таким образом, формула (41) задает распределение вещества по толщине, а формула (44) – поглощенную массу для баланса (26). Площадь контакта определяет объем области поступления жидкости, толщина задает путь диффузии, а свойства углеводорода определяют скорость переноса и уровень насыщения. В следующем подразделе полученная масса используется совместно с испарением для определения момента исчезновения свободной жидкости. После этого постоянное граничное условие (28) заменяется условием выхода вещества через поверхность; продолжать решение (41) за пределы t_s нельзя.

3.4 Продолжительность воздействия жидкости

Поступление углеводорода в полимерную матрицу сопровождается уменьшением количества жидкости на поверхности чувствительного элемента. Одновременно часть нанесенного вещества испаряется в окружающий воздух. Продолжительность действия постоянной поверхностной концентрации определяется совместным протеканием этих процессов. Поэтому время исчезновения

свободной жидкости находится из материального баланса, заданного выражением (26), с использованием диффузионного решения подраздела 3.3.

В рассматриваемой постановке нанесенная жидкость распределяется между поверхностью, полимерной матрицей и газовой средой. Стеkanie с чувствительного элемента и унос жидкости в виде отдельных капель не учитываются. Все массы относятся к одному и тому же нанесенному объему. Из закона сохранения массы [83] следует выражение для остатка свободной жидкости:

$$m_{\text{св}}(t) = \rho_q V - m_{\text{погл}}(t) - m_{\text{исп}}(t), \quad (45)$$

где $m_{\text{св}}(t)$ – масса свободной жидкости на поверхности в момент времени t ;

ρ_q – плотность выбранной жидкости;

V – нанесенный объем;

$m_{\text{погл}}(t)$ – масса жидкости, поступившей в чувствительный элемент;

$m_{\text{исп}}(t)$ – накопленная масса вещества, перешедшего в окружающий воздух.

До момента t_s поглощенная масса рассчитывается по формуле (44). Значение $m_{\text{исп}}(t)$ на этом этапе определяется испарением свободной жидкости. Верхняя поверхность материала поддерживается в состоянии насыщения, заданном условием (28). Таким образом, поглощение и испарение используют общий запас вещества, но характеризуются разными коэффициентами переноса: D_q относится к полимерной матрице, а $D_{\text{gas},q}$ – к газовой среде.

Для связи давления насыщенного пара с его массовой концентрацией используется уравнение состояния идеального газа [83]. Тогда концентрация пара непосредственно у поверхности жидкости равна:

$$c_{\text{vap},q} = \frac{M_q p_{\text{sat},q}}{\mathcal{R}T}, \quad (46)$$

где $c_{\text{vap},q}$ – массовая концентрация насыщенного пара;

M_q – молярная масса вещества;

$p_{\text{sat},q}$ – давление насыщенного пара при температуре расчета;

$\mathcal{R}$ – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К);

T – абсолютная температура, равная 293,15 К.

Обозначение $c_{\text{vap},q}$ вводится для промежуточной записи газовой концентрации. Оно не совпадает с концентрацией $c_q(z, t)$ внутри сенсора. Для расчета по формуле (46) используются молярная масса в кг/моль, давление в Па и температура в К; результат получается в кг/м³. Если молярная масса задана в г/моль, перед подстановкой ее значение переводится в кг/моль.

Испарение описывается диффузионным переносом пара от поверхности жидкости в воздух. В модели принимаются постоянная температура и пренебрежимо малая концентрация паров данного углеводорода вдали от области воздействия. Для малого контактного угла интегрирование распределения потока над круглой областью дает зависимость полной скорости испарения от ее радиуса [85]. В расчетной схеме сенсора радиус выражается через площадь контакта, а общий множитель учитывает принятую поправку к скорости испарения:

$$\frac{dm_{\text{исп}}}{dt} = 4\gamma_m D_{\text{gas},q} \sqrt{\frac{S_k}{\pi}} c_{\text{vap},q}, \quad (47)$$

где γ_m – коэффициент к скорости испарения, принятая равной 14;

$D_{\text{gas},q}$ – коэффициент диффузии паров выбранной жидкости в воздухе;

S_k – площадь контакта, определенная по формуле (34).

При $S_k < LW$ величина $\sqrt{S_k/\pi}$ совпадает с радиусом основания расчетной капли. При ограничении $S_k = LW$ та же величина используется как радиус круга равной площади. Такое представление является геометрическим допущением модели для расчета газового переноса над ограниченной поверхностью. Значение $\gamma_m = 14$ относится к принятому набору параметров сенсора и следует непосредственно из работы [85].

Контактный угол $\theta = 10^\circ$ используется при определении исходной площади по объему. В течение воздействия площадь сохраняется фиксированной; убыль вещества учитывается в выражении (45). Повторный расчет радиуса сферического сегмента по текущему остатку жидкости не выполняется. При этих условиях правая часть формулы (47) постоянна. Подставляя выражение (46) и интегрируя по времени при нулевой начальной испарившейся массе, получаем используемую в модели зависимость [83, 85]:

$$m_{\text{исп}}(t) = \frac{4\gamma_m D_{\text{gas},q} M_q p_{\text{sat},q} \sqrt{S_k}}{\sqrt{\pi} \mathcal{R} T} t, \quad 0 \leq t \leq t_s. \quad (48)$$

Формула (48) описывает испарение при сохранении свободной жидкости. После ее исчезновения удаление вещества определяется выходом из полимерной матрицы, поэтому линейное увеличение $m_{\text{исп}}(t)$ по этой формуле за пределами t_s не продолжается. Величины $D_{\text{gas},q}$ и $p_{\text{sat},q}$ задаются при той же температуре, что и остальные свойства. Для многокомпонентной жидкости ее молярная масса и давление пара должны соответствовать принятому представлению состава; изменение состава вследствие преимущественного испарения отдельных компонентов в данной постановке отдельно не рассчитывается.

Время сохранения свободной жидкости определяется моментом, когда весь нанесенный запас распределяется между поглощенной и испарившейся частями. Из выражения (45) следует условие [83]:

$$m_{\text{св}}(t_s) = 0, \quad (49)$$

где t_s – время исчезновения свободной жидкости на поверхности чувствительного элемента.

Тогда после подстановки выражений (28), (44) и (48) в баланс (45) при выполнении условия (49) получаем уравнение относительно времени исчезновения свободной жидкости [66, 83, 85]:

$$\begin{aligned} \rho_q V = S_k h \rho_q \left(\left(1 + k_f (S_q - 1) \right)^3 - 1 \right) \\ \times \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp \left(- \frac{(2n+1)^2 \pi^2 \alpha_D D_q t_s}{4h^2} \right)}{(2n+1)^2} \right) \\ + \frac{4\gamma_m D_{\text{gas},q} M_q p_{\text{sat},q} \sqrt{S_k}}{\sqrt{\pi} RT} t_s. \end{aligned} \quad (50)$$

Первое слагаемое правой части уравнения (50) представляет массу жидкости, находящуюся в объеме материала, второе – массу испарившегося вещества. Здесь сохраняются ранее введенные значения $\alpha_D = 23$ и $k_f = 0,14$. Величина S_q обозначает равновесное линейное набухание полимера; она входит в поверхностную концентрацию через условие (28).

Для совместной подстановки диффузионного и испарительного слагаемых удобно использовать СИ: объем в м³, площадь в м², толщину в м, плотность в кг/м³ и оба коэффициента диффузии в м²/с. Тогда каждое слагаемое уравнения (50) имеет размерность массы в килограммах. Значения геометрических величин для основной серии приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Геометрические величины для расчета материального баланса

Величина	При 0,04 мл	При 0,40 мл
Нанесенный объем V , м ³	$4,00 \cdot 10^{-8}$	$4,00 \cdot 10^{-7}$
Площадь контакта S_k , м ²	$1,37743 \cdot 10^{-4}$	$4,50000 \cdot 10^{-4}$
Толщина h , м	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$
Объем области воздействия $S_k h$, м ³	$2,75486 \cdot 10^{-7}$	$9,00000 \cdot 10^{-7}$
Радиус круга равной площади $\sqrt{S_k/\pi}$, м	$6,62155 \cdot 10^{-3}$	$1,19683 \cdot 10^{-2}$

При одном и том же веществе увеличение нанесенного объема повышает исходный запас массы пропорционально V . Одновременно площадь контакта изменяет поглощаемую массу через множитель $S_k h$, а скорость испарения – через $\sqrt{S_k}$. Когда площадь достигает LW , дальнейшее увеличение объема

в принятой модели увеличивает запас свободной жидкости при неизменных геометрических множителях переноса. Поэтому изменение продолжительности воздействия нельзя определять только по отношению объемов без учета площади контакта.

Уравнение (50) решается численно. Верхнюю границу интервала поиска можно получить из условия, при котором весь нанесенный запас удалялся бы только испарением. Поскольку поглощенная масса неотрицательна, из баланса (45) и формулы (48) следует:

$$0 < t_s \leq \frac{\rho_q V \sqrt{\pi} \mathcal{R} T}{4 \gamma_m D_{\text{gas},q} M_q p_{\text{sat},q} \sqrt{S_k}}. \quad (51)$$

Оценка (51) применяется при положительном давлении насыщенного пара и положительных коэффициентах переноса. В начале интервала свободная масса равна нанесенной массе; на правой границе расчетное испарение уже равно всему исходному запасу. Поэтому при непрерывной зависимости поглощения корень условия (49) находится внутри этого интервала. Для поиска используется деление интервала пополам: в каждой промежуточной точке рассчитывается остаток по формуле (45), после чего сохраняется половина интервала, содержащая смену знака.

Направление изменения свободной массы определяется поступлением вещества в материал и испарением. Интегрирование закона сохранения (36) по толщине с учетом непроницаемой нижней границы (38) дает скорость поглощения через поверхностный поток. Тогда дифференцирование выражения (45) приводит к равенству [83]:

$$\frac{dm_{\text{св}}}{dt} = -S_k J_q(0, t) - \frac{4 \gamma_m D_{\text{gas},q} M_q p_{\text{sat},q} \sqrt{S_k}}{\sqrt{\pi} \mathcal{R} T}, \quad (52)$$

где $J_q(0, t)$ – плотность потока массы углеводорода с поверхности внутрь материала, определяемая выражением (35).

До исчезновения свободной жидкости поверхностный поток направлен внутрь слоя. При положительной скорости испарения правая часть выражения (52) отрицательна, поэтому свободная масса убывает и условие (49) имеет единственный корень. Отрицательные значения, которые могут возникнуть при проверке правой границы интервала, служат только признаком прохождения корня. Физическая зависимость свободной массы заканчивается нулевым значением в момент t_s . Характер распределения массы между тремя частями показан на рисунке 53.

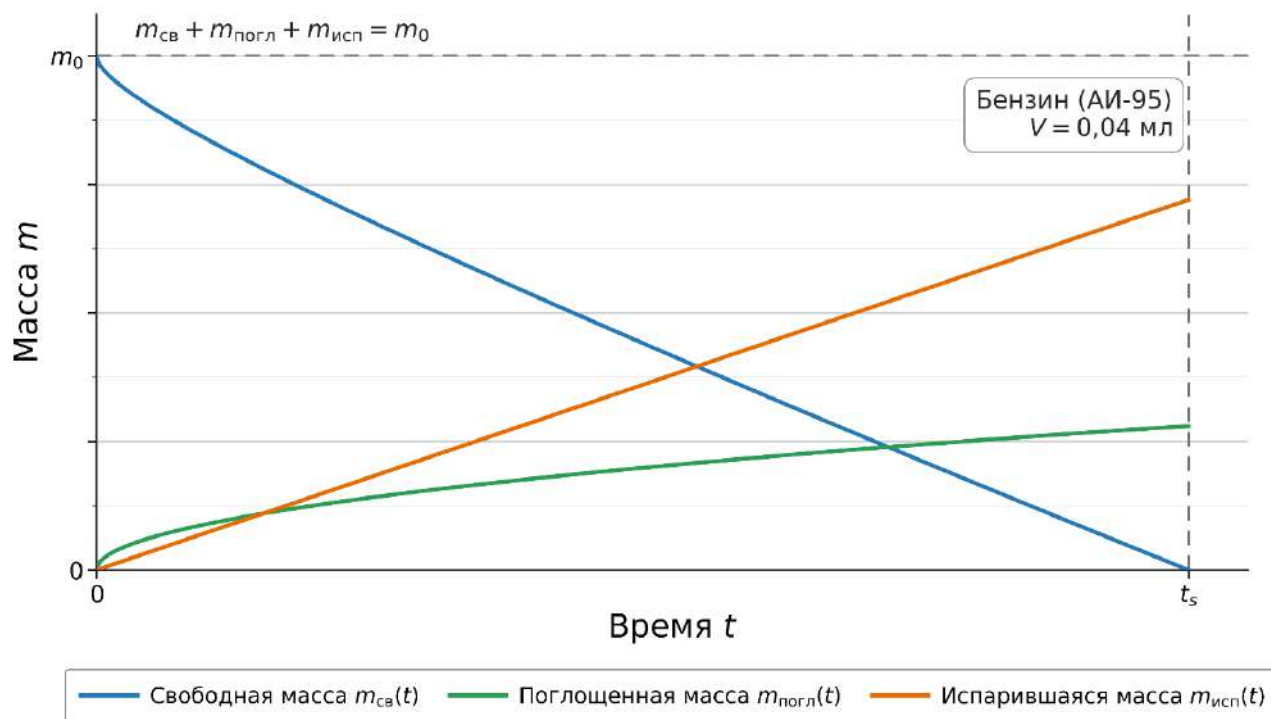


Рисунок 53 – Изменение свободной, поглощенной и испарившейся массы жидкости

При завершении поиска проверяется баланс в найденный момент t_s : свободная масса должна стремиться к нулю, а сумма поглощенной и испарившейся частей – к исходной массе. Число членов ряда (44) увеличивается до стабилизации результата, затем уточняется интервал по времени. Такая последовательность позволяет отделить ошибку суммирования диффузионного ряда от ошибки поиска корня. Состав расчетных показателей для проверки приведен в таблице 16.

Таблица 16 – Проверка материального баланса в момент исчезновения свободной жидкости

Жидкость	V, мл	$\rho_q V$, мг	t_s , с	$m_{погл}$, мг	$m_{исп}$, мг	Остаток, мг
Бензин АИ-95	0,04	27,3584	41,29	5,5671	21,7913	0,0000
Дизельное топливо ДТ-Л-К5	0,04	28,7252	460,05	5,2602	23,4650	0,0000
Нефть Чепановская	0,04	30,1612	55 394,26	4,4543	25,7069	0,0000

Найденное время t_s определяет смену граничного условия диффузионной задачи. Распределение концентрации, накопленное к этому моменту, становится начальным состоянием для последующего выхода вещества из полимерной матрицы. Исчезновение свободной жидкости не означает полного удаления углеводорода из чувствительного элемента. Поэтому t_s не отождествляется со временем восстановления сопротивления; момент максимума электрического отклика также определяется по рассчитанной зависимости сопротивления.

Таким образом, продолжительность воздействия свободной жидкости устанавливается из закона сохранения массы с учетом двух одновременно протекающих процессов. Нанесенный объем задает запас вещества, площадь контакта определяет область переноса, а свойства жидкости определяют поглощение и испарение. Полученные время смены граничного условия и

концентрационное распределение используются при дальнейшем расчете набухания, изменения прямых токопроводящих путей и восстановления чувствительного элемента.

3.5 Связь поглощения жидкости с набуханием композиционного материала

Поглощение углеводорода полимерной матрицей сопровождается увеличением ее объема и изменением взаимного расположения частиц проводящего наполнителя. Для перехода от распределения концентрации к электрическому отклику необходимо определить локальную деформацию материала. В модели последовательно рассматриваются равновесное набухание сшитого полимера в выбранной жидкости, уменьшение деформации в наполненном материале и развитие деформации по толщине чувствительного элемента.

Коэффициент S_q характеризует равновесное увеличение линейного размера полимерной фазы при контакте с жидкостью. Он относится к сшитому полимеру без проводящего наполнителя и при достаточном запасе растворителя. Линейное определение коэффициента набухания используется при исследовании совместимости ПДМС с органическими жидкостями [54]. Для сенсора с конечным нанесенным объемом фактическое состояние рассчитывается через концентрацию $c_q(z, t)$ и материальный баланс; равновесное значение служит для задания уровня насыщения.

В термодинамическое описание входит молярный объем жидкости. Он определяется отношением молярной массы к плотности [83]:

$$V_{m,q} = \frac{M_q}{\rho_q}, \quad (53)$$

где $V_{m,q}$ – молярный объем выбранной жидкости, м³/моль;

M_q – молярная масса жидкости, кг/моль;

ρ_q – плотность жидкости, кг/м³.

Сродство жидкости к полимерной фазе задается параметром взаимодействия Флори–Хаггинса. В принятом расчете используется зависимость от разности параметров растворимости. Такая форма оценки с постоянным слагаемым 0,34 применяется для систем «эластомер – растворитель» [88]:

$$\chi_q = 0,34 + \frac{V_{m,q}(\delta_q - \delta_{Si})^2}{RT}, \quad (54)$$

где χ_q – безразмерный параметр взаимодействия полимера с жидкостью;

δ_q – параметр растворимости выбранной жидкости, Па^{1/2};

δ_{Si} – параметр растворимости силиконовой полимерной фазы, принятый равным 15 500 Па^{1/2};

$\mathcal{R}$ – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К);

T – температура расчета, равная 293,15 К.

Постоянное слагаемое 0,34 задает принятую оценку неэнергетической части взаимодействия [88]. Все параметры растворимости подставляются в одной системе единиц: значение в МПа^{1/2} умножается на 1000 для перехода к Па^{1/2}.

Равновесие набухшей полимерной сетки определяется совместным действием смещения полимера с жидкостью и упругого сопротивления сетки. При свободном изотропном набухании в чистом растворителе используется уравнение Флори–Ренера [84]:

$$-\ln(1 - \varphi_q) - \varphi_q - \chi_q \varphi_q^2 = \nu_e V_{m,q} \left(\varphi_q^{1/3} - \frac{\varphi_q}{2} \right), \quad (55)$$

где φ_q – объемная доля полимера в равновесно набухшей полимерной фазе;

ν_e – молярная концентрация упруго активных цепей полимерной сетки в исходном объеме полимера, моль/м³.

В выражении (55) объемная доля φ_q относится к системе «полимер – поглощенная жидкость» и не включает частицы углеродного наполнителя. При изотропном увеличении каждого линейного размер

где $V_{m,q}$ – молярный объем выбранной жидкости, м³/моль;

M_q – молярная масса жидкости, кг/моль;

ρ_q – плотность жидкости, кг/м³.

а в S_q раз объем возрастает в S_q^3 раз. Тогда связь линейного набухания с объемной долей полимера имеет вид [54, 84]:

$$\varphi_q = S_q^{-3}, \quad S_q = \varphi_q^{-1/3}. \quad (56)$$

Подстановка выражений (53), (54) и (56) в уравнение (55) позволяет непосредственно находить S_q . При принятых значениях параметров получаем расчетную запись:

$$\begin{aligned} -\ln(1 - S_q^{-3}) - S_q^{-3} - \left(0,34 + \frac{M_q(\delta_q - 15500)^2}{\rho_q \mathcal{R}T} \right) S_q^{-6} \\ = \frac{793,0865902 M_q}{\rho_q} \left(S_q^{-1} - \frac{1}{2} S_q^{-3} \right). \end{aligned} \quad (57)$$

Число 793,0865902 в выражении (57) представляет принятое значение ν_e в моль/м³. Оно характеризует полимерную сетку расчетной модели. Число 15 500 задает δ_{Si} в Па^{1/2}.

Плотность полимерной сетки может быть определена из опорного равновесного набухания при известных свойствах растворителя. Выражая v_e из уравнения (55), получаем [84]:

$$v_e = \frac{-\ln(1 - \varphi_q) - \varphi_q - \chi_q \varphi_q^2}{V_{m,q}(\varphi_q^{1/3} - \varphi_q/2)}. \quad (58)$$

Такое определение выполняется один раз для выбранной полимерной матрицы. Затем найденное значение используется при расчете других жидкостей. Литературные данные [54] дают для н-гептана линейное набухание ПДМС $S_q = 1,34$, которое может служить опорным состоянием при принятой процедуре определения параметра сетки. При этом н-гептан и многокомпонентный бензин не отождествляются: свойства вещества, использованного в опорном расчете, должны быть указаны отдельно.

Уравнение (57) решается относительно положительного набухания. В записи через объемную долю рассматривается интервал от нуля до единицы без включения границ. Полученное решение подставляется обратно в уравнение (55), после чего проверяется его невязка. При переходе к многокомпонентной жидкости используются свойства выбранного расчетного представления состава. Усреднение коэффициентов набухания отдельных компонентов без термодинамического обоснования не выполняется. Общие параметры приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Общие параметры расчета равновесного набухания

Параметр	Обозначение	Принятое значение
Температура	T	293,15 К
Газовая постоянная	$\mathcal{R}$	8,314 Дж/(моль·К)
Параметр растворимости силиконовой фазы	δ_{Si}	15 500 Па ^{1/2}
Концентрация упруго активных цепей	v_e	793,0865902 моль/м ³
Постоянное слагаемое в формуле (54)	—	0,34
Коэффициент уменьшения набухания	k_f	0,14

Для перехода от полимерной фазы к композиционному материалу используется коэффициент $k_f = 0,14$. Он связывает равновесное линейное увеличение полимера с предельной деформацией чувствительного элемента в принятой модели.

Рассмотрим малый материальный объем чувствительного элемента в исходном состоянии. Концентрация $c_q(z, t)$ задана на единицу этого исходного объема. При постоянной плотности жидкости и принятой аддитивности объемов масса поглощенного вещества переводится в

добавленный объем делением на ρ_q . Тогда из определения концентрации и закона сохранения массы [83] следует:

$$\frac{dV(z, t)}{dV_0} = 1 + \frac{c_q(z, t)}{\rho_q}, \quad (59)$$

где dV_0 – объем малого участка композиционного материала до поглощения жидкости;

$dV(z, t)$ – объем того же участка после поглощения жидкости;

$c_q(z, t)$ – масса поглощенной жидкости на единицу исходного объема материала.

Обозначения dV_0 и $dV(z, t)$ относятся к участку материала, а не к нанесенному объему V . Изменение объема связывается с одинаковым относительным увеличением размеров по трем направлениям. При этом используется локальная деформация набухания. Связь линейного и объемного увеличения при изотропном набухании дает [54, 84]:

$$\varepsilon_q(z, t) = \left(1 + \frac{c_q(z, t)}{\rho_q}\right)^{1/3} - 1, \quad (60)$$

где $\varepsilon_q(z, t)$ – локальная относительная линейная деформация набухания композиционного материала.

Отношение $c_q(z, t)/\rho_q$ безразмерно, если концентрация и плотность выражены в одинаковых единицах массы на объем. При отсутствии поглощенной жидкости формула (60) дает нулевую деформацию. Рост концентрации увеличивает локальную деформацию, а уменьшение концентрации при выходе вещества уменьшает ее. Коэффициент k_f влияет на этот расчет через уровень концентрации, заданный формулой (28).

Для проверки согласованности поверхностного условия подставим выражение (28) в формулу (60). Тогда на поверхности, пока сохраняется свободная жидкость, получаем:

$$\varepsilon_q(0, t) = k_f(S_q - 1) = 0,14(S_q - 1), \quad 0 < t \leq t_s. \quad (61)$$

Выражение (61) воспроизводит принятое уменьшение линейного набухания наполненного материала. Последовательность перехода от свойств жидкости к локальной деформации показана на рисунке 54.

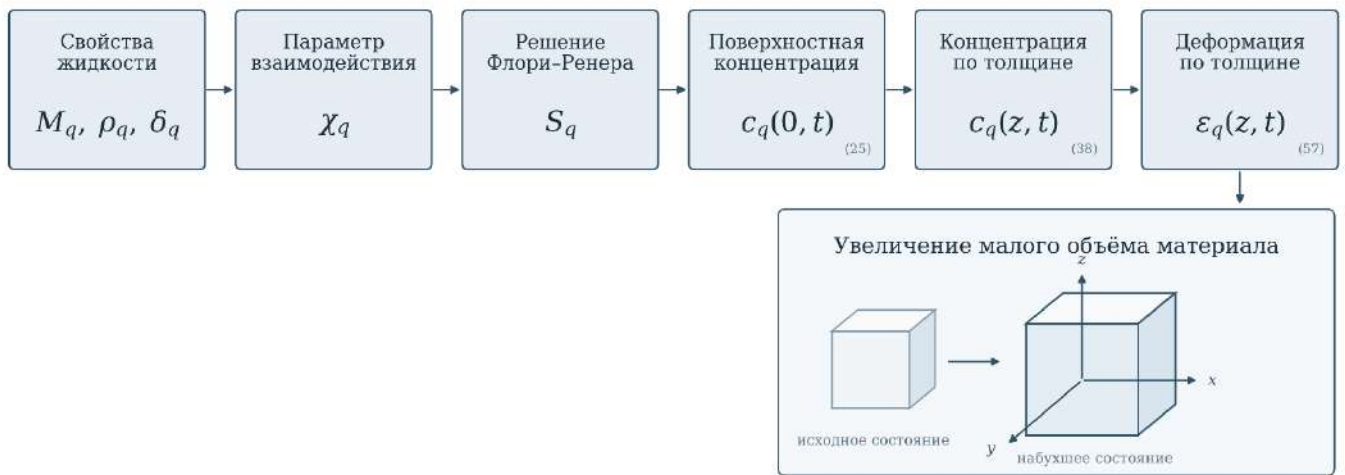


Рисунок 54 – Связь свойств жидкости, ее поглощения и деформации композиционного материала

Обратное преобразование позволяет проверить согласованность рассчитанной деформации с содержанием жидкости. Возводя обе части выражения (60) после переноса единицы в куб и выражая концентрацию, получаем:

$$c_q(z, t) = \rho_q \left(\left(1 + \varepsilon_q(z, t) \right)^3 - 1 \right). \quad (62)$$

Таким образом, локальная концентрация и деформация связаны взаимно однозначно в принятом диапазоне набухания. Численные примеры преобразования по формулам (60) и (62) приведены в таблице 18. В ней задаются значения локальной деформации и вычисляется соответствующее относительное содержание жидкости; эти строки не являются экспериментальными результатами для отдельных нефтепродуктов.

Таблица 18 – Соответствие локальной деформации и относительного содержания жидкости

Линейная деформация ε_q	Линейное увеличение $1 + \varepsilon_q$	Объемное увеличение $(1 + \varepsilon_q)^3$	Относительное содержание c_q/ρ_q
0,000000	1,000000	1,000000	0,000000
0,005000	1,005000	1,015075	0,015075
0,010000	1,010000	1,030301	0,030301
0,020000	1,020000	1,061208	0,061208
0,030000	1,030000	1,092727	0,092727
0,037400	1,037400	1,116449	0,116449

Последняя строка таблицы 18 соответствует деформации 0,0374, получаемой из (61) при $S_q = 1,34$. Линейное увеличение составляет 3,74 %, а относительный прирост объема – 11,645 %.

Объем нанесенной жидкости не входит непосредственно в уравнение равновесного набухания (57). Его влияние передается через площадь контакта, баланс массы и время t_s . Поэтому при

одинаковом составе жидкости значение S_q сохраняется при изменении нанесенного объема, а пространственное распределение и продолжительность деформации меняются. До t_s используется концентрация по формуле (41); после этого момента применяется решение задачи выхода вещества с новым граничным условием.

Рассчитанная деформация характеризует изменение геометрического состояния материала на каждой глубине. Она используется в следующем подразделе при определении доли сохраняющихся прямых токопроводящих путей. Сопротивление рассчитывается с учетом расположения области контакта и соединения проводящих участков, поэтому замена распределения деформации одним средним значением заранее не выполняется.

3.6 Изменение токопроводящих путей и сопротивления при локальном воздействии

Распределение деформации, полученное в подразделе 3.5, определяет изменение контактной структуры углеродного наполнителя. Электрический отклик рассчитывается в два этапа: сначала устанавливается проводимость набухшего участка материала, затем учитывается его расположение между электродами. Такое построение связывает сопротивление с распределением поглощенной жидкости по толщине и с размерами области воздействия.

В исходном состоянии перенос заряда обеспечивается совокупностью непрерывных путей, образованных непосредственными контактами частиц графита, графена и углеродных нанотрубок. Наличие контактных проводящих цепочек в углерод-полимерных композиционных материалах рассматривается в [67]. При набухании часть контактов ослабевает и размыкается.

Пути различаются запасом контактного сближения, поэтому их размыкание происходит при разных деформациях. Этот разброс задается распределением положительного порога u . Для изменяющейся части исходной проводимости принимается экспоненциальная плотность:

$$p(u) = \frac{1}{\varepsilon_0} \exp\left(-\frac{u}{\varepsilon_0}\right), \quad u > 0, \quad (63)$$

где $p(u)$ – плотность распределения пороговых деформаций, взвешенная по вкладу путей в исходную проводимость;

u – пороговая относительная деформация размыкания пути;

ε_0 – масштаб распределения порогов, принятый равным 0,0084.

Интеграл плотности (63) по положительным значениям u равен единице, а среднее значение порога равно ε_0 . Экспоненциальная форма является допущением модели, потому что все контакты имеют не одинаковую исходную проводимость.

До полного замыкания проводимость контакта уменьшается вследствие сокращения контактной площадки. Для упругого контакта с локально округлыми поверхностями радиус площадки пропорционален квадратному корню из сближения; при преобладании сопротивления стягивания проводимость пропорциональна этому радиусу [89, 90]. Так как оставшееся контактное сближение, отнесенное к исходному, равно $1 - \varepsilon/u$, то относительный вклад пути записывается в виде:

$$w(\varepsilon, u) = \begin{cases} \sqrt{1 - \frac{\varepsilon}{u}}, & 0 \leq \varepsilon < u, \\ 0, & \varepsilon \geq u \end{cases}, \quad (64)$$

где $w(\varepsilon, u)$ – сохранившаяся доля исходной проводимости пути с порогом u ;

ε – локальная деформация набухания, определяемая по формуле (60).

Зависимость (64) описывает уменьшение вклада до замыкания и его исчезновение при достижении порога. Перенос соотношений контактной механики на проводящий путь предполагает, что изменение его сопротивления определяется наиболее чувствительным контактом.

Усреднение (64) с плотностью (63) дает долю проводимости, сохраняющуюся в изменяющейся группе путей на глубине z . Нижний предел интегрирования равен текущей деформации, поскольку пути с меньшим порогом уже разомкнуты. Тогда

$$I(z, t) = \frac{1}{\varepsilon_0} \int_{\varepsilon_q(z, t)}^{\infty} \sqrt{1 - \frac{\varepsilon_q(z, t)}{u}} \exp\left(-\frac{u}{\varepsilon_0}\right) du, \quad (65)$$

где $I(z, t)$ – относительная проводимость изменяющейся группы путей на глубине z в момент времени t .

$I(z, t)$ определяется известной деформацией и параметром ε_0 , без дополнительного коэффициента. При отсутствии деформации $I = 1$; с ростом деформации интеграл убывает к нулю. Подстановка одной вероятности сохранения контакта вместо интеграла (65) исключила бы уменьшение проводимости еще замкнутых контактов.

Доля исходной проводимости, участвующая в данном изменении, обозначается f . Остальная часть в рассматриваемом диапазоне деформаций сохраняет проводимость. Сложение вкладов параллельных групп по законам электрических цепей [69] дает:

$$g(z, t) = 1 - f + fI(z, t) = 1 - f[1 - I(z, t)], \quad f = 0,68, \quad (66)$$

где $g(z, t)$ – отношение местной удельной электропроводности к ее исходному значению;

f – доля исходной проводимости, изменяющаяся при набухании.

Таким образом, $1 - f \leq g \leq 1$. Параметр f характеризует электрический вклад, а не объемную долю наполнителя и не долю площади сенсора. Параметры f и ε_0 относятся к одному составу и технологии изготовления материала; при смене жидкости они сохраняются. Схема изменения контактной структуры приведена на рисунке 17 в главе 2.

Для перехода от местной проводимости к сопротивлению всего сенсора принимается, что электроды расположены на противоположных сторонах и перекрывают ширину W . Размер L задает расстояние между электродами по направлению тока, а h – толщину материала. Исходные размеры используются как фиксированная расчетная геометрия.

Площадь S_k определяется формулой (34). Для электрического расчета область воздействия заменяется прямоугольником той же площади со сторонами ℓ вдоль тока и b поперек тока. Пока границы сенсора не ограничивают область, принимаются равные стороны. При достижении одной из границ другая сторона увеличивается с сохранением площади. Это выражается следующим образом:

$$\ell = \min \left\{ L, \max \left(\sqrt{S_k}, \frac{S_k}{W} \right) \right\}, \quad b = \frac{S_k}{\ell}, \quad 0 < S_k \leq LW, \quad (67)$$

где ℓ – длина области воздействия по направлению тока, м;

b – ширина области воздействия поперек тока, м.

Выражение (67) обеспечивает $\ell b = S_k$, $\ell \leq L$ и $b \leq W$. Оно сохраняет площадь контакта, но не воспроизводит точный контур кругового пятна и растекание тока у его границы. Координата пятна вдоль L в такой схеме не влияет на результат, поскольку суммарная длина ненабухших участков одного пути равна $L - \ell$. Принятое разделение областей показано на рисунке 55.

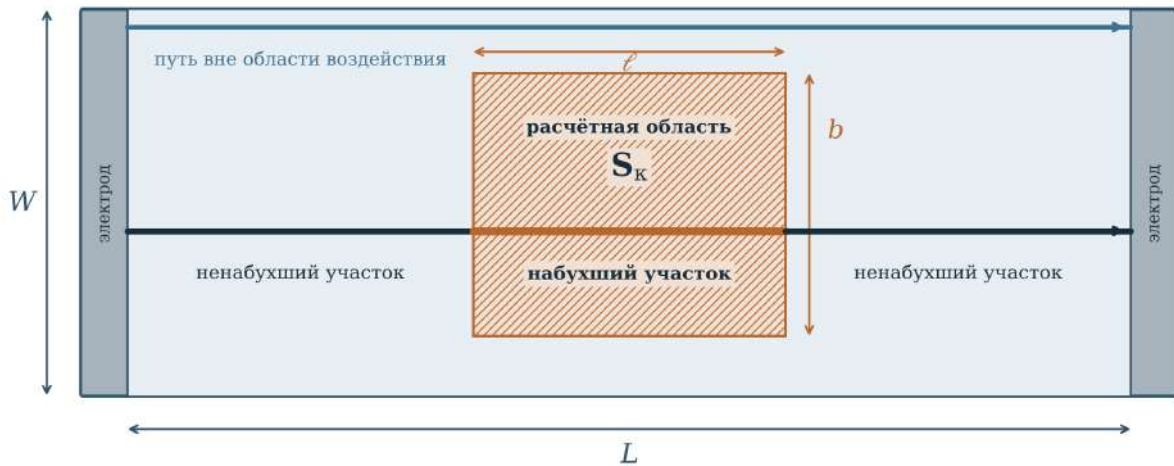


Рисунок 55 – Расчетная геометрия области воздействия и соединение проводящих участков

Для совпадения с развернутой записью зависимости сопротивления представим длину (67) через модули. При $S_k \leq LW$ алгебраическое преобразование дает:

$$\ell - L = \frac{1}{2} \left[\frac{S_k}{W} - L + \left| \frac{S_k}{W} - \sqrt{S_k} \right| - \left| \sqrt{S_k} - L \right| \right]. \quad (68)$$

Член (68) имеет размерность длины. Он учитывает наличие последовательно включенных ненабухших участков и обращается в нуль, когда область воздействия занимает всю длину между электродами.

Рассмотрим слой толщиной dz , параллельный поверхности сенсора. Исходная удельная электропроводность принимается одинаковой по объему и обозначается σ_0 . По закону Ома для однородного проводника [69] исходное сопротивление всего элемента и проводимость слоя равны:

$$R_0 = \frac{L}{\sigma_0 W h}, \quad dG_0 = \frac{\sigma_0 W}{L} dz, \quad (69)$$

где σ_0 – исходная удельная электропроводность композиционного материала, См/м;

dG_0 – исходная проводимость слоя толщиной dz , См.

Величина σ_0 используется только при выводе и исключается после нормирования. Ее самостоятельное определение не требуется, если R_0 измерено до воздействия.

В части слоя шириной b набухший участок длиной ℓ соединен последовательно с ненабухшими участками суммарной длиной $L - \ell$. Электропроводность набухшего участка равна $\sigma_0 g(z, t)$. Складывая сопротивления последовательных участков [69], получаем:

$$R_b(z, t; dz) = \frac{L - \ell}{\sigma_0 b dz} + \frac{\ell}{\sigma_0 g(z, t) b dz} = \frac{L - \ell + \ell/g(z, t)}{\sigma_0 b dz}, \quad (70)$$

где $R_b(z, t; dz)$ – сопротивление части слоя шириной b , проходящей через область воздействия, Ом.

В остальной части слоя шириной $W - b$ проводимость не изменяется. Обе части подключены к одним электродам, поэтому их проводимости складываются. С учетом (70) и правил параллельного соединения [69] проводимость слоя имеет вид:

$$dG(z, t) = \sigma_0 \left[\frac{W - b}{L} + \frac{b}{L - \ell + \ell/g(z, t)} \right] dz. \quad (71)$$

Разделим (71) на исходную проводимость слоя из (69) и воспользуемся равенством $b\ell = S_k$. Тогда после приведения к общему знаменателю получаем:

$$\frac{dG(z, t)}{dG_0} = 1 - \frac{S_k}{W} \frac{1 - g(z, t)}{L + (\ell - L)[1 - g(z, t)]}. \quad (72)$$

Слои по толщине также рассматриваются как параллельные проводящие ветви. При этом перераспределение тока между соседними ветвями отдельно не решается. Интегрирование (72) по толщине с учетом постоянного исходного вклада каждого слоя дает:

$$\frac{G(t)}{G_0} = 1 - \frac{S_k}{Wh} \int_0^h \frac{1 - g(z, t)}{L + (\ell - L)[1 - g(z, t)]} dz, \quad (73)$$

где $G(t)$ – проводимость сенсора в момент времени t , См;

G_0 – исходная проводимость сенсора, равная $1/R_0$, См.

Переход к сопротивлению выполняется обращением отношения проводимостей [69]. Подставляя зависимость (66) в (73), получаем:

$$\frac{R(t, V)}{R_0} = \left[1 - \frac{S_k}{Wh} \int_0^h \frac{f[1 - I(z, t)]}{L + (\ell - L)f[1 - I(z, t)]} dz \right]^{-1}. \quad (74)$$

Выразим длину области воздействия через площадь контакта по (68). Тогда основная зависимость принимает вид:

$$\frac{R(t, V)}{R_0} = \left[1 - \frac{S_k}{Wh} \int_0^h \frac{f[1 - I(z, t)]}{L + \frac{1}{2} \left[\frac{S_k}{W} - L + \left| \frac{S_k}{W} - \sqrt{S_k} \right| - \left| \sqrt{S_k} - L \right| \right] f[1 - I(z, t)]} dz \right]^{-1}. \quad (75)$$

В выражении (75) интеграл $I(z, t)$ полностью раскрыт формулой (65), а деформация под ним – формулой (60). Поэтому последовательная подстановка этих зависимостей дает расчет непосредственно через $c_q(z, t)$ и ρ_q . Площадь S_k вычисляется по нанесенному объему и углу $\theta = 10^\circ$ согласно (34).

Размерность подынтегральной дроби в (75) обратна длине; интегрирование по z делает интеграл безразмерным. Множитель $S_k/(Wh)$ также безразмерен. При нулевой концентрации деформация равна нулю, $I = 1$ и $R = R_0$. При восстановлении это же равенство достигается после выхода поглощенной жидкости в пределах принятого обратимого изменения контактов.

Если жидкость воздействует на всю поверхность, а деформация одинакова по толщине, из (74) следует частный случай:

$$\frac{R}{R_0} = \frac{1}{g} = \frac{1}{1-f+fl}, \quad S_k = LW, \quad \varepsilon_q(z, t) = \varepsilon. \quad (76)$$

Полное покрытие поверхности само по себе не обеспечивает одинаковую деформацию по толщине. При неоднородном профиле необходимо сохранять интегрирование в (74). По этой причине сопротивление не вычисляется подстановкой средней концентрации в нелинейную зависимость контактов.

Для проверки предельного поведения учтем, что вклад изменяющейся группы не может стать отрицательным. При $l \rightarrow 0$ и фиксированной площади контакта формула (74) дает верхнюю границу:

$$1 \leq \frac{R(t, V)}{R_0} \leq \left[1 - \frac{S_k}{W} \frac{f}{L + (\ell - L)f} \right]^{-1} \leq \frac{1}{1-f} = 3,125. \quad (77)$$

Предел (77) является свойством принятой модели и не задает обязательную экспериментальную амплитуду. При локальном воздействии часть проводимости сохраняется вне набухшей области; кроме того, насыщение всей толщины может не достигаться до исчезновения свободной жидкости. Геометрические значения для основного образца представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Геометрия области воздействия и предельное сопротивление

Нанесенный объем, мл	S_k , мм ²	ℓ , мм	b , мм	Предельное R/R_0 по (77)
0,04	137,743	11,736	11,736	1,323
0,40	450,000	15,000	30,000	3,125

Значения таблицы 19 относятся к предельному уменьшению проводимости во всей затронутой толщине. Они не получены из экспериментального максимума и не заменяют расчет временной зависимости. Если измеренный отклик превышает соответствующую границу, необходимо проверять применимость параметров и геометрических допущений модели, а не изменять экспериментальные значения.

Влияние деформации на электрическую часть отдельно от диффузии показано в таблице 20. Для каждой заданной деформации вычислен интеграл (65), затем местная проводимость (66) и частный случай сопротивления (76). Значение 0,0374 соответствует принятому в подразделе 3.5 опорному уровню поверхностной деформации; остальные строки служат промежуточными расчетными состояниями.

Таблица 20 – Расчет проводимости и сопротивления при заданной однородной деформации

Деформация ε	Интеграл I	Относительная проводимость g	R/R_0 при полном равномерном воздействии
0,000000	1,000000	1,000000	1,000000
0,005000	0,376587	0,576079	1,735872
0,008400	0,221997	0,470958	2,123332
0,010000	0,175024	0,439016	2,277821
0,020000	0,042881	0,349159	2,864026
0,037400	0,004289	0,322917	3,096775

Изменение геометрических размеров действует через разные части расчета. Ширина W определяет долю параллельных путей вне области воздействия и ограничивает ее поперечный размер. Длина L задает соотношение последовательно включенных набухших и ненабухших участков. Толщина h определяет распределение концентрации, массу поглощенной жидкости и относительный вклад слоев с различной деформацией. Поэтому влияние каждого размера рассматривается совместно с диффузионной задачей и балансом массы. Пример влияния области контакта на сенсор разных размеров показан на рисунке 56.

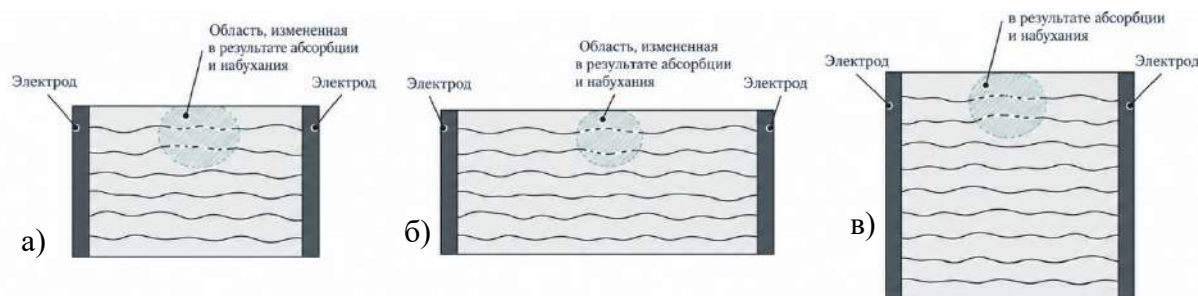


Рисунок 56 – Учет локального воздействия при изменении ширины и толщины чувствительного элемента: а) начальный размер сенсора при большей площади воздействия; б) увеличенная длина сенсора, площадь воздействия меньше, однако она занимает такую же площадь между электродами; в) увеличенная ширина сенсора, площадь воздействия меньше между электродами, больше проводящих путей

Полученная зависимость переводит распределение поглощенной жидкости в сопротивление без отдельного множителя чувствительности к длине, ширине или толщине. Она используется как на стадии присутствия свободной жидкости, так и после ее исчезновения. Во втором случае изменяется решение для концентрации, тогда как преобразование деформации в проводимость и схема соединения участков сохраняются. Условия выхода жидкости и восстановления сопротивления рассматриваются в следующем подразделе.

3.7 Выход поглощенной жидкости и восстановление сопротивления

После исчезновения свободной жидкости на поверхности чувствительного элемента сохраняется углеводород, поглощенный полимерной матрицей. Его выход в окружающую среду

уменьшает деформацию материала и способствует восстановлению контактной проводимости. Расчет этой стадии начинается с распределения концентрации, сформированного к моменту t_s , и продолжается с измененным условием на поверхности.

Время t_s определяется балансом массы по формуле (50). Непосредственно перед этим моментом концентрация рассчитывается по (41). При смене граничного условия запас вещества внутри материала сохраняется: $c_q(z, t_s + 0) = c_q(z, t_s - 0)$. Поэтому начальное распределение для выхода жидкости переносится из стадии поглощения без замены равномерным профилем. Уравнение диффузии подраздела 3.3 и условие непроницаемости нижней границы (38) сохраняются.

На верхней поверхности устанавливается связь потока выходящего вещества с его текущей концентрацией в материале. Линейное условие поверхностного обмена используется при описании диффузии с испарением [66, 83]. При пренебрежимо малом содержании паров углеводорода в окружающем воздухе оно принимает вид:

$$\alpha_D D_q \left. \frac{\partial c_q}{\partial z} \right|_{z=0} = k_{\text{out},q} c_q(0, t), \quad t > t_s, \quad (78)$$

где $k_{\text{out},q}$ – коэффициент выхода вещества через поверхность, отнесенный к концентрации внутри материала, м/с;

$c_q(0, t)$ – текущая концентрация углеводорода на поверхности материала, кг/м³.

Координата z направлена от поверхности в глубину сенсора. Поэтому положительный поток наружу равен $\alpha_D D_q \partial c_q / \partial z$ на верхней границе. Знак в (78) соответствует удалению вещества. Условие относится к поверхности полимера после исчезновения капли; постоянная поверхностная концентрация (28) на этой стадии уже не задается.

Коэффициент $k_{\text{out},q}$ в принятой модели вычисляется из того же газового переноса, который использован в подразделе 3.4. Скорость испарения свободной жидкости по (47) делится на площадь S_k , а полученный поверхностный поток – на концентрацию насыщения, заданную выражением (28). Такой переход предполагает линейное уменьшение потока с отношением текущей поверхностной концентрации к концентрации насыщения. С учетом (28), (46) и (47) получаем:

$$k_{\text{out},q} = \frac{4\gamma_m D_{\text{gas},q} M_q p_{\text{sat},q}}{\sqrt{\pi S_k} \mathcal{R} T \rho_q \left[\left(1 + k_f (S_q - 1) \right)^3 - 1 \right]}. \quad (79)$$

Газовый перенос и пересчет давления пара в его массовую концентрацию обоснованы в [83, 85]. При определении коэффициента выхода жидкости из сенсора $k_{\text{out},q}$ в выражении (79) принято, что поток вещества через поверхность пропорционален текущей концентрации поглощенной жидкости в

поверхностном слое. В качестве начального состояния используется насыщение материала. Для этого состояния поток выхода принимается равным расчетному потоку испарения свободной жидкости на единицу площади контакта. При уменьшении поверхностной концентрации поток пропорционально снижается и обращается в нуль при полном удалении вещества. Деление начального потока на концентрацию насыщения позволяет определить коэффициент пропорциональности между текущей поверхностной концентрацией и потоком выхода. Коэффициент выхода зависит от свойств жидкости и принятой площади воздействия.

В формуле (79) используются единицы СИ; коэффициент выхода имеет размерность м/с. Расчет предполагает положительную концентрацию насыщения. При отсутствии поглощения и нулевом уровне насыщения это выражение неприменимо.

В течение выхода вещества площадь S_k остается равной площади области, в которой ранее происходило поглощение. Выход через боковые поверхности и за пределами этой области не учитывается. Температура, коэффициенты переноса и расчетное представление состава жидкости сохраняются постоянными. Эти условия позволяют использовать линейную задачу с постоянным коэффициентом поверхностного обмена.

Соотношение поверхностного выхода и переноса внутри материала характеризуется массообменным числом Био. Для рассматриваемого слоя оно определяется как [66, 83]:

$$Bi_q = \frac{k_{out,q}h}{\alpha_D D_q}, \quad (80)$$

где Bi_q – безразмерное число Био для выхода выбранной жидкости.

При малом Bi_q основное ограничение связано с поверхностным выходом; перенос внутри материала успевает выравнять концентрацию. При большом Bi_q сильнее проявляется ограничение диффузией по толщине. В формуле (80) используется именно толщина h , поскольку только верхняя граница участвует в обмене, а нижняя непроницаема.

Решение строится разделением переменных [66]. Пространственная функция $\cos[\mu_n(1 - z/h)]$ автоматически удовлетворяет нулевой производной при $z = h$. Подстановка этой функции в условие (78) дает $\alpha_D D_q (\mu_n/h) \sin \mu_n = k_{out,q} \cos \mu_n$. Тогда собственные значения определяются уравнением:

$$\mu_n \tan \mu_n = Bi_q = \frac{4\gamma_m D_{gas,q} M_q p_{sat,q} h}{\sqrt{\pi S_k} RT \rho_q \left[\left(1 + k_f (S_q - 1) \right)^3 - 1 \right] \alpha_D D_q}, \quad (81)$$

где μ_n – положительные безразмерные собственные значения задачи выхода вещества;
 n – номер собственного значения, принимающий значения 0, 1, 2 и далее.

При $Bi_q > 0$ каждый корень находится в интервале $n\pi < \mu_n < n\pi + \pi/2$. В пределах такого интервала левая часть (81) возрастает от нуля до бесконечности, поэтому корень единственный. Индексация начинается с μ_0 , соответствующего наиболее медленно затухающей составляющей.

Каждому собственному значению соответствует экспоненциальное затухание во времени. Суммирование составляющих с учетом начального профиля дает решение:

$$c_q(z, t) = \sum_{n=0}^{\infty} B_{n,q} \cos \left[\mu_n \left(1 - \frac{z}{h} \right) \right] \exp \left[-\frac{\alpha_D D_q \mu_n^2 (t - t_s)}{h^2} \right], \quad t > t_s, \quad (82)$$

где $B_{n,q}$ – коэффициент разложения концентрационного профиля при $t = t_s$ по собственным функциям стадии выхода, кг/м³.

Коэффициенты $B_{n,q}$ вычисляются по уже найденному распределению вещества и не определяются по экспериментальной кривой восстановления. Умножим начальный профиль на соответствующую собственную функцию и проинтегрируем по толщине. Ортогональность пространственных функций исключает остальные составляющие. Тогда

$$B_{n,q} = \frac{\int_0^h c_q(z, t_s) \cos \left[\mu_n \left(1 - \frac{z}{h} \right) \right] dz}{h \left[\frac{1}{2} + \frac{\sin(2\mu_n)}{4\mu_n} \right]}. \quad (83)$$

Знаменатель (83) представляет интеграл квадрата собственной функции по толщине. Он следует из тождества для квадрата косинуса и обеспечивает воспроизведение исходного профиля разложением. В отличие от коэффициентов A_n в (40), величины $B_{n,q}$ относятся к другому граничному условию и к ненулевому начальному распределению.

Подставим в (83) решение стадии поглощения (41) с поверхностной концентрацией (28) и введем в интеграле переменную $x = z/h$. Это только безразмерная координата интегрирования. Тогда коэффициент можно записать полностью через параметры предшествующей стадии:

$$B_{n,q} = \frac{\rho_q \left[\left(1 + k_f (S_q - 1) \right)^3 - 1 \right]}{\frac{1}{2} + \frac{\sin(2\mu_n)}{4\mu_n}} \times \int_0^1 \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\sin \left(\frac{(2j+1)\pi x}{2} \right)}{2j+1} \exp \left(-\frac{(2j+1)^2 \pi^2 \alpha_D D_q t_s}{4h^2} \right) \right] \cos[\mu_n(1-x)] dx. \quad (84)$$

Индекс j в (84) относится к ряду стадии поглощения, а индекс n – к собственным функциям стадии выхода. Разделение индексов необходимо, поскольку соответствующие собственные значения различаются. Подстановка (84) в (82) воспроизводит вторую ветвь временной зависимости концентрации принятой модели.

В момент смены условия профиль концентрации непрерывен, но его производная на поверхности должна перейти к новому условию обмена. Ряд (82) описывает последующее перераспределение при $t > t_s$. При расчетах вблизи этого момента число членов ряда увеличивают до сходимости концентрации, массы и сопротивления.

Первые изменения при выходе вещества происходят у поверхности. При этом концентрация в глубине некоторое время может продолжать расти за счет перераспределения ранее поглощенной жидкости. Согласование стадий поглощения и выхода показано на рисунке 57.

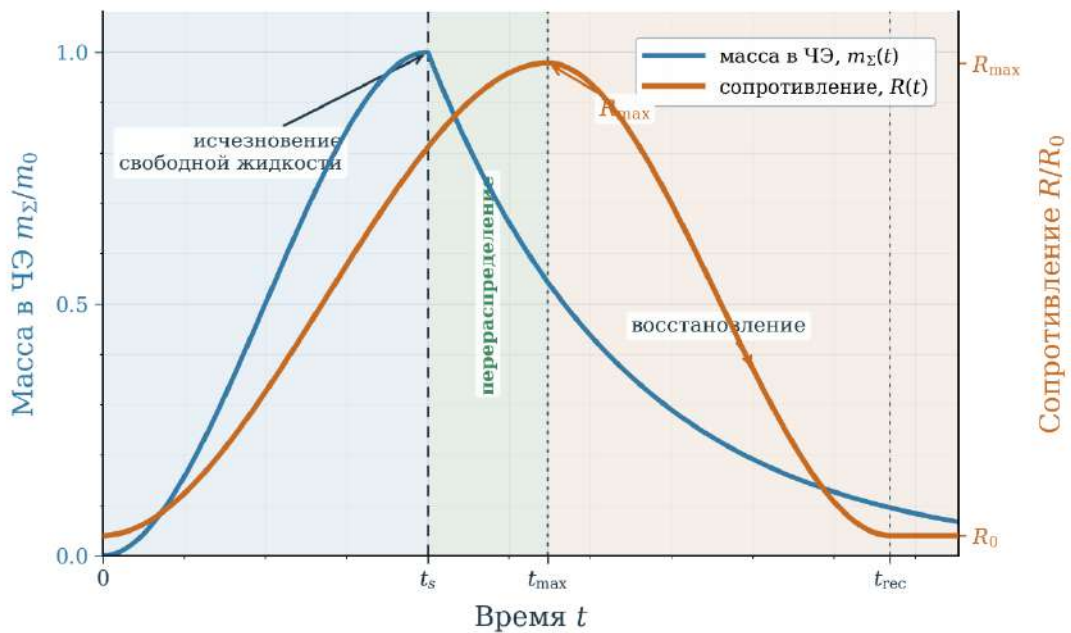


Рисунок 57 – Переход от поглощения углеводорода к его выходу и восстановлению сопротивления

Сохранение массы позволяет проверить знак потока и расчетные коэффициенты. Масса жидкости, остающейся в материале, по-прежнему определяется интегралом (42). Дифференцируя его по времени, подставляя уравнение диффузии и используя нулевой поток при $z = h$ вместе с (78), получаем:

$$\frac{dm_{\text{погл}}}{dt} = -S_k \alpha_D D_q \left. \frac{\partial c_q}{\partial z} \right|_{z=0} = -S_k k_{\text{out},q} c_q(0, t) \leq 0, \quad t > t_s. \quad (85)$$

Величина $m_{\text{погл}}(t)$ на стадии восстановления обозначает текущую массу вещества внутри материала. Она убывает на массу, ушедшую через поверхность. После t_s линейное продолжение

испарившейся массы по (48) заменяется интегралом текущего потока. Тогда закон сохранения массы [83] записывается в виде:

$$\rho_q V = m_{\text{погл}}(t) + m_{\text{исп}}(t_s) + S_k k_{\text{out},q} \int_{t_s}^t c_q(0, \tau) d\tau, \quad t > t_s. \quad (86)$$

Второе слагаемое в (86) учитывает испарение до исчезновения свободной жидкости, а последнее – последующий выход из сенсора. При $t = t_s$ интеграл равен нулю и сохраняется баланс предыдущей стадии. Положительность концентрации и убывание поглощенной массы служат проверками численного решения. Если усеченный ряд дает отрицательные значения вблизи поверхности, следует проверить сходимость, а не приравнивать их к нулю без контроля баланса.

На поздней стадии быстрее затухающие составляющие становятся малы и основную роль играет член с μ_0 . Его характерное время находится из показателя экспоненты (82):

$$\tau_{\text{out},q} = \frac{h^2}{\alpha_D D_q \mu_0^2}, \quad (87)$$

где $\tau_{\text{out},q}$ – время уменьшения наиболее медленной концентрационной составляющей в e раз, с.

Характерное время (87) определяется переносом вещества и не совпадает с временем возврата сопротивления к заданному уровню. Последнее дополнительно зависит от начального профиля, площади воздействия и нелинейной электрической зависимости. Для малого числа Био из (81) следует $\mu_0^2 = \text{Bi}_q$, поэтому $\tau_{\text{out},q} = h/k_{\text{out},q}$. При большом числе Био μ_0 приближается к $\pi/2$ и $\tau_{\text{out},q} = 4h^2/(\pi^2 \alpha_D D_q)$.

Используемые свойства жидкостей и результаты приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Исходные свойства жидкостей и расчетные параметры их выхода из чувствительного элемента

Параметр	Бензин	Дизельное топливо	Нефть
D_q , м ² /с	$1,84000 \cdot 10^{-9}$	$8,20000 \cdot 10^{-10}$	$3,76000 \cdot 10^{-11}$
$D_{\text{gas},q}$, м ² /с	$7,32000 \cdot 10^{-6}$	$6,21000 \cdot 10^{-6}$	$4,40000 \cdot 10^{-6}$
ρ_q , кг/м ³	683,96	718,13	754,03
M_q , кг/моль	0,10020194	0,12825510	0,18436142
$p_{\text{sat},q}$, Па	4729,64000	420,94700	3,76043
S_q	1,34000	1,30733	1,24981
$k_{\text{out},q}$, м/с	$4,81092 \cdot 10^{-5}$	$4,91643 \cdot 10^{-6}$	$5,27407 \cdot 10^{-8}$
Bi_q	1,936763	0,444122	0,103902
μ_0	1,067177	0,620907	0,316862
μ_1	3,631538	3,276326	3,174313
$\tau_{\text{out},q}$, с	70,70	468,63	39243,60
t_s по (50), с	25,63	183,32	27067,63

Момент максимума $t_{\max}$ определяется по всей зависимости $R(t)$ и может отличаться от t_s . Для отклика, превысившего уровень $1,05R_0$, время окончательного восстановления определяется условием:

$$t_{\text{rec}} = \inf\{t \geq t_{\max}: R(t') \leq 1,05R_0 \text{ для всех } t' \geq t\}, \quad (88)$$

где t_{rec} – время окончательного возврата сопротивления к уровню не выше $1,05R_0$, отсчитываемое от нанесения жидкости;

$t_{\max}$ – время достижения максимума рассчитанного сопротивления.

При монотонном спаде условие (88) сводится к пересечению уровня $R(t_{\text{rec}}) = 1,05R_0$ после максимума. Если требуется продолжительность восстановления от максимума, она равна $t_{\text{rec}} - t_{\max}$. Когда уровень не достигнут за время наблюдения, указывается отсутствие восстановления в данном интервале. Если отклик вообще не превышал $1,05R_0$, этот критерий не дает отдельного времени восстановления.

В результате стадия выхода связана со стадией поглощения общим запасом вещества, исходным концентрационным профилем и неизменной зависимостью контактной проводимости от деформации. Для получения временных характеристик далее объединяются геометрия контакта, баланс массы, оба решения диффузионной задачи и электрическое преобразование.

3.8 Итоговая расчетная схема математической модели

Полученные в подразделах 3.1–3.7 зависимости образуют последовательность расчета электрического отклика чувствительного элемента при локальном нанесении углеводородной жидкости. Для заданных свойств жидкости, ее объема и размеров образца определяются область воздействия, распределение поглощенного вещества по толщине, деформация полимерной матрицы и сопротивление сенсора. Стадии поглощения и выхода вещества связаны балансом массы и общим концентрационным профилем в момент исчезновения свободной жидкости.

Исходными данными служат вид жидкости q , объем V , температура T , расстояние между электродами L , ширина W и толщина h . Для выбранной жидкости задаются ρ_q , M_q , $p_{\text{sat},q}$, D_q , $D_{\text{gas},q}$ и δ_q . Свойства многокомпонентного нефтепродукта относятся к принятому расчетному представителю смеси. Замена вида жидкости требует согласованной замены всего набора ее свойств.

Расчет ведется в единицах СИ: геометрические размеры выражаются в метрах, объем – в кубических метрах, коэффициенты диффузии – в $\text{м}^2/\text{с}$, время – в секундах. Исходное сопротивление R_0 необходимо для перехода от нормированного отклика к сопротивлению в омах. В расчете отношения $R(t)/R_0$ его абсолютное значение сокращается согласно выводу (69)–(75).

Вначале по объему капли и контактному углу вычисляется площадь контакта S_k с ограничением площадью поверхности LW по (34). Далее по (67) определяются размеры ℓ и b эквивалентной области электрического воздействия. Площадь используется одновременно в расчете поглощенной массы, испарения и электрического сопротивления. На протяжении одного воздействия она остается постоянной, в том числе после исчезновения свободной жидкости.

Затем определяется коэффициент равновесного линейного набухания S_q из уравнения (57), основанного на теории Флори – Ренера [84]. Выбирается физически допустимое решение $S_q > 1$, соответствующее принятому состоянию полимера. Для воспроизведения расчетов с уже заданными значениями S_q используются данные таблицы 21. Их согласованность с параметрами уравнения набухания проверяется при формировании исходного набора. По (28) вычисляется поверхностная концентрация насыщения композита.

Следующий этап связывает диффузионное поглощение [66] с испарением свободной жидкости [83, 85]. По (47) определяется постоянная для этой стадии скорость испарения, а по (50) – момент t_s , в который сумма поглощенной и испарившейся масс достигает начальной массы $\rho_q V$. При положительной скорости испарения верхней границей поиска служит время испарения всей нанесенной массы без поглощения, равное отношению $\rho_q V$ к скорости по (47). Поглощение сокращает время существования свободной жидкости относительно этой границы.

В принятой задаче обе расходные составляющие до t_s возрастают, поэтому уравнение баланса имеет единственное положительное решение при $V > 0$ и положительной скорости испарения. Найденное время определяет смену граничного условия. Продолжение решения с постоянной поверхностной концентрацией после t_s означало бы поступление дополнительного вещества и нарушало бы баланс массы.

На интервале $0 < t \leq t_s$ распределение концентрации рассчитывается по (41). В момент нанесения жидкости внутри материала задается нулевая концентрация, а сопротивление равно R_0 . Для момента t_s сохраняется весь профиль $c_q(z, t_s)$, поскольку он определяет последующую диффузию и выход углеводорода. Замена этого профиля средней концентрацией изменила бы начальное условие стадии восстановления.

Для второй стадии по (79) вычисляется коэффициент поверхностного выхода, по (81) находятся собственные значения μ_n , а по (83) или равносильному выражению (84) – коэффициенты $B_{n,q}$. После этого при $t > t_s$ используется ряд (82). Коэффициенты разложения переносят распределение вещества из первой стадии во вторую [66].

На обеих стадиях электрическое преобразование выполняется одинаково. Концентрация подставляется в (60) для определения локальной деформации. Далее по (65) вычисляется относительный вклад сохраняющихся контактов $I(z, t)$, а по (75) – сопротивление всего

чувствительного элемента с учетом участков, сохранивших исходную проводимость. Коэффициент k_f уже учтен в концентрации насыщения по (28); повторное умножение деформации на него не выполняется.

При изменении объема или геометрических размеров последовательность расчета повторяется. Для каждого сочетания исходных данных заново определяются площадь контакта, время t_s , концентрационные профили и электрический отклик. Коэффициенты материала при этом сохраняются. Таким способом рассчитываются зависимости амплитуды от объема, временные характеристики и влияние геометрии сенсора.

По полученной временной зависимости определяются характеристики, используемые при сопоставлении с экспериментом. Для фиксированных жидкости, объема и геометрии нормированная амплитуда задается максимальным отношением сопротивления к исходному значению:

$$\frac{R_{\max}}{R_0} = \max_{t \geq 0} \frac{R(t)}{R_0}, \quad (89)$$

где $R_{\max}$ – наибольшее сопротивление при рассматриваемом воздействии.

Отношение в (89) включает исходный уровень, равный единице. Относительный прирост сопротивления определяется вычитанием единицы из $R_{\max}/R_0$. При представлении результата в процентах этот прирост умножается на 100 %. Такое различие сохраняется при сравнении амплитуд для разных объемов и размеров образца.

После определения амплитуды находится время достижения максимума. Если одинаковое максимальное значение достигается несколько раз либо сохраняется на протяжении некоторого интервала, принимается первый соответствующий момент. Тогда

$$t_{\max} = \inf\{t \geq 0: R(t) = R_{\max}\}. \quad (90)$$

Началом отсчета служит момент нанесения жидкости. Поиск максимума охватывает обе стадии переноса вещества. Время t_s определяется запасом свободной жидкости, тогда как $t_{\max}$ зависит от пространственного распределения деформации и контактной проводимости. Поэтому эти времена вычисляются отдельно.

Время первого достижения выбранного относительного уровня определяется условием:

$$t_k = \inf\{t \geq 0: R(t) \geq kR_0\}, \quad k > 1, \quad (91)$$

где t_k – время первого достижения заданного уровня сопротивления, с;

k – отношение порогового сопротивления к исходному значению.

Для сопоставления с экспериментальными зависимостями используются уровни $k = 1,1; 1,2; 1,4; 1,5$ и $2,0$. Если рассчитанное сопротивление не достигает выбранного уровня, конечное значение t_k отсутствует. В таблице результатов ставится прочерк с пояснением «уровень не достигнут». Нулевое время в этом случае не указывается, поскольку оно означало бы достижение порога в момент нанесения жидкости.

Время восстановления определяется по (88) для отклика, превысившего уровень $1,05R_0$. Оно отсчитывается от нанесения жидкости. При необходимости продолжительность восстановления после максимума вычисляется как $t_{\text{rec}} - t_{\text{max}}$. Характерное время выхода по (87) описывает затухание концентрационной составляющей и не заменяет время восстановления электрического сопротивления. Выходные характеристики модели и условия их представления приведены в таблице 22.

Таблица 22 – Выходные характеристики математической модели

Характеристика	Обозначение	Расчетное выражение	Единица
Временной электрический отклик	$R(t)/R_0$	(75)	1
Сопротивление чувствительного элемента	$R(t)$	$R_0 [R(t)/R_0]$	Ом
Нормированная амплитуда	R_{max}/R_0	(89)	1
Время достижения максимума	t_{max}	(90)	с
Время первого достижения уровня	t_k	(91)	с
Время восстановления от нанесения жидкости	t_{rec}	(88)	с
Продолжительность восстановления после максимума	$t_{\text{rec}} - t_{\text{max}}$	Разность найденных времен	с

В численной реализации используются конечное число членов диффузионных рядов и численное интегрирование по толщине. Достаточность числа членов проверяется последовательным увеличением их количества до устойчивости концентрации, массы и выходных характеристик. Особое внимание требуется вблизи начала поглощения и момента смены граничного условия, где концентрационные профили изменяются наиболее быстро. Для интеграла (65) дополнительно контролируется вклад хвоста распределения контактных параметров.

Временная сетка должна разрешать подъем сопротивления, окрестность максимума и пересечения заданных уровней. Между соседними расчетными моментами, ограничивающими

пересечение, время уточняется по самой зависимости сопротивления. Уменьшение шага продолжается до устойчивости найденного времени. Численная погрешность такого поиска должна быть меньше различий, которые обсуждаются при сопоставлении модели и эксперимента.

Продолжительность расчета выбирается так, чтобы охватить максимум и требуемую часть восстановления. Если максимум находится у правой границы расчетного интервала, интервал продлевается. При ограничении длительностью конкретного опыта отдельно указывается, какие характеристики относятся только к этому периоду. Отсутствие пересечения уровня восстановления в наблюдаемом интервале не заменяется экстраполяцией экспериментальной кривой.

Правильность реализации проверяется по балансу массы (45), (50) и (86), непрерывности концентрации и сопротивления при t_s , а также по ограничениям электрического отклика (77). До нанесения жидкости интеграл контактной проводимости равен единице и сопротивление совпадает с исходным. При полном выходе поглощенного вещества модель возвращается к тому же состоянию. Для случая $V = 0$ сразу принимается $R(t) = R_0$; выражения с делением на площадь контакта не вычисляются.

Полученная схема определяет физический отклик чувствительного элемента до цифровой обработки измерительного сигнала. Времена достижения уровней по (91) относятся непосредственно к сопротивлению сенсора. Задержки фильтрации и подтверждения события рассматриваются при анализе алгоритма обнаружения утечки. Далее устанавливаются источники исходных свойств жидкостей и порядок определения параметров композита, после чего расчетные зависимости сопоставляются с экспериментом.

3.9 Определение параметров сенсора

Чувствительный элемент изготовлен из композиционного материала на основе силиконовой полимерной матрицы, графита, графена и углеродных нанотрубок. Электрический ток проходит по системе контактных токопроводящих путей наполнителя. При поглощении бензина матрица набухает, контактные площадки уменьшаются, часть путей размыкается и сопротивление возрастает. Состав композита и состояние контактной структуры определяют отличие отклика изготовленного сенсора от набухания полимерной фазы без наполнителя [54, 67, 81].

Для определения параметров используется одна экспериментальная жидкость – бензин. В расчете рассматривается образец размерами $15 \times 30 \times 1$ мм: расстояние между электродами $L = 0,015$ м, ширина $W = 0,030$ м и толщина $h = 0,001$ м. Температура составляет $T = 293,15$ К. Контактный угол принимается постоянным, $\theta = 10^\circ$. Поверхностный массоперенос описывается с коэффициентом $\gamma_m = 14$, принятой для улучшения согласования расчетной стадии восстановления с экспериментом. Размеры и условия воздействия сохраняются на всех этапах определения коэффициентов.

Экспериментальная основа расчета включает увеличение толщины и массы при разных объемах нанесения, зависимость сопротивления от объема и временные точки электрического отклика. Коэффициент k_f определяется по предельной деформации, после чего проверяется расчет поглощенной массы. Доля чувствительной проводимости f определяется по плато сопротивления. Затем при неизменных k_f , f и γ_m совместно подбираются множитель диффузии α_D и параметр контактной чувствительности ε_0 . Такой порядок дает один набор параметров сенсора.

Для бензина используется принятый в модели набор свойств с н-гептаном в качестве расчетного представителя. Значения приведены в таблице 23. Коэффициенты диффузии и набухания относятся к системе «жидкость – полимерная фаза»; особенности переноса в наполненном материале учитываются параметрами сенсора. Экспериментальные исследования набухания и переноса органических жидкостей в ПДМС рассмотрены в [54, 86], а влияние состава смеси – в [91].

Таблица 23 – Свойства бензина, используемые при определении параметров сенсора

Параметр	Бензин (нефрас)
ρ_q , кг/м ³	683,96
M_q , кг/моль	0,10020194
$p_{sat,q}$, Па	4729,64
D_q , м ² /с	$1,84 \cdot 10^{-9}$
$D_{gas,q}$, м ² /с	$7,32 \cdot 10^{-6}$
δ_q , Па ^{1/2}	15 334,61
S_q по (57)	1,34000

Коэффициент линейного набухания полимерной фазы по уравнению Флори – Ренера (57) составляет $S_q = 1,34$ [84]. Площадь контакта капли определяется геометрическим выражением (34) и ограничивается площадью образца. Для объема 0,04 мл получаем:

$$\begin{aligned}
 S_k &= \min \left\{ \pi \left[\frac{6V}{\pi \tan(\theta/2)(3 + \tan^2(\theta/2))} \right]^{2/3}, LW \right\} = \\
 &= \min \left\{ \pi \left[\frac{6 \cdot 4 \cdot 10^{-8}}{\pi \tan 5^\circ (3 + \tan^2(5^\circ))} \right]^{2/3}, 0,015 \cdot 0,030 \right\} = \\
 &= 1,3774346 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2.
 \end{aligned} \tag{92}$$

Начальная масса нанесенного бензина, входящая в материальный баланс (26), равна [83]:

$$\rho_q V = 683,96 \cdot 4 \cdot 10^{-8} = 2,73584 \cdot 10^{-5} \text{ кг.} \tag{93}$$

При объеме 0,32 мл экспериментальное увеличение толщины составляет 0,047 мм, а увеличение массы – 0,045 г. Эту точку принимают соответствующей предельному набуханию рассматриваемого

слоя. Для определения k_f принимается равномерное набухание по толщине в предельном состоянии. Коэффициент выражается из связи деформации композита с линейным набуханием полимерной фазы (61), физика данного процесса описана в [54, 84]. Тогда:

$$k_f = \frac{\varepsilon_{s,q}}{S_q - 1} = \frac{\Delta h_s}{h(S_q - 1)} = \frac{0,047}{1 \cdot (1,34 - 1)} = 0,138235, \quad (94)$$

где Δh_s – предельное увеличение толщины образца, мм;

$\varepsilon_{s,q}$ – предельная относительная линейная деформация композиционного материала.

Во всех последующих формулах используется один коэффициент k_f , определенный по (94). Увеличение массы служит проверкой его согласованности с поглощением жидкости. При объеме 0,32 мл площадь контакта достигает площади сенсора. Из выражения концентрации насыщения (28) и материального баланса поглощенной жидкости получаем [83]:

$$\begin{aligned} m_{\text{полгл},s} &= \rho_q L W h \left[\left(1 + k_f (S_q - 1) \right)^3 - 1 \right] = \\ &= 683,96 \cdot 0,015 \cdot 0,030 \cdot 0,001 [(1 + 0,047)^3 - 1] = \\ &= 4,546889 \cdot 10^{-5} \text{ кг} = 0,045469 \text{ г}. \end{aligned} \quad (95)$$

При подстановке в (95) сохранено неокругленное значение из (94), поэтому произведение $k_f(S_q - 1)$ равно 0,047. Относительное отклонение рассчитанного прироста массы от измеренного составляет:

$$\frac{|m_{\text{полгл},s} - m_{\text{эксп},s}|}{m_{\text{эксп},s}} 100\% = \frac{|0,045468888 - 0,045|}{0,045} 100\% \approx 1,04\%. \quad (96)$$

Расчетная масса получена с тем же k_f , который определен по увеличению толщины. Поверхностная концентрация насыщения, используемая в диффузионной задаче, тогда равна:

$$\begin{aligned} c_{s,q} &= \rho_q \left[\left(1 + k_f (S_q - 1) \right)^3 - 1 \right] = \\ &= 683,96 [(1 + 0,047)^3 - 1] = 101,041974 \text{ кг/м}^3. \end{aligned} \quad (97)$$

Множитель α_D характеризует диффузионный перенос в композиционном чувствительном элементе относительно коэффициента D_q для принятой системы «жидкость – полимер».

Диффузионное описание основано на втором законе Фика [66, 86]. Значение α_D определяется совместно с ε_0 по критерию (113); для полученного набора эффективный коэффициент составляет:

$$\begin{aligned} D_{\text{eff},q} &= \alpha_D D_q = 23,2747 \cdot 1,84 \cdot 10^{-9} = \\ &= 4,28255 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с} = 0,0428255 \text{ мм}^2/\text{с}. \end{aligned} \quad (98)$$

До исчезновения свободной жидкости поверхность слоя поддерживается при концентрации (97), а противоположная граница принимается непроницаемой. Для этих условий средняя степень диффузионного заполнения слоя определяется решением [66]:

$$\begin{aligned} \frac{m_{\text{погл}}(t)}{S_k h c_{s,q}} &= 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \alpha_D D_q t}{4h^2} \right]}{(2n+1)^2} = \\ &= 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \cdot 4,28255 \cdot 10^{-8} t}{4(0,001)^2} \right]}{(2n+1)^2}. \end{aligned} \quad (99)$$

Для расчета сопротивления требуется распределение концентрации по толщине. Из решения (41) с учетом (97) и (98) получаем [66]:

$$\begin{aligned} c_q(z, t) &= c_{s,q} \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin \left(\frac{(2n+1)\pi z}{2h} \right)}{2n+1} \exp \left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{\text{eff},q} t}{4h^2} \right) \right] = \\ &= 101,041974 \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin \left(\frac{(2n+1)\pi z}{0,002} \right)}{2n+1} \exp \left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \cdot 4,28255 \cdot 10^{-8} t}{4 \cdot 10^{-6}} \right) \right], \end{aligned} \quad (100)$$

где z – координата по толщине от поверхности воздействия, м;

t – время после нанесения бензина, с.

Выражение (100) используется на стадии присутствия свободной жидкости. Деформация каждого слоя определяется из поглощенной концентрации по (60), а увеличение толщины – интегрированием по глубине [83, 84]:

$$\begin{aligned}\Delta h(t) &= \int_0^h \left[\left(1 + \frac{c_q(z, t)}{\rho_q} \right)^{1/3} - 1 \right] dz = \\ &= \int_0^{0,001} \left[\left(1 + \frac{c_q(z, t)}{683,96} \right)^{1/3} - 1 \right] dz.\end{aligned}\quad (101)$$

В (101) увеличение толщины выражено в метрах; при сопоставлении с экспериментальной таблицей результат переводится в миллиметры. Момент исчезновения свободной жидкости определяется из материального баланса (50), включающего поглощение и испарение. Массовая скорость испарения вычисляется по (105). Для объема 0,04 мл после подстановки (92), (93), (97) и (99) численно решается уравнение [66, 83]:

$$\begin{aligned}\rho_q V &= S_k h c_{s,q} \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{\text{eff},q} t_s}{4h^2}\right)}{(2n+1)^2} \right] + \dot{m}_{\text{исп},q} t_s, \\ 2,73584 \cdot 10^{-5} &= 1,3774346 \cdot 10^{-4} \cdot 0,001 \cdot 101,041974 \times \\ &\times \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \cdot 4,28255 \cdot 10^{-8} t_s}{4 \cdot 10^{-6}}\right)}{(2n+1)^2} \right] + 5,27764 \cdot 10^{-7} t_s, \\ t_s &\approx 26,7347 \text{ с}.\end{aligned}\quad (102)$$

Величина t_s характеризует прекращение подпитки поверхности свободной жидкостью. После этого концентрация рассчитывается по решению (82)–(84) с граничным условием поверхностного выхода (78). Восстановление сопротивления связано с выходом поглощенного бензина, уменьшением деформации матрицы и восстановлением контактов наполнителя. Его скорость определяется как диффузией в композите, так и отводом вещества с поверхности [66, 83].

В расчет вводится поправка $\gamma_m = 14$ к коэффициенту поверхностного массообмена. Она учитывает отличие эффективного отвода паров от базового диффузионного описания испарения [83, 85]. Физически усиление отвода может быть связано с обновлением воздуха у поверхности; отдельное поле скорости воздуха в модели не рассчитывается. Увеличение γ_m повышает скорость испарения и коэффициент выхода поглощенного бензина, сокращая стадию восстановления. По (87) характерное время выхода для принятого набора составляет:

$$\begin{aligned}\tau_{\text{out},q} &= \frac{h^2}{D_{\text{eff},q}\mu_0^2} = \\ &= \frac{(0,001)^2}{4,28255 \cdot 10^{-8} \cdot 0,822338^2} = 34,53 \text{ с},\end{aligned}\tag{103}$$

где μ_0 – первый положительный корень уравнения (81), определяемый коэффициентом выхода через число Био.

При объеме 0,04 мл и неизменных остальных параметрах расчет по условию восстановления (88) дает около 1581,5 с без поправки и 136,7 с при принятом значении $\gamma_m = 14$. Экспериментальная отметка восстановления составляет 82 с. Коэффициент уменьшает завышение расчетного времени; значение 14 сохраняется как параметр описания поверхностного массопереноса. Он не следует непосредственно из свойств бензина и не является результатом минимизации критерия (113). Коэффициент γ_m введен для учета отличия поверхностного массообмена в условиях эксперимента от идеализированного диффузионного отвода паров. В исходном приближении перенос вещества в окружающем воздухе определяется диффузией при заданной концентрации пара у поверхности и пренебрежимо малой концентрации вдали от нее. Реальное движение воздуха вблизи образца может изменять концентрационное поле и увеличивать интенсивность удаления паров. Поэтому отличие условий переноса учитывается поправочным множителем, который был получен эмпирически. При сравнении различных жидкостей значение γ_m сохраняется неизменным, что является допущением об общих условиях внешнего массообмена. Различия жидкостей учитываются через давление насыщенного пара, молярную массу, коэффициенты диффузии и набухание. Сам коэффициент влияет на скорость восстановления сенсора – чем больше коэффициент, тем больше скорость восстановления.

Для площади (92) коэффициент массообмена равен:

$$\begin{aligned}\beta_{g,q} &= \gamma_m \frac{4D_{\text{gas},q}}{\pi\sqrt{S_k/\pi}} = \\ &= 14 \frac{4 \cdot 7,32 \cdot 10^{-6}}{\pi\sqrt{1,3774346 \cdot 10^{-4}/\pi}} = 0,01970556 \text{ м/с},\end{aligned}\tag{104}$$

где $\beta_{g,q}$ – коэффициент поверхностного массообмена с окружающим воздухом, м/с.

При пренебрежимо малой концентрации паров вдали от поверхности массовая скорость испарения по (47) равна [83, 85]:

$$\begin{aligned}
\dot{m}_{\text{исп},q} &= \beta_{g,q} S_k \frac{M_q p_{\text{sat},q}}{\mathcal{R}T} = \\
&= 0,01970556 \cdot 1,3774346 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,10020194 \cdot 4729,64}{8,314462618 \cdot 293,15} = \\
&= 5,27764 \cdot 10^{-7} \text{ кг/с.}
\end{aligned} \tag{105}$$

Тогда коэффициент выхода поглощенного бензина, входящий в граничное условие третьего рода (78), определяется с использованием концентрации (97) [66, 83]:

$$\begin{aligned}
k_{\text{out},q} &= \beta_{g,q} \frac{M_q p_{\text{sat},q}}{\mathcal{R}T c_{s,q}} = \\
&= 0,01970556 \cdot \frac{0,10020194 \cdot 4729,64}{8,314462618 \cdot 293,15 \cdot 101,041974} = \\
&= 3,79199 \cdot 10^{-5} \text{ м/с.}
\end{aligned} \tag{106}$$

Доля проводимости, изменяющаяся при набухании, определяется по экспериментальному плато сопротивления. Исходное сопротивление объемной серии составляет 25,38 МОм, а предельное – 78,9 МОм. При полном охвате площади образца и пренебрежимо малом остаточном вкладе чувствительных контактов из (66), (76) следует оценка:

$$f \simeq 1 - \frac{R_0}{R_{\text{пред}}} = 1 - \frac{25,38}{78,9} = 0,678327 \simeq 0,68. \tag{107}$$

В последующем расчете принимается $f = 0,68$. Это значение сохраняется при всех объемах и во все моменты времени и не изменяется при подборе других коэффициентов. Оно характеризует долю исходной проводимости контактной структуры, чувствительную к набуханию матрицы.

Параметр ε_0 задает масштаб распределения пороговых деформаций токопроводящих путей. Для принятого экспоненциального распределения относительный вклад чувствительных контактов определяется выражением (65). Физические основания изменения контактной проводимости рассмотрены в [90]; распределение порогов является допущением данной модели:

$$I(\varepsilon; \varepsilon_0) = \frac{1}{\varepsilon_0} \int_{\varepsilon}^{\infty} \sqrt{1 - \frac{\varepsilon}{u}} \exp\left(-\frac{u}{\varepsilon_0}\right) du, \tag{108}$$

где u – пороговая деформация токопроводящего пути;
 ε – локальная деформация полимерной матрицы;

ε_0 – масштаб распределения пороговых деформаций.

Для подбора α_D и ε_0 используются ненулевые объемы 0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20 и 0,32 мл.

Экспериментальные сопротивления нормируются на исходное сопротивление той же серии:

$$\begin{aligned} \left(\frac{R}{R_0}\right)_{\text{эксп},i} &= \frac{R_{\text{эксп}}(V_i)}{25,38} = \frac{(41,94; 51,78; 60,48; 69,70; 75,02; 78,9)}{25,38} = \\ &= (1,65248; 2,04019; 2,38298; 2,74626; 2,95587; 3,10875). \end{aligned} \quad (109)$$

Для временной серии при объеме 0,04 мл исходное сопротивление равно 26,7 МОм. В моменты 4, 5 и 7 с зарегистрированы уровни 1,1; 1,2 и 1,4 от исходного сопротивления. На 13-й секунде сопротивление составляет 37,7 МОм. Для точки восстановления 82 с при обработке принимается отношение, равное единице. Таким образом:

$$\begin{aligned} (t_j) &= (4; 5; 7; 13; 82) \text{ с}, \\ \left(\frac{R}{R_0}\right)_{\text{эксп},j} &= (1,1; 1,2; 1,4; 37,7/26,7; 1) = \\ &= (1,1; 1,2; 1,4; 1,411985; 1). \end{aligned} \quad (110)$$

При локальном воздействии длина и ширина входят в электрическую зависимость отдельно. Длина измененной области определяется по (67). Для объема 0,04 мл получаем:

$$\begin{aligned} \ell &= \min\left(L, \max\left(\sqrt{S_{\kappa}}, \frac{S_{\kappa}}{W}\right)\right) = \\ &= \min(0,015; \max(0,0117364; 0,00459145)) = 0,0117364 \text{ м}. \end{aligned} \quad (111)$$

Далее концентрация рассчитывается по диффузионному решению, деформация – по (60), а контактная проводимость – по (108). Подстановка в полную геометрическую зависимость (74) дает:

$$\begin{aligned} \frac{R(t, V)}{R_0} &= \left[1 - \frac{S_{\kappa}}{Wh} \int_0^h \frac{f[1 - I(\varepsilon(z, t); \varepsilon_0)]}{L + (\ell - L)f[1 - I(\varepsilon(z, t); \varepsilon_0)]} dz\right]^{-1} = \\ &= \left[1 - \frac{1,3774346 \cdot 10^{-4}}{0,030 \cdot 0,001} \times \right. \\ &\times \left. \int_0^{0,001} \frac{0,68[1 - I(\varepsilon(z, t); \varepsilon_0)]}{0,015 + (0,0117364 - 0,015) 0,68[1 - I(\varepsilon(z, t); \varepsilon_0)]} dz\right]^{-1}. \end{aligned} \quad (112)$$

Численная подстановка (112) относится к объему 0,04 мл. Для остальных объемов площадь контакта и длина измененной области пересчитываются по (92) и (111). Контактный интеграл сохраняет вид (108), а все параметры сенсора остаются общими для серии. Значения объемной зависимости сопротивления сопоставляются с расчетом в момент исчезновения свободной жидкости t_s . Такая привязка является принятым условием обработки экспериментальных точек.

Коэффициенты α_D и ε_0 подбираются совместно по шести объемным и пяти временным точкам. Невязки нормируются на размах относительного сопротивления каждой серии, а средние квадраты невязок двух серий входят с одинаковым весом. Коэффициенты k_f и f , определенные по (94) и (107). Критерий обработки и полученный результат имеют вид:

$$J(\alpha_D, \varepsilon_0) = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \left[\frac{(R/R_0)_{\text{расч}}(V_i) - (R/R_0)_{\text{эксп}}(V_i)}{78,9/25,38 - 1} \right]^2 +$$

$$+ \frac{1}{5} \sum_{j=1}^5 \left[\frac{(R/R_0)_{\text{расч}}(t_j) - (R/R_0)_{\text{эксп}}(t_j)}{37,7/26,7 - 1} \right]^2 \rightarrow \min, \quad (113)$$

$$\alpha_D = 23,2747, \quad \varepsilon_0 = 0,0167438,$$

$$J(23,2747; 0,0167438) = 0,148562.$$

Принятый набор приведен в таблице 24. Коэффициент k_f характеризует ограничение набухания полимерной матрицы наполнителем, α_D – диффузионный перенос в композите, а f и ε_0 – изменение контактной токопроводящей структуры. Эти параметры относятся к сенсору. Поправка γ_m задает принятое условие поверхностного массопереноса. При расчете воздействия другой жидкости изменяются ее свойства, входящие в уравнения переноса и набухания.

Таблица 24 – Принятые параметры сенсора и порядок их определения

Параметр	Значение	Способ определения
k_f	0,138235	По предельному увеличению толщины (94); проверка по массе (95), (96).
f	0,68	По экспериментальному плато сопротивления (107); при подборе фиксирован.
α_D	23,2747	Совместно с параметром контактной чувствительности по критерию (113).
ε_0	0,0167438	Совместно с множителем диффузии по критерию (113).
γ_m	14	Поправка поверхностного массопереноса, улучшающая описание восстановления; при подборе фиксирована.

Измеренная предельная деформация задает k_f , а экспериментальное плато сопротивления – значение f . После их фиксации объемная и временная зависимости электрического отклика определены α_D и ε_0 . Расчетные подстановки (98)–(106) выполнены с полученными параметрами.

Так же, анализ уравнений математической модели показывает, что свойства воздействующей жидкости (таблица 23) определяют интенсивность ее проникновения в чувствительный элемент,

величину набухания полимерной матрицы и продолжительность выхода поглощенного вещества. Эти процессы совместно формируют амплитуду электрического отклика, время достижения заданных уровней сопротивления и время восстановления. Влияние каждого параметра рассматривается при неизменных размерах образца, нанесенном объеме и коэффициентах сенсора.

Коэффициент диффузии (D_q) характеризует скорость переноса жидкости в базовом полимере. В композиционном материале скорость переноса учитывается произведением ($\alpha_D D_q$). Увеличение (D_q) ускоряет проникновение вещества по толщине чувствительного элемента. В результате набухание быстрее охватывает расположенные в глубине токопроводящие пути, что способствует ускорению роста сопротивления и более раннему достижению заданного уровня отклика. При ограниченной продолжительности контакта более быстрое проникновение может также повышать максимальное сопротивление, поскольку большая часть толщины успевает изменить свою проводимость до исчезновения свободной жидкости. Если насыщение материала уже достигается, увеличение (D_q) преимущественно влияет на время формирования отклика, а не на его предельную амплитуду.

На стадии восстановления увеличение (D_q) ускоряет перемещение поглощенного вещества из глубины материала к поверхности. Поэтому при ограничении процесса внутренней диффузией восстановление происходит быстрее. Если же определяющим является медленный поверхностный массообмен, дальнейшее увеличение коэффициента диффузии оказывает менее выраженное влияние. Таким образом, высокая скорость проникновения жидкости сама по себе не гарантирует столь же быстрого восстановления: необходимо учитывать возможность ее последующего выхода в окружающую среду.

Коэффициент равновесного линейного набухания (S_q) определяет изменение размеров базового полимера при взаимодействии с выбранной жидкостью. При увеличении (S_q) возрастает расчетная концентрация насыщения композита и соответствующая деформация полимерной матрицы. Это приводит к более выраженному уменьшению контактной проводимости и способствует увеличению амплитуды электрического отклика. При меньшем (S_q) материал деформируется слабее, поэтому даже при быстром проникновении жидкости увеличение сопротивления может оставаться небольшим.

Влияние (S_q) распространяется также на временные характеристики. Более сильное набухание позволяет достигать заданного электрического уровня при меньшей относительной степени насыщения материала. Вместе с тем увеличение вместилища материала по поглощаемому веществу изменяет баланс массы и последующий выход жидкости. Поэтому время восстановления нельзя определять только по величине (S_q): оно зависит от совместного действия набухания, диффузии и поверхностного массообмена.

Давление насыщенного пара ($p_{\text{sat},q}$) характеризует летучесть жидкости при заданной температуре. В модели его увеличение повышает массовую концентрацию насыщенного пара и

интенсивность испарения. При одинаковом нанесенном объеме свободная жидкость быстрее исчезает с поверхности, вследствие чего сокращается продолжительность поддержания концентрации насыщения на границе сенсора. Если испарение происходит быстрее, чем существенное насыщение материала, количество поглощенного вещества уменьшается, что может ограничивать максимальный электрический отклик.

После исчезновения свободной жидкости увеличение ($p_{sat,q}$) также повышает расчетный коэффициент выхода поглощенного вещества. Это способствует более быстрому уменьшению деформации и восстановлению проводимости. При низком давлении насыщенного пара поверхностное удаление вещества замедляется, поэтому повышенное сопротивление может сохраняться длительное время. Сочетание низкой летучести с характеристиками переноса и набухания позволяет модели описывать продолжительный отклик при воздействии тяжелых углеводородных жидкостей.

Коэффициент диффузии паров в воздухе ($D_{gas,q}$) определяет интенсивность отвода испарившегося вещества от поверхности в окружающую среду. Его увеличение при неизменных остальных условиях повышает скорость испарения свободной жидкости и коэффициент выхода вещества из сенсора. Это способствует сокращению продолжительности воздействия и стадии восстановления. Одновременно ускоренное испарение может уменьшать количество жидкости, поступившей в материал, и тем самым снижать достигаемую амплитуду. В отличие от (D_q), коэффициент ($D_{gas,q}$) относится к переносу вещества вне полимерной матрицы. Поэтому эти параметры описывают разные участки общего процесса массопереноса и не заменяют друг друга.

Плотность (ρ_q) связывает нанесенный объем с исходной массой жидкости. При одинаковом объеме увеличение плотности повышает начальный запас вещества. Однако плотность также входит в выражение концентрации насыщения и в преобразование массовой концентрации в деформацию. Поэтому более высокая плотность сама по себе не означает более сильного набухания или пропорционального увеличения сопротивления. При фиксированном (S_q) плотность сокращается в отношении концентрации насыщения к плотности, определяющей предельную деформацию. Ее влияние проявляется прежде всего через соотношение запаса жидкости, поглощенной массы и испарения. В принятой модели при сохранении остальных свойств увеличение плотности уменьшает скорость испарения, выраженную в долях исходной массы, и снижает коэффициент выхода, что способствует увеличению продолжительности воздействия и восстановления.

Молярная масса (M_q) используется при переходе от давления пара к его массовой концентрации. При неизменных давлении насыщенного пара и температуре увеличение (M_q) повышает массовую концентрацию пара, а следовательно, расчетную массовую скорость испарения.

Параметр растворимости (δ_q) участвует в определении взаимодействия жидкости с полимерной матрицей и расчете равновесного набухания. В принятом выражении для параметра взаимодействия используется квадрат разности параметров растворимости жидкости и полимера. При прочих равных условиях уменьшение этой разности снижает соответствующий вклад в параметр взаимодействия и способствует более выраженному набуханию на рассматриваемой устойчивой ветви равновесия. В результате увеличивается электрический отклик. При этом определяющим является не само по себе увеличение или уменьшение (δ_q), а его близость к параметру растворимости полимерной матрицы. После вычисления (S_q) влияние (δ_q) уже учитывается через полученное набухание и не должно повторно вводиться в электрическую зависимость отдельным множителем.

Максимальный отклик определяется не одним свойством жидкости, а сочетанием ее способности вызывать набухание, скорости проникновения и продолжительности контакта с поверхностью. Время восстановления зависит от внутреннего диффузионного переноса, поверхностного выхода вещества и величины сформированного электрического отклика. Жидкость, вызывающая сильное набухание, может формировать высокую амплитуду даже при сравнительно медленном проникновении, а быстро проникающая, но слабо взаимодействующая с полимером жидкость – небольшой отклик. Поэтому при замене воздействующего вещества в расчет вводится согласованный набор его свойств, тогда как принятые коэффициенты сенсора сохраняются.

Таким образом, исследовано влияние параметров жидкости на выходные параметры математической модели, и полученный набор параметров сенсора используется для расчета сопротивления во всем рассматриваемом диапазоне объема и времени. Подбор обеспечивает выбранное суммарное согласование электрических зависимостей и не предполагает точного совпадения каждой экспериментальной точки. Сопоставление рассчитанных кривых с измерениями и оценка остающихся отклонений выполняются в подразделе 3.10.

3.10 Экспериментальная проверка математической модели

Для экспериментальной проверки математической модели выбраны бензин АИ-95, дизельное топливо ДТ-Л-К5 и нефть Чепановская. В рамках рассматриваемой задачи эти вещества представляют три характерные группы углеводородных жидкостей, различающиеся летучестью, составом и продолжительностью взаимодействия с чувствительным материалом.

Выбор указанных жидкостей позволяет проверить модель при существенно различающихся условиях формирования отклика. Бензин представляет преимущественно легкую летучую углеводородную смесь, для которой существенную роль играет испарение в процессе поглощения. Дизельное топливо характеризует менее летучие нефтепродукты с более продолжительным воздействием. Нефть представляет многокомпонентную среду, включающую тяжелые и малолетучие

составляющие, присутствие которых может обуславливать длительное сохранение повышенного сопротивления.

Различные нефтепродукты могут содержать общие углеводородные компоненты и иметь перекрывающиеся диапазоны их состава. Это позволяет ожидать сходных механизмов взаимодействия с полимерной матрицей: проникновения вещества, набухания и изменения контактной проводимости наполнителя. Однако совпадение отдельных компонентов или числа атомов углерода в молекулах не обеспечивает одинаковых амплитудных и временных характеристик. Различия определяются соотношением компонентов, их молекулярным строением, летучестью и сродством к полимерной фазе. Поэтому объединение жидкостей в характерные группы используется для организации проверки модели.

Практическая значимость выбранных объектов связана с назначением разрабатываемого чувствительного элемента. Сенсор предназначен для прямой регистрации появления углеводородной жидкости в контролируемой зоне. Бензин, дизельное топливо и нефть являются непосредственно рассматриваемыми объектами обнаружения, поэтому сопоставление расчета с их экспериментальными откликами позволяет оценить применимость модели к целевой задаче. При этом проверяется возможность описания существенно различающихся зависимостей сопротивления одной системой уравнений при сохранении общих параметров материала сенсора.

Подробная последовательность расчета приведена для дизельного топлива. Она включает задание свойств жидкости, определение площади контакта, расчет поглощения и испарения, нахождение момента исчезновения свободной жидкости, определение концентрационного профиля и его преобразование в электрическое сопротивление. Для бензина и нефти используется та же последовательность и те же уравнения. Изменяется согласованный набор свойств воздействующей среды, тогда как принятые коэффициенты сенсора сохраняются.

Повторное изложение всех промежуточных преобразований для каждой жидкости не требуется, поскольку оно не изменяет математическую постановку задачи. Поэтому для бензина и нефти приводятся исходные параметры, итоговые расчетные характеристики и сопоставление с экспериментом. Такой способ представления позволяет избежать дублирования вычислений и сосредоточить внимание на различиях результатов, обусловленных свойствами жидкостей.

Проведенное сопоставление относится к выбранным веществам и исследованным условиям воздействия. Оно позволяет оценить применимость общей расчетной схемы к различным характерным режимам отклика, но не означает тождественности характеристик всех нефтепродуктов одной группы. Расчет другой жидкости выполняется по той же модели с заданием соответствующих ей свойств или явно обозначенного расчетного представления состава.

Размер проверочных образцов – $20 \times 20 \times 0,4$ мм: $L = W = 0,020$ м, $h = 0,0004$ м. Коэффициенты в 3.9 определены по бензину (нефрасу) на образце $15 \times 30 \times 1$ мм. Таким образом, проверяется перенос параметров материала на другую геометрию и другие жидкости.

Коэффициенты сенсора из таблицы 24 сохраняются: $k_f = 0,138235$, $\alpha_D = 23,2747$, $f = 0,68$, $\varepsilon_0 = 0,0167438$; поправка поверхностного массопереноса $\gamma_m = 14$. Объем нанесения равен 0,04 мл, температура – 293,15 К, контактный угол – 10° . Размеры входят в описание токопроводящих путей и диффузии; коэффициенты используются до округления.

Исходное сопротивление составляет $R_0 = 26,7$ МОм. В эксперименте отсчет начинается при нанесении капли, в модели – при задании контакта с жидкостью. Различие начал отсчета учитывается эффективным смещением Δt_q : на экспериментальной оси рассчитывается $R_{\text{расч},q}(t) = R_q(\max\{t - \Delta t_q, 0\})$, где $R_q(0) = R_0$.

Для бензина и ДТ выбирается одно неотрицательное смещение по минимуму NRMSE на участке подъема, как показано в (137). Получены $\Delta t_{\text{Аи95}} = 4,74$ с и $\Delta t_{\text{ДТ}} = 6,52$ с. Для нефти $\Delta t_q = 0$. Коэффициенты материала и масштаб времени модели сохраняются; выбранный сдвиг применяется также к спаду и времени восстановления.

Из геометрии капли (29)–(33) с ограничением площади воздействия поверхностью сенсора получаем итоговое выражение (34):

$$S_{\kappa} = \min \left\{ \pi \left[\frac{6V}{\pi \tan(\theta/2)(3 + \tan^2(\theta/2))} \right]^{2/3}, LW \right\}. \quad (114)$$

Из выражений молярного объема (53), параметра взаимодействия (54), уравнения Флори – Ренера (55) и связи объемной доли с линейным набуханием (56) получаем итоговое уравнение для S_q [84]:

$$\begin{aligned} -\ln(1 - S_q^{-3}) - S_q^{-3} - \left[0,34 + \frac{M_q(\delta_q - 15500)^2}{\rho_q \mathcal{R}T} \right] S_q^{-6} = \\ = \frac{793,0865902 M_q}{\rho_q} \left(S_q^{-1} - \frac{1}{2} S_q^{-3} \right). \end{aligned} \quad (115)$$

В (115) используются единицы СИ. Подставляя концентрацию насыщения (28), поглощенную массу (44) и испарившуюся массу (47), (48) в баланс (26), получаем [66, 83, 85]:

$$\begin{aligned}
\rho_q V = S_\kappa h \rho_q \left[\left(1 + k_f (S_q - 1) \right)^3 - 1 \right] \times \\
\times \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp \left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \alpha_D D_q t_s}{4h^2} \right)}{(2n+1)^2} \right] + \\
+ \frac{4\gamma_m D_{\text{gas},q} M_q p_{\text{sat},q} \sqrt{S_\kappa}}{\sqrt{\pi} \mathcal{R} T} t_s.
\end{aligned} \tag{116}$$

Пока свободная жидкость присутствует на поверхности, из (28) и диффузионного решения (41) получаем [66]:

$$\begin{aligned}
c_q(z, t) = \rho_q \left[\left(1 + k_f (S_q - 1) \right)^3 - 1 \right] \times \\
\times \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin \left(\frac{(2n+1)\pi z}{2h} \right)}{2n+1} \exp \left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \alpha_D D_q t}{4h^2} \right) \right], \quad 0 < t \leq t_s.
\end{aligned} \tag{117}$$

После исчезновения свободной жидкости подставляем профиль (117) при t_s в коэффициенты разложения (83) и решение (82). Тогда [66]:

$$\begin{aligned}
c_q(z, t) = \rho_q \left[\left(1 + k_f (S_q - 1) \right)^3 - 1 \right] \times \\
\times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\int_0^1 \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\sin \left(\frac{(2j+1)\pi x}{2} \right)}{2j+1} \exp \left(-\frac{(2j+1)^2 \pi^2 \alpha_D D_q t_s}{4h^2} \right) \right] \cos[\mu_n(1-x)] dx}{\frac{1}{2} + \frac{\sin(2\mu_n)}{4\mu_n}} \times \\
\times \cos \left[\mu_n \left(1 - \frac{z}{h} \right) \right] \exp \left[-\frac{\alpha_D D_q \mu_n^2 (t - t_s)}{h^2} \right], \quad t > t_s.
\end{aligned} \tag{118}$$

В формуле (118) x – безразмерная координата интегрирования по толщине, изменяющаяся от 0 до 1; j и n – индексы рядов. Формулы (117) и (118) совместно задают концентрацию для обеих стадий воздействия. Из (79)–(81) после исключения коэффициента поверхностного выхода и числа Био получается уравнение собственных значений:

$$\mu_n \tan \mu_n = \frac{4\gamma_m D_{\text{gas},q} M_q p_{\text{sat},q} h}{\sqrt{\pi S_k} \mathcal{R} T \rho_q \left[\left(1 + k_f (S_q - 1) \right)^3 - 1 \right] \alpha_D D_q}. \quad (119)$$

Из деформации (60), контактного интеграла (65), геометрии (68) и сопротивления (74) получаем полное выражение электрического отклика:

$$\frac{R(t)}{R_0} = \left[1 - \frac{S_k}{Wh} \times \int_0^h \frac{f \left[1 - \frac{1}{\varepsilon_0} \int_{\left(1 + \frac{c_q(z,t)}{\rho_q}\right)^{1/3}}^{\infty} \sqrt{1 - \frac{\left(1 + \frac{c_q(z,t)}{\rho_q}\right)^{1/3} - 1}{u}} \exp\left(-\frac{u}{\varepsilon_0}\right) du \right]}{L + \frac{1}{2} \left[\frac{S_k}{W} - L + \left| \frac{S_k}{W} - \sqrt{S_k} \right| - \left| \sqrt{S_k} - L \right| \right] f} dz \right]^{-1} \times \left[1 - \frac{1}{\varepsilon_0} \int_{\left(1 + \frac{c_q(z,t)}{\rho_q}\right)^{1/3}}^{\infty} \sqrt{1 - \frac{\left(1 + \frac{c_q(z,t)}{\rho_q}\right)^{1/3} - 1}{u}} \exp\left(-\frac{u}{\varepsilon_0}\right) du \right]. \quad (120)$$

Выполним подстановки в систему (114)–(120) для дизельного топлива.

При $V = 4 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3$, $L = 0,020 \text{ м}$, $W = 0,020 \text{ м}$ и $h = 0,0004 \text{ м}$ из (114) получаем:

$$\begin{aligned} S_k &= \min \left\{ \pi \left[\frac{6V}{\pi \tan(\theta/2) (3 + \tan^2(\theta/2))} \right]^{2/3}, LW \right\} = \\ &= \min \left\{ \pi \left[\frac{6 \cdot 4 \cdot 10^{-8}}{\pi \tan 5^\circ (3 + (\tan 5^\circ)^2)} \right]^{2/3}, 0,020 \cdot 0,020 \right\} = \\ &= 1,3774346 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2. \end{aligned} \quad (121)$$

Для дизельного топлива используются $M_q = 0,12825510 \text{ кг/моль}$, $\rho_q = 718,13 \text{ кг/м}^3$ и $\delta_q = 15772,99 \text{ Па}^{1/2}$. Подстановка в (115) приводит к уравнению:

$$\begin{aligned} -\ln(1 - S_q^{-3}) - S_q^{-3} - \left[0,34 + \frac{0,12825510(15772,99 - 15500)^2}{718,13 \cdot 8,314462618 \cdot 293,15} \right] S_q^{-6} = \\ = \frac{793,0865902 \cdot 0,12825510}{718,13} \left(S_q^{-1} - \frac{1}{2} S_q^{-3} \right). \end{aligned} \quad (122)$$

Решение (122) дает $S_q = 1,307$. В дальнейших вычислениях используется принятое значение таблицы 27, равное 1,30733. Тогда по (28) концентрация насыщения составляет:

$$\begin{aligned} c_{s,q} &= \rho_q \left[\left(1 + k_f(S_q - 1) \right)^3 - 1 \right] = \\ &= 718,13 \left[\left(1 + 0,1382352941(1,30733 - 1) \right)^3 - 1 \right] = 95,470263 \text{ кг/м}^3. \end{aligned} \quad (123)$$

Эффективный коэффициент диффузии определяется по соотношению (98). Для дизельного топлива получаем:

$$D_{\text{eff},q} = \alpha_D D_q = 23,27 \cdot 8,20 \cdot 10^{-10} = 1,91 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}. \quad (124)$$

Подстановка параметров ДТ в выражение массовой скорости испарения (47) дает:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{\text{исп},q} &= \frac{4\gamma_m D_{\text{gas},q} M_q p_{\text{sat},q} \sqrt{S_k}}{\sqrt{\pi} R T} = \\ &= \frac{4 \cdot 14 \cdot 6,21 \cdot 10^{-6} \cdot 0,12825510 \cdot 420,947 \sqrt{1,3774346 \cdot 10^{-4}}}{\sqrt{\pi} \cdot 8,314462618 \cdot 293,15} = \\ &= 5,1005636 \cdot 10^{-8} \text{ кг/с}. \end{aligned} \quad (125)$$

Из формулы (116) с учетом всех параметров дизельного топлива получаем полную численную запись баланса:

$$\begin{aligned} &718,13 \cdot 4 \cdot 10^{-8} = 1,3774346 \cdot 10^{-4} \cdot 0,0004 \cdot 718,13 \times \\ &\quad \times \left[\left(1 + 0,1382352941(1,30733 - 1) \right)^3 - 1 \right] \times \\ &\times \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \cdot 23,27470631 \cdot 8,20 \cdot 10^{-10} t_s}{4(0,0004)^2}\right)}{(2n+1)^2} \right] + \\ &+ \frac{4 \cdot 14 \cdot 6,21 \cdot 10^{-6} \cdot 0,12825510 \cdot 420,947 \sqrt{1,3774346 \cdot 10^{-4}}}{\sqrt{\pi} \cdot 8,314462618 \cdot 293,15} t_s. \end{aligned} \quad (126)$$

Решение (126) дает расчетное время $t_s = 460,047952$ с. До этого момента используется ветвь (117). Рассмотрим момент $t = 14$ с от начала воздействия в модели, соответствующий $t_{\text{эклп}} = 14 + 6,526982 = 20,526982$ с, и середину толщины $z = h/2 = 0,0002$ м. Подставляя эти координату и время непосредственно в полное решение, получаем:

$$\begin{aligned}
c_q(0,0002; 14) = 718,13 \left[(1 + 0,1382352941(1,30733 - 1))^3 - 1 \right] \times \\
\times \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin\left(\frac{(2n+1)\pi \cdot 0,0002}{2 \cdot 0,0004}\right)}{2n+1} \times \right. \\
\left. \times \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \cdot 23,27470631 \cdot 8,20 \cdot 10^{-10} \cdot 14}{4(0,0004)^2}\right) \right] = 94,074636 \text{ кг/м}^3.
\end{aligned} \quad (127)$$

Из (60) при рассчитанной концентрации следует деформация:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_q(0,0002; 14) &= \left(1 + \frac{c_q(0,0002; 14)}{\rho_q} \right)^{1/3} - 1 = \\
&= \left(1 + \frac{94,074636}{718,13} \right)^{1/3} - 1 = 0,04188743.
\end{aligned} \quad (128)$$

Интеграл по (65) равен:

$$\begin{aligned}
I(0,0002; 14) &= \frac{1}{\varepsilon_0} \int_{\varepsilon_q(0,0002; 14)}^{\infty} \sqrt{1 - \frac{\varepsilon_q(0,0002; 14)}{u}} \exp\left(-\frac{u}{\varepsilon_0}\right) du = \\
&= \frac{1}{0,0167438} \int_{0,04188743}^{\infty} \sqrt{1 - \frac{0,04188743}{u}} \exp\left(-\frac{u}{0,0167438}\right) du = 0,03736109.
\end{aligned} \quad (129)$$

Из (66) тогда получаем относительную проводимость в рассматриваемом сечении:

$$\begin{aligned}
g(0,0002; 14) &= 1 - f + fI(0,0002; 14) = \\
&= 1 - 0,68 + 0,68 \cdot 0,03736109 = 0,34540554.
\end{aligned} \quad (130)$$

Профили концентрации, деформации и контактной проводимости по толщине при модельном времени 14 с приведены в таблице 25.

Таблица 25 – Распределение концентрации, деформации и контактной проводимости дизельного топлива

z, мм	$c_q(z, 14)$, кг/м ³	$\varepsilon_q(z, 14)$	$I(z, 14)$
0,00	95,47	0,042	0,0358
0,10	94,71	0,042	0,0366
0,20	94,07	0,042	0,0373
0,30	93,65	0,042	0,0378
0,40	93,50	0,042	0,0380

Подставляя профиль $c_q(z, 14)$ из (117), (127) в (120), получаем:

$$\begin{aligned} \frac{R(14)}{R_0} &= \left[1 - \frac{1,3774346 \cdot 10^{-4}}{0,020 \cdot 0,0004} \right. \\ &\times \int_0^{0,0004} \frac{0,68 \left[1 - \frac{1}{0,0167438} \int_{\left(1 + \frac{c_q(z,14)}{718,13}\right)^{1/3}}^{\infty} -1 \sqrt{1 - \frac{\left(1 + \frac{c_q(z,14)}{718,13}\right)^{1/3} - 1}{u}} e^{-u/0,0167438} du}{0,020 + \frac{1}{2} [0,00688717 - 0,020 + |0,00688717 - 0,01173642| - |0,01173642 - 0,020|] 0,68} \\ &\times \left[1 - \frac{1}{0,0167438} \int_{\left(1 + \frac{c_q(z,14)}{718,13}\right)^{1/3}}^{\infty} -1 \sqrt{1 - \frac{\left(1 + \frac{c_q(z,14)}{718,13}\right)^{1/3} - 1}{u}} e^{-u/0,0167438} du \right] \\ &= \\ &= [1 - 17,21793255 \cdot 0,01794922]^{-1} = 1,44727963. \end{aligned} \quad (131)$$

Числа 0,00688717 и 0,01173642 в знаменателе (131) равны соответственно S_K/W и $\sqrt{S_K}$. Переход к сопротивлению в МОм дает:

$$R(14) = R_0 \frac{R(14)}{R_0} = 26,7 \cdot 1,44727963 = 38,642366 \text{ МОм}. \quad (132)$$

Для стадии выхода жидкости уравнение собственных значений (119) принимает вид:

$$\begin{aligned} &= \frac{4 \cdot 14 \cdot 6,21 \cdot 10^{-6} \cdot 0,12825510 \cdot 420,947 \cdot 0,0004}{\sqrt{\pi \cdot 1,3774346 \cdot 10^{-4} \cdot 8,314462618 \cdot 293,15 \cdot 718,13}} = \\ &\times \left[\left(1 + 0,1382352941(1,30733 - 1) \right)^3 - 1 \right] \cdot 23,27470631 \cdot 8,20 \cdot 10^{-10} \\ &= 0,08129072. \end{aligned} \quad (133)$$

Первые корни уравнения (133) равны 0,2813095; 3,1672530; 6,2960959; 9,4333951. Рассмотрим концентрацию в середине толщины при модельном времени $t = 600$ с, то есть $t_{\text{экс}} = 606,526982$ с. Подстановка в развернутую ветвь (118) имеет вид:

$$\begin{aligned}
c_q(0,0002; 600) &= 718,13 \left[(1 + 0,1382352941(1,30733 - 1))^3 - 1 \right] \times \\
&\times \int_0^1 \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\sin\left(\frac{(2j+1)\pi x}{2}\right)}{2j+1} \right. \\
&\times \exp\left(-\frac{(2j+1)^2 \pi^2 \cdot 23,27470631 \cdot 8,20 \cdot 10^{-10} \cdot 460,047952}{4(0,0004)^2}\right) \left. \right] \cos[\mu_n x] \times \\
&\times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\frac{1}{2} + \frac{\sin(2\mu_n)}{4\mu_n}} \times \cos\left[\mu_n \left(1 - \frac{0,0002}{0,0004}\right)\right] \exp\left[-\frac{23,27470631 \cdot 8,20 \cdot 10^{-10} \mu_n^2 (600 - 460,047952)}{(0,0004)^2}\right] = \\
&= 25,556776 \text{ кг/м}^3.
\end{aligned} \tag{134}$$

По мере уменьшения концентрации контактная проводимость восстанавливается. Масштаб времени наиболее медленно затухающего члена ряда определяется по (87):

$$\tau_{\text{out},q} = \frac{h^2}{\alpha_D D_q \mu_0^2} = \frac{(0,0004)^2}{23,27470631 \cdot 8,20 \cdot 10^{-10} (0,28130946)^2} = 105,93836 \text{ с.} \tag{135}$$

Время восстановления сопротивления определяется по условию (88), то есть по достижению уровня $1,05R_0$ на спаде. Оно включает продолжительность воздействия свободной жидкости и последующий выход поглощенного вещества. Расчет по (118), (120) и перенос начала отсчета дают:

$$\begin{aligned}
t_{\text{rec}} &= \inf\{t \geq t_{\text{max}}: R(t') \leq 1,05R_0 \text{ при всех } t' \geq t\} = 813,33221 \text{ с} \\
t_{\text{rec,эксп}} &= t_{\text{rec}} + \Delta t_{\text{ДТ}} = 813,33221 + 6,526982 = 819,85919 \text{ с.}
\end{aligned} \tag{136}$$

Расчетное восстановление ДТ на экспериментальной оси составляет 819,86 с при измеренных 600 с. Для нефти восстановление в эксперименте не наблюдалось.

В таблице 26 приведены контрольные точки и расчет. Для нефти уровень $1,4R_0$ достигается при 150 с, максимум 40,2 МОм – при 36000 с.

Таблица 26 – Экспериментальное и расчетное сопротивление в контрольных точках

Жидкость	t_i , с	$R_{\text{эксп}}$, МОм	$R_{\text{расч}}$, МОм
Бензин АИ-95	4	29,37	26,7000
Бензин АИ-95	5	32,04	31,9397
Бензин АИ-95	7	37,38	38,3759
Бензин АИ-95	13	37,70	38,9036
Дизельное топливо	5	29,37	26,7000
Дизельное топливо	7	32,04	31,1768
Дизельное топливо	14	37,38	38,4172
Дизельное топливо	22	40,05	38,6541
Дизельное топливо	35	43,20	38,6749
Нефть	10	29,37	30,6297
Нефть	20	32,04	32,4836
Нефть	150	37,38	37,6324
Нефть	300	40,05	38,0018
Нефть	36000	40,20	38,0501

Коэффициент S_q определяется по (115). Время t_s дано по модельному отсчету; расчетное восстановление – по экспериментальному, с учетом Δt_q .

Таблица 27 – Свойства веществ и характеристики отклика

Параметр	Бензин АИ-95	ДТ-Л-К5	Нефть
D_q , 10^{-9} м ² /с	1,84000	0,82000	0,03760
S_q	1,34000	1,30733	1,24981
ρ_q , кг/м ³	683,96	718,13	754,03
M_q , кг/моль	0,10020194	0,12825510	0,18436142
$p_{\text{sat},q}$, Па	4729,64000	420,94700	3,76043
$D_{\text{gas},q}$, 10^{-6} м ² /с	7,32	6,21	4,40
R_{max} , эксперимент, МОм	37,70	43,20	40,20
R_{max} , расчет, МОм	38,91	38,68	38,05
t_s , расчет, с	41,29	460,05	55394,26
t_{rec} , эксперимент, с	82	600	-
t_{rec} , расчет, с	86,67	819,86	-

Для оценки согласования кривых используется среднеквадратичное отклонение [92], нормированное на экспериментальный прирост сопротивления $R_{\text{max,эксп}} - R_0$. На интервале от нанесения до экспериментального максимума значения сравниваются с шагом 0,01 с. Показатель NRMSE и условие выбора смещения записываются в виде:

$$E_{\text{NRMSE},q}(\Delta t_q) = \frac{100\%}{R_{\text{max,эксп},q} - R_0} \sqrt{\frac{1}{N_q} \sum_{i=1}^{N_q} [R_{\text{эксп},q}(t_i) - R_q(\max\{t_i - \Delta t_q, 0\})]^2}, \quad (137)$$

$$\Delta t_q^* = \underset{0 \leq \Delta t_q \leq t_{\text{max,эксп},q}}{\operatorname{argmin}} E_{\text{NRMSE},q}(\Delta t_q),$$

где N_q – число точек равномерной сетки, включая границы интервала;

$R_{\text{эксп},q}(t_i)$ – экспериментальное сопротивление, МОм;

Δt_q – смещение начала отсчета для данной серии, с.

Для ДТ при $\Delta t_{\text{ДТ}} = 6,526982$ с и 3501 точке на интервале 0–35 с получаем:

$$E_{\text{NRMSE,ДТ}} = \frac{100\%}{R_{\text{max,эксп}} - R_0} \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [R_{\text{эксп}}(t_i) - R_q(\max\{t_i - \Delta t_q, 0\})]^2} =$$

$$= \frac{100\%}{43,2 - 26,7} \sqrt{\frac{20385,65871}{3501}} = \frac{2,413050}{16,5} 100\% = 14,62\%. \quad (138)$$

Для бензина АИ-95 при $\Delta t_{\text{АИ95}} = 4,746830$ с и 1301 точке на интервале 0–13 с получаем:

$$E_{\text{NRMSE,АИ95}} = \frac{100\%}{R_{\text{max,эксп}} - R_0} \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [R_{\text{эксп}}(t_i) - R_q(\max\{t_i - \Delta t_q, 0\})]^2} =$$

$$= \frac{100\%}{37,7 - 26,7} \sqrt{\frac{3926,04042}{1301}} = \frac{1,737156}{11,0} 100\% = 15,79\%. \quad (139)$$

Для нефти при $\Delta t_q = 0$, интервале 0–36000 с и 3600001 точке получаем:

$$E_{\text{NRMSE,нефть}} = \frac{100\%}{R_{\text{max,эксп}} - R_0} \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [R_{\text{эксп}}(t_i) - R_q(\max\{t_i - \Delta t_q, 0\})]^2} =$$

$$= \frac{100\%}{40,2 - 26,7} \sqrt{\frac{15433883,32172}{3600001}} = \frac{2,070553}{13,5} 100\% = 15,34\%. \quad (140)$$

Результаты сведены в таблицу 28; суммы квадратов в (138)–(140) выражены в МОм².

Таблица 28 – Погрешность описания подъема сопротивления по NRMSE

Жидкость	Δt_q , с	Интервал, с	RMSE, МОм	NRMSE, %
Бензин АИ-95	4,7468	0–13	1,7372	15,79
Дизельное топливо	6,5270	0–35	2,4130	14,62
Нефть	0,0000	0–36000	2,0706	15,34

На рисунке 58 значения показаны значения ошибки NRMSE.

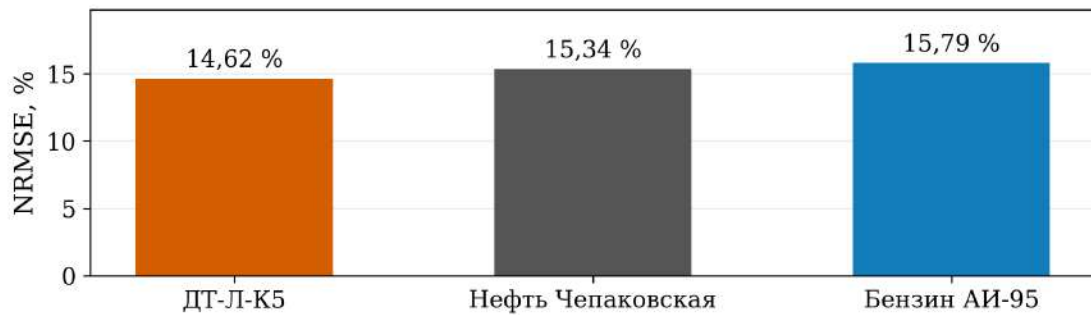


Рисунок 58 – Нормированное среднеквадратичное отклонение расчетного сопротивления для трех жидкостей

На рисунке 59 сплошные линии соединяют экспериментальные точки, пунктирные показывают расчет из таблицы 28.

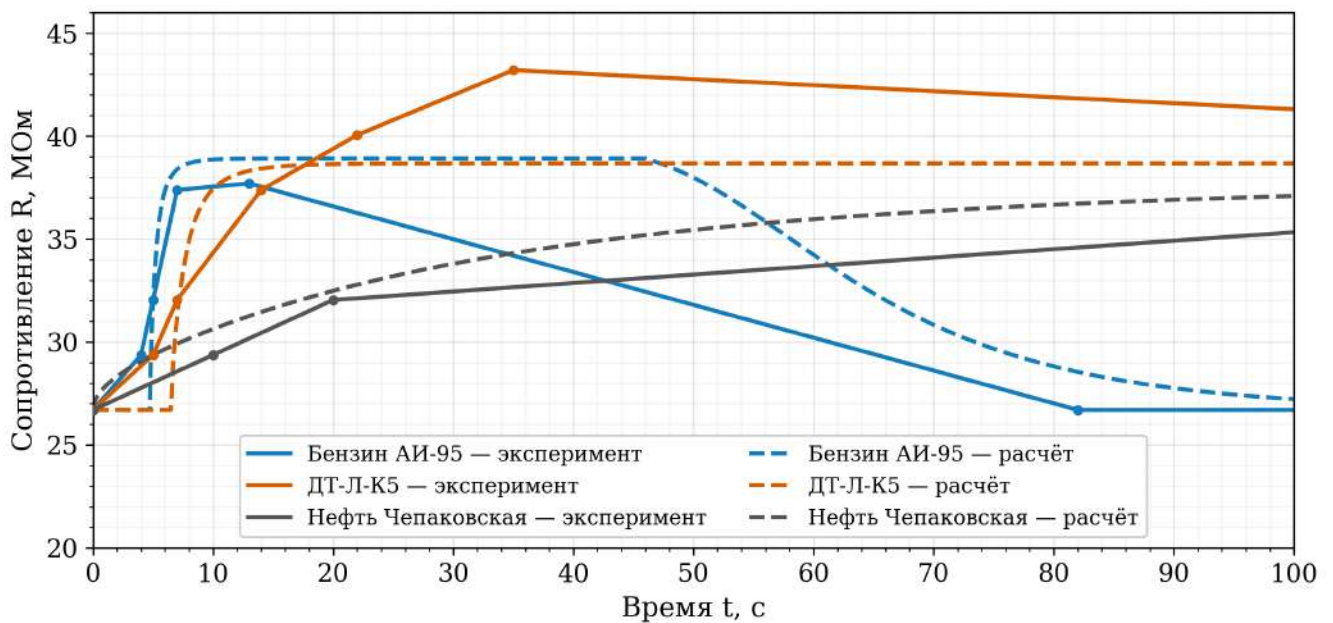


Рисунок 59 – Экспериментальные и расчетные зависимости сопротивления при воздействии бензина АИ-95, дизельного топлива и нефти

На рисунках 60-62 показаны расчеты погрешности экспериментальных значений от расчетных.

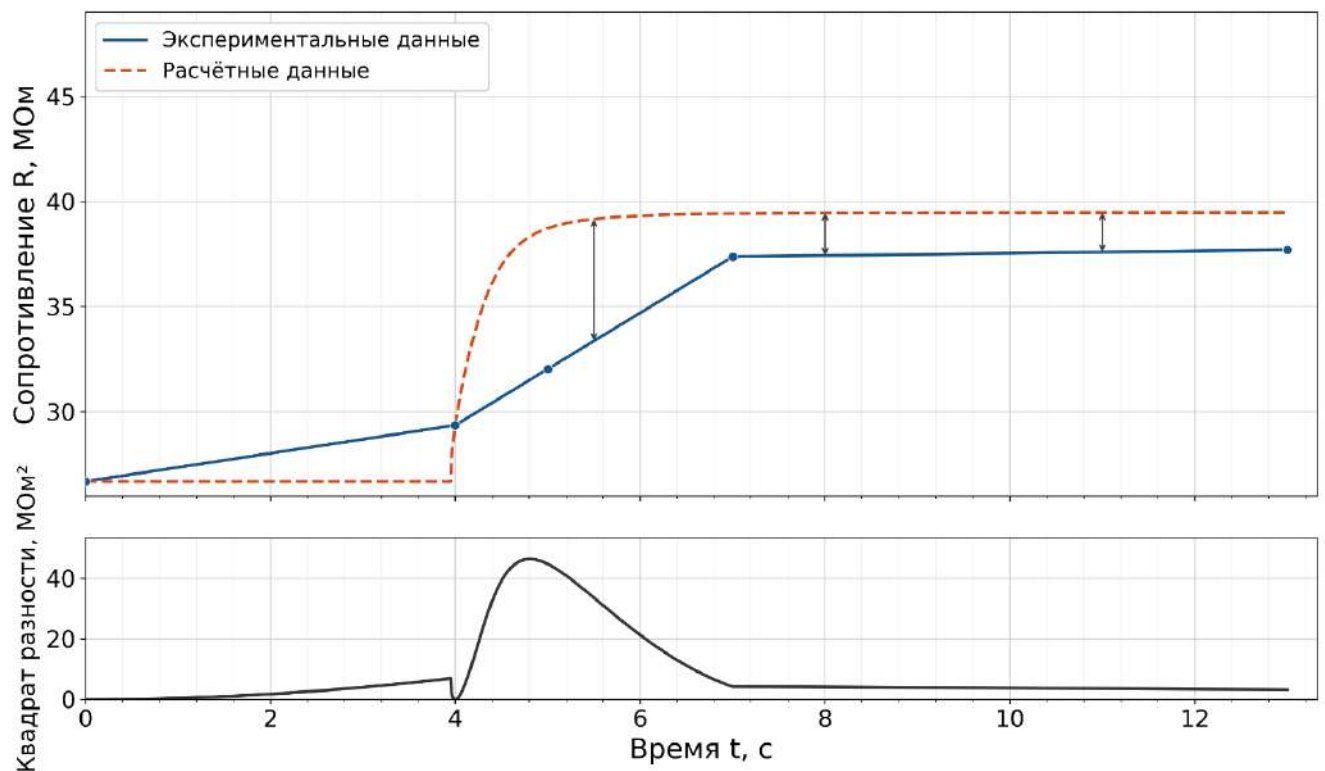


Рисунок 60 – Сопоставление расчетного и экспериментального отклика при воздействии бензина АИ-95

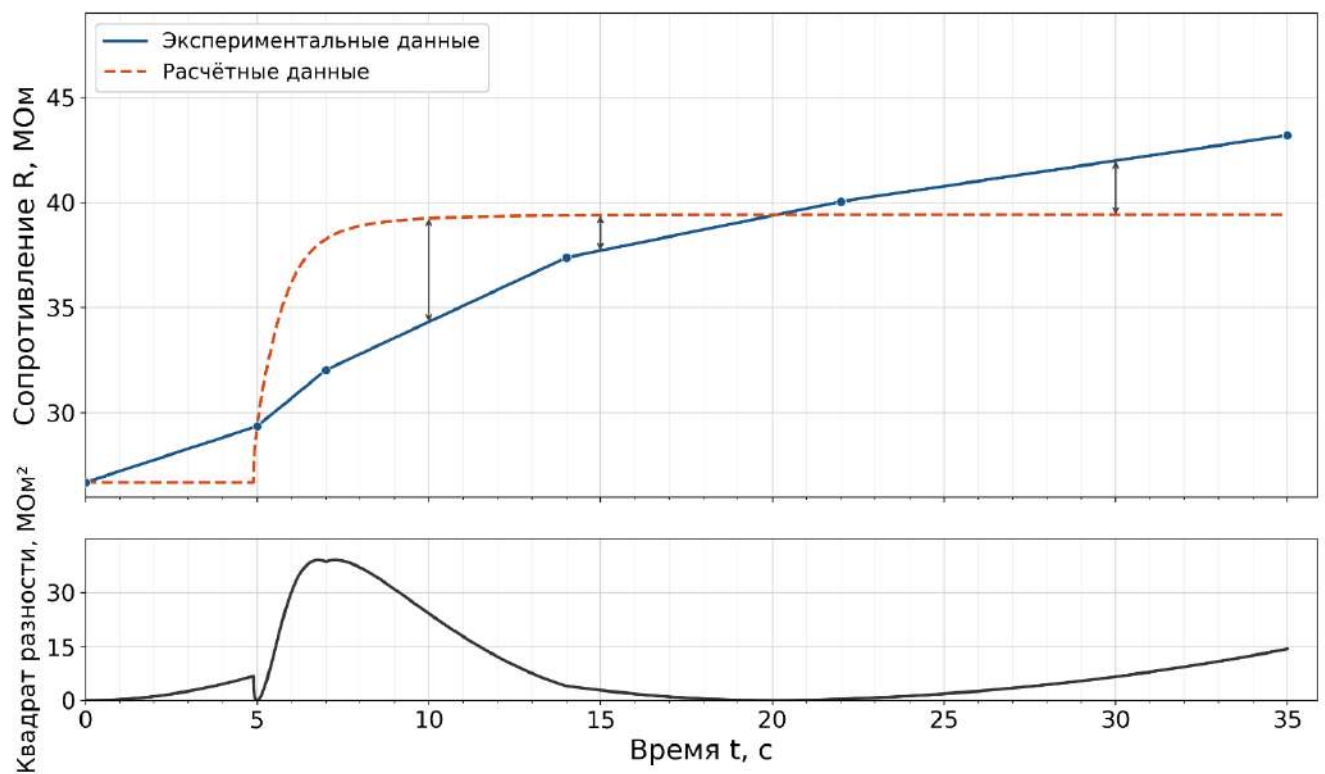


Рисунок 61 – Сопоставление расчетного и экспериментального отклика при воздействии дизельного топлива

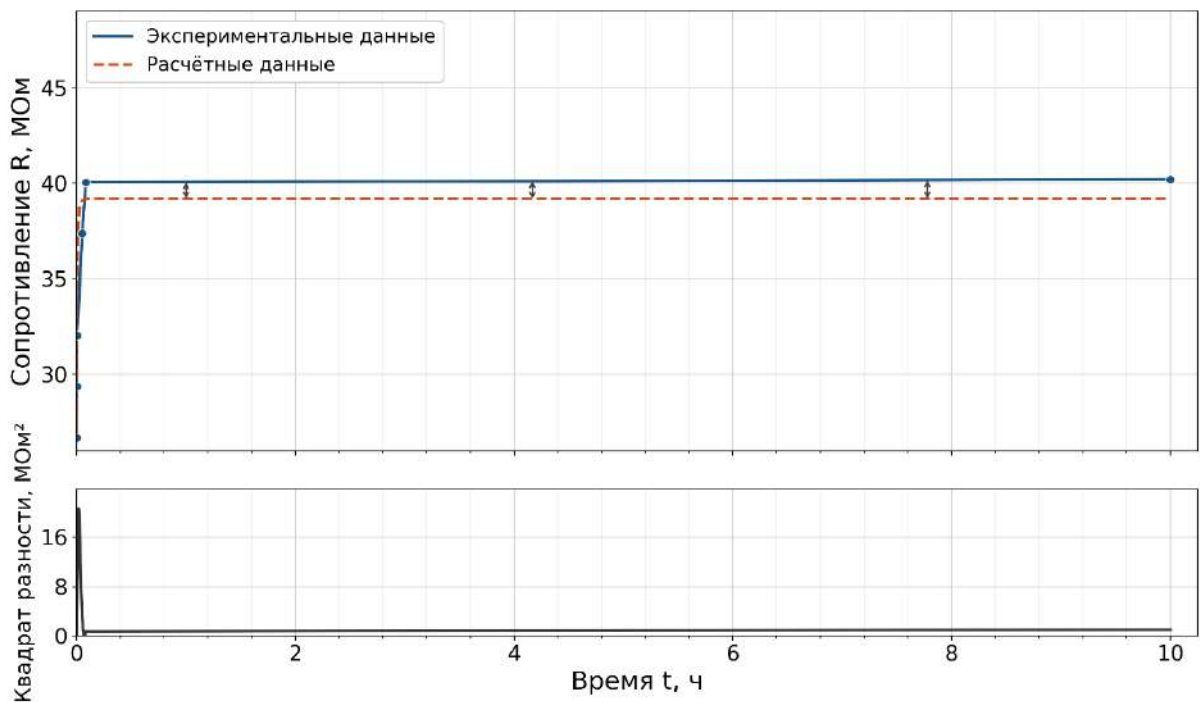


Рисунок 62 – Сопоставление расчетного и экспериментального отклика при воздействии нефти

3.11 Выбор геометрии чувствительного элемента по объему воздействия и времени достижения заданного отклика

Выбор геометрии чувствительного элемента определяется минимальным объемом воздействующей жидкости, при котором должен формироваться регистрируемый отклик, и допустимым временем его достижения. Для решения этой задачи используются установленные в подразделе 3.9 параметры материала из таблицы 24 и свойства жидкостей из таблицы 27. Рассматриваются бензин АИ-95, дизельное топливо ДТ-Л-К5 и нефть Чепановская. Толщина элемента принимает значения 0,20; 0,40; 1 и 2 мм. Для оценки влияния площади рассматриваются квадратные элементы с расстоянием между электродами и шириной 20; 40; 80 и 160 мм.

Входными данными модели являются свойства жидкости, нанесенный объем, размеры чувствительного элемента и коэффициенты материала. Расчет выполняется по уравнениям (114)–(120) с использованием соотношений для набухания и электрического отклика.

Время отсчитывается от начала контакта жидкости с чувствительным элементом. Время восстановления определяется по возвращению сопротивления до $1,05R_0$ на спаде и отсчитывается от начала воздействия.

Необходимо различать массу поглощенной жидкости и относительное изменение сопротивления. Предельная поглощенная масса при заданной площади контакта определяется из (44):

$$m_{\text{погл,пред}} = S_k h c_{s,q} = S_k h \rho_q [(1 + k_f(S_q - 1))^3 - 1]. \quad (141)$$

При одинаковой площади контакта емкость поглощения пропорциональна толщине. Однако в (74) проводимость усредняется по толщине, поэтому увеличение общей поглощенной массы не означает обязательного увеличения R/R_0 . При равномерном насыщении всей толщины локальное изменение проводимости одинаково во всем слое. Предельный относительный отклик при неизменных L и W становится практически независимым от толщины.

Рассмотрим подробный расчет для дизельного топлива при $L = W = 2,00 \cdot 10^{-2}$ м, $h = 4,00 \cdot 10^{-4}$ м и $V = 0,04$ мл. По формуле (114) площадь контакта равна:

$$\begin{aligned} S_k &= \min \left\{ \pi \left[\frac{6V}{\pi \tan(\theta/2)(3 + \tan^2(\theta/2))} \right]^{2/3}, LW \right\} = \\ &= \min \left\{ \pi \left[\frac{6 \cdot 4 \cdot 10^{-8}}{\pi \tan 5^\circ (3 + (\tan 5^\circ)^2)} \right]^{2/3}, 0,020 \cdot 2,00 \cdot 10^{-2} \right\} = \\ &= 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2. \end{aligned} \quad (142)$$

По формуле (28), при значении S_q из таблицы 27, концентрация насыщения составляет:

$$\begin{aligned} c_{s,q} &= \rho_q \left[\left(1 + k_f(S_q - 1) \right)^3 - 1 \right] = \\ &= 718,13 \left[\left(1 + 1,38 \cdot 10^{-1}(1,31 - 1) \right)^3 - 1 \right] = 95,47 \text{ кг/м}^3. \end{aligned} \quad (143)$$

По соотношению (98) эффективный коэффициент диффузии равен:

$$D_{\text{eff},q} = \alpha_D D_q = 23,27 \cdot 8,20 \cdot 10^{-10} = 1,91 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}. \quad (144)$$

По формуле (47) массовая скорость испарения равна:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{\text{исп},q} &= \frac{4\gamma_m D_{\text{gas},q} M_q p_{\text{sat},q} \sqrt{S_k}}{\sqrt{\pi} \mathcal{R} T} = \\ &= \frac{4 \cdot 14 \cdot 6,21 \cdot 10^{-6} \cdot 1,28 \cdot 10^{-1} \cdot 420,95 \sqrt{1,38 \cdot 10^{-4}}}{\sqrt{\pi} \cdot 8,31 \cdot 293,15} = \\ &= 5,10 \cdot 10^{-8} \text{ кг/с}. \end{aligned} \quad (145)$$

По балансу (116) время исчезновения свободной жидкости находится из уравнения:

$$\begin{aligned} 718,13 \cdot 4 \cdot 10^{-8} &= 1,38 \cdot 10^{-4} \cdot 4,00 \cdot 10^{-4} \cdot 718,13 \times \\ &\times \left[\left(1 + 1,38 \cdot 10^{-1}(1,31 - 1) \right)^3 - 1 \right] \times \\ &\times \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp \left(- \frac{(2n+1)^2 \pi^2 \cdot 23,27 \cdot 8,20 \cdot 10^{-10} t_s}{4(4,00 \cdot 10^{-4})^2} \right)}{(2n+1)^2} \right] + \\ &+ \frac{4 \cdot 14 \cdot 6,21 \cdot 10^{-6} \cdot 1,28 \cdot 10^{-1} \cdot 420,95 \sqrt{1,38 \cdot 10^{-4}}}{\sqrt{\pi} \cdot 8,31 \cdot 293,15} t_s. \end{aligned} \quad (146)$$

$$t_s = 460,05 \text{ с}. \quad (147)$$

При данном времени слой практически насыщен. Проверка баланса выполняется непосредственной подстановкой рассчитанного времени:

$$m_0 = \rho_q V = 718,13 \cdot 4 \cdot 10^{-8} = 2,87 \cdot 10^{-5} \text{ кг.} \quad (148)$$

$$m_{\text{погл}} \approx 1,38 \cdot 10^{-4} \cdot 4,00 \cdot 10^{-4} \cdot 95,47 = 5,26 \cdot 10^{-6} \text{ кг.} \quad (149)$$

По модели (44) получены поглощенная масса 5,26 мг и испарившаяся масса 23,47 мг. Их сумма равна 28,73 мг. Значения округляются после проверки баланса.

По формуле (117) вычисляется распределение концентрации. Например, в середине толщины через 14 с модельного времени:

$$\begin{aligned} c_q(2,00 \cdot 10^{-4}; 14) = & 718,13 \left[\left(1 + 1,38 \cdot 10^{-1}(1,31 - 1) \right)^3 - 1 \right] \times \\ & \times \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin \left(\frac{(2n+1)\pi \cdot 2,00 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 4,00 \cdot 10^{-4}} \right)}{2n+1} \times \right. \\ & \left. \times \exp \left(- \frac{(2n+1)^2 \pi^2 \cdot 23,27 \cdot 8,20 \cdot 10^{-10} \cdot 14}{4(4,00 \cdot 10^{-4})^2} \right) \right] = 94,07 \text{ кг/м}^3. \end{aligned} \quad (150)$$

Далее для каждого слоя по (60) рассчитывается деформация, по (65) – контактная проводимость, а по (74) – суммарное сопротивление. При насыщении деформация для ДТ равна:

$$\varepsilon = (1 + 95,47 / 718,13)^{1/3} - 1 = 4,25 \cdot 10^{-2}. \quad (151)$$

Подстановка рассчитанной деформации и коэффициентов сенсора в (65) и (74) дает максимальный относительный отклик. В числовой записи ниже значение $3,59 \cdot 10^{-2}$ соответствует рассчитанной относительной проводимости чувствительных путей, а остальные значения определяются геометрией области воздействия и принятыми коэффициентами материала:

$$\begin{aligned} R_{\max}/R_0 = & \left[1 - \frac{1,38 \cdot 10^{-4}}{2,00 \cdot 10^{-2}} \cdot \right. \\ & \left. \frac{0,68 \cdot (1 - 3,59 \cdot 10^{-2})}{2,00 \cdot 10^{-2} + (1,17 \cdot 10^{-2} - 2,00 \cdot 10^{-2}) \cdot 0,68 \cdot (1 - 3,59 \cdot 10^{-2})} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (152)$$

$$R_{\max}/R_0 = 1,45. \quad (153)$$

Для оценки влияния толщины расчет по модели повторен при $h = 0,20; 0,40; 1,00$ и $2,00$ мм. Жидкость, объем 0,04 мл, размеры в плане 20×20 мм и коэффициенты материала сохранены. Для каждого варианта получена временная зависимость отклика и определены ее максимальное значение и время восстановления:

При толщине 0,20 мм расчет дает:

$$R_{max}/R_0 = 1,45; \quad t_s = 511,61 \text{ с}; \quad t_{rec} = 685,91 \text{ с}. \quad (154)$$

При толщине 0,40 мм расчет дает:

$$R_{max}/R_0 = 1,45; \quad t_s = 460,05 \text{ с}; \quad t_{rec} = 813,33 \text{ с}. \quad (155)$$

При толщине 1,00 мм расчет дает:

$$R_{max}/R_0 = 1,45; \quad t_s = 305,35 \text{ с}; \quad t_{rec} = 1223,92 \text{ с}. \quad (156)$$

При толщине 2,00 мм расчет дает:

$$R_{max}/R_0 = 1,43; \quad t_s = 133,92 \text{ с}; \quad t_{rec} = 1979,45 \text{ с}. \quad (157)$$

Предельная емкость поглощения ДТ под пятном 0,04 мл для четырех толщин по (44) составляет:

$$m_{\text{погл,пред}} = S_k h c_{s,q} = 2,63; 5,26; 13,15; 26,30 \text{ мг}. \quad (158)$$

Значения перечислены для $h = 0,20; 0,40; 1; 2$ мм соответственно. Влияние объема связано также с площадью покрытия. После достижения $S_k = LW$ дальнейшее увеличение V уже не увеличивает область электрического воздействия. Для квадратного образца 20×20 мм из (114) получаем объем полного покрытия:

$$\begin{aligned} V_{\text{покр}} &= \frac{\pi \tan(5^\circ) [3 + \tan^2(5^\circ)]}{6} (400/\pi)^{3/2} = 197,94 \text{ мм}^3 \\ &= 1,98 \cdot 10^{-1} \text{ мл}. \end{aligned} \quad (159)$$

Поэтому для такого элемента при 0,40 и 4 мл одинаковы площадь контакта и начальный участок отклика. Основное различие заключается в длительности подпитки поверхности жидкостью.

Далее для каждой жидкости приведены по два рисунка (для бензина рисунки 63 и 64, для дизельного топлива рисунки 65 и 66, для нефти рисунки 67 и 68): зависимость максимального относительного отклика от объема и зависимость отклика от времени. На каждом рисунке сравниваются четыре толщины. Временные зависимости представлены для сочетаний размеров в плане и объемов: 20×20 мм и 0,04 мл; 40×40 мм и 0,40 мл; 80×80 мм и 4,00 мл; 160×160 мм и 100,00 мл.

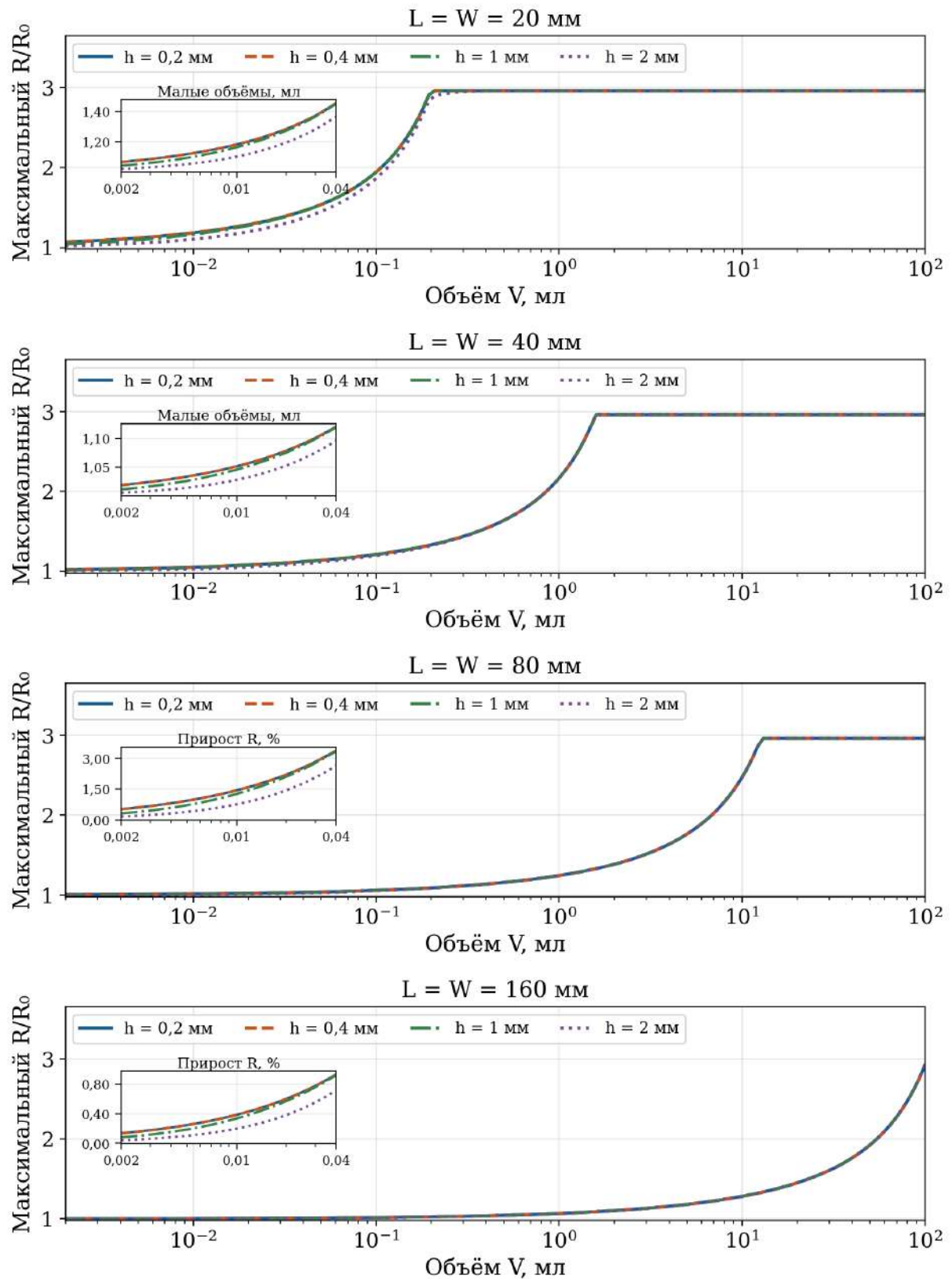


Рисунок 63 – Бензин. Максимальный относительный отклик в зависимости от объема для четырех размеров. Шкала объема логарифмическая

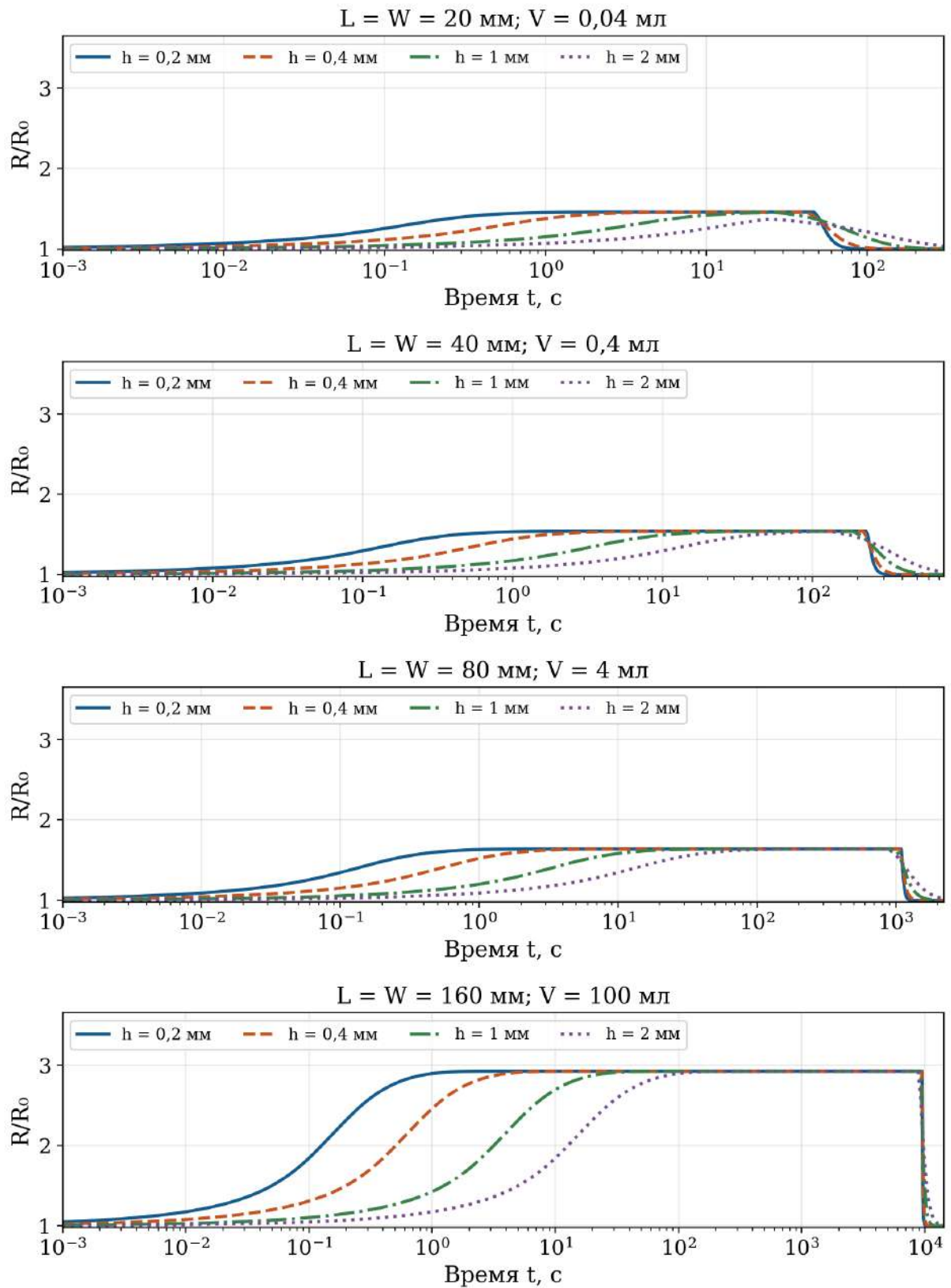


Рисунок 64 – Бензин. Относительный отклик во времени при указанных на панелях объемах и размерах. Время показано в логарифмическом масштабе; при $t = 0$ отклик равен 1

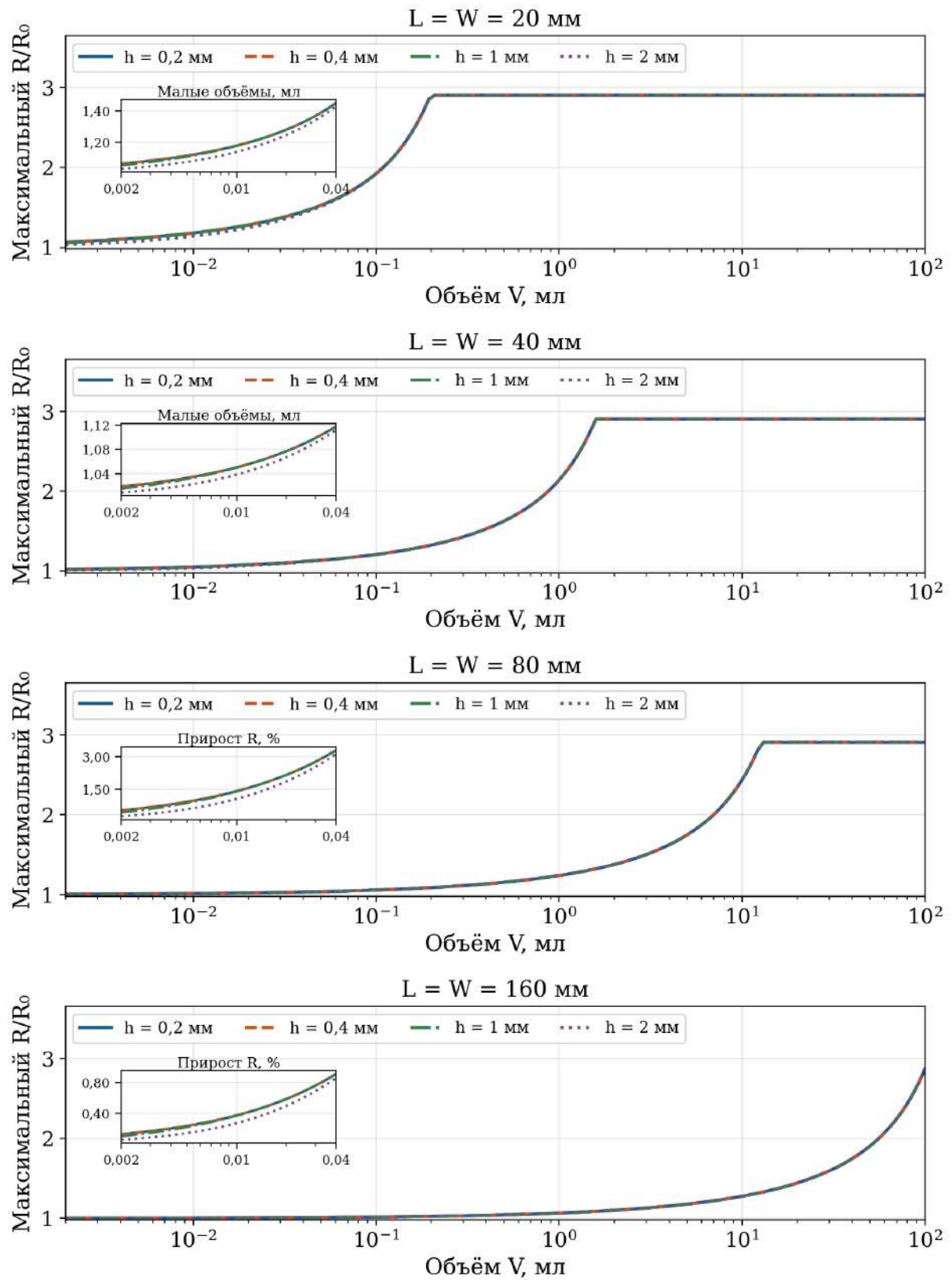


Рисунок 65 – ДТ. Максимальный относительный отклик в зависимости от объема для четырех размеров. Шкала объема логарифмическая

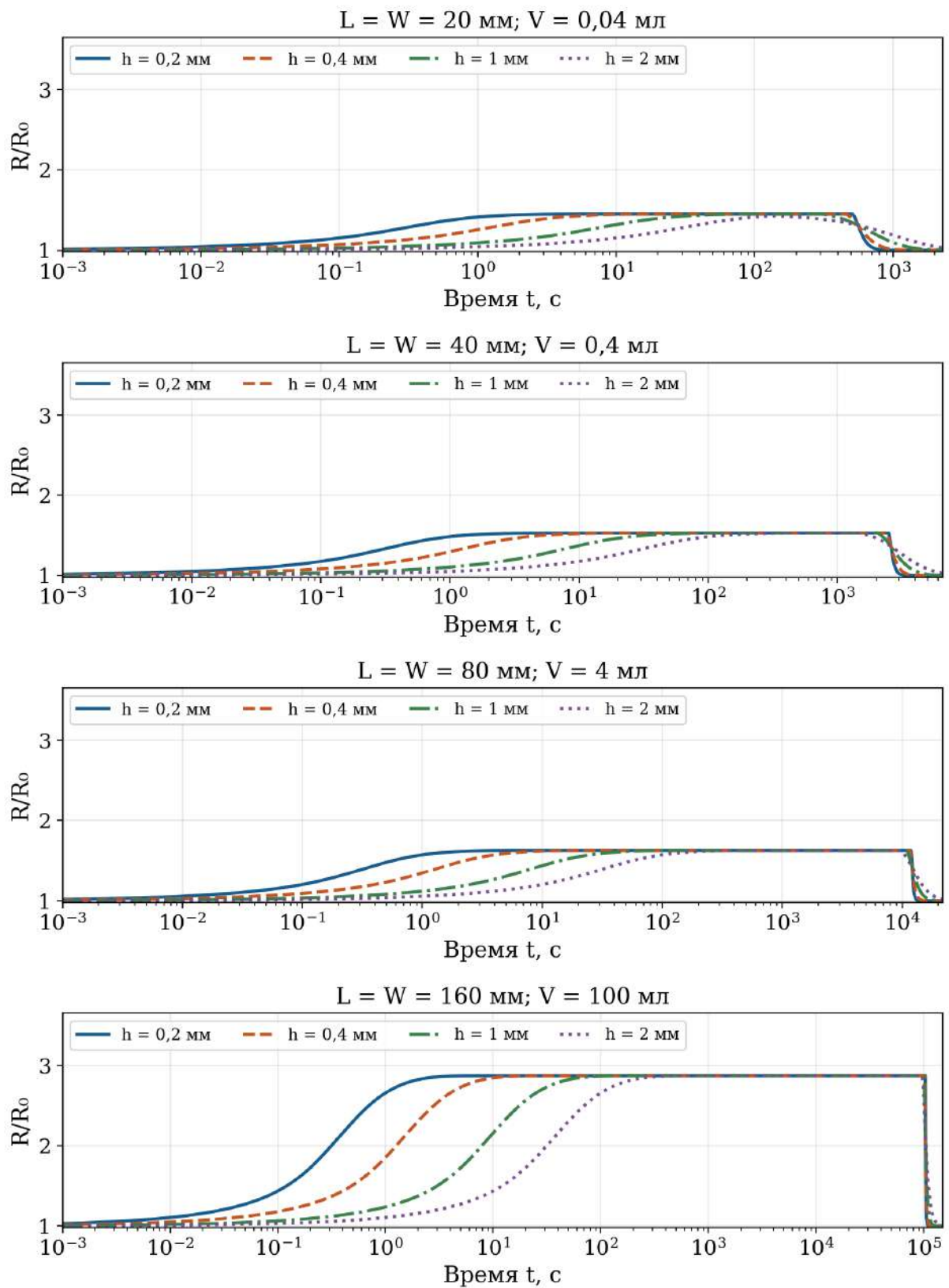


Рисунок 66 – ДТ. Относительный отклик во времени при указанных на панелях объемах и размерах. Время показано в логарифмическом масштабе; при $t = 0$ отклик равен 1

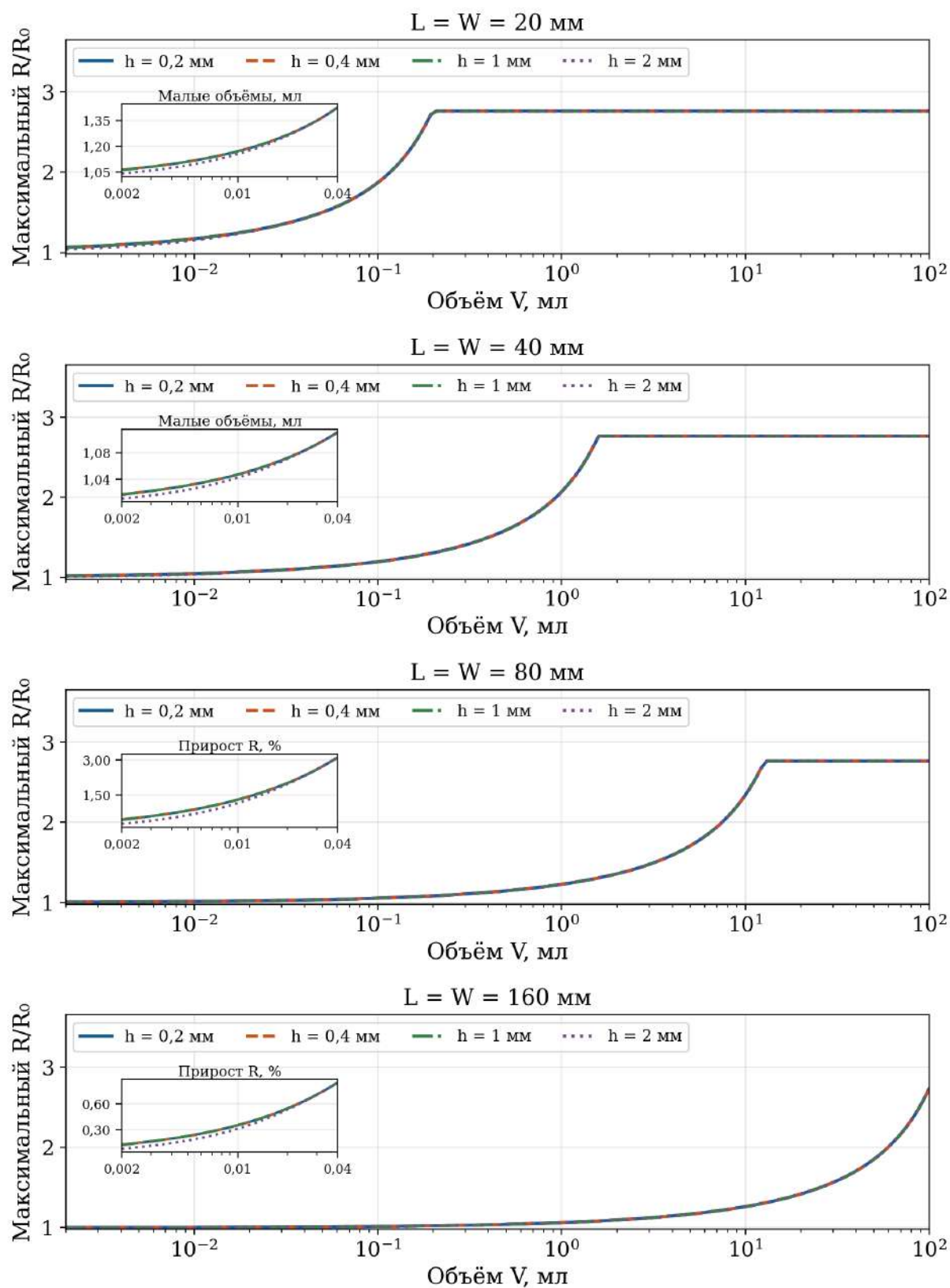


Рисунок 67 – Нефть. Максимальный относительный отклик в зависимости от объема для четырех размеров. Шкала объема логарифмическая

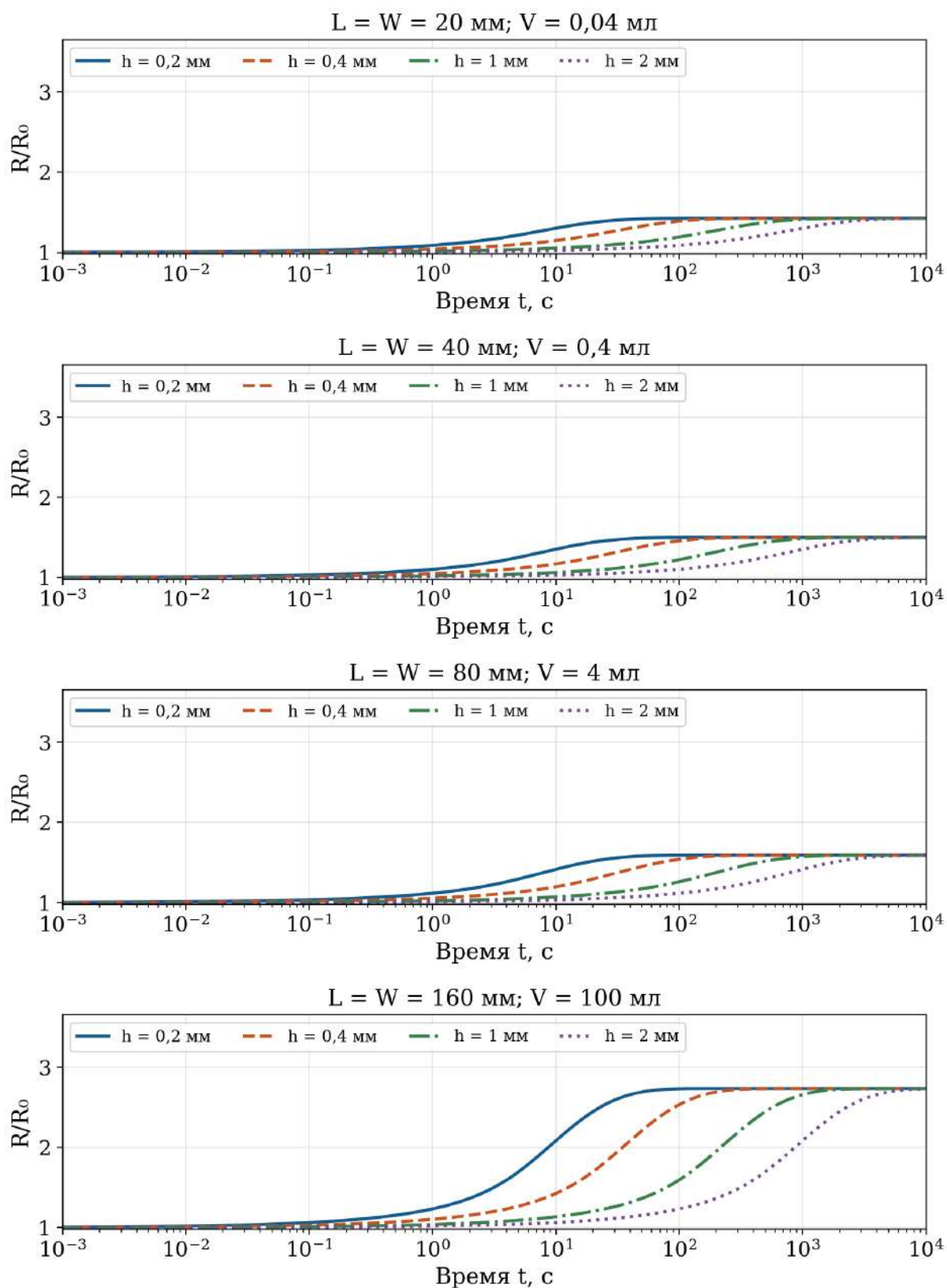


Рисунок 68 – Нефть. Относительный отклик во времени при указанных на панелях объемах и размерах. Время показано в логарифмическом масштабе; при $t = 0$ отклик равен 1

Представленные зависимости позволяют сравнивать конструкции по максимальному отклику, длительности его нарастания и времени восстановления. По графику зависимости от объема оценивается амплитуда при заданной дозе жидкости, а по временной зависимости – развитие и последующее уменьшение отклика. Размеры выбираются совместно: изменение площади определяет долю чувствительного элемента, охваченную жидкостью, а изменение толщины влияет на распределение поглощенного вещества и продолжительность переноса.

Увеличение объема после полного покрытия поверхности преимущественно продлевает подпитку материала и задерживает восстановление. Максимальный относительный отклик при этом может практически не изменяться. Для тяжелых малолетучих жидкостей различие амплитуды между толщинами может быть небольшим при существенном различии временных характеристик. Это следует из принятых свойств жидкостей и уравнений модели.

Расчет для больших объемов предполагает сохранение всей нанесенной жидкости в зоне воздействия. Результаты для 4,00 и 100,00 мл являются прогнозом модели.

3.12 Вывод по разделу

В третьем разделе разработана математическая модель электрического отклика композиционного чувствительного элемента на основе силиконовой полимерной матрицы, графита, графена и углеродных нанотрубок при локальном воздействии углеводородной жидкости. Модель связывает диффузионное поглощение вещества, абсорбционное набухание матрицы и изменение проводимости непосредственных контактов углеродного наполнителя. Исходными данными служат свойства и объем жидкости, температура, расстояние между электродами, ширина и толщина чувствительного элемента. Результатом расчета является зависимость сопротивления от времени, по которой определяются амплитуда отклика, времена достижения заданных уровней и восстановления.

Геометрия воздействия описана через площадь контакта капли, рассчитываемую по ее объему при постоянном контактном угле 10° и ограничиваемую площадью поверхности сенсора. Принятое допущение о постоянстве площади контакта связывает расчет поглощенной массы, испарения и электрического сопротивления. Длина и ширина входят в электрическую зависимость отдельно: расстояние между электродами определяет соотношение участков токопроводящего пути, а ширина – соотношение проводимостей затронутой и незатронутой областей. Толщина задает глубину диффузионного переноса и предел интегрирования распределенной контактной проводимости.

Стадии поглощения и выхода жидкости объединены материальным балансом. Пока свободная жидкость присутствует на поверхности, диффузионная задача решается при заданной концентрации насыщения. Момент исчезновения свободной жидкости определяется равенством ее начальной массы сумме поглощенной и испарившейся масс. После этого используется граничное условие поверхностного массообмена. Концентрационный профиль в момент перехода сохраняется как

начальное условие стадии восстановления, что обеспечивает последовательный расчет переноса вещества и изменения сопротивления на обеих стадиях.

Связь поглощенной концентрации с локальной деформацией установлена через увеличение объема полимерной матрицы. Преобразование деформации в электрический сигнал описано контактными интегралами с принятым распределением пороговых деформаций токопроводящих путей. Усреднение по контактной структуре и интегрирование по толщине позволяют учесть неравномерное набухание материала, уменьшение контактной проводимости и сохранение проводящих участков вне области воздействия. При выходе углеводорода уменьшение деформации приводит к восстановлению проводимости в рамках той же зависимости.

Верификация выполнена при воздействии бензина АИ-95, дизельного топлива ДТ-Л-К5 и нефти Чепановской, представляющих легкие, средние и тяжелые углеводородные жидкости. При неизменном наборе коэффициентов материала пересчитаны концентрационные профили, контактная проводимость и сопротивление. Такое сопоставление проверяет перенос параметров, полученных для исходного образца, на чувствительный элемент с другими длиной, шириной и толщиной. Для ДТ приведены полные численные подстановки на основных этапах расчета.

При сравнении экспериментальных точек с расчетными, погрешность составила 15,79 % для бензина, 14,62 % для ДТ и 15,34 % для нефти (таблица 28). Эти значения характеризуют согласование участков подъема после принятого совмещения начал отсчета.

Восстановление оценено отдельно по достижению уровня $1,05R_0$ на спаде. На экспериментальной оси времени расчет дает 86,67 с для бензина при экспериментальных 82 с и 819,86 с для ДТ при 600 с; для нефти восстановление в эксперименте не наблюдалось. Полученная система зависимостей задает порядок расчета отклика при изменении вида и объема жидкости, а также геометрии чувствительного элемента и служит основой для определения регистрируемых характеристик сигнала.

4. Разработка алгоритма обработки сигнала, получаемого с сенсора

4.1 Объект исследования и экспериментальная установка

Для проведения исследований была разработана экспериментальная установка, реализованная в виде макетного образца, предназначенного для отработки принципов измерения и регистрации отклика сенсора. Установка представляет собой прототип измерительного устройства и не является конечным промышленным изделием (Рисунок 69).

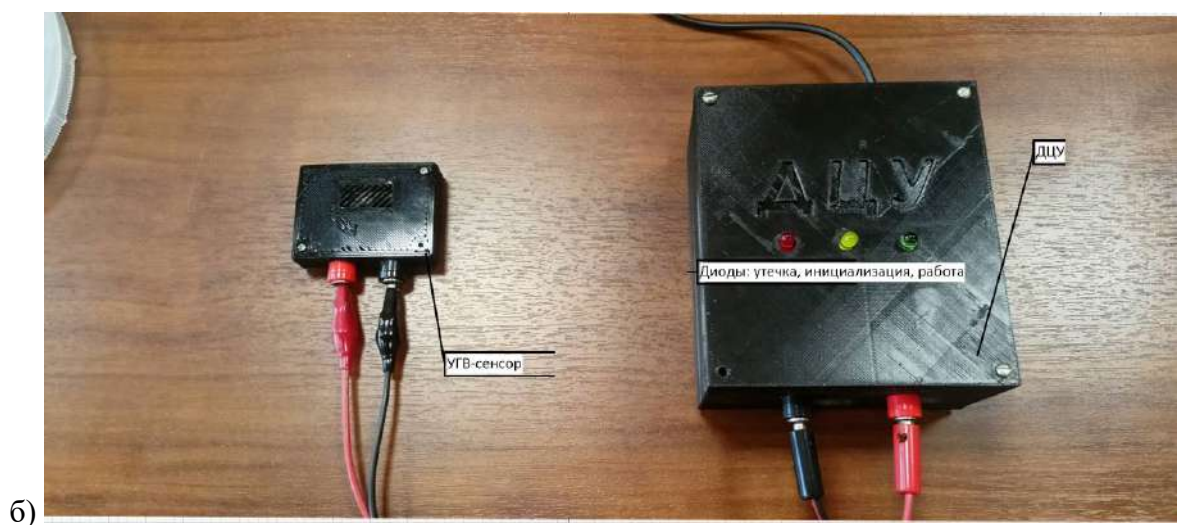
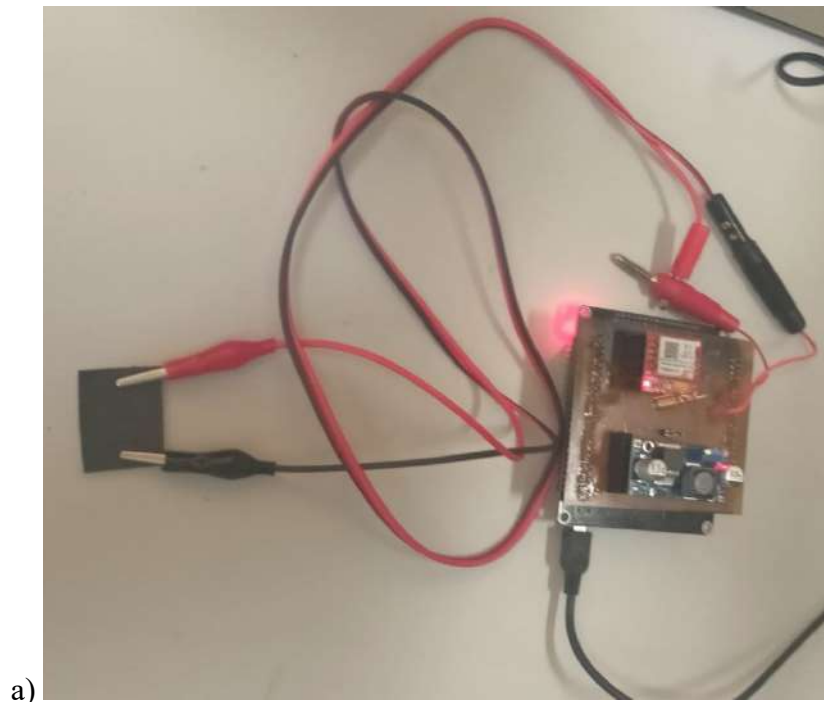
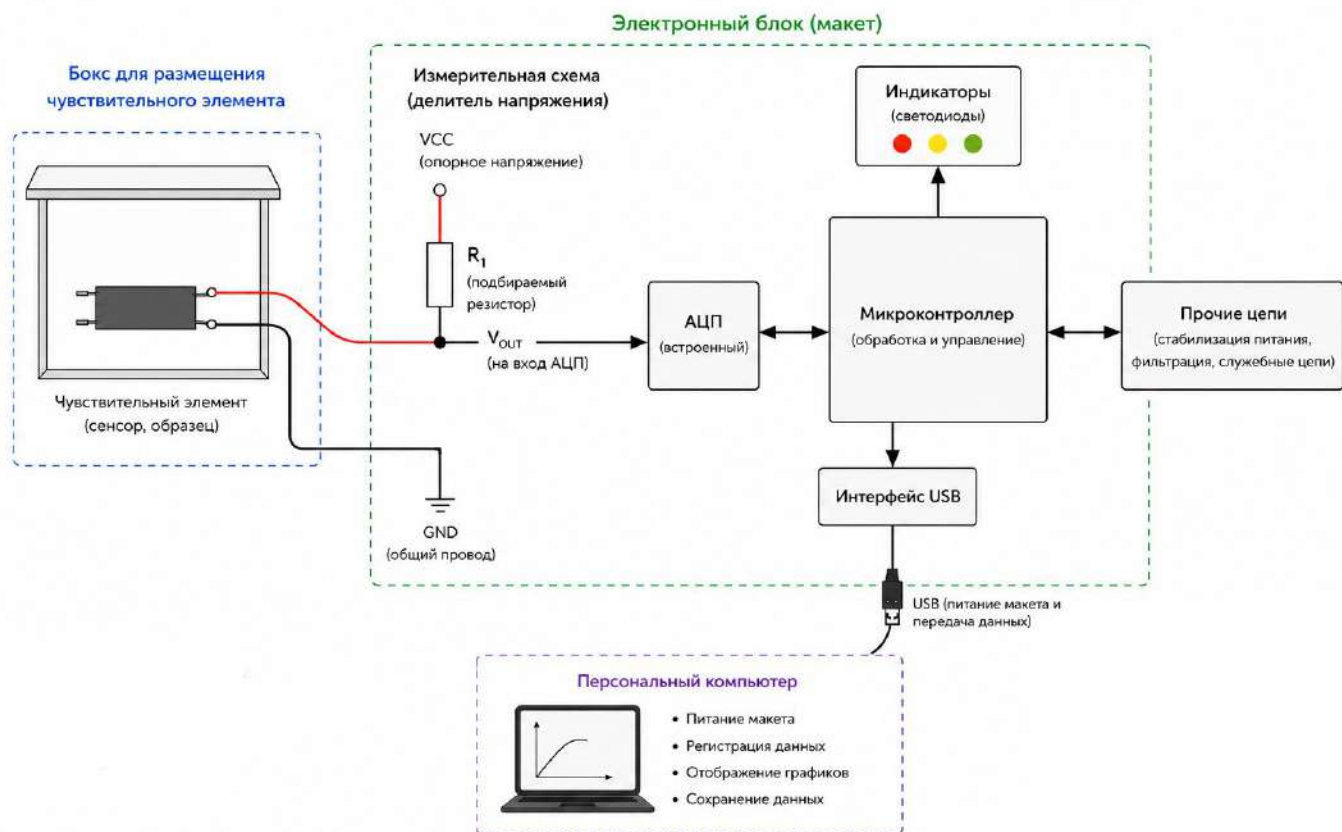


Рисунок 69 – Экспериментальная установка: а) без корпуса; б) в корпусе с боксом для размещения сенсора

Структурная схема разработанной экспериментальной установки (макета) приведена на

рисунке 70.



R_1 – известный резистор для схемы делителя напряжения;
 Чувствительный элемент – измеряемый образец;
 V_{out} – напряжение на узле делителя, подается на вход АЦП;
 V_{cc} – опорное напряжение 3,3 В;
 АЦП 12 бит.

Рисунок 70 – Структурная схема экспериментальной установки (макет)

Как видно из рисунка 70, чувствительный элемент размещается в отдельном боксе и подключается к измерительной схеме. Красный провод используется для подачи измерительного сигнала на вход аналого-цифрового преобразователя, в то время как черный провод соединяет сенсор с общим проводом (землей). Измерение сопротивления осуществляется с использованием схемы делителя напряжения, в которой в качестве одного из элементов выступает сам чувствительный элемент, сопротивление которого изменяется под воздействием внешней среды. Второй элемент делителя представляет собой подбираемый резистор, используемый для выбора измерительного диапазона. Напряжение с узла делителя подается на встроенный АЦП микроконтроллера, где производится его оцифровка. Далее данные обрабатываются микроконтроллером и передаются на персональный компьютер по интерфейсу USB. Питание макета также осуществляется от персонального компьютера через USB-интерфейс.

Макет устройства выполнен на печатной плате, изготовленной методом лазерно-утюжной

технологии. В состав установки входят: чувствительный элемент (сенсор); измерительная схема на основе делителя напряжения; микроконтроллер для регистрации данных; интерфейс передачи данных (USB); элементы питания и стабилизации напряжения. Для размещения сенсора использовался отдельный бокс, обеспечивающий локализацию зоны воздействия и удобство проведения эксперимента.

Измерение сопротивления сенсора осуществлялось с использованием схемы делителя напряжения. Подбор измерительного диапазона выполнялся вручную за счет замены резистора в схеме. Данный подход, несмотря на свою простоту, позволил обеспечить необходимую точность измерений на этапе отработки методики эксперимента.

Все измеренные данные передавались с микроконтроллера на персональный компьютер по интерфейсу USB, где осуществлялась их регистрация и последующая обработка. Такой подход позволил реализовать непрерывную запись изменения сопротивления сенсора во времени и обеспечить высокую временную разрешающую способность измерений.

Эксперимент проводился следующим образом:

- а) сенсор приводился в исходное состояние;
- б) фиксировалось начальное значение сопротивления;
- в) на поверхность сенсора наносилась углеводородная жидкость;
- г) регистрировалось изменение сопротивления во времени;
- д) наблюдалось восстановление параметров сенсора.

Для определения требований к алгоритму обработки рассмотрена структура экспериментального электрического отклика чувствительного элемента при однократном локальном воздействии углеводородной жидкости. На рисунке 71 приведена зависимость сопротивления от времени для одного чувствительного элемента при фиксированных условиях эксперимента.

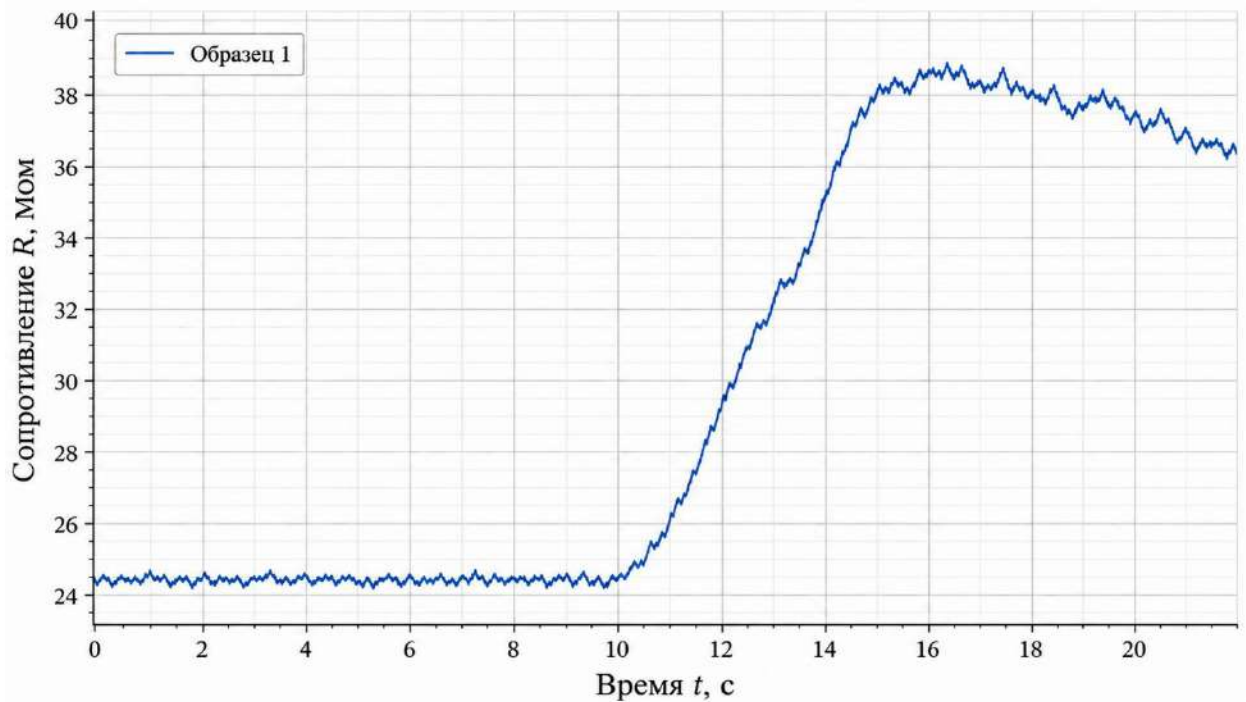


Рисунок 71 – Экспериментальные зависимости изменения сопротивления сенсора во времени

В сигнале, как видно из рисунка 71, выделяются исходный стационарный участок, начало роста сопротивления после воздействия, участок интенсивного изменения, область максимального сопротивления и последующее восстановление. Для алгоритмического обнаружения утечки существенными являются изменение сопротивления относительно исходного уровня, скорость его изменения и устойчивость превышения диагностического порога.

Таким образом, сигнал сенсора характеризуется нелинейностью, инерционностью и наличием шумовой составляющей, что требует применения методов цифровой обработки для повышения достоверности обнаружения воздействия.

4.2 Адаптивная фильтрация сигнала

Необходимость предварительной фильтрации обусловлена наличием в формируемом сенсором сигнале шумовой составляющей, связанной как с физическими процессами в чувствительном материале, так и с особенностями измерительного канала и аналого-цифрового преобразования. Сигнал, формируемый сенсором утечки углеводорода, содержит шумовую составляющую, обусловленную как физическими процессами в чувствительном материале, так и особенностями измерительной схемы и аналого-цифрового преобразования. Кроме того, в процессе измерений наблюдаются кратковременные выбросы и случайные флуктуации сигнала.

Наличие шумов затрудняет корректное определение момента возникновения утечки и может приводить к ложным срабатываниям системы обнаружения. Особенно существенное влияние шум оказывает при использовании простого порогового метода регистрации утечки.

В связи с этим возникает необходимость предварительной фильтрации сигнала перед выполнением процедуры обнаружения утечки.

На рисунке 72 представлен пример экспериментального сигнала сенсора без фильтрации, при регистрации которого дополнительно создавались помехи.

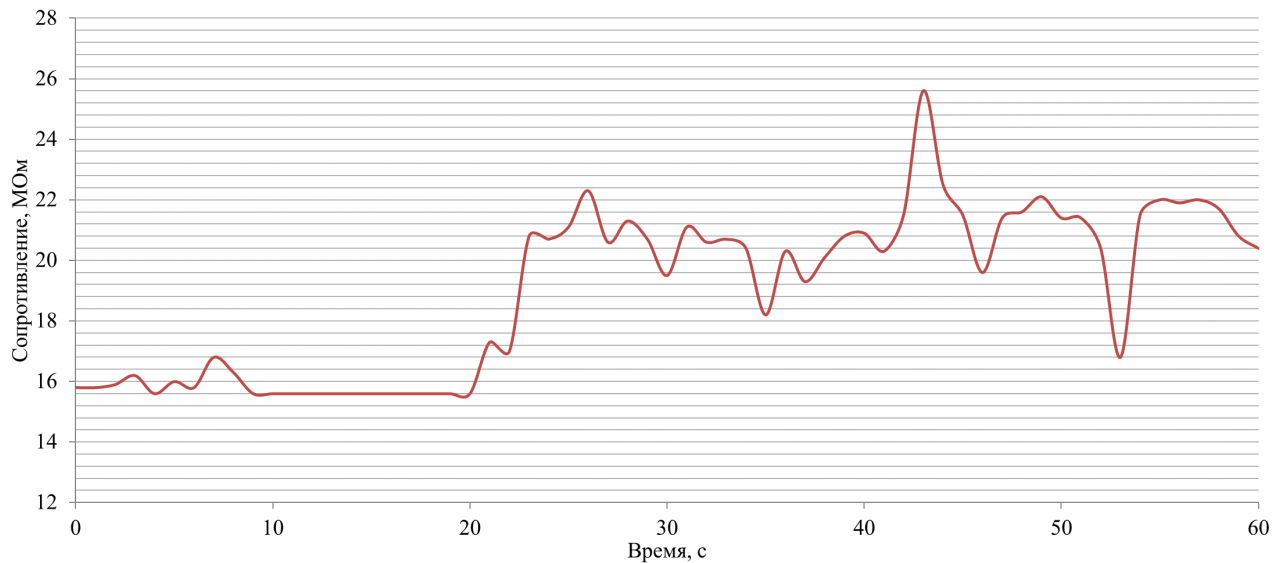


Рисунок 72 – Исходный сигнал сенсора при воздействии 0,08 мл бензина с2-80/120, зарегистрированный цифровым устройством

Как видно из рисунка 72, сигнал содержит шумовую составляющую и кратковременные выбросы, что затрудняет устойчивое определение момента возникновения утечки.

Для обоснованного выбора параметров цифровой обработки была проведена оценка основных источников шумов и погрешностей измерительного канала.

Точность регистрации изменения сопротивления сенсора определяется не только характеристиками чувствительного элемента, но и параметрами измерительной схемы, аналого-цифрового преобразования и внешними электромагнитными воздействиями.

В рассматриваемой системе можно выделить основные источники шумов и погрешностей: шум чувствительного элемента; квантование аналого-цифрового преобразователя; нестабильность питающего напряжения; тепловые шумы резистивных элементов; внешние электромагнитные помехи; погрешность опорного резистора делителя напряжения.

Суммарное воздействие перечисленных факторов приводит к появлению случайных флуктуаций сигнала и ограничивает точность определения момента возникновения утечки.

Оценку инструментальной составляющей погрешности целесообразно начать с преобразования сопротивления чувствительного элемента в напряжение на входе АЦП.

Измерение сопротивления сенсора осуществлялось с использованием схемы резистивного делителя напряжения.

Сенсор с сопротивлением R_s и опорный резистор R_{ref} образуют делитель напряжения,

подключенный к входу аналого-цифрового преобразователя микроконтроллера.

Напряжение на входе АЦП определяется выражением [69]:

$$U_{ADC} = U_{ref} \frac{R_s}{R_s + R_{ref}}, \quad (160)$$

где U_{ADC} – напряжение на входе АЦП;

U_{ref} – напряжение питания схемы;

R_s – сопротивление сенсора;

R_{ref} – опорный резистор.

В работе использовались следующие параметры: $U_{ref} = 3,3$ В, $R_{ref} = 1$ МОм

Из выражения для делителя напряжения сопротивление сенсора определяется следующим образом:

$$R_s = R_{ref} \frac{U_{ADC}}{U_{ref} - U_{ADC}}. \quad (161)$$

Таким образом, измерение сопротивления сенсора сводится к измерению напряжения на входе АЦП.

В используемой системе применялся встроенный 12-разрядный аналого-цифровой преобразователь.

Разрешение АЦП определяется выражением:

$$\Delta U = \frac{U_{ref}}{2^n}, \quad (162)$$

где n – разрядность АЦП.

Для используемой системы: $U_{ref} = 3.3$ В, $n = 12$

Тогда шаг квантования составляет:

$$\Delta U = \frac{3.3}{4096} = 0,805 \text{ мВ}. \quad (163)$$

Погрешность квантования АЦП оценивается как половина младшего разряда:

$$\varepsilon_{ADC} = \pm \frac{\Delta U}{2}. \quad (164)$$

Следовательно $\varepsilon_{ADC} = \pm 0.403$ мВ. Полученное значение существенно меньше характерного изменения сигнала сенсора при воздействии углеводорода.

Так как измеряемой величиной является сопротивление сенсора, необходимо оценить эквивалентную погрешность измерения сопротивления.

Для рабочей области измерений сопротивление сенсора находилось в диапазоне от 15 до 20 МОм при использовании опорного резистора номиналом 1 МОм изменение сопротивления на 5 МОм соответствовало изменению напряжения порядка 50 мВ. Следовательно, одному шагу АЦП соответствует изменение сопротивления порядка 0,08 МОм. Таким образом, погрешность квантования по сопротивлению составляет наибольшая:

$$\sigma_{ADC,R} = 0,04 \text{ МОм}. \quad (165)$$

Полученное значение существенно меньше характерного изменения сопротивления сенсора при воздействии углеводорода.

После оценки погрешности аналого-цифрового преобразования необходимо учесть изменяющийся во времени уровень случайных флуктуаций измерительного сигнала. Для этого используется рекурсивная оценка дисперсии.

Для устойчивой работы адаптивного алгоритма фильтрации требуется оценка текущего уровня шумов сигнала в реальном времени [93].

Перед началом контроля регистрируются десять измерений сопротивления сенсора в исходном состоянии. По ним определяются среднее сопротивление $\bar{R}_s$ и начальная оценка среднеквадратического отклонения:

$$\sigma_e = \sqrt{\frac{1}{N_{max} - 1} \sum_{i=1}^{N_{max}} (R_{s,i} - \bar{R}_s)^2}. \quad (166)$$

При первом входе в алгоритм текущая оценка среднеквадратического отклонения принимается равной начальной $\sigma_k = \sigma_e$. Начальный размер окна фильтрации принимается равным N_{max} .

Для оценки неопределенности измерений учитываются положения ГОСТ Р 54500.3–2011. Сама разработка устройства представлена в статье [94]. В алгоритме текущая оценка дисперсии сглаживается с использованием рекурсивной зависимости экспоненциального сглаживания [95]:

$$\sigma_k^2 = \beta(e_k^2 - \sigma_{ADC,R}^2) + (1 - \beta)(\sigma_{k-1}^2 - \sigma_{ADC,R}^2) + \sigma_{ADC}^2, \quad (167)$$

где σ_k^2 – текущая оценка дисперсии сигнала;

β – коэффициент оценки дисперсии;

e_k – ошибка фильтрации;

σ_{ADC}^2 – вклад погрешности АЦП.

Коэффициент адаптации β определяет скорость изменения оценки дисперсии сигнала.

При малых значениях β оценка дисперсии изменяется медленно, что обеспечивает устойчивость алгоритма к кратковременным выбросам сигнала. Однако чрезмерное уменьшение β приводит к замедленной адаптации алгоритма к изменению уровня шумов. При больших значениях β алгоритм быстрее реагирует на изменение характеристик сигнала, однако возрастает чувствительность к случайным выбросам и вероятность ложных изменений порога.

В результате экспериментального подбора в работе использовалось значение $\beta=0,1$.

Данное значение обеспечивает компромисс между устойчивостью оценки дисперсии и скоростью адаптации алгоритма.

В алгоритме оценка шумовой составляющей определяется по вторым разностям измерений с использованием подхода Гассера – Сроки – Йеннен-Штайнметц [96, 97]:

$$e_k^2 = \frac{1}{6(N_{max} - 2)} \sum_{i=0}^{N_{max}-3} (R_{s,k-i} - 2R_{s,k-i-1} + R_{s,k-i-2})^2 \quad (168)$$

Вторая разность исключает постоянную и линейно изменяющуюся составляющие сигнала. При некоррелированных шумовых отсчетах одинаковой дисперсии множитель 6 учитывает сумму квадратов коэффициентов второй разности. На участках нелинейного изменения сопротивления оценка может дополнительно возрасть вследствие изменения формы сигнала.

Использование рекурсивной оценки дисперсии позволяет учитывать изменение уровня шумов сигнала в процессе работы системы.

Полученная оценка дисперсии используется в дальнейшем при расчете динамического порога обнаружения утечки. Таким образом, уровень порога автоматически изменяется в зависимости от текущего уровня шумов сигнала. При увеличении шумов порог возрастает, что уменьшает вероятность ложных срабатываний. При уменьшении шумов порог снижается, обеспечивая более высокую чувствительность системы.

Таким образом, проведенная оценка показала, что погрешность аналого-цифрового

преобразования существенно меньше характерного изменения сопротивления чувствительного элемента при воздействии углеводорода. В результате проведенного анализа были определены основные источники шумов и погрешностей измерительной системы. Показано, что погрешность аналого-цифрового преобразования существенно меньше характерного изменения сигнала сенсора при воздействии углеводорода и не оказывает определяющего влияния на процесс обнаружения утечек. Для оценки текущего уровня шумов сигнала была использована рекурсивная оценка дисперсии, позволяющая учитывать изменение характеристик сигнала в реальном времени.

Полученные результаты используются далее при построении адаптивного алгоритма фильтрации и динамического порога обнаружения утечек, рассмотренных в подразделе 4.3

4.3 Фильтрация методом скользящего среднего

Выбор метода фильтрации определяется характером сигнала чувствительного элемента и требованиями к обнаружению утечки. Информативным признаком является увеличение сопротивления при контакте с углеводородной жидкостью. На регистрируемую зависимость накладываются колебания измерительного сигнала, которые могут приводить к преждевременному пересечению порога. Поэтому обработка должна уменьшать влияние случайных колебаний и одновременно сохранять возможность своевременного обнаружения начала роста сопротивления. Дополнительными требованиями являются выполнение расчета в реальном времени, ограниченные затраты памяти и возможность изменения степени сглаживания в процессе работы.

В качестве основы фильтрации выбран метод скользящего среднего. При поступлении очередного измерения выходное значение определяется усреднением последних отсчетов, число которых задается размером окна. Метод использует только уже полученные измерения и не требует ожидания последующих значений сигнала. Это позволяет применять его непосредственно в процессе контроля. При этом причинность обработки не означает отсутствия задержки: усреднение с предыдущими отсчетами замедляет отображение изменения сопротивления, что учитывается при выборе размера окна.

Основным вычислительным преимуществом метода является простота операций. При непосредственном расчете для окна из (N_k) отсчетов требуется $(N_k - 1)$ сложений и одно деление. В принятом диапазоне от 4 до 10 отсчетов это составляет от 3 до 9 сложений на одно выходное значение. Не требуется определять коэффициенты полинома, выполнять преобразование сигнала в частотную область или решать систему уравнений. Поэтому вычислительные затраты ограничены и заранее определяются максимальным размером окна.

При постоянном размере окна расчет можно дополнительно упростить: из накопленной суммы исключается самый старый отсчет и добавляется новый. Однако при изменении размера окна состав суммы также необходимо корректировать. В разработанном алгоритме небольшое максимальное

число отсчетов позволяет использовать непосредственное суммирование текущего окна, сохраняя простой и проверяемый порядок вычислений. Поэтому выбор метода не зависит от обязательного применения ускоренной рекурсивной реализации.

Скользящее среднее не требует задания математической модели электрического отклика для каждой жидкости. На вход фильтра поступает измеренное сопротивление, а степень сглаживания определяется числом используемых отсчетов. Это удобно при регистрации веществ с различными скоростями формирования отклика: один и тот же способ обработки применяется к быстрому росту сопротивления и к медленно изменяющимся зависимостям. Изменение условий регистрации учитывается выбором окна, без замены структуры фильтра.

Усреднение эффективно уменьшает независимую случайную составляющую измерений. Если шумовые отсчеты имеют нулевое среднее, одинаковую дисперсию и не коррелированы между собой, дисперсия их среднего уменьшается в число раз, равное размеру окна, а стандартное отклонение – в квадратный корень из этого числа. Данное соотношение характеризует идеализированный случай и не означает такого же уменьшения любых экспериментальных помех. При вибрационном воздействии соседние отсчеты могут быть взаимосвязаны, поэтому фактическая эффективность оценивается по результатам испытаний.

Дополнительным свойством скользящего среднего является сохранение постоянного уровня сигнала. Если сопротивление не изменяется и все отсчеты окна одинаковы, результат усреднения совпадает с исходным значением. Следовательно, фильтр не вводит систематического изменения установившегося сопротивления вследствие самого усреднения. Это существенно для алгоритма, в котором решение об обнаружении утечки принимается по изменению сопротивления относительно исходного состояния.

Поскольку все веса усреднения положительны и равны между собой, выходное значение находится между наименьшим и наибольшим отсчетами текущего окна. При постоянном размере окна реакция на идеальное ступенчатое увеличение сопротивления является монотонной и не содержит выброса выше нового установившегося уровня. Для порогового обнаружения это полезно, поскольку фильтр сам по себе не создает превышения, отсутствующего среди входных значений. Однако изменение размера окна может сопровождаться изменением выходного значения из-за включения или исключения предыдущих отсчетов. Поэтому устойчивость переключения окна обеспечивается отдельно.

По сравнению с медианной фильтрацией скользящее среднее имеет более простой арифметический расчет: не требуется определять центральный элемент упорядоченного набора отсчетов. Медианный фильтр, в свою очередь, более пригоден для удаления отдельных резких выбросов и может лучше сохранять границу скачкообразного изменения. Поэтому скользящее среднее не рассматривается как универсально лучший способ подавления импульсных помех. Его выбор связан

с необходимостью непрерывного сглаживания измерительного сигнала и простого управления степенью усреднения. Защита от кратковременного превышения порога дополнительно обеспечивается условием подтверждения обнаружения.

По сравнению с экспоненциальным сглаживанием преимущество выбранного метода заключается в явно ограниченной длительности учитываемой предыстории. После выхода отсчета за пределы максимального окна он больше не участвует в усреднении. При экспоненциальном сглаживании влияние прежних измерений убывает постепенно, а степень сглаживания задается весовым коэффициентом. При этом экспоненциальное сглаживание также отличается низкой вычислительной сложностью и требует меньшего объема памяти. Поэтому выбор скользящего среднего обусловлен прежде всего удобством управления конечным окном и интерпретации его влияния на сигнал, а не безусловным преимуществом по скорости вычислений.

Использование фильтра Калмана потребовало бы задания модели изменения измеряемого состояния и характеристик случайных воздействий. Такой подход позволяет учитывать динамику процесса, однако вводит дополнительные предположения и параметры настройки. Для рассматриваемого алгоритма требуется прежде всего сгладить измерения и зарегистрировать устойчивое увеличение сопротивления. Скользящее среднее решает эту задачу без включения отдельной динамической модели сенсора в процедуру фильтрации.

Более сложные частотно-избирательные фильтры целесообразны, когда необходимо подавить помеху в определенном частотном диапазоне. Скользящее среднее обладает ограниченной частотной избирательностью и не гарантирует эффективного подавления произвольной периодической вибрации. Поэтому в данной работе фильтрация используется совместно с динамическим порогом и временным подтверждением события. Каждый элемент алгоритма выполняет отдельную функцию: усреднение уменьшает кратковременные колебания, порог учитывает текущий уровень изменчивости сигнала, а подтверждение исключает регистрацию недостаточно продолжительного превышения.

Основным ограничением скользящего среднего является связь между подавлением колебаний и задержкой изменения выходного сигнала. Большое окно обеспечивает более выраженное сглаживание, но включает больше отсчетов, полученных до начала воздействия. Поэтому рост отфильтрованного сопротивления происходит медленнее. Малое окно быстрее отражает изменение входного сигнала, однако слабее подавляет случайные колебания. Это обстоятельство определяет использование адаптивного размера окна.

В спокойном режиме увеличение окна позволяет уменьшить влияние колебаний измерений. При обнаружении выраженной динамики сопротивления окно сокращается, что уменьшает влияние предшествующих отсчетов и ускоряет отображение развивающегося отклика. После уменьшения динамики размер окна постепенно увеличивается. Различные условия уменьшения и увеличения окна образуют гистерезис переключения и предотвращают частые изменения режима при колебаниях

показателя динамики вблизи порога.

Таким образом, скользящее среднее выбрано как вычислительно простой метод с ограниченной памятью, понятным влиянием размера окна и возможностью адаптации к текущей динамике сигнала. Его применение позволяет реализовать обработку на микроконтроллере и согласовать степень сглаживания с требованиями к своевременному обнаружению утечки. Эффективность разработанного решения определяется совместной работой фильтра, механизма изменения окна, динамического порога и временного подтверждения события.

Формула скользящего среднего [98]:

$$R_{m,k} = \frac{1}{N_k} \sum_{i=0}^{N_k-1} R_{s,k-i}, \quad (169)$$

где $R_{s,k-i}$ – текущее значение сигнала;

$R_{m,k}$ – отфильтрованное значение;

N – размер окна фильтрации.

Данный метод обеспечивает подавление высокочастотной шумовой составляющей за счет усреднения нескольких последовательных отсчетов сигнала.

Скользящее среднее формирует текущее отфильтрованное значение путем усреднения N последних отсчетов входного сигнала [98]. Увеличение N повышает степень подавления случайных колебаний, одновременно увеличивая задержку изменения выходного сигнала.

На первом этапе было рассмотрено использование увеличенного окна фильтрации $N = 10$.

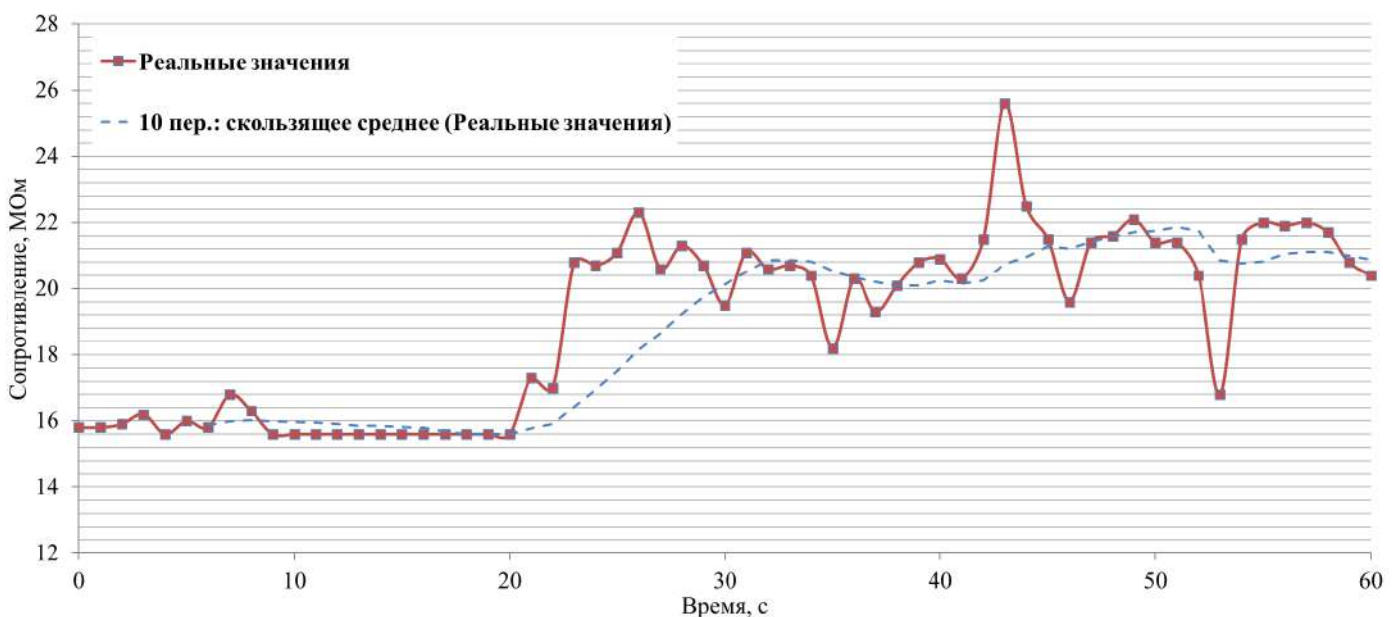


Рисунок 73 – Фильтрация методом скользящего среднего при $N = 10$

Как видно из рисунка 73, увеличение размера окна обеспечивает эффективное подавление шумовой составляющей сигнала. Однако при этом наблюдается значительное запаздывание фильтра относительно реального сигнала, а также размытие фронта отклика сенсора.

Подобное запаздывание ухудшает быстродействие системы обнаружения утечки.

Для уменьшения запаздывания было рассмотрено уменьшение размера окна фильтрации до $N = 4$ (Рисунок 74).

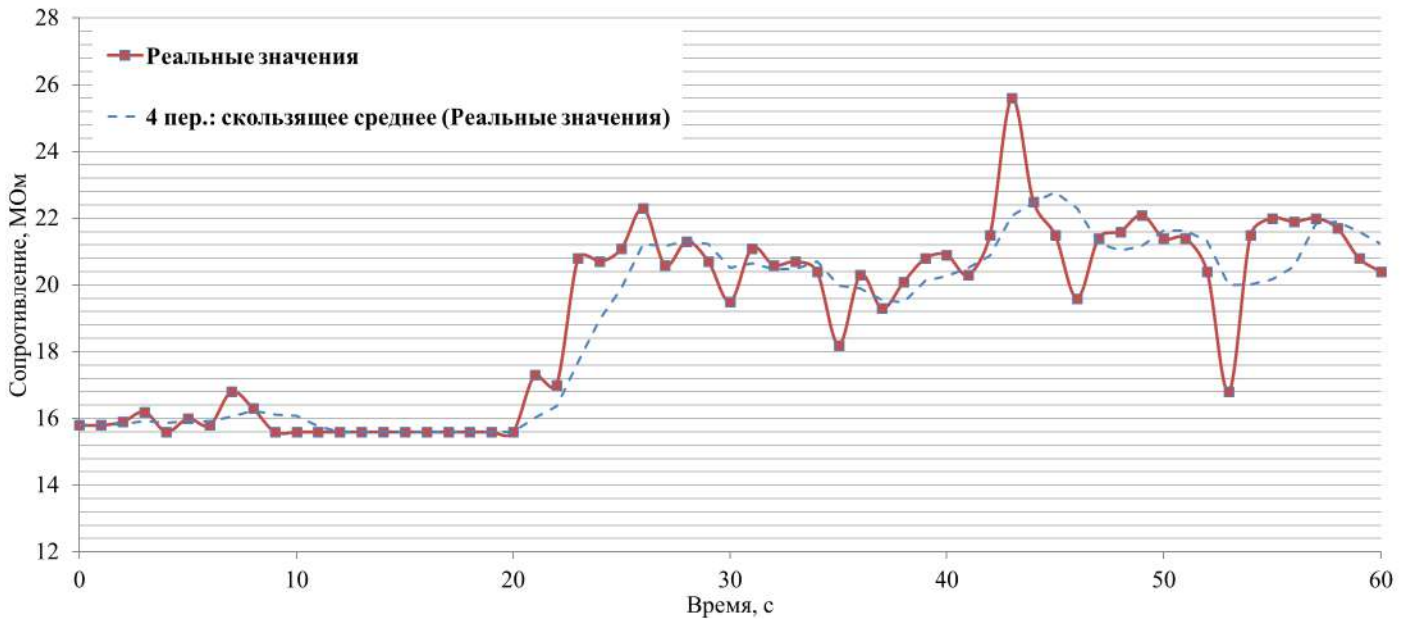


Рисунок 74 – Фильтрация методом скользящего среднего при $N = 4$

Уменьшение размера окна позволяет существенно сократить запаздывание фильтра и повысить скорость реакции системы. Однако при этом ухудшается подавление шумов и возрастает чувствительность фильтра к случайным выбросам сигнала.

Таким образом, использование фиксированного размера окна приводит к противоречию между степенью подавления шумов и быстродействием системы. Увеличение окна улучшает фильтрацию сигнала, однако вызывает рост запаздывания. Уменьшение окна повышает скорость реакции системы, но ухудшает подавление шумов, что подтверждается реальными данными и рассмотрено в статьях [99, 100].

Динамика сигнала оценивается по модулю наклона прямой, полученной методом наименьших квадратов по десяти последним измерениям сопротивления:

$$D_k = \left| \frac{12 \sum_{i=0}^{N_{max}-1} \left(\frac{N_{max}-1}{2} - i \right) R_{s,k-i}}{N_{max}(N_{max}^2 - 1)} \right| \quad (170)$$

где D_k – скорость изменения сигнала;

$R_{s,k-i}$ – текущее значение сигнала.

Размер окна изменяется следующим образом:

$$N_k = \begin{cases} N_{min}, & D_k \geq D_{high,k} \\ \min(N_{max}, N_{k-1} + 1), & D_k \leq D_{low,k} \\ N_{k-1}, & D_{low,k} < D_k < D_{high,k} \end{cases}, \quad (171)$$

где N_k – текущий размер окна фильтрации;

N_{max} – максимальный размер окна, равный 10;

N_{min} – минимальный размер окна, равный 4;

D_{low}, D_{high} – пороги переключения.

Пороги переключения определяются по текущей оценке шума:

$$D_{high,k} = 10\sigma_k \sqrt{\frac{12}{N_{max}(N_{max}^2 - 1)}}, \quad (172)$$

$$D_{low,k} = 3\sigma_k \sqrt{\frac{12}{N_{max}(N_{max}^2 - 1)}}, \quad (173)$$

Использование адаптивного изменения окна позволяет уменьшить запаздывание фильтра в области быстрого изменения сигнала и одновременно сохранить эффективное подавление шумов в стационарном режиме.

Однако при резком переключении размера окна возникают частые изменения параметров фильтрации, что приводит к дополнительным колебаниям отфильтрованного сигнала.

Для устранения неустойчивости переключения окна в данной работе используется гистерезис. Принцип гистерезисного переключения применяется, в частности, в системах управления током [101]; здесь он используется в разработанном алгоритме выбора размера окна фильтра.

В данном алгоритме уменьшение размера окна происходит быстро, а восстановление окна выполняется постепенно.

Использование гистерезиса позволяет исключить частые переключения параметров фильтра и обеспечить устойчивую работу алгоритма.

Для учета изменения уровня шумов используется динамический порог обнаружения:

$$Z_{thr,k} = \bar{R}_s + \alpha \sigma_k, \quad (174)$$

где α – коэффициент порога обнаружения, который равен 3.

Решение о наличии утечки принимается не в момент первого превышения порога, а после подтверждения устойчивого изменения сигнала в течение заданного интервала времени $T_{confirm} = 3$ с

Условие регистрации утечки имеет вид:

$$R_{m,k} > Z_{thr} \text{ в течение времени } T_{confirm}. \quad (175)$$

На рисунке 75 представлен пример определения момента фиксации утечки.

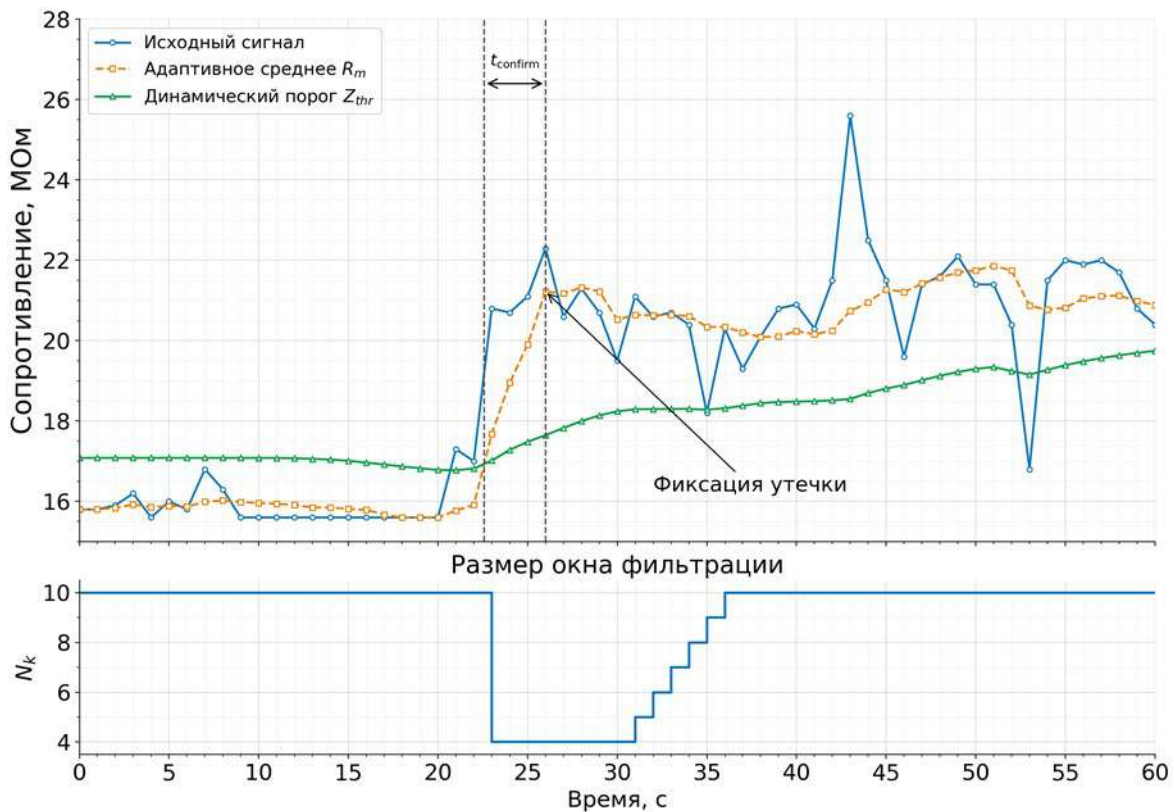


Рисунок 75 – Определение момента фиксации утечки

По рисунку 75, фиксация утечки осуществляется только после устойчивого превышения динамического порога в течение интервала подтверждения.

Такой подход позволяет существенно снизить вероятность ложных срабатываний, вызванных кратковременными шумовыми выбросами.

В результате проведенного исследования был разработан адаптивный алгоритм фильтрации сигнала сенсора, основанный на динамическом изменении размера окна скользящего среднего и

использовании гистерезиса.

Предложенный подход позволяет одновременно обеспечить эффективное подавление шумов и высокое быстродействие системы обнаружения утечек.

Использование динамического порога обнаружения и временного подтверждения события обеспечивает дополнительное снижение вероятности ложных срабатываний и повышает достоверность работы системы регистрации утечек углеводорода.

Сам сенсор считается восстановившимся, когда новое значение $R_{m,k}$ будет равно ранее считавшемуся значению без утечки $R_{m,k} \pm 5\%$. После восстановления устройство перейдет к нормальной работе (Рисунок 76).

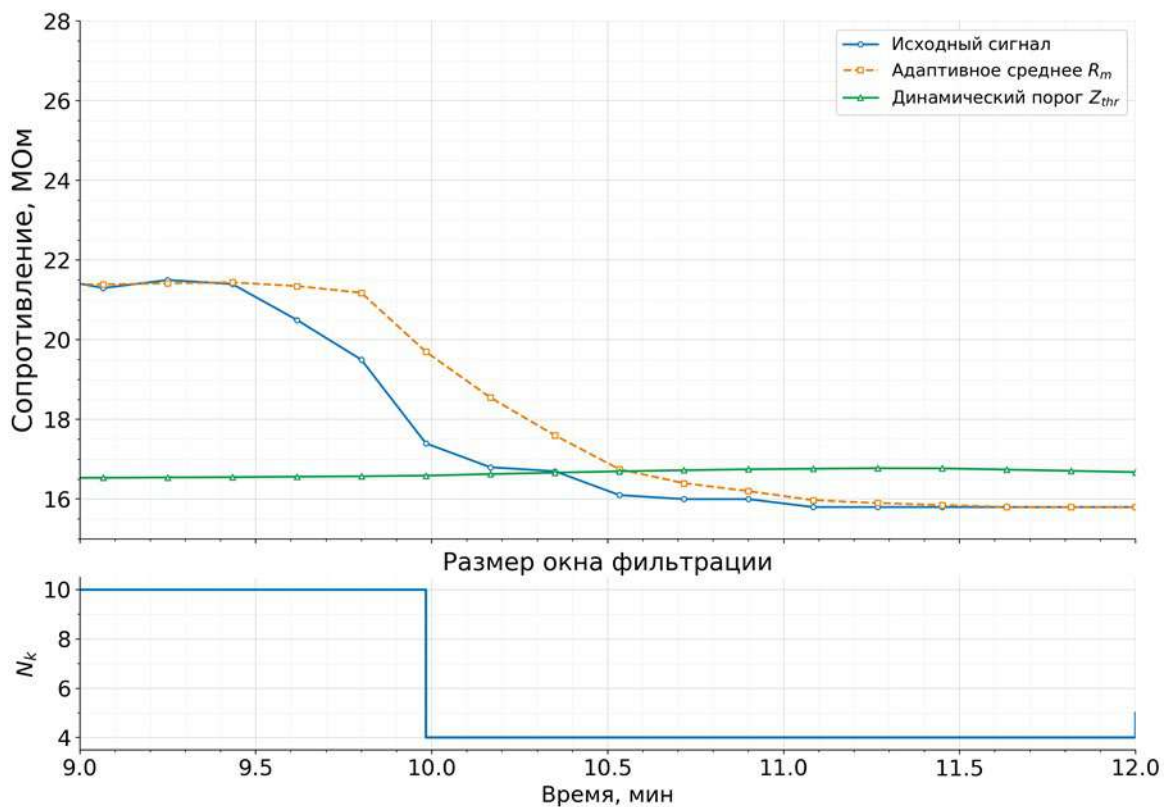


Рисунок 76 – Определение момента окончания утечки

$R_{m,k}$ до утечки составляло 15,9 МОм. Порог восстановления равен $15,9 \cdot 1,05$, что равно 16,7 МОм.

Таким образом, весь процесс утечки показан на графике 39.

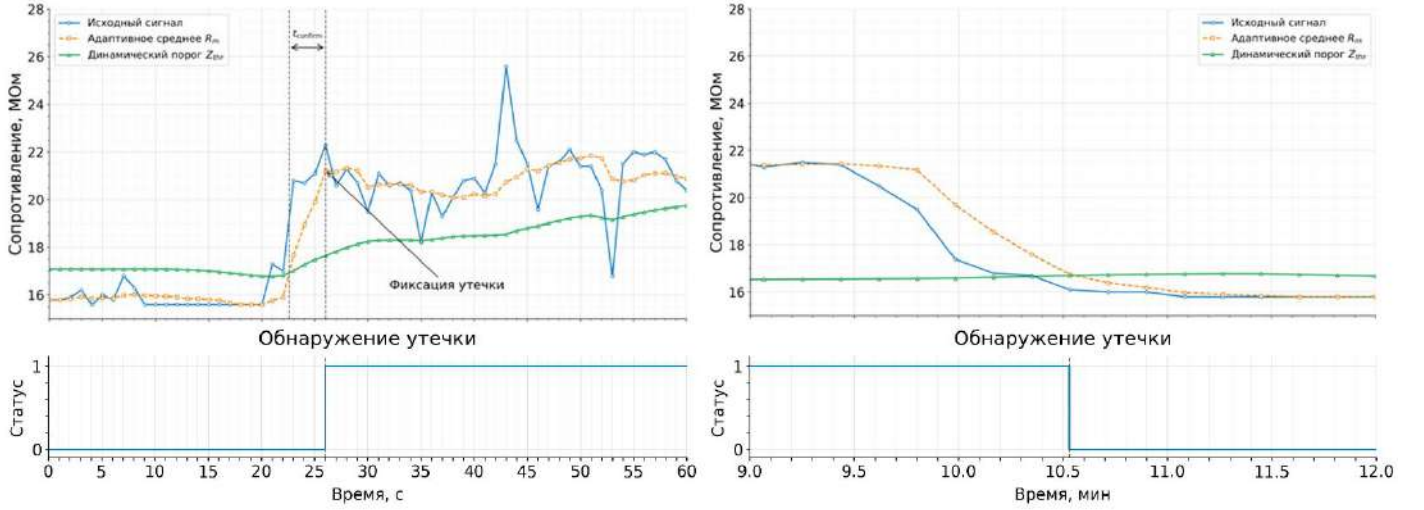


Рисунок 77 – Сглаживание данных методом адаптивного скользящего среднего со статусами протечки

Алгоритм данного метода представлен на рисунке 78.

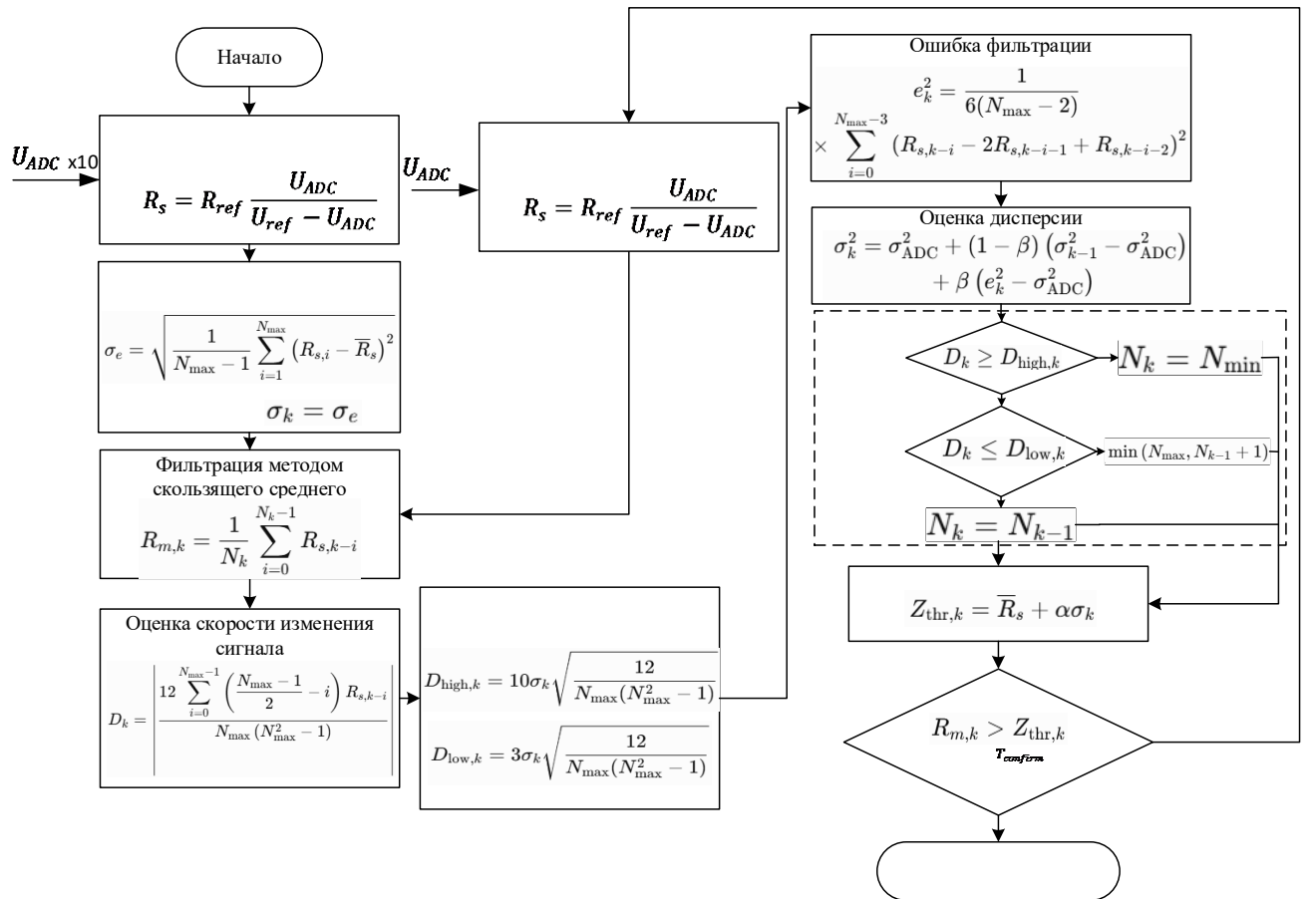


Рисунок 78 – Алгоритм метода скользящего среднего с гистерезисом

В алгоритме используются переменные:

U_{ADC} – напряжение на входе АЦП (x_{10} – 10 измерений, x_1 – 1 измерение);

R_{ref} – сопротивление опорного резистора;

U_{ref} – напряжение питания схемы;

R_s – измеренное сопротивление сенсора;

R_m – сопротивление после обработки;

$\overline{R_s}$ – среднее арифметическое по 10 значениям R_s ;

σ_e^2 – оценка дисперсии сигнала (первая);

σ_k^2 – оценка дисперсии сигнала (текущая);

β – коэффициент оценки дисперсии, 0,1;

α – коэффициент порога обнаружения, 3;

e_k – ошибка фильтрации;

σ_{ADC} – инструментальная погрешность АЦП;

N_{max} – наибольший размер окна фильтрации, 10;

N_{min} – наименьший размер окна фильтрации, 4;

Z_{thr} – порог обнаружения;

$T_{confirm}$ – заданный интервал времени, 3.

4.4 Сравнение методов и оценка ложных срабатываний

В рамках данной работы ложным срабатыванием считается фиксация системой события «утечка» при отсутствии реального воздействия углеводородов на чувствительный элемент в соответствии с «ГОСТ 27.002–2015. Надежность в технике. Термины и определения».

Для оценки вводится метрика вероятности ложных срабатываний [102]:

$$P_{FA} = \frac{N_{false}}{N_{all}}, \quad (176)$$

где N_{leak} – количество ложных срабатываний;

N_{all} – общее число наблюдений.

Дополнительно вводится метрика вероятности обнаружения утечек [102]:

$$P_D = \frac{N_{detected}}{N_{real}}, \quad (177)$$

где $N_{detected}$ – число корректно обнаруженных утечек;

N_{real} – общее число реализованных утечек.

Использование двух метрик позволяет оценить компромисс между чувствительностью системы и ее устойчивостью к ложным срабатываниям.

Экспериментальная оценка проводилась в трех режимах:

На первом этапе оценка проводилась при отсутствии утечки, чувствительный элемент функционировал в условиях, исключающих воздействие углеводородов. При этом обеспечивалось наличие типичных эксплуатационных факторов:

- температурные колебания;
- механические вибрации;
- электромагнитные помехи.

Регистрация сигнала осуществлялась в течение 10 минут при частоте измерений АЦП в 1 Гц, что обеспечило формирование выборки объемом $N_{all} = 600$.

На основе полученных данных определялось количество ложных срабатываний N_{false} для каждого алгоритма.

На втором этапе осуществлялось контролируемое воздействие углеводородов на чувствительный элемент. Параметры воздействия (объем, длительность, тип вещества) фиксировались и воспроизводились в серии экспериментов.

Отдельно исследовался стационарный режим покоя. Для характеристики среднеквадратического уровня шума применяют стандартное отклонение отсчетов [103]. Дополнительно оценивалось расхождение исходного и отфильтрованного сигналов.

Для каждого эксперимента определялись факт обнаружения утечки и время реакции системы. На основе серии экспериментов вычислялась вероятность обнаружения P_D .

Среднеквадратическое расхождение между исходным и отфильтрованным сигналами определялось по формуле:

$$\sigma_e = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (R(k) - R_f(k))^2}, \quad (178)$$

где $R(k)$ – исходный сигнал сенсора;

$R_f(k)$ – отфильтрованный сигнал;

N – количество отсчетов.

Для оценки шума данных без фильтра использовалось значение среднего уровня $\overline{R_f}$ вместо отфильтрованного сигнала $R_f(k)$

Меньшее значение σ_e соответствует меньшему расхождению исходного и отфильтрованного

сигналов. Этот показатель сам по себе не характеризует остаточный шум на выходе фильтра.

Проводилась оценка задержки. Задержка определялась по отклонению между реальным моментом возникновения утечки и моментом регистрации события:

$$\tau = t_{detect} - t_{real}, \quad (179)$$

где t_{real} – момент начала изменения сигнала;

t_{detect} – момент фиксации утечки.

Для метода скользящего среднего с фиксированным окном $N = 10$ наблюдалась наибольшая задержка, обусловленная сильным усреднением сигнала.

При уменьшении окна до $N = 4$ задержка существенно уменьшалась, однако возрастал уровень остаточного шума.

Адаптивный метод фильтрации позволил уменьшить задержку за счет динамического изменения размера окна фильтрации в зависимости от скорости изменения сигнала.

Проводилась оценка точность определения момента утечки. Точность характеризует запаздывание отфильтрованного сигнала относительно исходного сигнала. Считалось разницей по времени между моментом достижения 50% фронта реальным сигналом и достижением 50% фронта фильтрованным сигналом.

Малое окно фильтрации обеспечивает более высокую точность определения момента утечки, однако сопровождается повышенной чувствительностью к шумам.

Большое окно фильтрации уменьшает влияние случайных выбросов, но приводит к запаздыванию сигнала и ухудшению точности определения момента возникновения утечки.

Использование адаптивного окна с гистерезисом позволило обеспечить компромисс между устойчивостью фильтрации и точностью определения момента утечки.

Для оценки эффективности предложенного подхода проводилось сравнение:

- а) Данные без фильтрации;
- б) Традиционного алгоритма, основанного на скользящем среднем и фиксированном пороге срабатывания, со статичным количеством окон (4 и 10).
- в) Метод скользящего среднего с адаптивным окном фильтрации и динамическим порогом.
- г) Метод скользящего среднего с адаптивным окном с гистерезисом и динамическим порогом.

В результате обработки экспериментальных данных получены значения вероятности ложных срабатываний:

$$P_{FA}^{old} = \frac{N_{false}^{old}}{N_{all}}, P_{FA}^{new} = \frac{N_{false}^{new}}{N_{all}}, \quad (180)$$

Снижение вероятности ложных срабатываний оценивалось по выражению:

$$\Delta P_{FA} = \frac{P_{FA}^{old} - P_{FA}^{new}}{P_{FA}^{old}} \cdot 100\% . \quad (181)$$

Экспериментальные результаты показали, что применение адаптивного алгоритма позволяет существенно снизить вероятность ложных срабатываний по сравнению с традиционным методом. Результаты исследования представлены в таблицах 29-31 и на рисунках 79-81.

Таблица 29. Результаты исследования в режиме отсутствия утечек

1 режим, без утечек с внешними шумами, время 10 минут				
	Шум, МОм	Точность, с	Ложные срабатывания	всего измерений
без фильтрации	3,52	0,00	15,00	600
4 окна	1,55	0,00	5,00	
10 окон	0,77	1,00	0,00	
адаптивное окно	0,98	3,00	0,00	
окно с гистерезисом	0,95	3,00	0,00	

Таблица 30. Результаты исследования в режиме наличия утечек

2 режим, в течении часа 5 утечек по 0,04 мл и 1 утечка 4 мл					
	Шум, МОм	Задержка, с	Ложные срабатывания	Корректно обнаруженные	Число утечек (всего)
без фильтрации	4,31	4,00	7,00	6,00	6,00
4 окна	1,59	6,00	2,00	6,00	
10 окон	0,81	15,00	0,00	6,00	
адаптивное окно	0,98	8,00	0,00	6,00	
окно с гистерезисом	0,94	7,00	0,00	6,00	

Таблица 31. Результаты исследования в режиме покоя

3 режим, покой		
	Шум, МОм	Ложные срабатывания
без фильтрации	0,31	0,00
4 окна	0,20	0,00
10 окон	0,12	0,00
адаптивное окно	0,16	0,00
окно с гистерезисом	0,12	0,00

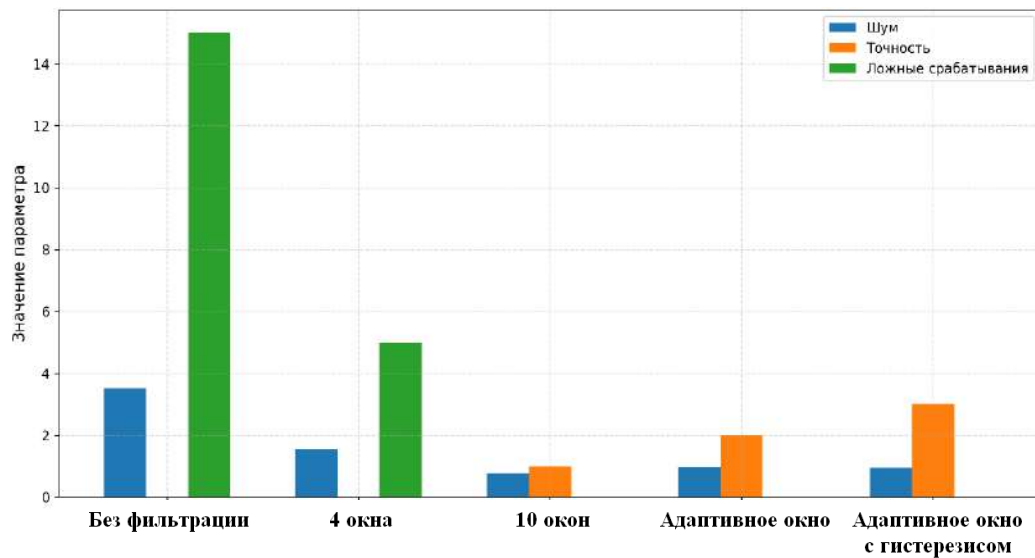


Рисунок 79 – Гистограмма сравнения параметров по 1 режиму

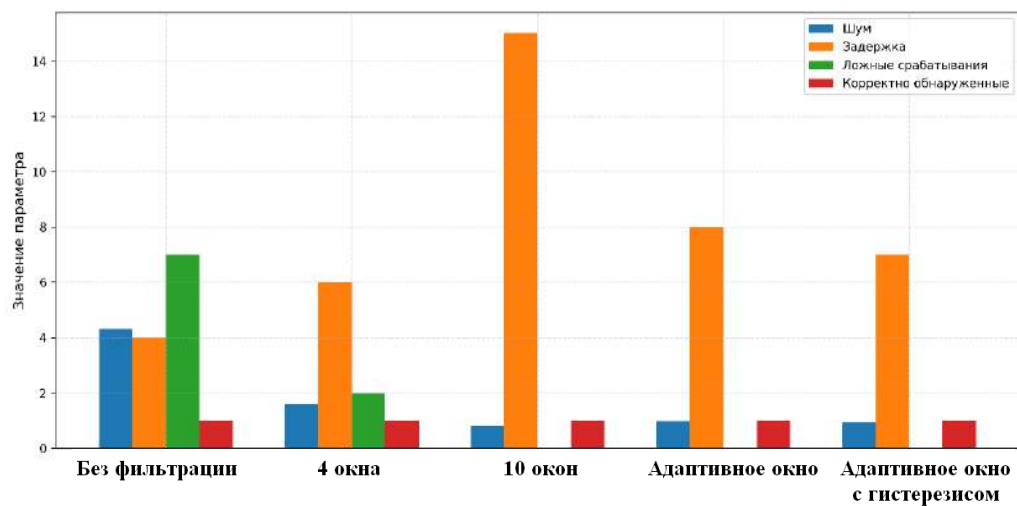


Рисунок 80 – Гистограмма сравнения параметров по 2 режиму

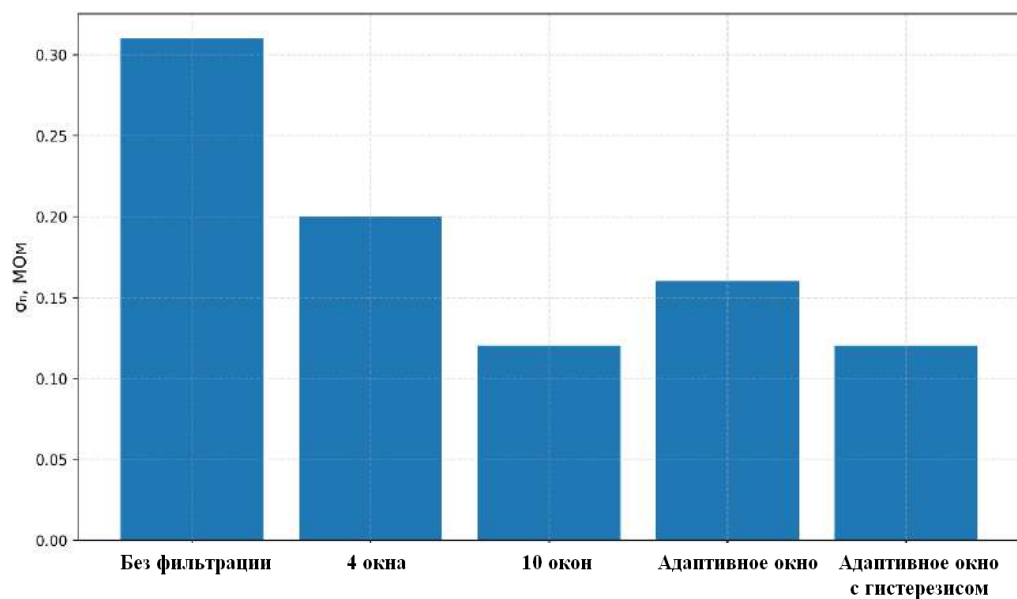


Рисунок 81 – Гистограмма сравнения параметров по 3 режиму

P_{FA}^{old} без фильтрации составляла 2,5%. С алгоритмом адаптивной фильтрации с гистерезисом P_{FA}^{new} составляет 0%.

При этом вероятность обнаружения утечек остается на сопоставимом уровне, что свидетельствует об отсутствии ухудшения чувствительности системы.

Снижение вероятности ложных срабатываний объясняется следующими факторами:

- а) адаптивный учет уровня шумов: алгоритм учитывает текущую дисперсию сигнала, что позволяет корректно интерпретировать флуктуации;
- б) нормирование сигнала: использование нормированного отклонения позволяет учитывать соотношение сигнал/шум;
- в) учет инструментальной погрешности: включение в модель шума квантования АЦП повышает адекватность оценки дисперсии;
- г) адаптация коэффициента сглаживания: изменение параметров фильтра в зависимости от условий обеспечивает баланс между устойчивостью и чувствительностью.

4.5 Вывод по главе

В ходе работы были исследованы различные методы цифровой фильтрации сигнала сенсора углеводородов, включая скользящее среднее с фиксированным размером окна, адаптивное окно фильтрации и адаптивный алгоритм с гистерезисом и динамическим порогом обнаружения.

Проведенный анализ показал, что использование фиксированного окна фильтрации не позволяет одновременно обеспечить высокую степень подавления шумов и малую задержку обнаружения утечки.

Применение большого окна фильтрации ($N = 10$) обеспечивает наиболее эффективное подавление шумов и минимальный уровень остаточных колебаний сигнала. Однако данный подход сопровождается существенным запаздыванием фильтрованного сигнала и увеличением времени обнаружения утечки.

Уменьшение размера окна фильтрации ($N = 4$) позволяет существенно сократить задержку алгоритма и повысить точность определения момента возникновения утечки, однако при этом возрастает уровень остаточного шума и увеличивается вероятность ложных срабатываний.

Использование адаптивного окна фильтрации позволило реализовать компромисс между быстродействием и устойчивостью к шумам за счет динамического изменения размера окна в зависимости от скорости изменения сигнала сенсора.

Дополнительное введение гистерезиса при переключении размера окна устранило частые переключения параметров фильтра и обеспечило более устойчивую работу алгоритма при наличии шумов и случайных выбросов сигнала.

Для повышения устойчивости системы обнаружения был использован динамический порог, который рассчитывается по формуле (174), где текущая оценка дисперсии сигнала определяется рекурсивным выражением (167).

Использование динамического порога позволило учитывать изменение уровня шумов сигнала в процессе работы системы и снизить вероятность ложных превышений порогового уровня.

Экспериментальные исследования показали, что предложенный адаптивный алгоритм с гистерезисом и динамическим порогом обеспечивает:

- а) снижение уровня остаточного шума по сравнению с необработанным сигналом;
- б) уменьшение вероятности ложных срабатываний;
- в) устойчивую работу при наличии помех и флуктуаций сигнала;
- г) приемлемое быстродействие системы обнаружения утечек.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о целесообразности использования адаптивной фильтрации с динамическим порогом для обработки сигналов сенсоров углеводородов в системах обнаружения утечек.

5. Разработка и внедрение устройства

5.1 Обоснование выбора элементной базы устройства

Выбор элементной базы (ЭКБ) проводился исходя из требований, сформированных на основе анализа функционального назначения устройства и особенностей реализуемого алгоритма адаптивной обработки сигналов. К основным требованиям относятся:

- а) реализация алгоритма обработки сигналов в режиме реального времени;
- б) обеспечение требуемой точности измерения сопротивления сенсора;
- в) учет нестационарных шумов и инструментальной погрешности измерительного канала;
- г) регистрация и хранение экспериментальных данных;
- д) возможность передачи данных на удаленные устройства;
- е) обеспечение автономной работы;
- ж) устойчивость к внешним воздействующим факторам;
- з) ограничение энергопотребления и стоимости.

С учетом указанных требований сформирована структура аппаратной части устройства, включающая: управляющий модуль, измерительный канал, подсистему хранения и передачи данных, а также подсистему питания и интерфейс пользователя. Так же подробно про само устройство описано в статьях [104, 105].

В качестве центрального элемента выбран микроконтроллер STM32F103C8T6 на базе ядра ARM Cortex-M3.

Тактовая частота до 72 МГц обеспечивает выполнение алгоритма адаптивной фильтрации, включающего: расчет дисперсии сигнала; вычисление нормированного отклонения; реализацию нелинейной функции адаптации коэффициента сглаживания.

Наличие встроенного АЦП 12-битный аналого-цифровой преобразователь обеспечивает разрешающую способность, достаточную для регистрации изменений сигнала сенсора с учетом требований к точности.

Развитая периферия интерфейс SPI – для работы с внешней памятью; интерфейс UART – для взаимодействия с GSM-модулем; таймеры – для организации равномерной дискретизации сигнала.

Низкое энергопотребление позволяет реализовать автономный режим работы.

Таким образом, выбранный микроконтроллер обеспечивает реализацию алгоритма обработки сигналов без превышения допустимых временных задержек и энергетических ограничений.

Для регистрации и хранения экспериментальных данных применена внешняя flash-память W25Q128JVSIG. Объем памяти (128 Мбит) обеспечивает длительную запись временных рядов сигналов; высокая скорость обмена по интерфейсу SPI позволяет сохранять данные без пропусков; энергонезависимость памяти обеспечивает сохранность данных при отключении питания.

Использование внешней памяти позволяет реализовать накопление статистики, необходимой для оценки вероятности ложных срабатываний и анализа работы алгоритма.

Передача данных реализована с использованием GSM-модуля SIM800L. Он поддерживает стандарты GSM/GPRS, что обеспечивает возможность передачи данных в условиях отсутствия локальной инфраструктуры. Интерфейс UART обеспечивает простую интеграцию с микроконтроллером. Так же он имеет низкое энергопотребление в режиме ожидания.

Использование GSM-модуля позволяет реализовать удаленный мониторинг состояния системы и передачу сигналов тревоги.

Измерение сопротивления сенсора реализовано по схеме делителя напряжения с последующей оцифровкой сигнала встроенным АЦП микроконтроллера.

Для увеличения динамического диапазона измерений используется аналоговый мультиплексор CD4051BM, обеспечивающий переключение номиналов резисторов в делителе напряжения. Данное решение позволяет адаптировать измерительный канал к широкому диапазону сопротивлений сенсора; снижает влияние квантования АЦП на точность измерения; обеспечивает повышение чувствительности системы в различных режимах работы.

Для контроля температуры окружающей среды применен цифровой датчик DS18B20. Он имеет высокую точность измерения температуры и позволяет учитывать температурный режим работы сенсора.

Учет температурного фактора необходим для повышения достоверности обработки сигналов и корректной интерпретации изменений сопротивления.

В качестве источника питания используется литий-ионный аккумулятор LG HG2 Li-ion 18650 3.7V 2900mAh, обеспечивающий автономную работу устройства. Для реализации процесса заряда используется специализированная микросхема TP4056, обеспечивающий заряд по методу CC/CV и защиту аккумулятора от перезаряда.

Формирование питающего напряжения 3,3 В осуществляется с использованием линейного стабилизатора AMS1117-3.3. Для защиты от аварийных режимов используется предохранитель T5A Fuse, предотвращающий повреждение устройства при коротком замыкании или перегрузке.

Для отображения информации используется OLED-дисплей OLED 0.91, обеспечивающий визуализацию параметров системы. Управление устройством осуществляется с помощью кнопок и потенциометра, обеспечивающих настройку режимов работы.

Ниже приведена таблица 32 токов потребления всех компонентов устройства в соответствии с документацией, представленной на электронном ресурсе «www.chipdip.ru».

Таблица 32. Значения типовых токов потребления

Компонент	Ток потребления, не более, мА	
	Дежурный режим (мониторинг)	Активный режим (передача данных)
STM32F103C8T6	15	18
SIM800L	1,02	212
W25Q128JVSQ	8	8
дисплей	1,3	12
Остальные компоненты	3	3

При оценке автономности учитываются средний ток потребления, доступная емкость аккумулятора и особенности линейного стабилизатора. Так же это описывается в статье [106].

Суммарный ток потребления устройства определяется:

$$I_{summ} = \sum_{i=1}^n I_i, \quad (182)$$

где I_i – ток потребления i -го элемента.

С учетом режимов работы вводится средний ток:

$$I_{avg} = \sum_j D_j \cdot I_j, \quad (183)$$

где I_j – ток в j -м режиме;

D_j – доля времени работы в данном режиме, $\sum D_j = 1$.

Выделены два характерных режима:

Дежурный режим (мониторинг): периодическое измерение сигнала сенсора; обработка данных микроконтроллером; отсутствие передачи данных.

Основными потребителями в данном режиме являются микроконтроллер STM32F103C8T6 и W25Q128JVSQ.

Средний ток устройства, замеренный в течении 2900 секунд $I_{idle} = 28,32$ мА.

Активный режим (передача данных): дополнительно включается GSM-модуль SIM800L.

Характерной особенностью является импульсный характер потребления. Средний ток SIM800L в режиме передачи данных 212 мА;

Средний ток в режиме $I_{active} = 253$ мА.

Поскольку передача данных осуществляется периодически, оценку автономности необходимо проводить по среднему току с учетом доли времени работы устройства в каждом режиме. С учетом

того, что передача данных осуществляется периодически, средний ток определяется как:

$$I_{avg} = D \cdot I_{active} + (1 - D) \cdot I_{idle} , \quad (184)$$

где D – доля времени активного режима.

В ходе эксперимента был замерен ток потребления устройства на протяжении 2900 секунд, в котором тестировался ток при возникновении утечек.

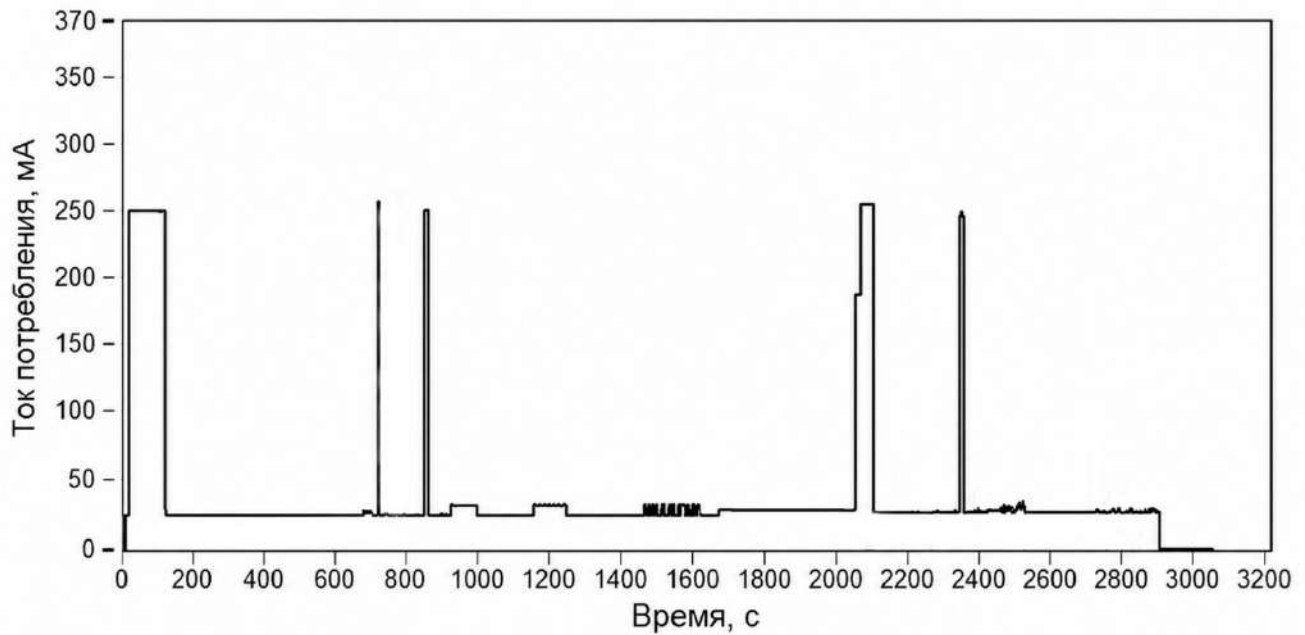


Рисунок 82 – График тока потребления устройства

На рисунке 82 представлен график тока потребления устройства. Первый скачок – инициализация SIM800L в сети. Следующий скачок – воздействие бензином, в результате чего оператору было послано оповещение о возникновении утечки. 3 скачок тока – оповещение, что сенсор вернулся в норму. Последние 2 скачка – аналогичная имитация утечки.

При замеренных в ходе эксперимента параметрах $I_{active} = 253$ мА, $I_{idle} = 28,3$ мА и $D = 0,01$ получаем $I_{avg} = 25$ мА.

Время автономной работы определяется как:

$$T = \frac{C}{I_{avg}}, \quad (185)$$

где C – емкость аккумулятора.

С учетом КПД стабилизатора:

$$T_{real} = \eta \cdot \frac{c}{I_{avg}}. \quad (186)$$

Для линейного стабилизатора AMS1117-3.3:

$$\eta = \frac{V_{out}}{V_{in}}. \quad (187)$$

В данном случае

$$\eta = \frac{3,3}{3,7} = 0,9. \quad (188)$$

$$T \approx \frac{2900}{25} \approx 116 \text{ часов} \quad (189)$$

$$T_{real} \approx 0,9 \cdot 116 \approx 100 \text{ часов} \quad (190)$$

Параметры примерны, потому что среднее токопотребление зависит от условий эксплуатации, и само устройство при включении, например, внешней памяти, или GSM приемопередатчика, может за одно и то же время потреблять разное количество тока.

Анализ показал, что:

- а) основной вклад в энергопотребление вносит GSM-модуль SIM800L;
- б) в дежурном режиме энергопотребление определяется микроконтроллером STM32F103C8T6;
- в) остальные компоненты оказывают незначительное влияние.

Таким образом, энергетическая эффективность системы определяется режимом работы модуля передачи данных.

Выбранная архитектура устройства позволяет снизить энергопотребление за счет:

- а) использования дежурного режима работы микроконтроллера;
- б) минимизации времени активности GSM-модуля;
- в) применения алгоритма обработки сигналов, не требующего значительных вычислительных ресурсов;
- г) использования линейного стабилизатора с приемлемым КПД при заданных условиях.

Дополнительное снижение энергопотребления устройства обеспечивается отключением модулей беспроводной связи. GSM-модуль и радиомодуль создают дополнительную нагрузку на источник питания, особенно при передаче данных. Если дистанционное оповещение не требуется, их отключение позволяет уменьшить средний ток потребления и увеличить продолжительность

автономной работы.

В программном обеспечении предусмотрена возможность отключения модулей связи. При этом сохраняются измерение сопротивления чувствительного элемента, обработка сигнала и локальная индикация состояния устройства. Таким образом, режим работы может выбираться в зависимости от условий применения: с передачей сообщений по беспроводным каналам либо с локальным контролем и пониженным энергопотреблением. Величина достигаемого снижения тока зависит от используемого режима связи и частоты передачи данных.

В результате, выбор ЭКБ является обоснованным и соответствует поставленным задачам разработки измерительной системы.

5.2 Структура устройства

Разработанное устройство представляет собой автономную систему обнаружения утечек углеводородов, включающую чувствительный элемент, модуль обработки сигнала, средства беспроводной передачи данных и систему оповещения. Конструкция устройства обеспечивает возможность работы как в режиме самостоятельного датчика, так и в режиме базовой станции для приема сигналов от нескольких удаленных сенсоров.

В качестве центрального элемента системы используется микроконтроллер STM32F103C8T6, обладающий достаточной вычислительной производительностью для обработки сигнала сенсора, реализации алгоритмов фильтрации и организации беспроводного обмена данными. На этапе проектирования в среде были задействованы интерфейсы USART, SPI, I2C, ADC, а также линии управления GPIO и системный интерфейс SWD для программирования и отладки микроконтроллера. Используемая конфигурация периферии представлена на рисунке 83.

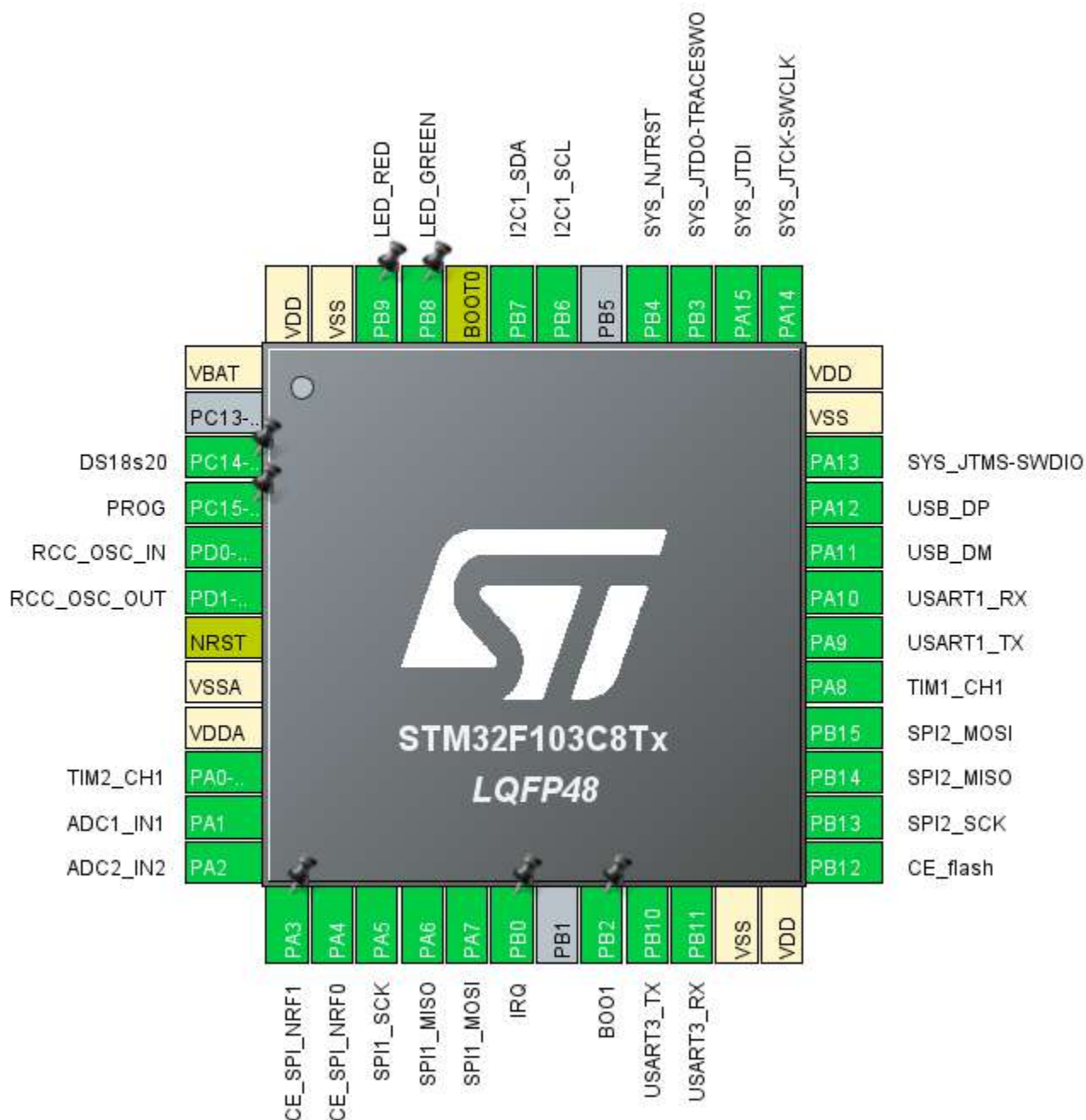


Рисунок 83 – Конфигурация устройства в STM32CubeMX

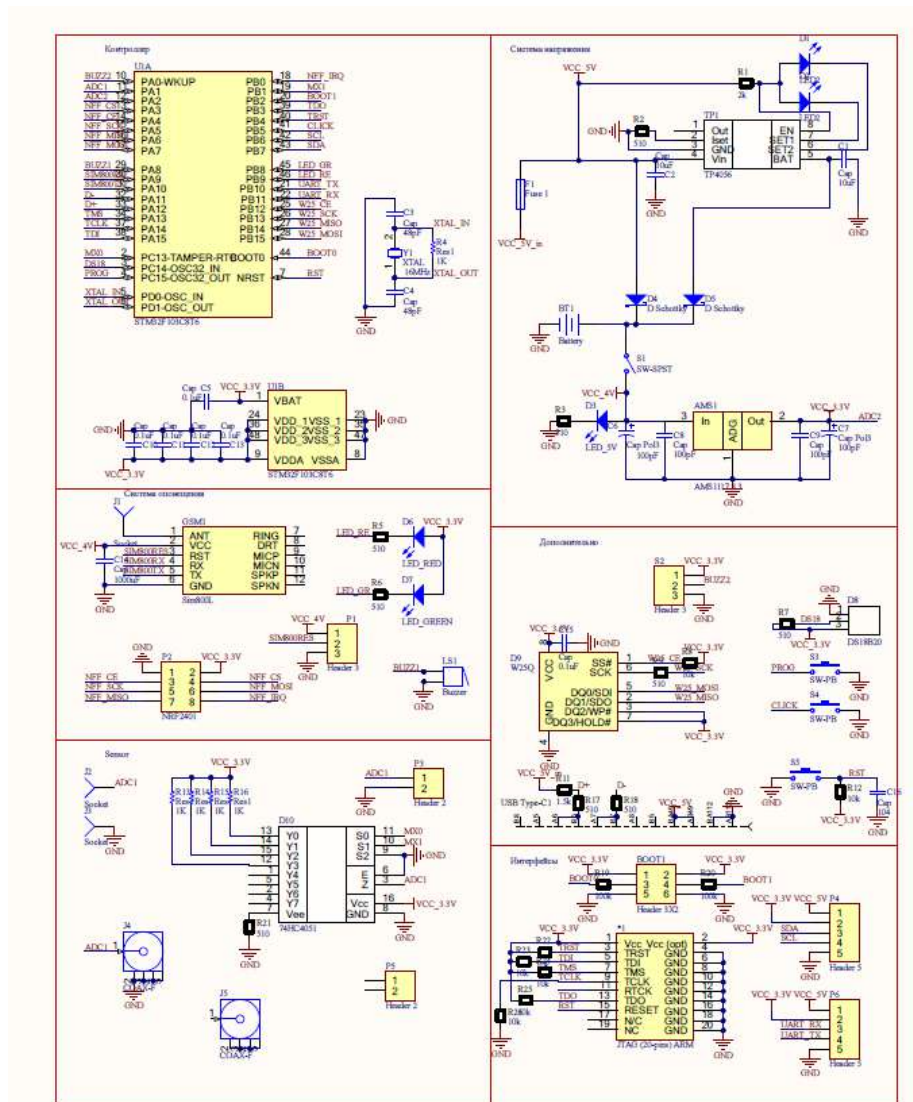
На рисунке 83 показано распределение выводов микроконтроллера между основными функциональными модулями устройства: интерфейсом радиосвязи NRF24L01, GSM-модулем SIM800L, цифровым датчиком температуры DS18B20, световой индикацией и системой оповещения.

Принципиальная схема устройства включает следующие основные функциональные узлы:

- а) микроконтроллер STM32F103C8T6;
- б) модуль беспроводной связи NRF24L01;
- в) GSM-модуль SIM800L для передачи уведомлений;
- г) систему питания и зарядки аккумулятора на базе TP4056;

- д) энергонезависимую память W25Q;
- е) цепи световой и звуковой индикации;
- ж) интерфейсы подключения внешних сенсоров.

Принципиальная схема устройства приведена на рисунке 84.



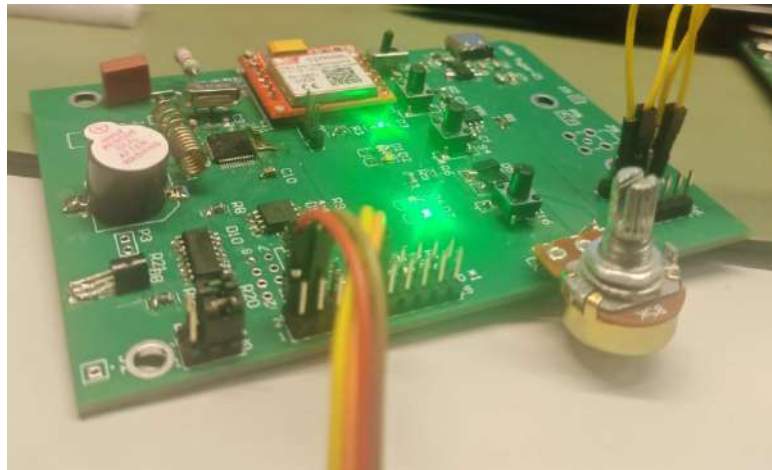
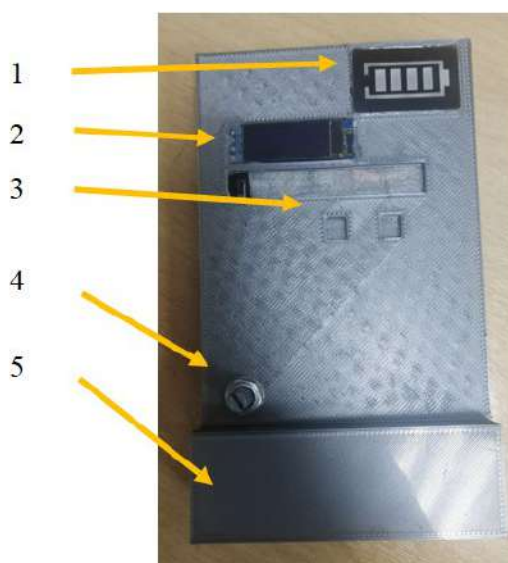


Рисунок 85 – Плата устройства

Конструктивно сенсор может быть реализован в двух вариантах размещения. В первом случае чувствительный элемент располагается непосредственно на корпусе устройства и выполняет функцию задней стенки корпуса. Такое исполнение обеспечивает компактность конструкции и минимизацию длины соединительных проводников. Во втором варианте чувствительный элемент может подключаться к устройству посредством кабеля и размещаться отдельно от электронного блока, что позволяет использовать систему в труднодоступных зонах (Рисунок 86).



а)



б)



в)

Рисунок 86 – Внешний вид устройства: а) спереди: 1 – индикатор состояния заряда; 2 – монитор 0,91 дюйм; 3 – интерфейс, который содержит тумблер для включения, кнопки меню, ОК и сброса, светодиод состояния стабильной работы и светодиод состояния утечки; 4 – потенциометр, для задавания параметров работы сенсора; 5 – батарейный отсек сенсора; б) сзади, задняя часть представляет собой сенсор, закрепленный между электродами сверху и снизу; в) Цифровой модуль с внешне выведенным сенсором утечек углеводородов

На лицевой панели устройства расположены элементы индикации и органы управления, а чувствительный элемент размещен на задней стороне корпуса.

Разработанная печатная плата объединяет все функциональные узлы системы и обеспечивает компактное размещение компонентов. На плате реализованы цепи питания, интерфейсы беспроводной связи, система индикации, а также разъемы подключения сенсорных элементов и внешних модулей. Для обеспечения автономной работы устройство оснащено встроенным аккумулятором и системой его зарядки.

Устройство может функционировать в двух режимах:

Режим сенсора – устройство осуществляет непрерывный контроль сопротивления чувствительного элемента, анализирует изменение сигнала и передает информацию о наличии утечки.

Режим базовой станции – устройство принимает сигналы от нескольких удаленных сенсоров, формирует систему оповещения пользователя.

Использование двух режимов работы позволяет масштабировать систему мониторинга и реализовывать распределенные сети контроля утечек углеводородов на объектах различного назначения.

Функциональная схема показана на рисунке 87.

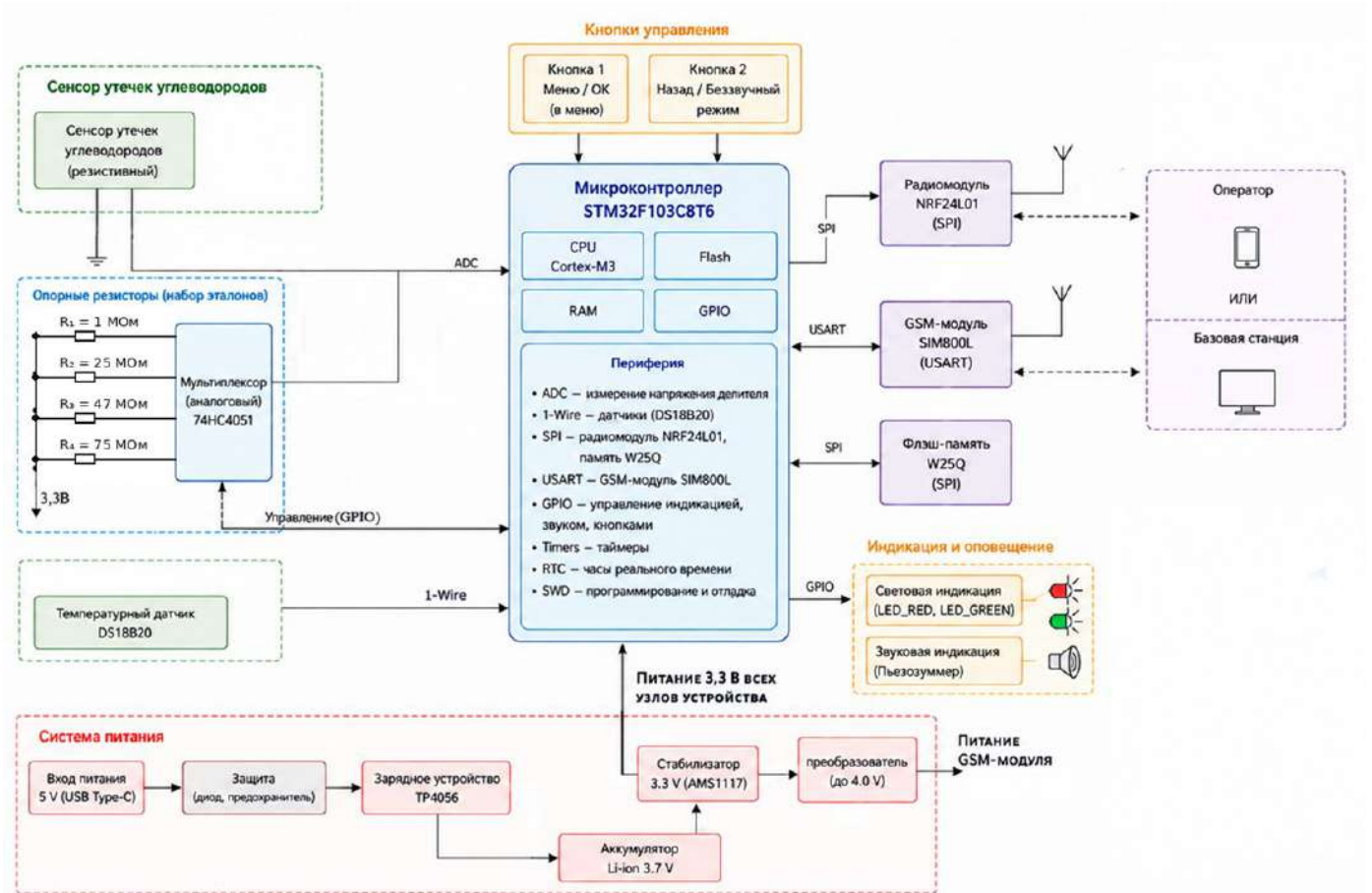


Рисунок 87 – Функциональная схема устройства

5.3 Реализация системы

Разработанная система представляет собой распределенный программно-аппаратный комплекс для обнаружения утечек углеводородов и передачи информации оператору. Архитектура системы включает автономные сенсорные узлы, базовую станцию и подсистему оповещения пользователя.

Основным элементом системы является сенсорный узел, выполняющий функции измерения сопротивления чувствительного элемента, обработки сигнала, анализа состояния сенсора и передачи информации о регистрации утечек. В качестве центрального вычислительного элемента используется микроконтроллер STM32F103C8T6.

Передача данных между узлами системы осуществляется посредством радиомодуля NRF24L01. В зависимости от режима работы устройство может функционировать:

- а) как автономный сенсор;
- б) как базовая станция для приема информации от нескольких сенсорных узлов.

В режиме сенсора устройство выполняет измерение сигнала чувствительного элемента и передает данные оператору либо базовой станции. В режиме базовой станции устройство принимает

данные от удаленных сенсоров и формирует систему оповещения. Интерфейс системы высокого уровня показан на рисунке 88.

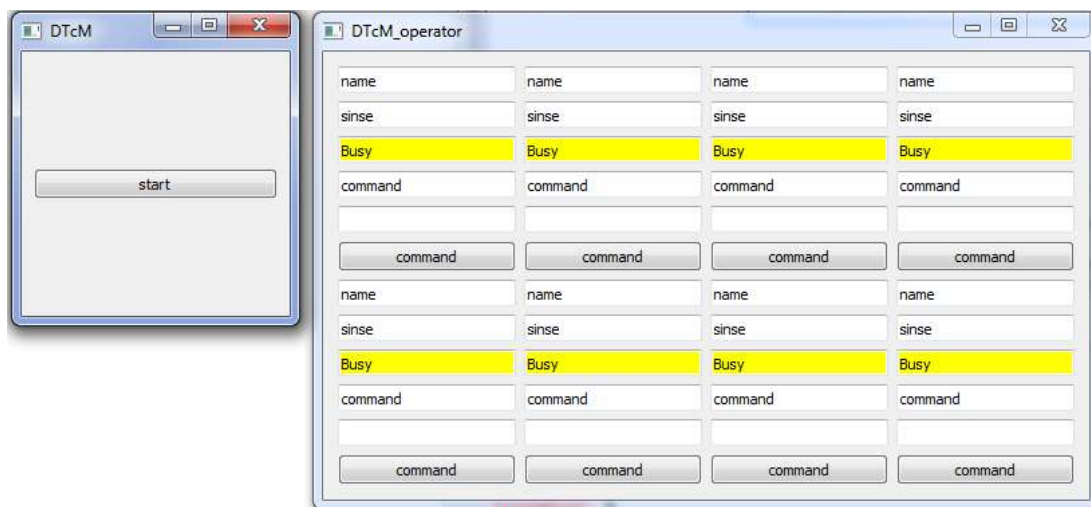


Рисунок 88 – Окно оператора системы

Дополнительно устройство оснащено GSM-модулем SIM800L, обеспечивающим передачу SMS-уведомлений и удаленное информирование оператора о факте возникновения утечки.

Работа устройства начинается с инициализации периферийных модулей и определения исходных параметров измерительного канала. Подробнее про алгоритм описано в статье [107].

Алгоритм работы устройства включает последовательность операций измерения, обработки и анализа сигнала чувствительного элемента.

После включения устройства производится:

инициализация периферийных модулей;

настройка интерфейсов связи;

определение начального сопротивления сенсора;

оценка начального уровня шумов измерительного канала по 10 измерениям.

Для расширения диапазона измеряемых сопротивлений в измерительной схеме использован набор опорных резисторов (1 МОм, 25 МОм, 47 МОм, 75 МОм), подключаемых к делителю напряжения через аналоговый мультиплексор. Управление мультиплексором осуществляется микроконтроллером.

При измерении сопротивления контроллер последовательно подключает опорные резисторы различного номинала и измеряет напряжение на выходе делителя. В качестве рабочего выбирается тот опорный резистор, при котором значение напряжения на входе АЦП находится ближе всего к середине диапазона измерения. Такой подход позволяет повысить точность измерения, поскольку максимальная чувствительность делителя достигается при условии [108]:

$$R_{\text{ref}} \approx R_s, \quad (191)$$

где R_s – сопротивление чувствительного элемента.

Выбор оптимального канала мультиплексора выполняется по критерию:

$$i_{\text{best}} = \arg \min_i | \text{ADC}_i - \text{ADC}_{\text{MID}} |, \quad (192)$$

где ADC_i – значение АЦП при подключении i -го опорного резистора,

ADC_{MID} – середина диапазона АЦП.

Для 12-разрядного АЦП:

$$\text{ADC}_{\text{MID}} = \frac{4095 - 1}{2} = 2048. \quad (193)$$

Таким образом, система автоматически выбирает диапазон измерения и обеспечивает корректную работу сенсора при сопротивлениях от единиц МОм до 100 МОм с высокой точностью.

После завершения инициализации измеренные и обработанные данные передаются между функциональными узлами системы с использованием GSM-модуля SIM800L и радиомодуля NRF24L01.

Передача информации между сенсорным узлом и базовой станцией осуществляется пакетами фиксированной длины. Передаваемый пакет содержит идентификатор устройства, тип события, контрольную сумму CRC:

Использование CRC позволяет повысить устойчивость передачи данных при воздействии помех и исключить обработку поврежденных пакетов.

Передача данных по радиоканалу осуществляется за время менее 100 мс, что значительно меньше времени физического отклика чувствительного элемента.

Разработанная система обеспечивает сохранение работоспособности при возникновении отдельных отказов и помех.

При временной потере связи устройство продолжает локальный контроль состояния сенсора и сохраняет события во внутренней памяти. После восстановления соединения накопленные данные могут быть переданы базовой станции.

Во время работы устройство контролирует температуру окружающей среды, питание системы и заряд батареи. В случае повышенной температуры или низкого заряда батареи устройство пошлет сигнал ошибки оператору.

Итоговый алгоритм работы устройства показан на рисунке 89.

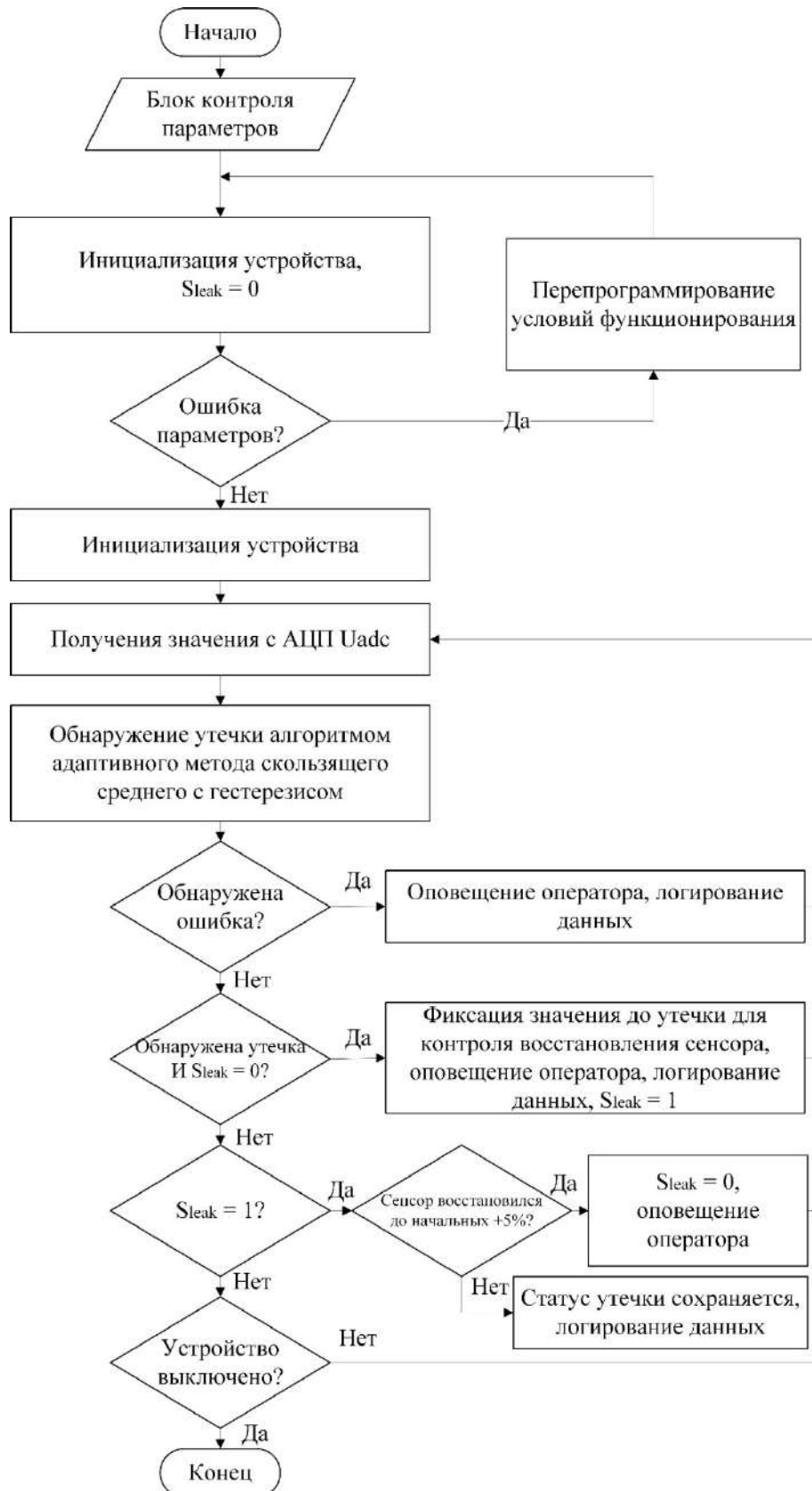


Рисунок 89 – Алгоритм работы устройства

5.4 Практическая значимость работы

Сенсор для обнаружения утечек был внедрен на вальцевую машину NAGEMA Walzenreibmaschine Typ 813-1 (Рисунок 90). Машины подобного рода производились в середине XX века в Германии. На сегодняшний день данная техника является уникальной, так как данная серия уже не производится, комплектующие к ней не выпускаются, а аналогичные экземпляры за десятилетия эксплуатации вышли из строя. Сам ремонт осложнен отсутствием запчастей и нехваткой специалистов, обладающих опытом работы с оборудованием такого возраста и конструкции.

Небольшая утечка масла в вальцевой машине NAGEMA Walzenreibmaschine Typ 813-1 может быстро привести к серьезной поломке. Из-за снижения уровня масла возрастает трение между движущимися частями – валками, подшипниками и элементами редуктора, что вызывает их ускоренный износ. Провоцируется перегрев узлов, который способен деформировать металлические детали и нарушить точную настройку вальцов. Если проблему не устранить оперативно, износ может стать критическим: повреждаются шейки валов или выходят из строя подшипники, – и для восстановления машины потребуется сложный и дорогостоящий ремонт с поиском редких запчастей, что в случае этой модели особенно проблематично.



Рисунок 90 – Оборудование, на котором размещен сенсор: NAGEMA Walzenreibmaschine Typ 813-1

Сенсор был интегрирован в гидравлическую систему в наиболее критической точке (Рисунок 91). В точке возле фильтра тонкой очистки масла, где действует высокое давление и возможны микротрещины или ослабление резьбовых соединений.



Рисунок 91 – Сенсор на гидравлической системе на вальцевой машине

Перед запуском в эксплуатацию была проведена калибровка сенсора непосредственно на вальцевой машине.

Проверка работы сенсора на машине на холостом ходу показала, что сенсор не реагирует на внешние раздражители окружающей среды, на вибрации и изменения температуры.

Результаты эксплуатации подтвердили высокую практическую ценность решения. Время обнаружения утечек сократилось с нескольких часов при визуальном контроле до 10–20 секунд. Количество внеплановых остановок оборудования снизилось, что напрямую повлияло на повышение производительности. Экономический эффект: сокращение времени простоя оборудования, увеличение межремонтного интервала и трудозатрат на ремонт.

Полученные результаты внедрения:

- а) обеспечено оперативное обнаружение утечек углеводородных жидкостей;
- б) предотвращаются разрушения изоляционных покрытий и связанные с этим отказы оборудования;
- в) минимизированы затраты времени и ресурсов на ликвидацию аварийных ситуаций;
- г) обеспечено повышение надежности работы оборудования и увеличение межремонтных интервалов;

В процессе опытной эксплуатации зафиксировано отсутствие ложных срабатываний и стабильная работа системы мониторинга.

Дополнительно, сенсор был внедрен в отраслевую лабораторию по подготовке микросхем к

испытаниям на спецфактор АО «НИИ КП».

Результаты работы диссертационной деятельности внедрены в работу АО «НИИ КП», входящего в контур ГК «Роскосмос». Разработанная система используется в отраслевой лаборатории подготовки электронной компонентной базы к испытаниям на спецфактор и обеспечивает контроль наличия углеводородных соединений при проведении технологических операций и повышение достоверности обнаружения в условиях сложных технологических процессов.

Анализ условий эксплуатации в лаборатории декорпусации микросхем показал, что наиболее эффективным вариантом применения разработанного сенсора является локальный контроль зон возможной утечки жидких углеводородов и органических растворителей.

Наиболее целесообразными зонами размещения сенсоров являются зона подключения трубок к ультразвуковой ванне «Сапфир» и системе автоматической химической декапсуляции микросхем «JetEtch Pro» от «Nisene», представленных на рисунке 92.



Рисунок 92 – Фото оборудования для внедрения: а) ультразвуковая ванна «Сапфир»; б) система автоматической химической декапсуляции микросхем «JetEtch Pro»

На рисунке 93 показано внедрения разработанного сенсора утечек углеводородных жидкостей в автоматическую систему химической декапсуляции микросхем JetEtch Pro.



Рисунок 93 – Размещение сенсора утечек углеводородных жидкостей в зоне установки JetEtch Pro

В процессе эксплуатации автоматической системы химической декапсуляции микросхем JetEtch Pro применяются углеводородные жидкости, используемые для очистки, обезжиривания, подготовки и обслуживания исследуемых образцов и технологических узлов. Возникновение утечек указанных жидкостей способно приводить к загрязнению рабочей зоны, нарушению условий проведения исследований и повреждению исследуемых образцов электронной компонентной базы.

На рисунке 94 представлено размещение разработанного сенсора утечек углеводородных жидкостей в зоне установки ультразвуковой ванны «Сапфир», применяемой при выполнении технологических операций очистки, промывки и подготовки образцов электронной компонентной базы.



Рисунок 94 – Размещение сенсора утечек углеводородных жидкостей в зоне установки ультразвуковой ванны «Сапфир»

Ультразвуковые ванны широко применяются в лабораторной практике при проведении очистки изделий электронной техники, удалении технологических загрязнений, обезжиривании поверхностей и подготовке образцов к дальнейшим исследованиям. В процессе эксплуатации оборудования используются углеводородсодержащие технологические жидкости, предназначенные для удаления остатков флюса, масел, органических загрязнений и продуктов предшествующих технологических операций.

В рамках практической апробации разработанного сенсора была проведена его установка вблизи технологического оборудования лаборатории анализа отказов электронной компонентной базы. Чувствительный элемент размещался в зоне подключения технологических трубок и в области возможного стекания жидкостей, что соответствует наиболее вероятным участкам появления локальных утечек.

Перед проведением экспериментальной эксплуатации сенсор был откалиброван с использованием контролируемых воздействий технологических жидкостей, применяемых в лабораторной практике. В ходе калибровки определялись исходные значения сопротивления чувствительного элемента, пороговые уровни регистрации воздействия, временные характеристики отклика и восстановления, а также стабильность параметров при многократных циклах воздействия и восстановления.

Дополнительно была проведена проверка работоспособности сенсора в условиях воздействия

внешних факторов, характерных для технологического процесса, включая локальный нагрев и ультразвуковую обработку. Полученные результаты показали устойчивость работы сенсорной системы и отсутствие существенного влияния указанных факторов на стабильность регистрации сигнала.

Экспериментальная эксплуатация показала, что разработанный сенсор обеспечивает устойчивую регистрацию локальных утечек углеводородсодержащих веществ вблизи технологических установок и может быть использован в составе систем локального мониторинга производственных и исследовательских участков.

Для лабораторий анализа отказов электронной компонентной базы наличие неконтролируемых утечек технологических жидкостей представляет опасность как с точки зрения загрязнения оборудования, так и с точки зрения достоверности результатов исследований. Попадание посторонних веществ в рабочую область способно приводить к загрязнению поверхности образцов, изменению состояния контактных площадок и межсоединений, а также к необходимости повторного проведения отдельных технологических операций.

Размещение сенсора в нижней части технологической установки позволяет фиксировать появление жидкой фазы на ранней стадии и своевременно выявлять потенциально аварийные ситуации. Это способствует снижению риска повреждения дорогостоящих образцов, уменьшению вероятности внеплановых остановок оборудования и повышению надежности проведения исследовательских и технологических работ.

Для предприятий, выполняющих работы в области специальной и высоконадежной электронной техники, своевременное обнаружение подобных ситуаций имеет особое значение, поскольку нарушения технологического процесса могут приводить к увеличению сроков проведения исследований, задержкам выполнения научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, а также к рискам нарушения сроков поставки изделий ответственного назначения.

Результаты внедрения на двух различных типах технологического оборудования позволяют обобщить практический эффект применения разработанной системы. Внедрение разработанной системы контроля утечек углеводородных жидкостей подтвердило возможность практического применения предложенного сенсорного метода на различных типах технологического оборудования. Проведенные работы показали, что разработанный сенсор может использоваться как для контроля промышленного оборудования, связанного с обращением технического масла, так и для защиты лабораторных установок, применяемых при исследовании электронной компонентной базы.

Обобщенный эффект внедрения заключается в повышении оперативности обнаружения утечек за счет применения прямого метода контроля, основанного на взаимодействии чувствительного элемента с жидкими углеводородами. В отличие от визуального контроля или косвенных методов диагностики, разработанная система позволяет фиксировать появление жидкости в контролируемой

зоне на ранней стадии, до развития аварийной ситуации и до распространения загрязнения на элементы оборудования.

При внедрении на промышленном оборудовании основным эффектом является снижение риска развития неисправности, связанной с утечкой масла или иной углеводородной жидкости. Своевременная регистрация протечки позволяет уменьшить вероятность внеплановой остановки оборудования, сократить время поиска причины неисправности и снизить трудозатраты на проведение ремонтных работ. Кроме того, раннее обнаружение утечки способствует уменьшению потерь технологических жидкостей и снижению риска загрязнения рабочей зоны.

При внедрении в лабораторное оборудование, используемое для анализа отказов и исследования электронной компонентной базы, эффект внедрения проявляется не только в повышении эксплуатационной безопасности, но и в обеспечении достоверности научно-исследовательских и диагностических работ. Неконтролируемое появление органических или углеводородных жидкостей в рабочей зоне может приводить к загрязнению исследуемых образцов, повреждению контактных площадок, искажению результатов анализа и необходимости повторного проведения технологических операций. В связи с этим применение разработанного сенсора позволяет снизить риск получения некорректных результатов исследований и уменьшить вероятность повреждения дорогостоящих образцов.

Особое значение имеет возможность интеграции сенсора без существенного изменения конструкции контролируемого оборудования. Чувствительный элемент может размещаться в нижней части рабочей зоны, вдоль стенок корпуса, под трубопроводной обвязкой, вблизи штуцеров, фитингов и других потенциально опасных соединений. Это позволяет использовать разработанную систему как дополнительный модуль контроля технического состояния оборудования без вмешательства в основной технологический процесс.

Таким образом, практическая значимость работы заключается в разработке и внедрении сенсорной системы контроля углеводородных жидкостей, обеспечивающей повышение надежности и безопасности технологических процессов.

Результаты диссертационной работы обладают практической значимостью и подтверждены внедрением и использованием в реальных условиях эксплуатации в различных отраслях промышленности. Разработанная сенсорная система контроля углеводородных жидкостей, включающая чувствительный элемент на основе композиционного материала с углеродными наноструктурами и алгоритм обработки сигналов, внедрена и апробирована как в высокотехнологичных, так и в промышленно-производственных условиях.

5.5 Выводы по главе

В данной главе была разработана и исследована аппаратно-программная система обнаружения

утечек углеводородов, реализующая предложенный ранее сенсорный метод контроля.

Разработана архитектура устройства, включающая чувствительный элемент, измерительный тракт, систему цифровой обработки сигнала, подсистему беспроводной передачи данных и средства локального и удаленного оповещения. Показано, что предложенная структура обеспечивает возможность построения как автономных сенсорных узлов, так и распределенных систем мониторинга с использованием базовой станции.

Реализованный измерительный тракт обеспечивает автоматический выбор диапазона измерений за счет коммутации опорных резисторов через аналоговый мультиплексор. Такой подход позволил обеспечить корректную работу сенсора в широком диапазоне сопротивлений чувствительного элемента/

Разработанный алгоритм обработки сигнала включает:

- а) адаптивную фильтрацию;
- б) динамический порог обнаружения;
- в) анализ уровня шумов;
- г) временное подтверждение события утечки;
- д) контроль восстановления сенсора.

Показано, что использование адаптивных методов обработки сигнала позволяет существенно снизить вероятность ложных срабатываний при сохранении высокой чувствительности системы.

Исследование временных характеристик системы подтвердило возможность быстрого обнаружения утечек углеводородов при сохранении устойчивости работы в условиях помех и нестабильности сигнала.

Дополнительно были исследованы характеристики энергопотребления устройства. Основную часть времени система функционирует в режиме пониженного энергопотребления, а режимы высокого тока занимают малую долю общего времени работы, что обеспечивает возможность автономного питания устройства.

Проведенные испытания системы передачи данных подтвердили устойчивость работы радиоканала и корректность обмена информацией между сенсорными узлами и базовой станцией.

Практическая применимость разработанной системы была подтверждена в ходе опытного внедрения:

- а) в ООО «Звездный цвет» на промышленном оборудовании NAGEMA Walzenreibmaschine Тип 813-1;
- б) в АО «НИИ КП» в отраслевой лаборатории по декорпусации микросхем.

Результаты внедрения показали возможность использования разработанной системы для локального контроля сильных и слабых утечек углеводородных веществ в промышленных и лабораторных условиях. Акты внедрения приведены в приложении А.

Таким образом, в ходе работы была реализована законченная аппаратно-программная система обнаружения утечек углеводородов, объединяющая разработанный композиционный сенсор, методы адаптивной обработки сигнала и средства распределенного мониторинга.

Полученные результаты подтверждают перспективность дальнейшего развития разработанного подхода, направленного на повышение чувствительности сенсорных материалов, расширение функциональных возможностей системы и интеграцию разработанных устройств в интеллектуальные системы промышленной безопасности.

Заключение

По итогам выполнения диссертационной работы поставленная цель достигнута, сформулированные задачи решены. Полученные теоретические и экспериментальные результаты позволили разработать технологический метод и систему локального контроля утечек жидких углеводородов на основе композиционного резистивного чувствительного элемента. Основные результаты диссертационной работы заключаются в следующем:

1. Проведен анализ существующих методов и технических средств обнаружения утечек жидких углеводородов и определена область применения разрабатываемого технологического метода. Установлено, что методы, основанные на регистрации изменения интегральных параметров технологического объекта, позволяют эффективно контролировать сформировавшиеся утечки, однако при слабом локальном выходе жидкости изменение расхода, давления и других параметров всей системы может быть недостаточным для формирования устойчивого диагностического признака. На основании анализа существующих точечных и протяженных средств прямой регистрации сформированы требования к разрабатываемому сенсору: непосредственная реакция на жидкий углеводород, регистрация малого первоначального выхода жидкости, малое время формирования диагностического сигнала, работоспособность для различных нефтепродуктов, устойчивость к воздействию воды, обратимость отклика, возможность локального размещения, резистивный выходной параметр и возможность объединения чувствительных элементов в многоканальную систему контроля.

2. Разработан и экспериментально обоснован технологический метод прямого локального обнаружения жидких углеводородов с использованием композиционного резистивного чувствительного элемента на основе силиконовой полимерной матрицы и гибридного углеродного наполнителя, включающего графит, графен и углеродные нанотрубки. Установлена последовательность процессов, определяющих формирование электрического отклика: поступление молекул углеводорода в полимерную составляющую чувствительного материала, их диффузионное распространение, абсорбционное набухание полимерной матрицы, изменение взаимного положения углеродных компонентов и уменьшение числа сохраняющихся непосредственных токопроводящих путей между электродами. После прекращения воздействия удаление углеводорода сопровождается уменьшением деформации матрицы, восстановлением части непосредственных контактов и снижением сопротивления в направлении исходного состояния. Экспериментально установлена взаимосвязь между количеством поглощенного вещества, деформацией материала и изменением его электрического сопротивления; при увеличении воздействия деформация может приближаться к предельному значению, тогда как увеличение массы и сопротивления продолжается.

При локальном воздействии 0,04 мл углеводородных фракций на предложенный сенсор

диагностический признак достигался за 4–5 с, а максимальное относительное сопротивление R_{max}/R_0 находилось в диапазоне 1,4–1,7. Полученные результаты подтверждают возможность регистрации небольшого локального количества жидкого нефтепродукта непосредственно в зоне его первоначального появления.

3. Разработана математическая модель временного электрического отклика композиционного чувствительного элемента при локальном воздействии жидкого углеводорода. Модель связывает свойства воздействующей жидкости, объем локального воздействия, геометрические характеристики чувствительного элемента и продолжительность воздействия с изменением его электрического сопротивления. В основу модели положены диффузионный перенос вещества в полимерной матрице, абсорбционное набухание, релаксационная перестройка наполненного полимерного материала и изменение количества сохраняющихся токопроводящих путей. При локальном воздействии учитывается неоднородность состояния чувствительного элемента за счет совместного вклада токопроводящих путей, проходящих через измененную область материала, и путей, сохраняющихся вне области воздействия. Параметры самого чувствительного материала определяются единым набором и сохраняются неизменными при расчете воздействия различных жидкостей, тогда как свойства конкретного нефтепродукта учитываются через его физико-химические параметры.

Экспериментальная верификация модели показала, что отклонение расчетных данных от практических составляют 16 %; 15 % и 15 % для легких, средних и тяжелых фракций соответственно.

4. Разработан и экспериментально исследован метод цифровой обработки сигнала резистивного чувствительного элемента, включающий адаптивное изменение размера окна скользящего среднего, гистерезисное переключение параметров фильтрации, рекурсивную оценку текущей дисперсии, формирование динамического порога и временное подтверждение события утечки. Применение динамических параметров обработки позволяет учитывать изменение исходного сопротивления отдельных чувствительных элементов и текущего уровня измерительного шума. При экспериментальном сравнении с обработкой сигнала без фильтрации и вариантами скользящего среднего с фиксированным размером окна установлено снижение количества ложных срабатываний при сохранении обнаружения реальных воздействий.

5. Разработано цифровое автономное устройство и аппаратно-программная система локального контроля утечек жидких углеводородов, объединяющие чувствительный элемент, многодиапазонный измерительный тракт, цифровую обработку сигнала, регистрацию состояния сенсора и беспроводную передачу информации оператору. Передача данных между сенсорным узлом и базовой станцией осуществляется с использованием радиомодуля NRF24L01, а удаленное оповещение – посредством GSM-модуля SIM800L. Архитектура системы позволяет использовать устройство как самостоятельный сенсорный узел либо как базовую станцию для нескольких удаленных точек контроля, продолжительность автономной работы составляет не менее 100 ч.

Перспективы дальнейшего развития работы связаны с исследованием долговременной стабильности и ресурса чувствительных элементов при многократных циклах воздействия и восстановления, уточнением параметров композиционного материала для различных условий эксплуатации, расширением экспериментальной базы по многокомпонентным тяжелым нефтепродуктам, а также дальнейшей адаптацией аппаратной части системы к требованиям конкретных промышленных объектов.

Таким образом, в диссертационной работе достигнута поставленная цель и решена актуальная научно-техническая задача повышения оперативности и достоверности обнаружения локальных утечек жидких углеводородов путем разработки технологического метода прямого резистивного контроля, физически обоснованной математической модели электрического отклика чувствительного элемента, метода цифровой обработки измерительного сигнала и автономной аппаратно-программной системы локального контроля утечек.

Список литературы

1. Об утверждении федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности складов нефти и нефтепродуктов» : приказ Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15 декабря 2020 г. № 529 : зарегистрирован в Минюсте России 30 декабря 2020 г. № 61965 : ред. от 3 марта 2026 г.
2. Кондратенко В.С., Рогов А.Ю., Цветков А.И. Аналитический обзор методов детектирования горючих газов и утечек углеводородов // Приборы. – 2025, – №6. – С.1-11.
3. Yuan J. Leak detection and localization techniques in oil and gas pipeline: A bibliometric and systematic review / J. Yuan, W. Mao, C. Hu, J. Zheng, D. Zheng, Y. Yang // Engineering Failure Analysis. – 2023. – Vol. 146. – Art. 107060. – DOI: 10.1016/j.engfailanal.2023.107060.
4. Walsh P. A review of leak detection for fuel storage sites / P. Walsh, A. Kelsey. – Buxton : Health and Safety Laboratory, 2009. – 44 p. – (Report ECM/2008/08).
5. Prudent Practices in the Laboratory: Handling and Management of Chemical Hazards / National Research Council. – Updated version. – Washington, DC : The National Academies Press, 2011. – 360 p. – DOI: 10.17226/12654.
6. Lu H. Leakage detection techniques for oil and gas pipelines: State-of-the-art / H. Lu, T. Iseley, S. Behbahani, L. Fu // Tunnelling and Underground Space Technology. – 2020. – Vol. 98. – Art. 103249. – DOI: 10.1016/j.tust.2019.103249.
7. Zaman D. A review of leakage detection strategies for pressurised pipeline in steady-state / D. Zaman, M. K. Tiwari, A. K. Gupta, D. Sen // Engineering Failure Analysis. – 2020. – Vol. 109. – Art. 104264. – DOI: 10.1016/j.engfailanal.2019.104264.
8. Adegboye M. A. Recent advances in pipeline monitoring and oil leakage detection technologies: Principles and approaches / M. A. Adegboye, W.-K. Fung, A. Karnik // Sensors. – 2019. – Vol. 19, № 11. – Art. 2548. – DOI: 10.3390/s19112548.
9. Saleh M. In situ sensors for oil spill detection and thickness measurement: Methods and challenges / M. Saleh, I. H. Elhajj, D. Asmar // IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. – 2024. – Vol. 73. – Art. 9512616. – P. 1–16. – DOI: 10.1109/TIM.2024.3425461.
10. Spirin V. V. Fiber Bragg grating sensor for petroleum hydrocarbon leak detection / V. V. Spirin, M. G. Shlyagin, S. V. Miridonov, F. J. Mendieta Jiménez, R. M. López Gutiérrez // Optics and Lasers in Engineering. – 1999. – Vol. 32, № 5. – P. 497–503. – DOI: 10.1016/S0143-8166(00)00021-X.
11. Neuburger G. G. Chemically actuated electronic switch / G. G. Neuburger, P. C. Warren // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1990. – Vol. 1, № 1–6. – P. 326–332. – DOI: 10.1016/0925-4005(90)80224-N.
12. Lonergan M. C. Array-based vapor sensing using chemically sensitive, carbon black–polymer resistors / M. C. Lonergan, E. J. Severin, B. J. Doleman, S. A. Beaber, R. H. Grubbs, N. S. Lewis // Chemistry of Materials. – 1996. – Vol. 8, № 9. – P. 2298–2312. – DOI: 10.1021/cm960036j.
13. Duan X. A Hydraulic Reciprocating Rod Seal’s Life Evaluation Method Incorporating Failure Mechanism Analysis and Test Observation Data / X. Duan, D. Liu, S. Wang, Y. Shang // Lubricants. – 2023. – Vol. 11, № 8. – Art. 319. – DOI: 10.3390/lubricants11080319.
14. Манукян М. М. Импортозамещение нефтегазового оборудования как основа подъема экономики страны / М. М. Манукян // Вестник Самарского университета. Экономика и управление. – 2017. – № 2. – С. 31–35.
15. Мамонова Т. Е. Учет геометрического профиля нефтепровода при определении параметров утечки / Т. Е. Мамонова // Нефтегазовое дело. – 2012. – № 2. – С. 85–102.
16. Bussière M. Framework for Verifying and Validating the Performance and Viability of Leak Detection Systems for Liquid and Natural Gas Pipelines: final report / M. Bussière, S. Smith, S.

Bussière. – C-FER Technologies, 2018. – 318 p. – C-FER Project F174.

17. Stafford M. Pipeline Leak Detection Study / M. Stafford, N. Williams. – London : HSE Books, 1996. – 58 p. – Offshore Technology Report OTH 94 431. – ISBN 0-7176-1167-1.

18. Yunusa Z. Gas Sensors: A Review / Z. Yunusa, M. N. Hamidon, A. Kaiser, Z. Awang // *Sensors & Transducers*. – 2014. – Vol. 168, № 4. – P. 61–75.

19. Егоров А. А. Химические сенсоры: классификация, принципы работы, области применения / А. А. Егоров, М. А. Егоров, Ю. И. Царева // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. – 2008. – Т. 6. – С. 1–17.

20. Catalytic Sensors and Accessories: datasheet [Электронный ресурс] / General Monitors. – URL: <http://download.generalelec.com/Datasheet/modules/Other%20Module/datasheet-11159-1.pdf> (дата обращения: 25.03.2025).

21. Platinum Series Hydrocarbon and Carbon Dioxide Sensor: datasheet [Электронный ресурс] / Process Sensing Technologies. – URL: <https://www.processsensing.com/docs/datasheet/PST-Hydrocarbon-Carbon-Dioxide-PST-DS-0003-Rev2.1.pdf> (дата обращения: 25.03.2025).

22. Казаков С. А. Полупроводниковые датчики метана на основе поликристаллических пленок состава $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ во взрывобезопасном исполнении / С. А. Казаков, В. В. Каминский, Н. В. Шаренкова, С. М. Соловьев, М. А. Гревцев // *Научное приборостроение*. – 2017. – Т. 27, № 3. – С. 3–7.

23. TGS 2610 – for the Detection of LP Gas: product information [Электронный ресурс] / Figaro Engineering Inc. – URL: <https://www.figarosensor.com/product/docs/TGS2610CD%200114.pdf> (дата обращения: 25.03.2025).

24. Газовые сенсоры GS-08 (CH_4) [Электронный ресурс] // АО «ЭКЦИС». – URL: <https://www.eksis.ru/catalog/sensors-and-mikrokompressory/> (дата обращения: 20.03.2025).

25. MSA Safety. Observer i Ultrasonic Gas Leak Detector [Электронный ресурс]. – URL: <https://nl.msasafety.com/p/000140006900001005?locale=en> (дата обращения: 27.09.2026).

26. Regmi B. P. Ionic Liquid-Based Quartz Crystal Microbalance Sensors for Organic Vapors: A Tutorial Review / B. P. Regmi, M. Agah // *Chemosensors*. – 2021. – Vol. 9, № 8. – Art. 194.

27. Singh H. SAW mono sensor for identification of harmful vapors using PCA and ANN / H. Singh, V. B. Raj, J. Kumar, F. Durani, M. Mishra, A. T. Nimal, M. U. Sharma // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2016. – Vol. 102. – P. 577–588. – DOI: 10.1016/j.psep.2016.05.014.

28. Aldhafeeri T. A Review of Methane Gas Detection Sensors: Recent Developments and Future Perspectives / T. Aldhafeeri, M.-K. Tran, R. Vrolyk, M. Pope, M. Fowler // *Inventions*. – 2020. – Vol. 5, № 3. – Art. 28. – DOI: 10.3390/inventions5030028.

29. Кондратенко В. С. Новый подход к контролю утечек углеводородных жидкостей на борту летательного аппарата / В. С. Кондратенко, А. Ю. Рогов, А. Н. Кобыш // *Труды МАИ*. – 2018. – № 102. – С. 1–18.

30. Патент № 2678920 С1 Российская Федерация, МПК G01М 3/16. Датчик утечек углеводородных жидкостей / В. С. Кондратенко, Ю. И. Сакуненко ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет». – № 2018111569 ; заявл. 02.04.2018 ; опубл. 04.02.2019.

31. TraceTek TT5000 Fuel Sensing Cable : datasheet [Электронный ресурс]. – URL: <https://tracetek.de/wp-content/uploads/2019/09/TT5000.pdf> (дата обращения: 06.04.2025).

32. Кондратенко В. С. Разработка материала для сенсора детектирования изменения концентрации углеводородов / В. С. Кондратенко, А. Ю. Рогов, А. И. Цветков // *Оптические технологии, материалы и системы : сб. трудов МНТК*. – 2022. – С. 96–101.

33. FG-ODC-EN-V1.5.2: datasheet [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.ttkuk.com/wp-content/uploads/2023/07/FG-ODC-EN-V1.5.2.pdf> (дата обращения: 19.03.2025).

34. Orduña-Reyes E. New Sensor Cable for the Detection and Location of Leaks in Pipelines for Transportation of Hydrocarbons / E. Orduña-Reyes, R. Téllez-García // Journal of Applied Research and Technology. – 2012. – Vol. 10, № 4. – P. 585–589.

35. SiteSentinel 1 Controller Tank Monitoring System : installation and operation manual [Электронный ресурс] / OPW Fuel Management Systems. – 2007. – URL: https://www.opwglobal.com/docs/libraries/opw-fms/manuals/opw-fms-obsolete-manuals/m0600_sitesentinel_1_controller_manual.pdf (дата обращения: 30.08.2026).

36. Патент № US 5,341,128 A США, МПК G01M 3/165, G01M 3/045. *Sensor element for detection of hydrocarbons* / P. Keyser, G. Watchko ; патентообладатель Chomerics, Inc. – № US07/866,725 ; заявл. 10.04.1992 ; опубли. 23.08.1994.

37. Solid-State Discriminating Dispenser Pan & Containment Sump Sensor [Электронный ресурс] / Veeder-Root. – URL: <https://www.veeder.com/us/automatic-tank-gauging-products/leak-detection-and-monitoring-sensors/sump-monitoring-sensors/solid-state-discriminating-dispenser-pan-containment-sump-sensor> (дата обращения: 25.06.2026).

38. TRM-CC Series Fuel / Oil Sensors : data sheet [Электронный ресурс] / TRM Sensors LLC. – URL: <https://trmsensors.com/wp-content/uploads/2019/04/TRM-CC-Sump-Sensor-Data-Sheet-9-35-and-59-inch-version.pdf> (дата обращения: 30.08.2026).

39. TRM Sensors LLC. Models TRM-CC and TRM-CB Sensors with TRM Relay Unit Type-C Alarm Console and TRM-CBX Sensor with TRM-FLASHER-BE Alarm Console : Out-of-Tank Product Detector (Liquid-Phase) [Электронный ресурс] / California State Water Resources Control Board. – URL: https://www.waterboards.ca.gov/water_issues/programs/ust/leak_prevention/lgl113/vendors/trm_sensors_llc_a.html (дата обращения: 01.12.2025).

40. Discriminating Interstitial Sensor FMP-DIS [Электронный ресурс] / Franklin Electric Fueling Systems. – URL: <https://www.franklinfueling.com/en/products/fuel-management-systems/probes--sensors/sensors/discriminating-interstitial/> (дата обращения: 30.08.2026).

41. Franklin Fueling Systems. FMP-DIS and FMP-EIS Sensors : Interstitial Detector (Liquid-Phase) [Электронный ресурс] / California State Water Resources Control Board. – URL: https://www.waterboards.ca.gov/water_issues/programs/ust/leak_prevention/lgl113/vendors/franklin_fueling_fmp_eis.html (дата обращения: 30.07.2026).

42. Discriminating Leak Sensor HD-A2-C : installation and operation instructions [Электронный ресурс] / Preferred Utilities Manufacturing Corporation. – URL: <https://www.preferred-mfg.com/Products/Preferred%20Utilities/Tank%20Monitoring/Oil%20and%20Water%20Leak%20Detector/Documents/Files/SDI-HD-A2-C%20rev%201-4-19.pdf> (дата обращения: 13.06.2026).

43. Preferred Utilities Manufacturing Corporation. TG-EL-D4A Fuel Sentry Control Unit, HD-A2-C Optical Discriminating Sensor : Interstitial Detector (Liquid-Phase) [Электронный ресурс] / California State Water Resources Control Board. – URL: https://www.waterboards.ca.gov/ust/leak_prevention/lgl113/vendors/preferred_a_oop_lp.html (дата обращения: 25.06.2026).

44. Gems Sensors, Inc. Model DFP-25 Sensor: Interstitial Detector (Liquid-Phase) [Электронный ресурс] / California State Water Resources Control Board. – URL: https://www.waterboards.ca.gov/ust/leak_prevention/lgl113/vendors/gs_warrick_controls_b.html (дата обращения: 25.06.2026).

45. SiteSentinel Nano Installation Manual : M2010_r14.1 [Электронный ресурс] / Dover Fueling Solutions, OPW. – URL: <https://www.opwglobal.com/docs/libraries/opw-fms/manuals/opw->

fms-manuals/m2010-sitesentinel-nano-installation-guide.pdf (дата обращения: 31.08.2026).

46. IntelliSense™ Technology [Электронный ресурс] / OPW. – URL: <https://www.opw-ftg.eu/products/us/electronic-systems/fuel-management-systems/tank-gauging/intellisense-sensor/intellisense-technology> (дата обращения: 31.08.2026).

47. Murad H., Abu Husain M. K., Mohd Zaki N. I., Mukhlas N. A., Syed Ahmad S. Z. A., Mat Soom E. Current practice of early leak detection methods for underground storage tanks // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2022. – Vol. 2259. – Art. 012029. – DOI: 10.1088/1742-6596/2259/1/012029.

48. Lu J. A Ni-Doped Carbon Nanotube Sensor for Detecting Oil-Dissolved Gases in Transformers / J. Lu, X. Zhang, X. Wu, Z. Dai, J. Zhang // *Sensors*. – 2015. – Vol. 15, № 6. – P. 13522–13532. – DOI 10.3390/s150613522.

49. Запороцкова И. В. Сенсорные свойства углеродных нанотрубок / И. В. Запороцкова, Н. П. Борознина, Ю. Н. Пархоменко, Л. В. Кожитов // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. – 2017. – Т. 20, № 1. – С. 5–21.

50. Патент № 196523 U1 Российская Федерация, МПК G01N 27/12, B82B 1/00. Газочувствительный сенсор на основе углеродных наноструктур / В. С. Климин, А. А. Резван ; заявитель Южный федеральный университет. – № 2019137234 ; заявл. 19.11.2019 ; опубл. 03.03.2020.

51. Патент № 2528032 C1 Российская Федерация, МПК G01N 27/12, B82Y 40/00. Способ изготовления чувствительного элемента датчиков газов с углеродными нанотрубками / С. И. Рембеза, Т. В. Свистова, Е. С. Рембеза, Н. Н. Кошелева ; заявитель Воронежский государственный технический университет. – № 2012139999/28 ; заявл. 18.09.2012 ; опубл. 10.09.2014.

52. List of Leak Detection Evaluations for Storage Tank Systems / National Work Group on Leak Detection Evaluations (NWGLDE). – 25th ed. – [S. l.]: NWGLDE, 2018. – 35 p.

53. НПФ «ТОРИ». Инфразвуковая система мониторинга трубопроводов – новые возможности [Электронный ресурс]. – 2018. – URL: <https://torinsk.ru/InfrasonicSystemNewCapabilities2018Rus.pdf> (дата обращения: 27.09.2026).

54. Lee J. N., Park C., Whitesides G. M. Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices // *Analytical Chemistry*. – 2003. – Vol. 75, № 23. – P. 6544–6554.

55. Carrillo A., Martín-Domínguez I. R., Glossman D., Márquez A. Study of the Effect of Solvent Induced Swelling on the Resistivity of Butadiene Based Elastomers Filled with Carbon Particles: Part I. Elucidating Second Order Effects // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2005. – Vol. 119, № 1. – P. 157–168

56. Carrillo A., Martín-Domínguez I. R., Márquez A. Modeling and Experimental Testing of the Effect of Solvent Absorption on the Electric Properties of Styrene Butadiene Rubber/Carbon Black Chemical Sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2006. – Vol. 113, № 1. – P. 477–486.

57. Knite M., Sakale G., Klemenoks I., Ozols K., Teteris V. Investigation of Mechanism of Organic Solvent Vapours Sensing Effect in Polyisoprene-High Structure Carbon Black Composite // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2007. – Vol. 93. – Art. 012031.

58. Ташкинов М. А. Моделирование эффективных электропроводящих свойств полимерных нанокомпозитов со случайным расположением частиц оксида графена / М. А. Ташкинов, А. Д. Добрыднева, В. П. Матвеев, В. В. Зильбершмидт // *Вестник ПНИПУ. Механика*. – 2021. – № 2. – С. 167–180.

59. Скутин Е. Д. Электропроводность полимерных композитных материалов с наноразмерным углеродным наполнителем для мультисенсорных газоанализаторов / Е. Д. Скутин, Е. М. Буданова, Г. М. Давидан, С. О. Подгорный // *Омский научный вестник*. – 2012. – № 2. – С. 416–419.

60. Slobodian R. [et al.]. Giant Response and Selectivity of Hansen Solubility Parameters-

Based Graphene-SBS Co-Polymer Matrix Composite Room Temperature Sensor to Organic Vapours // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16, № 3. – 309.

61. Кондратенко В. С. Разработка новых типов УГВ сенсорных датчиков / В. С. Кондратенко, А. Ю. Рогов, А. И. Цветков // *ПМТ-2025 : сб. трудов ННТК с МУ*. – 2025. – С. 864–868.

62. Филиппенко Н. Г. Автоматизированное исследование процесса набухания уплотнений сливных приборов вагонов-цистерн / Н. Г. Филиппенко, А. А. Беломестных, Т. Т. Чумбадзе // *Современные технологии. Системный анализ. Моделирование*. – 2021. – № 2 (70). – С. 62–68.

63. Cesaria M., Arima V., Manera M. G., Rella R. Practical strategy to realistically measure the swelling ratio of poly(dimethylsiloxane) without underestimation due to the solvent volatility // *Polymer*. – 2017. – Vol. 113. – P. 187–192

64. Hansen C. M. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*. – 2nd ed. – Boca Raton : CRC Press, 2007. – 544 p.

65. Sakale G. Polyisoprene-Nanostructured Carbon Composite (PNCC) Organic Solvent Vapour Sensitivity and Repeatability / G. Sakale, M. Knite, V. Teteris // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2011. – Vol. 171, № 1. – P. 19–25.

66. Crank J. *The Mathematics of Diffusion*. – 2nd ed. – Oxford : Clarendon Press, 1975. – 414 p.

67. Sun D. Study of the conductive paths of carbon-black-filled polyethylene composites by the alternating-current impedance method / D. Sun, Y. Wei // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2008. – Vol. 108, № 6. – P. 3748–3752.

68. Zheng S. Investigation on the piezoresistive behavior of high-density polyethylene/carbon black films in the elastic and plastic regimes / S. Zheng, J. Deng, L. Yang, D. Ren, S. Huang, W. Yang, Z. Liu, M. Yang // *Composites Science and Technology*. – 2014. – Vol. 97. – P. 34–40.

69. Курахтина Г. С. *Общая электротехника : учебное пособие* / Г. С. Курахтина. – Петропавловск-Камчатский : КамчатГТУ, 2007. – 144 с.

70. Liu X., Guo R., Li R., Liu H., Fan Z., Yang Y., Lin Z. Effect of the Processing on the Resistance–Strain Response of Multiwalled Carbon Nanotube/Natural Rubber Composites for Use in Large Deformation Sensors // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11, № 7. – Art. 1845. – DOI: 10.3390/nano11071845.

71. Lorenzo-Bayona J. L., León D., Amez I., Castells B., Medic L. Experimental Comparison of Functionality between the Main Types of Methane Measurement Sensors in Mines // *Energies*. – 2023. – Vol. 16, № 5. – Art. 2207.

72. Feller J. F., Grohens Y. Evolution of Electrical Properties of Some Conductive Polymer Composite Textiles with Organic Solvent Vapours Diffusion // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2004. – Vol. 97, № 2–3. – P. 231–242.

73. Yao X., Wu S., Chen L., Ju J., Gu Z., Liu M., Wang J., Jiang L. Self-Replenishable Anti-Waxing Organogel Materials // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – Vol. 54, № 31. – P. 8975–8979.

74. Кондратенко В. С. Разработка и исследование макетного образца детектирующего цифрового устройства обнаружения утечек углеводородов с чувствительным элементом / В. С. Кондратенко, А. Ю. Рогов, А. И. Цветков // *Сборник трудов ННТК с МУ*. – 2024. С. 618–625.

75. Hunter L., Gala de Pablo J., Stammers A. C., Thomson N. H., Evans S. D., Shim J. On-Chip Pressure Measurements and Channel Deformation after Oil Absorption // *SN Applied Sciences*. – 2020. – Vol. 2. – Art. 1501.

76. Азанов А. В. Набухание образцов автомобильных резинотехнических изделий в стандартной жидкости, моторном масле и триботехническом компаунде / А. В. Азанов, В. В.

Бернацкий, П. Е. Разуваев, С. В. Хлопков, А. А. Ходяков // Известия МГТУ «МАМИ». – 2018. – Т. 12, № 3. – С. 2–8.

77. Кондратенко В. С. Исследование влияния конструктивных параметров на электрическое сопротивление углеводородного сенсора / В. С. Кондратенко, А. Ю. Рогов, А. И. Цветков // Оптические технологии, материалы и системы : сб. трудов МНТК. – 2024. С.147-152.

78. Briglin S. M., Lewis N. S. Characterization of the Temporal Response Profile of Carbon Black–Polymer Composite Detectors to Volatile Organic Vapors // Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – Vol. 107, № 40. – P. 11031–11042.

79. Lei H., Pitt W. G., McGrath L. K., Ho C. K. Resistivity Measurements of Carbon–Polymer Composites in Chemical Sensors: Impact of Carbon Concentration and Geometry // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2004. – Vol. 101, № 1–2. – P. 122–132.

80. Ruschau G. R., Newnham R. E., Runt J., Smith B. E. 0-3 Ceramic/Polymer Composite Chemical Sensors // Sensors and Actuators. – 1989. – Vol. 20, № 3. – P. 269–275.

81. Lei H., Pitt W. G., McGrath L. K., Ho C. K. Modeling Carbon-Black/Polymer Composite Sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2007. – Vol. 125, № 2. – P. 396–407.

82. Chen S., Hu J., Zhang M., Rong M. Effects of Temperature and Vapor Pressure on the Gas Sensing Behavior of Carbon Black Filled Polyurethane Composites // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2005. – Vol. 105, № 2. – P. 187–193.

83. Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N. Transport Phenomena. – 2nd ed. – John Wiley & Sons, 2007. – 928 p.

84. Flory P. J., Rehner J., Jr. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks. II. Swelling // The Journal of Chemical Physics. – 1943. – Vol. 11, № 11. – P. 521–526. – DOI: 10.1063/1.1723792.

85. Popov Y. O. Evaporative deposition patterns: Spatial dimensions of the deposit // Physical Review E. – 2005. – Vol. 71. – Art. 036313. – DOI: 10.1103/PhysRevE.71.036313.

86. Cocchi G., De Angelis M. G., Doghieri F. Solubility and diffusivity of liquids for food and pharmaceutical applications in crosslinked polydimethylsiloxane (PDMS) films: I. Experimental data on pure organic components and vegetable oil // Journal of Membrane Science. – 2015. – Vol. 492. – P. 600–611. – DOI 10.1016/j.memsci.2015.04.063.

87. Cockreham C. B., Foley B. L., Qian F., Murialdo M. Henry's Solubility and Diffusion Coefficients for 29 Volatile Organic Compounds in Polydimethylsiloxane Sylgard 184 at 293 K // ACS Omega. – 2026. – Vol. 11, № 28. – P. 42751–42758. – DOI 10.1021/acsomega.6c02987.

88. Darko C. The link between swelling ratios and physical properties of EPDM rubber compound having different oil amounts // Journal of Polymer Research. – 2022. – Vol. 29. – Art. 325. – DOI: 10.1007/s10965-022-03179-z.

89. Johnson K. L. Contact Mechanics. – Cambridge : Cambridge University Press, 1985.

90. Holm R. Electric Contacts: Theory and Application. – 4th ed. – Berlin, Heidelberg : Springer, 1967. – DOI: 10.1007/978-3-662-06688-1.

91. Cocchi G., De Angelis M. G., Doghieri F. Solubility and diffusivity of liquids for food and pharmaceutical applications in crosslinked polydimethylsiloxane (PDMS) films: II. Experimental data on mixtures // Journal of Membrane Science. – 2015. – Vol. 492. – P. 612–619. – DOI 10.1016/j.memsci.2015.04.062.

92. Hyndman R. J., Koehler A. B. Another look at measures of forecast accuracy // International Journal of Forecasting. – 2006. – Vol. 22, No. 4. – P. 679–688. – DOI 10.1016/j.ijforecast.2006.03.001.

93. Сергиенко А. Б. Цифровая обработка сигналов : учебное пособие / А. Б. Сергиенко. – 3-е изд. – Санкт-Петербург : БХВ-Петербург, 2011. – 768 с. – ISBN 978-5-9775-0606-9.

94. Исаев А.А., Кондратенко В.С., Рогов А.Ю., Цветков А.И., Головлев И.В. Портативное устройство для раннего обнаружения протечек углеводородов //

Приборы. – 2025. – №8. – С.1-6.

95. NIST/SEMATECH. e-Handbook of Statistical Methods. Section 6.3.2.4. EWMA Control Charts [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pmc/section3/pmc324.htm> (дата обращения: 27.09.2026).

96. Gasser T., Sroka L., Jennen-Steinmetz C. Residual variance and residual pattern in nonlinear regression // *Biometrika*. – 1986. – Vol. 73, № 3. – P. 625–633. – DOI: 10.1093/biomet/73.3.625.

97. Wang W., Lin L., Yu L. Optimal variance estimation based on lagged second-order difference in nonparametric regression // *Computational Statistics*. – 2017. – Vol. 32. – P. 1047–1063. – DOI: 10.1007/s00180-016-0666-2.

98. Краснов П. В. Реализация метода «скользящее среднее» в системе автоматического управления / П. В. Краснов, С. А. Никульшин, Е. Ю. Решетова // *Шаг в науку*. – 2017. – № 4. – С. 48–53.

99. Шилов А. В. Анализ достоинств и недостатков модифицированных скользящих средних при выработке прогнозных решений / А. В. Шилов // *Приоритетные научные направления: от теории к практике*. – 2015. – № 19. – С. 83–88.

100. Шилов А. В. Возможности и недостатки использования скользящей средней при выработке прогнозных решений / А. В. Шилов // *Приоритетные научные направления: от теории к практике*. – 2015. – № 19. – С. 88–94.

101. Gupta N. DSP Based Adaptive Hysteresis-Band Current Controlled Active Filter for Power Quality Conditioning under Non-Sinusoidal Supply Voltages / N. Gupta, S. P. Singh, S. P. Dubey // *International Journal of Engineering Science and Technology*. – 2011. – Vol. 3, № 4. – P. 236–252. – DOI 10.4314/ijest.v3i4.68556.

102. Van Trees H. L. Detection, Estimation, and Modulation Theory. Part I / H. L. Van Trees. – New York : John Wiley & Sons, 2001. – 716 p. – ISBN 978-0-471-09517-0.

103. Thoren M. AN-96: Delta Sigma ADC Bridge Measurement Techniques / Analog Devices [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.analog.com/en/resources/app-notes/an-96fa.html> (дата обращения: 27.09.2026).

104. Кондратенко В.С., Рогов А.Ю., Сорокин А.В., Цветков А.И. Новый метод и технические средства обнаружения утечек углеводородов // *Научное приборостроение*. – 2023. – том 33 №1. – С.54-64.

105. Кондратенко В.С., Рогов А.Ю., Сорокин А.В., Цветков А.И. Головлев И.В. Разработка многоканального беспроводного датчика регистрации электрических параметров для испытаний сорбционного кабельного сенсора // *Приборы*. – 2023. – №2. – С.1-5.

106. Кондратенко В.С., Рогов А.Ю., Цветков А.И. Концепция устройства обнаружения и оповещения о местонахождении утечек углеводородов // *Базис*. – 2022. – 2(12). – С. 21-27.

107. Кондратенко В. С. Алгоритм работы высокого уровня многоканальной информационно-измерительной системы детектирующих цифровых устройств протечек углеводородов / В. С. Кондратенко, А. Ю. Рогов, А. И. Цветков // *Оптические технологии, материалы и системы : сб. трудов МНТК*. – 2023. С.99-105.

108. Saatchi R., Holloway A., Travis J., Elphick H., Daw W., Kingshott R. N., Hughes B., Burke D., Jones A., Evans R. L. Design, Development, and Evaluation of a Contactless Respiration Rate Measurement Device Utilizing a Self-Heating Thermistor // *Technologies*. – 2025. – Vol. 13, № 6. – Art. 237. – DOI: 10.3390/technologies13060237.

Приложение А.**Акты внедрения результатов диссертационной деятельности**

Приложение А.1	Копия Акта внедрения на производстве ООО «Звездный цвет»
Приложение А.2	Копия Акта об использовании результатов диссертационной работы при выполнении НИР в лаборатории АО «НИИ КП»
Приложение А.3	Копия Акта внедрения в лабораторию АО «НИИ КП»


**ЗВЕЗДНЫЙ
ЦВЕТ**

Название: ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ЗВЕЗДНЫЙ ЦВЕТ"

ИНН: 9723204080

Юридический адрес компании: проезд
2-Й ЮЖНОПОРТОВЫЙ, д. Д. 26А, корп./ст. СТР. 4,
г. Москва

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов научного исследования в практику

г. Москва
(указать город)

«24» февраля 2026 г.

Я, нижеподписавшийся, **Цветков Артем Игоревич**, соискатель ученой степени кандидата технических наук, с одной стороны и **Тагаев Сухраббек Рустамович**, генеральный директор ООО «Звездный Цвет» с другой стороны составили настоящий акт о том, что на основании научно-исследовательской работы **Цветкова Артема Игоревича** в области разработки сенсора контроля утечек углеводородных жидкостей, были внедрены следующие предложения и рекомендации:

№ п/п	Ф.И.О. автора внедрения	Наименование предложения и его краткая характеристика	Эффект от внедрения
	Цветков Артем Игоревич	Устройство контроля утечек углеводородных жидкостей, состоящее из цифрового модуля и чувствительного элемента	Приложение к акту на 4 листах

Автор разработки

Цветков А.И.

(подпись)

Наименование организации, в которой выполнена диссертация или к которой был прикреплен соискатель

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет", 119454 г. Москва, проспект Вернадского, дом 78

Руководитель организации



Тагаев С.Р.

(подпись)

Наименование организации, где внедрена разработка

ООО «ЗВЕЗДНЫЙ ЦВЕТ», 115088 г. Москва, пр-д 2-Й Южнопортовый, д. 26а, стр. 4.

**Приложение к
АКТУ ВНЕДРЕНИЯ
результатов научного исследования в
практику**

Разработанное соискателем ученой степени кандидата технических наук РТУ МИРЭА Цветковым Артемом Игоревичем устройство контроля утечек углеводородных жидкостей, состоящее из цифрового модуля и чувствительного элемента, для мониторинга состояния сложно-технических средств, была передана безвозмездно в эксплуатацию ООО «Звездный Цвет».

Назначение устройства: мониторинг состояния сложно-технических средств, при работе с которыми используется дизель, бензин, уайт-спирит, машинное масло и другие углеводорода-содержащие вещества; состояние окружающей среды и здоровья работников, а также реализация приказа Минтруда России от 16.12.2020 №915н (ред. от 29.04.2025) «Об утверждении Правил по охране труда при хранении, транспортировании и реализации нефтепродуктов» в области контроля утечек углеводородных жидкостей».

Эксплуатационные характеристики устройства:

Искрозащищенность класса Ex i;

Автономность работы устройства не менее 7 дней;

Возможность регулирования чувствительности устройства методом подбора параметров;

Процент ложных срабатываний менее 5%;

Система оповещения на GSM приемопередатчике, звуковая и световая индикация.

Показатели эффективности устройства: оперативное обнаружение утечек углеводородсодержащих жидкостей при работе со сложнотехническими средствами, уведомление начальника смены при регистрации утечек. Процент ложных срабатываний не превышает 5%.

На рисунках 1, 2 и 3 показано само устройство, оборудование, и закрепление устройства на оборудовании.

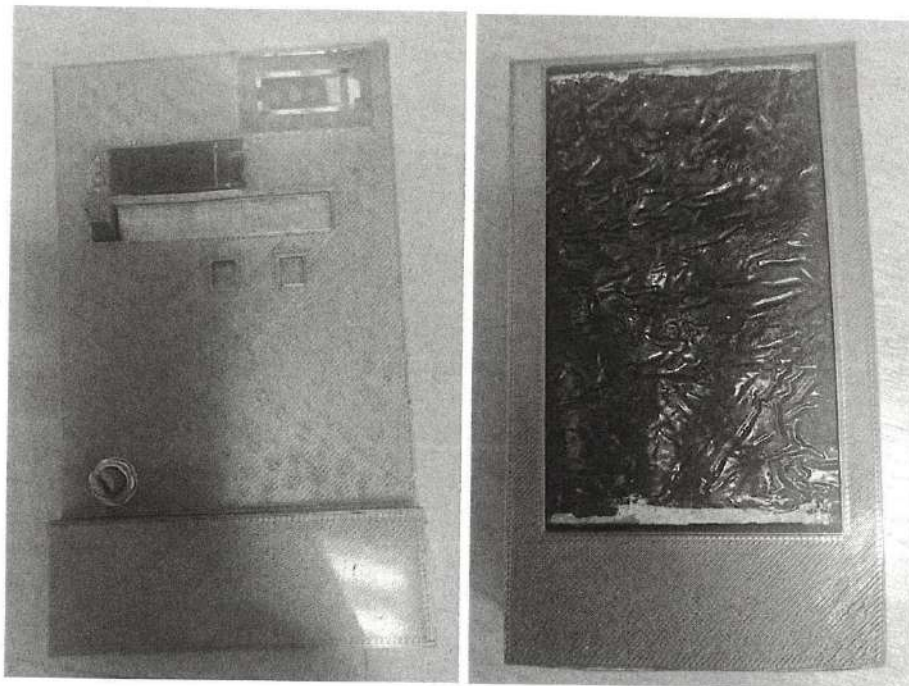


Рис.1. Внешний вид устройства спереди и сзади

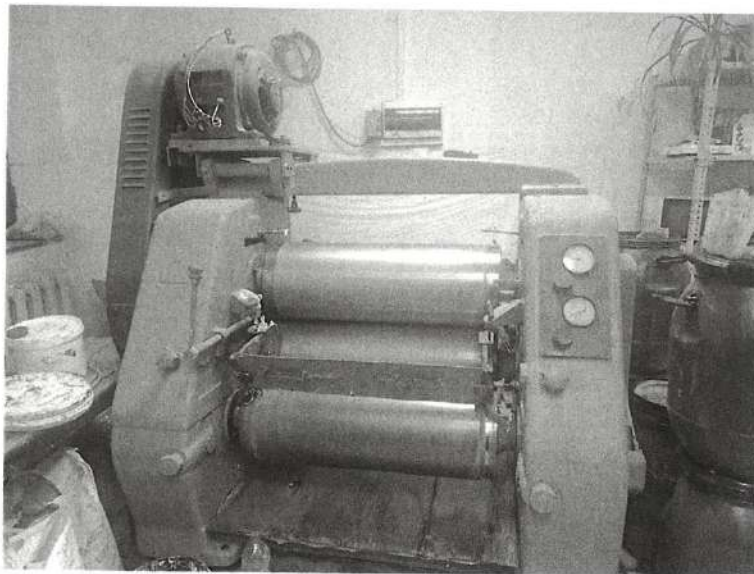


Рис.2. Внешний вид оборудования, на котором осуществляется мониторинг утечек

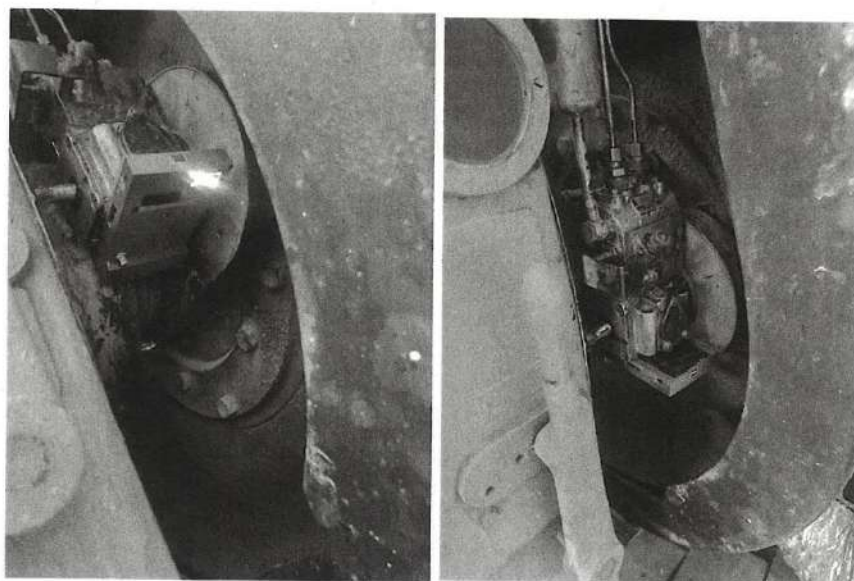


Рис.3. Закрепление устройства на оборудовании (гидравлическая система станка)

Показатели эффективности, достигаемые за счет внедрения устройства: оперативное обнаружение утечек машинного масла на вальцевой машине для растирания NAGEMA Walzenreibmaschine Typ 813-1, минимизация времени и средств по ликвидации внештатного разлива горючих жидкостей. Количество

срабатываний, определенное в процессе опытной эксплуатации составляет не более 2 раз в неделю. Количество ложных срабатываний равно 0.

ООО «Звездный Цвет» обязуется не передавать разработку Цветкова А.И. для использования в сторонних организациях.

Генеральный директор
ООО «Звездный Цвет»



Тагаев С.Р.

2026г

соискатель ученой степени кандидата
технических наук

(РТУ МИРЭА)

 Цветков А.И.

 2026г

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора –
директор научно-исследовательского
и испытательного центра-1
АО «НИИ КП»



И.В. Скоркин

«27»

2026 г.

Акт

**об использовании результатов диссертационной работы при
выполнении научно-исследовательских работ**

Мы, нижеподписавшиеся, заместитель директора Чубунов П.А. (председатель), начальник отдела Лыков В.В., начальник сектора подготовки образцов ЭКБ и РЭА Осипов К.С., ведущий научный сотрудник, к.х.н. Никольской Т.В., представители АО «НИИ КП» — ведущего предприятия в области разработки и испытаний радиоэлектронной аппаратуры космического назначения, входящего в контур ГК «Роскосмос», составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Цветкова Артема Игоревича в области разработки сенсора утечек углеводородов использованы при выполнении научно-исследовательских работ, проводимых в отраслевой лаборатории декорпусирования электронных компонентов.

В ходе выполнения НИР использованы следующие результаты диссертационной работы:

- метод обнаружения утечек углеводородов на основе изменения электрических параметров чувствительного элемента;
- сенсор утечек углеводородов с чувствительным элементом на основе композиционного материала;
- алгоритм обработки сигналов, обеспечивающий повышение достоверности регистрации.

Результаты применялись при проведении экспериментальных исследований и технологических операций, связанных с декорпусированием электронных компонентов, используемых в изделиях космического назначения, с применением растворителей.

Использование разработанных решений позволило:

- повысить информативность контроля состояния рабочей среды при проведении НИР;

- повысить достоверность получаемых экспериментальных данных;
- использовать сенсор в качестве средства мониторинга в процессе проведения исследований.

Использование результатов диссертационной работы в условиях отраслевого предприятия космической отрасли подтверждает их применимость при проведении научных исследований, предъявляющих повышенные требования к чувствительности и воспроизводимости измерений.

Результаты диссертационной работы Цветкова Артема Игоревича являются востребованными при проведении научно-исследовательских работ и могут быть рекомендованы к дальнейшему использованию в задачах контроля технологических процессов и мониторинга среды в радиоэлектронной и космической промышленности.

Заместитель директора НТЦ-1


 «27» 05 2026 г. П.А. Чубунов

Начальник отдела проведения испытаний цифровых и аналого-цифровых изделий ЭКБ на стойкость к СВВФ НТЦ-1


 «27» 05 2026 г. В.В. Лыков

Начальник сектора подготовки образцов ЭКБ и РЭА НТЦ-1


 «27» 05 2026 г. К.С. Осипов

Ведущий научный сотрудник НТЦ-1, к.х.н.


 «27» 05 2026 г. Т.В. Никольская

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора –
директор научно-исследовательского
и испытательного центра-1

АО «НИИ КП»

 И.В. Скоркин
«29» _____ 2026 г.

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы

Комиссия в составе заместителя директора Чубунова П.А. (председатель), начальника отдела Лыкова В.В., начальника отдела Кузнецова М.С., начальника сектора подготовки образцов ЭКБ и РЭА Осипова К.С., представители АО «НИИ КП» — ведущего предприятия в области разработки и испытаний радиоэлектронной аппаратуры космического назначения, входящего в контур ГК «Роскосмос», составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Цветкова Артема Игоревича в области разработки сенсора утечек углеводородов внедрены в деятельность отраслевой лаборатории декорпусирования электронных компонентов.

В рамках внедрения реализована система контроля наличия углеводородных соединений, включающая:

- метод обнаружения утечек углеводородов на основе изменения электрических параметров чувствительного элемента;
- сенсор утечек углеводородов с чувствительным элементом на основе композиционного материала;
- алгоритм обработки сигналов, обеспечивающий повышение достоверности регистрации.

Разработанная система применяется при выполнении технологических операций декорпусирования электронных компонентов, используемых в изделиях космического назначения, и сопровождающихся применением растворителей и углеводородных фракций.

В результате внедрения достигнуты следующие эффекты:

- обеспечено оперативное обнаружение наличия углеводородных соединений в рабочей зоне;
- повышена чувствительность контроля и снижена вероятность пропуска утечек;
- повышена технологическая безопасность проведения операций.

Отличительной особенностью внедренного решения является использование чувствительного элемента, обеспечивающего быстрое (до 10 секунд) обнаружение углеводородов за счет капиллярного механизма адсорбции проводящей структуры.

Внедрение выполнено в условиях отраслевого предприятия, работающего в интересах космической отрасли, что предъявляет повышенные требования к надежности, чувствительности и воспроизводимости методов контроля.

Полученные результаты подтверждают применимость разработанного решения в задачах контроля технологических процессов в высокотехнологичных отраслях промышленности.

Результаты диссертационной работы Цветкова Артема Игоревича обладают практической значимостью и могут быть рекомендованы к применению в системах контроля наличия углеводородных соединений при проведении технологических операций в радиоэлектронной и космической промышленности.

Заместитель директора НТЦ-1


 П.А. Чубунов
 «21» 05 2026 г.

Начальник отдела проведения испытаний
цифровых и аналого-цифровых изделий
ЭКБ на стойкость к СВВФ НТЦ-1


 В.В. Лыков
 «27» 05 2026 г.

Начальник отдела проведения испытаний
дискретных, аналоговых и модульных
изделий ЭКБ НТЦ-1


 М.С. Кузнецов
 «27» 05 2026 г.

Начальник сектора подготовки образцов
ЭКБ и РЭА НТЦ-1


 К.С. Осипов
 «27» 05 2026 г.