

УДК 53.096:537.9

DOI: 10.31040/2222-8349-2024-0-3-5-8

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕКТРОДА НА ПРОВОДИМОСТЬ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛ ПРИ ДИАГНОСТИКЕ ДЕФОРМАЦИЙ ТРУБОПРОВОДОВ

© А.О. Яковлев, М.М. Таюпов, Н.Н. Фанакова

На примере полиметилметакрилата и макета стальной трубы исследована зависимость потенциального барьера на границе раздела металл/полимер от упругой деформации стали. Органические полимерные материалы с большой шириной запрещенной зоны, такие как полиметилметакрилат, демонстрируют выдающиеся электронные свойства в пленках при условии, что толщина последних меньше глубины проникновения поверхностного заряда. Несмотря на то, что он является аморфным, электропроводность в нем может достигать достаточно высоких значений. За счет изменения параметров потенциального барьера на границе раздела металл/полимер в структурах, содержащих полиметилметакрилат, можно осуществить переход из низкопроводящего состояния в высокопроводящее, т.е. реализовать эффект электронного переключения. Исследования проводились при различных способах монтирования электродов регистрации на структуру полимер/металл. Было показано, что способ соединения электродов регистрации к исследуемым трубам с помощью магнита является простым, быстрым и наиболее перспективным для использования в сложных климатических условиях по сравнению с другими рассмотренными способами. Установлено, что магнитные поля с индукцией до 0.4 Тл не влияют на электрофизические свойства структур металл/полимер/металл при условии использования немагнитных металлов в качестве электродов регистрации.

Ключевые слова: методы неразрушающего контроля, потенциальный барьер, органические полупроводники.

Введение. Старение инфраструктуры трубопроводов является серьезной проблемой во многих странах. В связи с тем, что Российская Федерация находится в четырех климатических поясах (арктическом, субарктическом, умеренном и субтропическом), ее нефтегазовая промышленность, включающая в себя множество процессов и технологий, которые обеспечивают добычу, транспортировку и переработку нефти и газа, подвергается большому количеству климатических факторов, ведущих к техническим неисправностям оборудования, возникающим в процессе эксплуатации. Многие из труб эксплуатируются уже десятилетиями, и возрастные изменения могут привести к образованию трещин, коррозии, деформации и другим дефектам [1]. Поэтому регулярное техническое обслуживание и проверка состояния трубопроводов с помощью дефектоскопии становятся все

более важными. Современные методы дефектоскопии постоянно развиваются и совершенствуются, что позволяет обнаруживать дефекты более точно и эффективно. Наиболее популярными способами дефектоскопии являются радиационные и ультразвуковые методы, но они в то же время считаются и самыми дорогими. Это связано с тем, что в них используется сложная электронная аппаратура и большие вычислительные мощности для моделирования и поиска дефектов [2].

Дешевой альтернативой этим методам является контактный неразрушающий контроль с помощью электроактивных полимеров [3]. Суть данного метода заключается в том, что при деформации потенциальный барьер в структуре металл/полимер будет менять свою величину в сторону уменьшения [4]. Это происходит в связи с изменением разностей работы выхода

ЯКОВЛЕВ Артур Олегович, Институт химических технологий и инжиниринга УГНТУ, г. Стерлитамак, e-mail: artur.yakovlev94.94@inbox.ru

ТАЮПОВ Мансаф Масхутович – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: tayupovmansaf@yandex.ru

ФАНАКОВА Надежда Николаевна – к.т.н., Институт химических технологий и инжиниринга УГНТУ, г. Стерлитамак, e-mail: fanacova_nady@mail.ru

электрона металла и полимера в результате механических напряжений металла, обратимых и необратимых упругих и неупругих процессов [5]. При переходе от упругой к пластической деформации металла наблюдается переход диэлектрической полимерной пленки в состояние с высокой проводимостью.

На данный момент указанный метод на практике не применяется. Это связано с тем, что пока не отработана методика нанесения полимерных пленок и припаивания электродов в сложных климатических условиях, не до конца изучены вопросы влияния материалов электродов на эффекты переключения полимерных пленок в высокопроводящее состояние [6].

В представленной работе исследовано влияние способа соединения электродов к структуре полимер/диагностируемый образец на процессы измерения электрофизических параметров указанной структуры при деформации в условиях наиболее приближенных к реальным.

Методика эксперимента. В качестве основного полимера, используемого при изготовлении образцов, было принято решение использовать полиметилметакрилат (ПМК). Это вещество не имеет кристаллического строения, обладает хорошей жесткостью, имеет высокую степень прозрачности, устойчиво к атмосферному воздействию, имеет высокую термостойкость, хорошо растворяется в сложных эфирах и карбоновых кислотах. Ранее было показано, что полиметилметакрилат может демонстрировать эффект зарядовой неустойчивости, индуцированной изменением граничных условий в области фазового перехода первого рода в контактирующем металле [7].

Образцы для измерений представляли собой вертикальную структуру немагнитный металл/полимер/исследуемый образец-металл (МПМ), который подвергался механической деформации и служил основным электродом. Немагнитный металл (медь) было решено использовать в качестве электродов регистрации для того, чтобы уменьшить возможность влияния магнитного поля на МПМ-структуру. В качестве металла, подвергавшегося упругой деформации, использовался дугообразный фрагмент стальной цилиндрической трубы (см. рис. 1) диаметром 1280 мм, шириной 70 мм, толщиной 10 мм. Он подвергался деформации сжатия в направлении от свободных концов к центру. Величина деформации определялась по изменению расстояния от свободных концов.

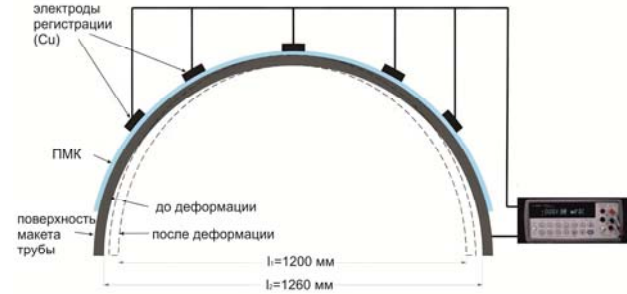


Рис. 1. Общий вид исследуемого макета трубы

5% раствор ПМК в циклогексаноне наносился на предварительно очищенную поверхность металла методом полива. Толщина пленки в таком случае, по предположениям, составила ≥ 1 мкм. Для приближения условий эксперимента к реальным эксплуатационным, было решено отказаться от сушки полимера в сушильном шкафу и для этой цели использовался электрический фен «Интерскол ФЭ-2000» при температуре $T = 200^\circ\text{C}$. Время, отведенное для сушки, составило 45 мин.

В качестве способов соединения регистрирующих медных электродов использовались: припаивание (InSn), зажимы типа клеммы (с изоляцией с одной стороны) и механическая фиксация с помощью неодимового магнита размерами 20×20 мм и магнитной индукцией величиной $B = 0.4$ Тл в окрестностях его поверхности. Эксперимент проходил при температуре $T = 18^\circ\text{C}$. Для измерения вольт-амперной характеристики (ВАХ) использовался цифровой мультиметр Agilent 34401A интегрированный с ПК и программной средой LabVIEW. Токи насыщения I_s каждый раз определялись в точке пересечения линии аппроксимации области насыщения ВАХ, построенной в полулогарифмических координатах $\ln(I)/V$ с осью токов. Высота потенциального барьера ϕ_B на контакте металл/полимер оценивалась по формуле (1), предназначенной для расчета барьера Шоттки:

$$\phi_B = \frac{kT^3}{q} \ln \left(\frac{AA^*T^2}{I_s} \right), \quad (1)$$

где T – температура, k – постоянная Больцмана, q – заряд электрона, A – площадь контакта, A^* – постоянная Ричардсона, I_s – ток насыщения.

Результаты и выводы. В ходе экспериментов было показано, что при прикреплении клемм неизолированной стороной к ПМ-структуре, клеммы сильно царапают слой полимера и контактируют с исследуемым образцом

металла. Таким образом, при их использовании не удастся получить ВАХ структуры МПМ и было принято решение о нецелесообразности использования данного способа соединения в дальнейшем.

В двух других случаях соединений, при припайке и механическом зажиме магнитом, удалось получить ВАХ МПМ-структур. На рис. 2 представлены усредненные (из 30 измерений) ВАХ МПМ (красным цветом – прижим магнитом, черным – припайка) для металла до деформации. Так как измерения проводились при комнатной температуре, то при рассмотрении механизмов переноса заряда можно пренебречь влиянием диффузии и столкновений электронов [8]. Полученные ВАХ характерны как термоэлектронной эмиссии Шоттки, так и для ионизации по Френкелю [4].

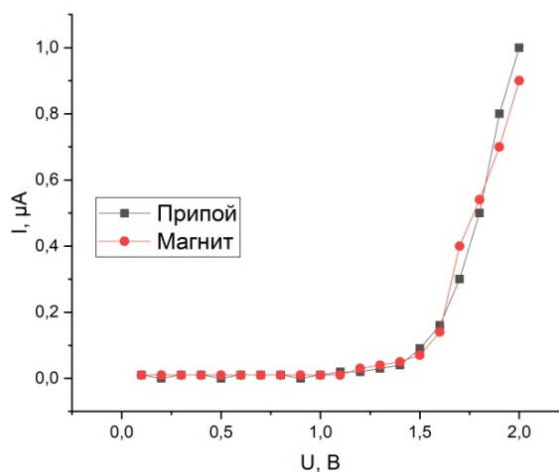


Рис. 2. ВАХ для различных способов соединения

В случае изготовления МПМ-структур с помощью припайвания электродов регистрации в 42% случаев наблюдался брак, связанный с термическим повреждением пленки полимера. Это довольно высокий показатель для дефектоскопических методов. Кроме того, неизвестно на сколько удачно можно будет использовать данный способ в других климатических условиях. Отметим наиболее очевидные из проблем:

1) при температуре $T = -5^{\circ}\text{C}$ электрические паяльники не могут разогреть большинство видов припоя [9];

2) мощности портативных газовых паяльников, обычно, тоже недостаточно [10]. Кроме того, их часто задувает ветер;

3) при работе в перчатках или варежках ухудшается моторика, что еще сильнее повысит количество бракованных структур.

Так как ВАХ при обоих способах соединения практически идентичны, то можно утверждать, что влияние магнитного поля на электрофизические параметры МПМ-структуры не прослеживается. Поэтому было принято решение дальнейшие эксперименты продолжить с электродами, прижатыми магнитом.

На рис. 3 представлена зависимость величины потенциального барьера МП от относительной величины деформации металла ϵ , %. Вид графика приближается к экспоненциальному, при этом резкому уменьшению величины барьера соответствует начало перехода полимерной пленки в состояние с высокой проводимостью [11]. Изменение (уменьшение) потенциального барьера до момента переключения пленки в высокопроводящее состояние составило $\Delta\phi = 0,16$ эВ. Полученный результат свидетельствует о том, что нам удалось с помощью МП-структуры зарегистрировать процесс деформации макета трубы.

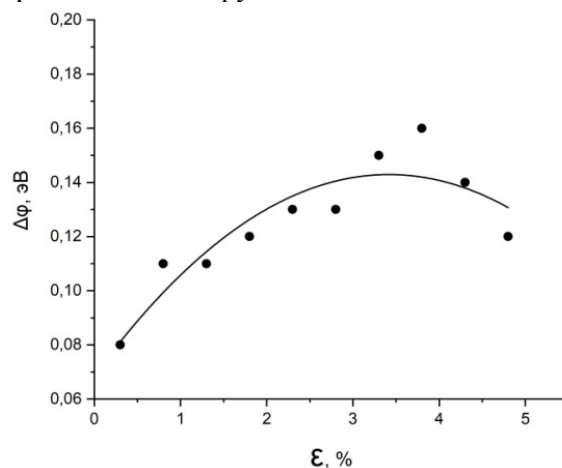


Рис. 3. Относительное изменение высоты потенциального барьера в зависимости от деформации

Таким образом, можно заключить следующие выводы:

1) МПМ-структуры могут реагировать на деформацию металла путем изменения высоты потенциального барьера МП;

2) магнитные поля с индукцией до 0,4 Тл не влияют на электрофизические свойства МПМ-структур, при условии использования немагнитных металлов в качестве электродов регистрации;

3) способ соединения электродов регистрации к исследуемым трубам с помощью магнита является простым, быстрым и наиболее перспективным для использования в сложных климатических условиях по сравнению с другими рассмотренными в представленной работе.

Литература

1. Нохрин А.В., Чуви́льде́ев В.Н. Старение стале́й тру́б ма́гистральны́х газопроводо́в // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 5-2. С. 171–180.
2. Федосов А.В., Гайну́лли́на Л.А. Методы неразрушающего контроля // Электротехнические и информационные комплексы и системы. 2015. Т. 11. № 2. С. 73–78.
3. Погосов В.В., Бабич А.В. О влиянии деформации и диэлектрического покрытия на работу выхода электронов из металла // Журнал технической физики. 2008. Т. 78. № 8. С. 116–124.
4. Wu S. et al. Strategies for designing stretchable strain sensors and conductors // Advanced Materials Technologies. 2020. Т. 5. № 2. С. 1900908.
5. Галиев А.Ф. и др. Влияние деформации металла на свойства потенциального барьера в структуре металл/полимер // Известия Уфимского научного центра РАН. 2021. № 1. С. 97–101.
6. Галиев А.Ф. и др. Влияние материала электрода на электронное переключение в структуре металл/полимер/металл // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2021. № 6. С. 68–74.
7. Бунаков А.А. и др. Электронные свойства гетероструктуры металл/ПММА/металл вблизи фазового перехода первого рода в металле // Известия Уфимского научного центра РАН. 2022. № 1. С. 25–29.
8. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984. 455 с.
9. Христюк В.А. и др. Исследование технологического процесса пайки // КАИ им. Королева. 1987. 31 с.
10. Валерий П.А., Ланин В.С. Монтаж и демонтаж электронных компонентов с поверхности печатных плат // Компоненты и Технологии. 2009. № 92. С. 147–152.
11. Zharebov A.Y., Lachinov A.N. On the mutual influence of uniaxial pressure and electric field on the electronic instabilities in polydiphenyleneophthalide // Synthetic metals. 1991. Т. 44. № 1. С. 99–102.

References

1. Nohrin A.V., Chuvil'deev V.N. Starenie stalej trub magistral'nyh gazoprovodov // Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. NI Lobachevskogo, 2010, no. 5-2. – pp. 171-180.
2. Fedosov A.V., Gajnullina L.A. Metody nerazrushajushhego kontrolja // Jelektrotehnicheskie i informacionnye komplekсы i sistemy, 2015, vol. 11, no. 2, pp. 73-78.
3. Pogosov V.V., Babich A.V. O vlijanii deformacii i dijelektricheskogo pokrytija na rabotu vyhoda jelektronov iz metalla // Zhurnal tehnicheckoj fiziki, 2008, vol. 78, no. 8, pp. 116-124.
4. Wu S. et al. Strategies for designing stretchable strain sensors and conductors // Advanced Materials Technologies, 2020, vol. 5, no. 2, p. 1900908.
5. Galiev A.F. i dr. Vlijanie deformacii metalla na svojstva potencial'nogo bar'era v strukture metall/polimer // Izvestija Ufimskogo nauchnogo centra RAN, 2021, no. 1, pp. 97-101.
6. Galiev A.F. i dr. Vlijanie materiala jelektroda na jelektronnoe pereklyuchenie v strukture metall/polimer/metal // Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovanija, 2021, no. 6, pp. 68-74.
7. Bunakov A.A. i dr. Jelektronnye svojstva geterostrukturny metall/PMMA/metall vblizi fazovogo perehoda pervogo roda v metalle // Izvestija Ufimskogo nauchnogo centra RAN, 2022, no. 1, pp. 25-29.
8. Zi S. Fizika poluprovodnikovyh priborov, Moscow: Mir, 1984, 455 p.
9. Hristjuk V.A. i dr. Issledovanie tehnologicheskogo processa pajki // KAI im. Koroleva, 1987, 31 p.
10. Valerij P.A., Lanin V.S. Montazh i demontazh jelektronnyh komponentov s poverhnosti pechatnyh plat // Komponenty i Tehnologii, 2009, no. 92, pp. 147-152.
11. Zharebov A.Y., Lachinov A.N. On the mutual influence of uniaxial pressure and electric field on the electronic instabilities in polydiphenyleneophthalide // Synthetic metals, 1991, vol. 44, no. 1, pp. 99-102.

THE EFFECT OF THE ELECTRODE CONNECTION METHOD ON THE CONDUCTIVITY OF THE POLYMER-METAL STRUCTURE IN THE DIAGNOSIS OF PIPELINE DEFORMATIONS

© A.O. Yakovlev¹, M.M. Tayupov², N.N. Fanakova¹

¹Institute of Chemical Technologies and Engineering in Sterlitamak USPTU,
2, prospect Oktyabrya, 453118, Sterlitamak, Russian Federation

²Institute of Molecule and Crystal Physics – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
151, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

In the presented work, using the example of polymethylmethacrylate and a steel pipe layout, the dependence of the potential barrier at the metal/polymer interface on the elastic deformation of steel is investigated. Organic polymer materials with a large band gap, such as polymethylmethacrylate, demonstrate outstanding electronic properties in films provided that the thickness of the latter is less than the penetration depth of the surface charge. Despite the fact that it is amorphous, the electrical conductivity in it can reach quite high values. By changing the parameters of the potential barrier at the metal/polymer interface, in structures containing polymethylmethacrylate, it is possible to make a transition from a low-conducting state to a high-conducting one, that is, to realize the effect of electronic switching. The studies were carried out using various methods of mounting the registration electrodes on the polymer/metal structure. It has been shown that the method of connecting the registration electrodes to the pipes under study using a magnet is simple, fast and the most promising for use in difficult climatic conditions compared to other methods considered. It has been established that magnetic fields with induction up to 0.4 T do not affect the electrophysical properties of metal/polymer/metal structures, provided that non-magnetic metals are used as registration electrodes.

Keywords: non-destructive testing methods, potential barrier, organic semiconductors.